

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. T. Gäumann, Lausanne
Prof. Dr. C. Grob, Basel
Prof. Dr. A. Jacot-Guillarmod, Neuchâtel
Prof. Dr. C.K. Jørgensen, Genève
Prof. Dr. P. Lerch, Lausanne
Prof. Dr. W. von Philipsborn, Zürich
Prof. Dr. P. Pino, Zürich
Prof. Dr. W. Richarz, Zürich
Prof. Dr. E. Schumacher, Bern
Prof. Dr. A. von Zelewsky, Fribourg

Redaktoren/Rédacteurs/Editors

Forschung, Wissenschaft, Bücher:

Prof. Dr. Hans Nitschmann
Institut für organische Chemie
Freiestrasse 3
CH-3012 Bern
Tel. (031) 654374 und 654311

Angewandte Chemie/
Chemie-Ingenieurwesen:

Dr. Hans P. Stauffer
Schlossmattstrasse 11
CH-3400 Burgdorf
Tel. (034) 220810

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

Christian Müller
c/o BAG Brunner Verlag AG
Postfach
CH-8041 Zürich
Tel. (01) 482 84 74

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

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
Grossackerstrasse 88
CH-8041 Zürich, Tel. (01) 482 84 74
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. 102.—
Ausland/Etranger/Foreign Countries sFr. 112.—

Einzelnummer
Le fascicule seul
Single Issue

Schweiz/Suisse/Switzerland sFr. 11.—
Ausland/Etranger/Foreign Countries sFr. 12.—

Für Verbandsmitglieder ist der Abonnementspreis
im Mitgliederbeitrag inbegriffen

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

Erscheinungsweise: monatlich
Paraît tous les mois
Monthly Issues

Copyright by Schweizerischer Chemiker-Verband

Der Abdruck von Autorzusammenfassungen
ist mit Quellenangabe gestattet

La reproduction de sommaires d'auteurs
soumis indication des sources

Authors' Summaries may be reprinted
by indication of the references



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



Übersichtsarbeiten Comptes rendus Review Articles

Forschung Wissenschaft, Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

Alder H.P. Die Entsorgung radioaktiver Abfälle in der Schweiz mit Beispielen aus der Tätigkeit des Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung (EIR)	384	Luisi P.L. Warum sind Enzyme Makromoleküle?	
Andres R.Y. Radioimmunologische Analytik: spezifisch, empfindlich, kostengünstig	257	Monnier R. L'Obtention et la Raffinage du Silicium par Voie Electrochimique	109
Batzer H. Epoxiverbindungen — ihre Synthese und Verwendung	329	Pregeaglia G.F. The European Petrochemical Industry in the next Decade: Strategic Issues and Technical Options	305
Bauer D. MAK-Werte und ihre Überwachung am Arbeitsplatz	45	Radvila P.R. Störende Einflüsse bei der elektrolytischen Gallium-Extraktion	15
Elsener B. Moderne elektrochemische Methoden der Korrosionsforschung	153	Ramseier C. Les PCB (Bibphényles Polychlorés) dans quelques produits de commerce en Suisse	96
Eugster C.H. 150 Jahre Chemie an der Universität Zürich	194	Regenass W. Thermische Methoden zur Bestimmung der Makrokinetik	430
Fallab S. Das UV/VIS-Spektrum in der Reaktionskinetik	128	Schefer W. Gewässerschutz: Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) im biologischen Abbau-Test	354
Grossmann P. Comparison of Electrochemical and Ultraviolet Detection in HPLC: Application to the Analysis of Catecholamines	91	Schwarzenbach D. Grenzen der Kristallstrukturbestimmung: Elektronendichte und chemische Bindung	373
von Gunten H.R., Krähenbühl U: Radiochemische Untersuchungen von Prozessen auf der Mondoberfläche	285	Seebach D., Hidber A. Synthese bei Temperaturen unter -80°C	449
Hagmann M., Schlatter Ch. Feldmessungen zur Bestimmung der Belastung von Spritzpersonal mit Pflanzenschutzmitteln	135	Sohrabi M: A Model for Rate of Sulphonation of Toluene in Gas-Liquid Systems	465
Hanack M. Polymere organische Metallkomplexe als organische Leiter	238	Suter G.W., Kallir A.J., Wild U.P. Total Luminescence Spectroscopy	413
Heusler K., Rhyner P. Den Chemischen Instituten der Universität Zürich zum Jubiläum ihres Beginnes vor 150 Jahren	193	Tomka I. Die makromolekulare Charakterisierung der Gelatine	33
Huber D. What Happens when an Equilibrium Becomes Unstable? An Introduction to Linear Stability Analysis	292		
Johnson T.: UV/VIS Spektralphotometrie — Welche Kriterien sind bei der Beurteilung eines Spektralphotometers zu beachten?	19		
Kirchner K. Reaktionen von Luftverunreinigungen im Bereich kleiner Konzentrationen — Bedeutung für Natur und Technik	1		
Leuenberger Ch., Coney R., Graydon J.W., Molnar-Kubica E., Giger W. Schwer abbaubare organische Stoffe in Abwässern der Zellstoffherstellung: Auftreten und Verhalten in einer biologischen Kläranlage	345		

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

A Übersichtsarbeiten / Forschung Wissenschaft
 B Kurze Mitteilungen
 C Vortragsreferate
 D Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen
 E Chronik

A		Escher A.	B 160	L		R	
Abramovitch R.A.	E 473	Eugster C.H.	A 194	Lederer E.	E 473	Rachoñ J.	B 299
Aebi Hugo †	E 317, E 360			Lerch K.	E 61	Radvila P.R.	D 15, E 361
Afza N.	B 422			Leuenberger Ch.	E 26	Ramseier C.	D 96
Alder H.P.	D 384	F		Leuenberger H.G.W.	E 471	Rautenstrauch V.	E 269
Anderson W.F.	C 44	S. Fallab	D 128	Leuthardt F.	E 359	Reis B.	B 245
Andres R.Y.	D 257	Fowler W.A.	E 441	Ludwig B.	E 269	Regenass W.	E 471
Andrey P.-B.	E 59	Furrer G.	B 338	Luisi P.L.	A 73	Respondek J.	B 10
Antener I.	C 249					Rhyner P.	D 52, A 193, D 263, E 359
Arigoni D.	E 26, E 442			M		Richarz	E 26, E 471
Arm H.	B 427	G		Maier J.P.	E 61	Ringsdorf H.	C 14
Arpino	C 127	Ganz T.	E 473	Malik A.	B 422	Ros R.	E 61
von Arx W.	E 471	Gäumann T.	E 473	Mamie M.	E 471	Rubbia C.	E 361
		Giger W.	D 345	Maquin F.	B 87, C 127	Rutishauser M.	E 59
B		Giovanoli R.	B 424	Matthews B.W.	C 44	Rutsch W.	D 160
Bachmann M.R.	D 167	Gossauer A.	C 341	Matthey E.	E 269		
Baggiolini M.	E 101	Gräub M.	E 59	Mauron J.	C 249	S	
Balmer B.	B 424	Graydon J.W.	D 345	van der Meer S.	E 361	Sabbioni G.	B 124
Bargetzi J.-P.	E 472	Gremaud M.	B 379	de Meijere A.	C 463	Sallmann A.	E 61
Ba Tuong H.	B 10	Grossmann P.	D 91	Merian E.	E 441	Samuelsson B.	C 251
Batzer H.	A 329	Grünewald H.	D 438	Merk E.	E 269	Saner A.	E 471
Bauer D.	D 45	Guijochon G.	C 127	Meyer A.	E 473	Schaffner W.	E 143
Baumann H.	E 472	von Gunten H.R.	A 285	Mez H.-Ch.	E 61	Schaub B.	B 10
Berger E.	E 143			Milburn R.M.	C 249	Scheck L.M.	E 440, E 471
Bertschi M.	E 59	H		Molnar-Kubica E.	D 345	Schefer W.	D 354
Blaser K.	E 61	Habermacher J.	E 471	Monnier D.	E 442	Schlatter Ch.	D 135
Bloch F.	E 473	Hagmann M.	D 135	Monnier R.	A 109	Schlosser M.	B 10
Bollag W.	E 61	Hanack M.	A 238	Müller W.E.	E 473	Schmidt U.	C 302
Boukouvalas J.	C 429	Hausler R.	B 427	Müller K.	E 142, E 473	Schmidt-Lorenz W.	D 174
Bourne J.R.	C 342	Heilbronner E.	E 473	Mühle H.	B 41	Schwarzenbach D.	A 373
Braun A.M.	B 245	Herrmann J.	B 427	Mulzer J.	C 89	Seebach D.	E 360, A 449
Bruckner P.	E 361	Hausler K.	E 473	Mutter M.	E 361	Seel F.	C 301, C 429
Bünzli J.-C.	C 13	Hidber A.	A 449			Seelig J.	E 101
Burger U.	E 61	Hilti B.	E 61	N		Sieber H.P.	E 471
Burkhardt Fr.	E 471	Hösli H.	E 59	Neuenschwander M.	B 41	Siegenthaler U.	E 317
		Houk K.N.	C 304	Neukom H.	D 170	Sieglwart Y.	E 471
		Huber D.	A 292	Nussbaumer A.	E 471	Signer R.	E 101
		Hübscher U.	E 473			Sohrabi M.	D 465
C				O		Sohrmann Y.	E 471
Chandrasekhar S.	E 441			Ohlendorf D.H.	C 44	Solms J.	D 172
Chassot P.-H.	B 379	I/J		Ohloff G.	E 473	Spiteller G.	C 383
Christen Ph.	E 361	Jefford Ch.W.	C 429	Olovsson I.	C 383	Stahelin T.	C 254
Coleman R.F.	D 396	Jeger O.	E 101	Otter A.	B 124	Stahl D.	B 87
Coney R.	D 345	Jørgensen Ch.K.	E 399			Sticher H.	D 173
		Johnson T.	D 19	P/Q		Stumm W.	B 338
D		Jolles P.	E 473	Pfander H.	E 398	Suppan P.	B 379
Dées de Sterio A. + J.	D 470			von Philipsborn W.	E 473	Suter G.W.	A 413
Diggelmann H.	E 143	K		v. Planta L.	D 392		
Djerassi C.	C 464	Kaiser W.	C 344	Pletscher A.	E 473	T	
Dörr G.	B 245	Kallir A.J.	A 413	Portmann J.	E 440	Takeda Y.	C 44
Drabek J.	E 61	Kern C.W.	C 304	Pregaglia G.F.	D 305	Tamm Ch.	E 60, E 473
Dunitz J.	E 100	Khorana H.G.	C 255	Prelog V.	C 12	Taube H.	E 441
Dünkelberg E.A.	E 59	Kirchner K.	A 1	Puhan Z.	D 171	Thomas W.A.	C 88
Dürr H.	B 245	Knauer H.R.	E 471	Quack M.	E 317, E 399	Tomka I.	A 33
		Kohmoto S.	C 429			Trachsel H.	E 143
E		Krähenbühl U.	A 285				
Elsener B.	A 153	Kühne H.G.	E 142				
Emch F.	D 168	Küng W.	E 61				
Eschenmoser A.	E 442, E 473	Kunz-Bircher A.	E 59				

IV

V		W		Whitesides G.M.	C 252	Z	
Viscontini M.	E 25, E 269	Wälchli O.	E 361	Wild U.P.	A 413	Zahir Sh.	E 61
Vliegenhart J.F.G.	E 473	Wagner G.	E 61	Wilke V.	C 343	Zehnder Margareta	E 142,
Voelter W.	B 422	Walshard F.P.	E 471	Williams A.F.	C 248		E 473
		Weidmann H.	E 59	Winzeler H.	E 471	Zengerle K.	B 245
		Wenkert E.	C 89	Wokaun A.	E 61		
		Werder J.	E 269	Wüthrich K.	C 253		
		West T.S.	E 473	Wynberg H.	E 473		

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		C		C 89
Abwässern der Zellstoffherstellung: Auftreten und Verhalten in einer biologischen Kläranlage, Schwer abbaubare organische Stoffe in -	D 345	Carbonsäure- und β -Lacton-Enolate, Stereoselective Additionen an -	D 313	
Antibodies as Probes for Molecular Structure, Monoclonal -	C 254	Chemical reactors, advanced optical measurements in -	D 397	
Antikörperproduktion in grösserem Umfang, Forschungsziel: -	D 268	Chemical management, OECD takes further action on -	D 397	
		Chemie?		
		(Zerr-)Bild einer Wissenschaft -	A 194	
B		Chemie an der Universität Zürich, 150 Jahre -	C 162	
Barrelens, Bullvalens, Benzols: Konzepte, Fragen und Ergebnisse, Homologe des -	C 463	Chemie-Dissertationen Schweizer Hochschulen 1982		
Basler Chemischen Industrie, Zukunftsaussichten der -	D 392	Chemische Industrie im Brennpunkt der Öffentlichkeit	D 99	
Belastung von Spritzpersonal mit Pflanzenschutzmitteln, Feldmessungen zur -	D 135	Chemischen Industrie: Eine Zusammenstellung für Schüler, Berufliche Möglichkeiten in der -	D 439	
Berichte, Informationen	F 107, F 190, F 486	Chemischen Industrie Einsatz von Personal mit höherer Ausbildung in der -	D 263	
Biochemical Separation, Large-Scale -	D 358	Chemischen Information und Dokumentation, Zur Zukunft der -		
Bio-Ionisatoren zur Herstellung eines gesunden Raumklimas -	F 444	Chemischen Instituten der Universität Zürich zum Jubiläum ihres Beginnes vor 150 Jahren, Den -	A 193	
biologischer Flüssigkeiten, Die Sprache -	C 383	Chemie-Wirtschaft	F 30, 72, 108, 152, 191, 283, 327, 371, 411, 448	
bioplastics, ICI bids for major stake in -	D 313	Chlorodeoxy Sugars, A Regioselective One Pot Synthesis of -	B 422	
Biotechnologie, Forschungsziel: Nutzung der Vorteile der -	D 396	chromatographie en phase liquide et d'un spectromètre de masse, Le couplage en ligne d'un -	C 127	
Buchbesprechungen	E 27, 62, 102, 144, 183, 270, 318, 362, 402, 443, 474	Chronik	E 25, 60, 100, 142, 269, 317, 359, 399, 441, 472	
Bug-Based Chemicals, The Race for -	D 99	Combustible Fabriqué à Partir de Déchets Alimentaires, Un -	D 23	

Computer Graphics to the Design of Novel Therapeutic Agents, The Application of -	C 88	INELTEC 83	F 320
Computer-Software, Kopiersicherer -	D 358	Influenza-Impfstoff auf Bakterienbasis, Auf dem Weg zu einem -	D 23
Corrigendum	C 127	Interkama 83, Massstab für morgen	F 404
Co-60-Produktion? Kanada vor einem grossangelegten Ausbau der -	D 358	IUPAC, Current Programmes 1983	D 315
CO ₂ und die Wirtschaft	D 141	Japan, Ingenieure und Industrie -	D 176
Cyclopeptide, Synthese biologisch wirksamer -	C 302		
		K	
D		Kernenergie-Perspektiven in China	D 99
DNA-Protein-Recognition, Structure of Co Repressor and its Implications for -	C 44	Kernmagnetischer Resonanz, Scanning mit -	D 314
(DOC) im biologischen Abbau-Test, Gewässerschutz: der gelöste organische Kohlenstoff -	D 354	Komplexbildner in Gewässern — ihre Wirkung und Bedeutung, Organische -	D 24
Dünnschicht-Chromatographie — eine Zwischenbilanz, Ein Vierteljahrhundert -	C 250	Korrosionsforschung, Moderne elektrochemische Methoden der -	A 153
		Kristallstrukturbestimmung: Elektronendichte und chemische Bindung, Grenzen der -	A 373
E		KUER - Bericht 1981 Schweiz: -	D 22
Elektrochemical and Ultraviolet Detection in HPLC: Application to the Analysis of Catecholamines Comparison of -	D 91		
Elektronendichte und Wasserstoffbrückenbindung	C 383	L	
Enantiomerentrennung durch Verteilung zwischen flüssigen Phasen	C 12	Laboratoriums- und Apparatechnik	F 28, 65, 104, 149, 188, 274, 325, 363, 407, 445, 478
Energy Research, Development and Demonstration Projects Reviewed	D 141	Laser-Scan-Mikroskop, Optische Rastermikroskopie — das -	C 343
Entwicklungsanstrengungen, Beurteilung der schweizerischen Forschungs- und -	D 267	Laserspektroskopie, Untersuchungen ultrakurzer, molekularer und biophysikalischer Prozesse mit Hilfe von Pikosekunden-	C 344
Enzyme Makromoleküle? Warum sind -	A 73	Lebensmitteln, Hygienische Sicherheit von -	D 174
Epoxiverbindungen — ihre Synthese und Verwendung	A 329	Lebensmitteln, Nährwert und Genusswert von -	D 172
Ethane Dication in the Gas Phase, Experimental Evidence for Stable -	B 87	Lebensmittelqualität: Eine Herausforderung an die Bodenchemie	D 173
European Petrochemical Industry in the next Decade: Strategic Issues and Technical Options, The -	D 305	Lebensmittelversorgung und Energie	D 168
Exzessvolumina der binären Systeme aus Benzol, Toluol, Ethylbenzol und p-Xylol mit Cyclohexan bei 298,15 K	B 427	Lebensmittelwissenschaft heute und morgen — Das Institut für Lebensmittelwissenschaft an der ETHZ, Aufgaben der -	D 167
		Lebensmittelwissenschaft — Wissenschaft der Zukunft	D 167
F		Leukotrienes: Chemistry and Biology, The -	C 251
Forschungsergebnissen, Die Bedeutung des Schutzes von -	D 22	Linear Stability Analysis, What Happens when an Equilibrium Becomes Unstable? An Introduction to -	A 292
Forschungsprobleme aus nationaler und privatwirtschaftlicher Sicht -	D 52	Liposomen als Zellmodelle und Wirkstoffcarrier?, Polymere -	C 14
Forschung und Entwicklung (F + E) in der chemischen Industrie, Personelle Aspekte der -	D 180	Liquid — Temperature, Scientists Achieve lowest-ever -	D 267
Fulvalenen, Oxidative Kupplung von Hückel-Anionen: Ein einfacher Zugang zu -	D 160	Luftverunreinigungen im Bereich kleiner Konzentrationen — Bedeutung für Natur und Technik, Reaktion von -	A 1
		Luminescence Spectroscopy, Total -	A 413
G			
Gallium-Extraktion, Störende Einflüsse bei der elektrolytischen -	D 15	M	
Gelatine, Die makromolekulare Charakterisierung der -	A 33	Makrokinetik, Thermische Methoden zur Bestimmung der -	D 430
		MAK-Werte und ihre Überwachung am Arbeitsplatz	D 45
I/J		Malnutrition, Nutritional and Biochemical Aspects of -	C 249
Immunität, Neue therapeutische Möglichkeiten dank	D 268		

VI

- Mechanical Mixing on Fast, Multiple Reactions,
The Influence of - C 342
- Metal Clusters,
Theoretical Quantum Methods and their Application to - C 304
- Metallkomplexe als organische Leiter,
Polymere organische - A 238
- Milch in der Lebensmittelversorgung,
Stellenwert der - D 171
- N
- Nahrung,
Chemie und - D 170
- Neue Druckschriften E 403
- Alfred Nobel,
150. Geburtstag von - D 470
- Nonafulvene,
Synthese neuer - B 124
- Non-cristalline Biological Macromolecules by High
Resolution Nuclear Magnetic Resonance,
Three-Dimensional Structures of - C 253
- O
- Organic Synthesis to Biochemistry,
Applications of Biochemistry in Organic Synthesis;
Applications of - C 252
- P
- PCB (Bibphényles Polychlorés) dans quelques produits de
commerce en Suisse,
Les - D 96
- Penta- und Hexapyrrol-Makrozyklen,
Neuartige - C 341
- (±)-Petasol und von (±)-Isopetasol,
Totalsynthese von - B 41
- Phosphate Esters and Polyphosphates,
Cobalt(III) Promoted Hydrolysis of - C 249
- Phosphonanaloga von Depsipeptiden mittels der Passerini-
Reaktion,
Phosphonanaloga von Aminosäuren und Peptiden:
Synthese von - B 292
- Positronen-Emissions-Tomographie,
Hirnfunktionsdiagnostik mit - D 314
- Pro Aqua — Pro Vita 83 —
Massstab für Umwelttechnik
Ausstellerbericht F 185
F 185
- Pro Aqua — Pro Vita 83
Neuheiten von der - F 368
- Prozessen auf der Mondoberfläche,
Radiochemische Untersuchungen von - A 285
- Psilomelan (Romanéchit) $\text{Ba}_2\text{Mn}_{15}\text{O}_{30}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
Darstellung und Reaktionen von - B 424
- R
- radioaktiver Abfälle in der Schweiz mit Beispielen aus der
Tätigkeit des Eidgenössischen Instituts für
Reaktorforschung (EIR),
Die Entsorgung - D 384
- Radioimmunologische Analytik; spezifisch, empfindlich,
kostengünstig D 257
- Radon in Schweizer Wohnräumen,
EIR-Zwischenbericht über D 23
- Raffinage du Silicium par Voie Electrochimique,
L'Obtention et la - A 109
- Ruthenium-tris-bipyrazyl zur photochemischen
Wasserstoffentwicklung,
Neue Elektronen-Relais und erstmalige
Verwendung von - B 245
- S
- Safer Chemicals,
OECD Wants - D 58
- SCOOPY and Oxirane Reactions: α -Lithio-Ylids vs,
Conventional Ylids B 10
- Spektralphotometrie — Welche Kriterien sind bei der
Beurteilung eines Spektralphotometers zu beachten?
UV/VIS - D 19
- Stereoselectivity,
Theoretical Studies of Organic - C 304
- Structure Determination,
Computer-Assisted C 464
- Structure-Reactivity Studies,
Retinal-Based Light-Transducing Proteins:
Molecular Biological Approaches to - C 255
- Sulphonation of Toluene in Gas-Liquid Systems,
A Model for Rate of - D 465
- Surface Coordination in the Dissolution of
 δ - Al_2O_3 in Dilute Acids,
The Role of - B 338
- Synthese bei Temperaturen unter -80°C A 449
- Sch
- Schwarzpulverreaktion,
Über Nitrosulfide und den Mechanismus der - C 301
- Schweizer Chemie im Jahre 1982,
Der Energieverbrauch in der - D 314
- Schweizer Chemie: Rückblick auf 1982,
Probleme der - D 266
- Schweizer Chemie,
Strukturelle Verschiebungen des
F + E-Aufwandes in der - D 313
- Schweizer Gas genutzt,
Zum ersten Mal wird - D 357
- Schweizerischen Chemiker-Verbandes,
Mitteilungen des - E 25, 59, 100, 142, 181,
316, 359, 398, 440, 471
- Schweizerischen Chemiker-Verbandes —
Projekte in der chemischen Fabrikation,
Weiterbildungsseminar des - F 146
- Schweizerische Gesellschaft für
Chemische Industrie (SGCI),
Jahresbericht 1982 der - D 315
- Schweizerisches Komitee für Chemie E 400
- T
- Technikgeschichte gegründet,
Schweizerische Vereinigung für - D 315
- Terpene Synthesis C 89
- terres rares,
Quelques applications industrielles et scientifiques des - C 13
- Tierversuche in der forschenden pharmazeutischen
Industrie. Antworten auf wichtige Fragen D 439
- Transition Metals with Molecular Oxygen,
Complexes of - C 248
- U
- UV/VIS-Spektrum in der Reaktionskinetik
Das - D 128

V			
Veranstaltungen	E 26, 61, 101, 144, 182, 269, 318, 361, 402, 442, 473		
Verfahrenstechnik	F 151, 281, 368, 410, 447, 484		
Verfahrenstechnik, Sicherheits und -		F 68	
Vidicon Digitizer for Ultra-Fast Experiments in the Nanosecond Time-Scale		B 379	
W			
Weltchemie, Forschung und Entwicklung in der -			D 469
Z			
Zusammenarbeit Schweiz-Euratom, Bundesrat wünscht Weiterführung der -			D 141
Zwitterionic Peroxides Arising from Enol Ethers by Photo-Oxygenation, New Chemistry of -			C 429

Buchbesprechungen Livres commentés Book Reviews

Aebi H., Brodbeck U., Kohler H. et al. Einführung in die praktische Biochemie. Für Studierende der Medizin, Veterinärmedizin, Pharmazie, Biochemie und Biologie	184	Franzke C. Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Band 1: Lebensmittelinhaltsstoffe Band 2: Die Lebensmittel	318/319 318/319
Belitz H.-D. und Grosch W. Lehrbuch der Lebensmittelchemie	319	Freyhardt H.C. Crystals, Growth, Properties, and Applications Vol. 5 Vol. 7 Vol. 8	475 184 476
Cantor C.R. Springer Advanced Texts in Chemistry	474		
DECHEMA Chemistry Data Series: Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. I, Part 2C: Organic Hydroxy Compounds: Alcohols (Supplement 1)	27	Glasby John S. Encyclopaedia of the Terpenoids. A - H. Encyclopaedia of the Terpenoids. I - Z.	271
Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances. Vol. VI. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. I, Part 2d: Organic Hydroxy Compounds: Alcohols and Phenols (Suppl. 2)	273 443	Gmehling J., Onken U. und Grenzhäuser P. Dechema Chemistry Data Series	476
Dées de Sterio A. Die 24 Nobel-Preise Schweiz	145	Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Auflage Part. B 7: Part B 11: Part. C 9: Part D 3: Supplement Volume A 3: Part. 3:	Fe - Organoiron Compounds. Mononuclear Compounds. Empirical and Ligand Formula. Index for Pts. B 6 and B 7 27 Fe- Organoiron Compounds. Mononuclear Compounds 11 271/272 Mn - Manganese. Compounds of Manganese with Phosphorus, Arsenic, Antimony 272/273 Mn - Manganese. Coordination Compounds 3 145 Mo - Molybdenum. Metal. Chemical Reactions 272 Sb - Organoantimony Compounds. Compounds of Pentavalent Antimony with Six, Five, and Four Sb-C Bonds 63
Emons H.H. et al. Grundlagen der Technischen Anorganischen Chemie	475		
v. Falkai B. Synthesefasern. Grundlagen, Technologie, Verarbeitung und Anwendung	64		
Fischbeck H.J. und Fischbeck K.H., Formulas, Facts and Constants. For Students and Professionals in Engineering, Chemistry and Physics	63		
Flechtner H.-J. und Flemming S. Biochemie. Einführung in die Chemie des Stoffwechsels. 3. Auflage	318		

Part. C 4b:	Sc, Y, La-Lu, Rare Earth Elements. Data on Individual Chlorides	403	Maehli Y. und Strömberg L. Chemical Criminalistics	63
Part 9:	Sn - Organotin Compounds. Triorganotin-Sulfur Compounds	62	Mager H. Moderne Regressionsanalyse. Mit Anwendungsbeispielen aus Biologie, Chemie und Medizin	270/271
Supplement Volume 2:	Tc- Technetium. Metal. Alloys. Compounds. Chemistry in Solution	271	Marcet M. Unterhaltungen über die Chemie. 3. Band der Reihe «Dokumente zur Geschichte von Naturwissenschaft, Medizin und Technik.»	273
Supplement Volume A 1:	Te- Tellurium. Recovery. Uses. Preparation. Nuclides. Atom. Molecule	62/63	Margaretha P. Topics in Current Chemistry. Vol. 103: Preparative Organic Photochemistry 144	
Supplement Volume A 6:	U - Uranium. General Properties. Criticality	272	Moore J.W. Physikalische Chemie	476
Supplement Volume A 7:	U - Uranium. Analytical Chemistry. Determination of the Isotopic Composition. Biological Behaviour. Health Protection and Safety Control	362	Müller E. Mechanische Trennverfahren. Band 2	273
Supplement Volume D 3:	U - Uranium. Anion Exchange of Uranium.	62	Moesta H. Erze und Metalle — ihre Kulturgeschichte im Experiment	477
Supplement Volume D 4:	U - Uranium. Cation Exchange and Chromatography of Uranium	272	Preuss H. Atome und Moleküle als Bausteine der Materie	402/403
Part. 10:	Sn - Organotin Compounds. Mono- und Diorganotin-Sulfur Compounds	474	Rehm D., Monforts F.-P., Ockenfeld M., Weiss G. Online-Recherchen in Datenbanken des Chemical Abstracts Service	27
Supplement Volume A 2:	Te - Tellurium. Physical Properties. Electrochemical Behavior. Chemical Reactions	476	Rétey J., Robinson J.A. Stereospecificity in Organic Chemistry and Enzymology. Vol. 13 of Monographs in Modern Chemistry	102/103
2nd Supplement Volume 1:	B - Boron Compounds. Boron and Noble Gases, Hydrogen, Oxygen, Nitrogen, Formula Index for 2nd Supplement Volume 1	477	Salem L. Electrons in Chemical Reactions. First Principles	63
Grassmann P.	Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik	403	Schulte E. Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis. Vol. 18: Praxis der Kapillar-Gas-Chromatographie	362
Grathwohl M.	World Energy Supply. Resources, Technologies, Perspectives	270	Schweiz. Lebensmittelbuch Zweiter Band — Ringbuch I, Kapitel 22: Diätetische Lebensmittel mit Sachverzeichnis	145
Grosser A.E.	The Cookbook Decoder of Culinary Alchemy Explained	474	Scott Th. und M. Brewer Concise Encyclopedia of Biochemistry	476
Haken H.	Synergetik. Eine Einführung	27	Smith N.O. Elementary Statistical Thermodynamics	402
Hassell Kenneth A.	The Chemistry of Pesticides. Their Metabolism, Mode of Action and Uses in Crop Protection	103	Tan Kim H. Principles of Soil Chemistry	270
Hommel G.	Handbuch der gefährlichen Güter. Merkblätter 602-802	443	Toth L. Chemie der Räucherung	477
Hutzinger O.	The Handbook of Environmental Chemistry	474	Tsuchida E. und Abe K. Advances in Polymer Sciences. Vol. 45: Interactions Between Macromolecules in Solution and Intermolecular Complexes 103	
Kiechle H. und Christen R.,	Vom Atom zum Makromolekül	319	Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. 4. Auflage. Band 21: Von «Schwefel» bis «Sprengstoffe» 64 Band 22: «Stähle» bis «Textilfärberei» 271	
Klessinger M.	Elektronenstruktur organischer Moleküle. Band 1: Grundbegriffe quantenchemischer Betrachtungsweisen	103	Wagner R. Crystals, Growth, Properties, and Applications. Vol. 6: Field-Ion-Mikroskopie	270
Kober F.	Symmetrie der Moleküle	318	Wichterle I., Linek J. and Hala E. Vapor Liquid Equilibrium. Data Bibliography. Supplement III	145
Krätz O.P. und Priesner C.	Liebigs Experimentalvorlesung. Vorlesungsbuch und Kekulé's Mitschrift	362	Wieland T. und Sucrow W. Die Praxis des organischen Chemikers. 43. Auflage. Von Gattermann-Wieland	183
Küppers B.-O.	Molecular Theory of Evolution	475	Wittenberger W. Rechnen in der Chemie. Grundoperationen, Stöchiometrie	443
			Wollrab A. Laborbücher Chemie. Gaschromatographie	145

Forschung, Wissenschaft

Reaktionen von Luftverunreinigungen im Bereich kleiner Konzentrationen – Bedeutung für Natur und Technik*

K. Kirchner

Dechema-Institut

Theodor-Heuss-Allee 25, D-6000 Frankfurt a. M.

Herrn Prof. Dr. H.-G. Franck zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

Abstract

Reactions of pollutants that are present in the atmosphere in low concentrations are able to cause changes in the atmosphere especially over industrial regions. Attempts were made to evaluate the effects of these reactions with mathematical models, e.g. on the ozone belt which surrounds the earth. It is elucidated that the results of predictions based on such model calculations are very much influenced by the boundary conditions which are allowed and by the model reactions which were considered. In particular this concerns changes in the ozone belt caused by halogenated hydrocarbons and by catalytic effects of NO_x .

A problem is still the elimination of pollutants that are present in waste gases only in the ppm-range because it is necessary to adapt every plant to its special problems. The limiting factors for the use of thermal combustion, catalytic gas cleaning, sorption and gas scrubbing are presented.

Kinetic investigations of the reactions of $\text{O}(^3\text{P})$ -atoms and OH-radicals with C_2HCl_3 and C_2Cl_4 were presented as an example for the reactions and the degradation of chemicals in the atmosphere. A significant result is that the degradation of C_2Cl_4 should ensue predominantly by OH-radicals. Specified are the reaction channels and also the intermediate and final products which have been found.

The field of waste gas cleaning, especially waste gases which contain pollutants in the ppm-range, is represented by a new cleaning process. This process is working with bacteria suspensions as absorbent. Investigations concerning the reaction kinetics and process engineering fundamentals for absorption and biological degradation of propanal by bacteria cells of *Pseudomonas fluorescens* are described. For the design of such biological waste gas cleaning plants some instructions were derived from the measurement results.

1. Einleitung

Die Lösung vieler Luftverunreinigungsprobleme erfordert die Kenntnis chemischer Reaktionen, die in der verunreinigten Luft ablaufen. Ein Grenzfall sind Reaktionssysteme, bei denen eine Gruppe der Reaktionspartner, nämlich die Luftverunreinigungen, in sehr geringer Konzentration vorliegt, während eine zweite Gruppe, die vor allem die natürlichen Bestandteile der Luft umfasst, hohe Konzentrationen aufweist. Im folgenden wird über drei derartige Gebiete berichtet und vor allem die Bedeutung kinetischer Messungen aufgezeigt:

- Reaktionen in der verunreinigten unteren Atmosphäre, Troposphäre.
- Ozonreduktion in der Stratosphäre durch die katalytische Wirkung von Stickoxiden und Fluorkohlenwasserstoffen.
- Abscheidung von Schadstoffen aus Abgasen im ppm-Bereich, z. B. zur Geruchsbeseitigung.

Anschließend werden zwei spezielle Beispiele für kinetische Untersuchungen im ppm-Bereich gebracht.

- Kinetik der Reaktionen von $\text{O}(^3\text{P})$ -Atomen und OH-Radikalen mit Tetrachloräthylen und
- Absorption und Oxidation von Schadstoffen durch Bakteriensuspensionen.

2. Reaktionen in der verunreinigten unteren Atmosphäre, Troposphäre

Die meisten homogenen chemischen Reaktionen in der Atmosphäre [1–4] gehen letztlich auf einen photochemischen Primärschritt zurück, werden also durch Sonnenlicht ausgelöst. Das die untere Atmosphäre erreichende Sonnenlicht hat Wellenlängen zwischen 800 und 330 nm, so dass als Absorber im wesentlichen die Luftver-

* Eingang des Manuskriptes bei der Redaktion: 28. September 1982. Nach einem Vortrag gehalten am 12. Januar 1982 an der ETH Zürich.

unreinigungen in Frage kommen. Da diese im allgemeinen in sehr geringer Konzentration vorliegen, müssen sie starke Absorber sein. Das bekannteste Beispiel ist NO_2 . Als weitere Absorber kommen O_3 , SO_2 , Aldehyde, Ketone, Peroxide u. a. Verbindungen in Frage. In photochemischen Primärprozessen werden zunächst zwei sehr reaktionsfähige Spezies gebildet, nämlich $\text{O}(^3\text{P})$ -Atome, vor allem aus NO_2 und O_3 sowie Radikale beispielsweise aus Peroxiden. Die $\text{O}(^3\text{P})$ -Atome reagieren im wesentlichen mit Sauerstoff, da dieser in sehr hoher Konzentration vorliegt, unter Bildung von Ozon, einer ebenfalls sehr reaktionsfähigen Substanz (O_3 diffundiert auch aus der Stratosphäre in die Troposphäre). Ferner werden HO_2 - und OH -Radikale sowie $\text{O}(^1\text{D})$ - und H -Atome gebildet.

Tabelle 1: Bildung von $\text{O}(^3\text{P})$, $\text{O}(^1\text{D})$, O_3 , H , HO_2 und OH in der unteren Atmosphäre [2]

NO_2	+ $h\nu$	$\rightarrow \text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$
$\text{O}(^3\text{P})$	+ $\text{O}_2 + \text{M}$	$\rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$
O_3	+ $h\nu$	$\rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$
$\text{O}(^1\text{D})$	+ H_2O	$\rightarrow 2 \text{OH}$
HONO	+ $h\nu$	$\rightarrow \text{OH} + \text{NO}$
HO_2	+ NO	$\rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$
CH_2O	+ $h\nu$	$\rightarrow \text{CHO} + \text{H}$
OH	+ CO	$\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$

Tabelle 1 zeigt wesentliche Reaktionen, die zur Bildung der erwähnten Radikale führen. Diese Spezies vermögen mit anorganischen und organischen Luftverunreinigungen, wie Alkanen, Olefinen, aromatischen Verbindungen, SO_2 und NO_x zu reagieren. Diese Luftverunreinigungen stammen vor allem aus Heizungsanlagen, Kraftfahrzeugen, Industriebetrieben. Tabelle 2 gibt eine Bestandsaufnahme [5].

Tabelle 2: Emissionsentwicklung in der BRD, (Mio. Jahrestonnen). Quelle: Bundesdrucksache 8/2006/

	1965	1970	1975	Prognose 1980/81
Staub	2,16	1,06	0,56	0,47
SO_2	4,05	4,27	3,63	4,11
CO (KFZ)	-	5,4	6,0	5,4 (1982)
NO_x	1,34	1,62	1,84	2,3
org. Verb.	1,46	1,84	1,81	1,8

Kinetische Untersuchungen können Aufschluss geben, ob und welche Reaktionen unter den Bedingungen der Troposphäre ablaufen und welche Produkte gebildet werden.

Einige wesentliche Reaktionssysteme, nämlich die Reaktionen von Ozon und OH -Radikalen mit organischen Verbindungen seien kurz erläutert; zunächst die Reaktionen des Ozons, die oftmals dem Zeitgesetz

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_{\text{O}_3} [\text{P}] [\text{O}_3]^{1,1} \quad (1)$$

P = Reaktionspartner

¹⁾ Konzentration in mol/l

entsprechen.

Tabelle 3 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Ozon mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen, die in der belasteten Stadtluft vorkommen.

Tabelle 3: Geschwindigkeitskonstanten k einiger Reaktionen des Ozons bei Raumtemperatur [1]

Verbindung	$k \times 10^{-3} / 1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Äthylen	$0,93 \pm 0,09$
Propylen	$7,5 \pm 0,6$
Isobuten	8,2
trans-2-Buten	165 ± 14
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CHCH}_3$	296 ± 10
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	906 ± 48
Toluol	$7,2 \times 10^{-3}$
$\text{HC} \equiv \text{CH}$	52×10^{-3}
CH_3CHO	20×10^{-3}
CH_4	$\leq 0,72 \times 10^{-3}$
CO	$\leq 0,6 \times 10^{-3}$
NO	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^4$
NO_2	19 ± 3

Gleichung (1) erlaubt die sogenannte Halbwertzeit zu berechnen. Sie gibt an, welche Zeit verstreicht, bis die Hälfte der Substanz abgebaut ist, vgl. hierzu [2]. In Verbindung mit typischen Schadstoffkonzentrationen ergibt sich aus den Daten der Tabelle 3, dass die einzigen wesentlichen O_3 -Verbraucher die Reaktionen mit Olefinen, NO und (in geringem Masse) NO_2 sind. Abb. 1 zeigt den Reaktionsablauf für die Reaktion von Ozon mit Olefinen, [1], vgl. dazu auch [6] und [7].

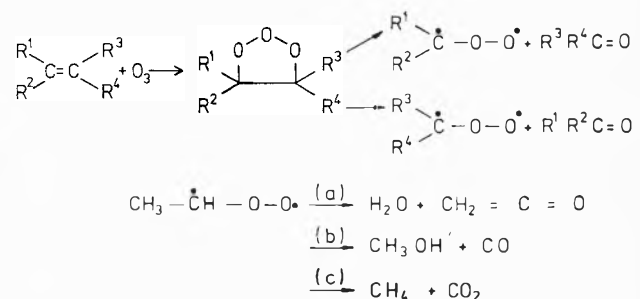


Abb. 1: Schema der Reaktion von Ozon mit kurzkettigen Kohlenwasserstoffen.

Ein weiteres wesentliches Reaktionssystem sind die Reaktionen von OH -Radikalen; auch sie folgen oftmals einem Zeitgesetz 2. Ordnung.

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_{\text{OH}} [\text{OH}] \cdot [\text{P}] \quad (2)$$

Tabelle 4: k -Werte für Reaktionen des OH-Radikals bei 300 K

Reaktion		$k/1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$P_{\text{ges}}/\text{mbar}$	Literatur
OH + CO	→ Prod.	$1,7 \times 10^8$	1000 (Luft)	[8]
OH + O ₃	→ HO ₂ + O ₂	4×10^7		[8]
OH + NO (+M)	→ HONO (+M) ¹	$(6-12) \times 10^9$		[1]
OH + NO ₂ (+M)	→ HNO ₃ (+M) ¹	$7,2 \times 10^9$		[1]
OH + CH ₄	→ HO ₂ + CH ₃	$4,8 \times 10^6$		[8]
OH + HCHO	→ H ₂ O + H CO	$6,6 \times 10^9$		[8]
	→ H ₂ O + H + CO			
OH + CH ₃ CH = CH ₂	→ Prod. ²	$8,7 \times 10^9$		[1]
OH + CH ₃ CH = CHCH ₃	→ Prod. ²	$4,5 \times 10^{10}$		[1]
OH + (CH ₃) ₂ C = C(CH ₃) ₃	→ Prod. ²	$9,9 \times 10^{10}$		[1]
OH + Xylol	→ Prod. ²	$1,1 \times 10^{10}$		[1]

¹ k -Werte auf Hochdruckbereich extrapoliert² vgl. dazu Kapitel 5 sowie [1, 38]

Tabelle 4 zeigt die Geschwindigkeitswerte für die Reaktionen von OH-Radikalen mit Schadstoffen [8]. Bei typischen in der Stadtluft vorliegenden Schadstoffkonzentrationen wird der überwiegende Teil der Luftverunreinigungen mit OH-Radikalen reagieren. Das bedeutet, dass sehr viele Luftverunreinigungen, die in die Atmosphäre gelangen, durch OH-Radikale abgebaut werden. Im Bundesimmissionsschutzgesetz, Chemikaliengesetz, ist deshalb die Abbaubarkeit von Verbindungen durch OH-Radikale in der Gasphase als Testreaktion vorgeschlagen worden. Auf den Reaktionsablauf der Reaktionen von OH-Radikalen mit Olefinen wird in Kapitel 5 noch näher eingegangen.

Wagner und Zellner [2] berichteten kürzlich über die Reaktionen und Abbauege von SO₂, NO_x und Alkanen in der unteren Atmosphäre.

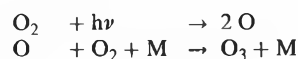
Weiter können katalytische Reaktionen an Staubteilchen geeigneter Zusammensetzung in der Atmosphäre ablaufen. Auch an Böden sollen Umsetzungen erfolgen. Wie weit derartige heterogene Reaktionen auch in Verbindung mit photochemischen Prozessen für den Chemikalienabbau eine Rolle spielen, ist Inhalt eines Forschungsvorhabens, das zur Zeit von Korte [9] untersucht wird (GSF-Test) vgl. auch Stöwer [9]. Auch ein O₃-Abbau an der Erdoberfläche wird diskutiert [10].

3. Ozonreduktion in der Stratosphäre durch die katalytische Wirkung von Stickoxiden und Fluorkohlenwasserstoffen [8, 11–15]

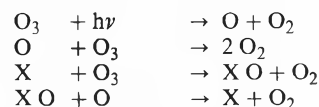
Oberhalb der Troposphäre befindet sich die sogenannte Stratosphäre. Sie beginnt je nach geographischer Breite in einer Höhe von 10 bis 16 km und reicht bis ca. 50 km Höhe. In der Stratosphäre befindet sich der Ozongürtel, der infolge der starken Absorption des Ozons im Bereich von $\lambda \approx 200-300 \text{ nm}$ die Erde vor der harten UV-Strahlung abschirmt. In der Stratosphäre liegen von Natur aus neben Ozon eine Reihe von Verbindungen, wie beispielsweise N₂O, H₂O, CH₄, H₂, O₂ vor, die chemische Reaktionen eingehen können. Man nimmt etwa 130 Reaktionen an; eine eingehende Schilderung der komplexen Reak-

tionssysteme würde hier zu weit führen. Nur einige für die Technik bedeutsame Überlegungen seien gestattet.

Einen Weg, auf dem Ozon gebildet wird, ergeben die Reaktionen



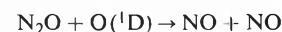
Der Ozonabbau kann wie folgt ablaufen:



Dabei ist X = H, OH, Cl oder NO, wobei das NO die grösste Rolle spielt. NO_x und die anderen Spezies bzw. die Verbindungen, aus denen sie gebildet werden, sind schon von Natur aus in der Stratosphäre vorhanden. Entsprechend den Geschwindigkeiten der ablaufenden Teilreaktionen stellt sich unter Einfluss des Sonnenlichts eine bestimmte Ozonkonzentration ein.

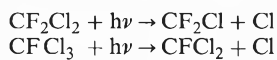
Erhöht man die Konzentration von X, so wird sich die stationäre O₃-Konzentration verändern, d. h. meistens abnehmen.

Ein Beispiel wäre die Erhöhung des NO_x-Gehaltes durch Überschallflugzeuge [11]. Die Hauptquelle für NO_x in der Stratosphäre ist N₂O:



Junge [3] diskutiert deshalb die Frage, ob aus Düngemitteln im Boden bakteriell gebildetes N₂O den natürlichen N₂O-Kreislauf und damit die stratosphärische Ozonschicht beeinflussen kann. Forschungsvorhaben z. B. [16] befassen sich ebenfalls mit dieser Fragestellung. Zur Zeit scheinen Feuerungen die stärkste antropogene Quelle für N₂O zu sein, die jedoch klein gegenüber den natürlichen ist [17].

Nach Überlegungen von Rowland [15] gelangen Frigene, die als Treibmittel in Sprühdosen oder als Kühlmittel in Kälteanlagen verwendet werden, in die obere Atmosphäre, wo ab 10 km Höhe durch Lichtabsorption im Bereich 190 bis 220 nm eine Photodissoziation eintritt:



Die entstehenden Cl-Atome vermögen in der Höhe des Ozongürtels in der geschilderten Weise mit O_3 zu reagieren. Frigene könnten also eine Verringerung der Ozonkonzentration bewirken.

Verschiedene Autoren (vgl. *Ehhalt* [13]) versuchen die längerfristige Änderung der O_3 -Konzentration in der Stratosphäre zu berechnen. Allerdings sind derartige Berechnungen für Troposphäre und Stratosphäre heute noch schwierig und oftmals mit gewissen Unsicherheiten behaftet. Hierfür seien vier Gründe genannt [1]

1. Die Zahl der möglichen Reaktionen vor allem in der verunreinigten Troposphäre ist sehr gross, da die Zahl der Luftverunreinigungen im allgemeinen sehr gross ist. Nicht alle Reaktionen sind bekannt.
2. Kinetische Daten sind oftmals nicht bekannt oder nicht genau genug bestimmt. Man ist auf Schätzungen oder Analogien angewiesen (zur Problematik [18]).
3. Reaktionsprodukte, Endprodukte oder Zwischenprodukte sind vielfach nicht in der Literatur beschrieben.
4. Langwierige Transportprozesse in der Atmosphäre [19].

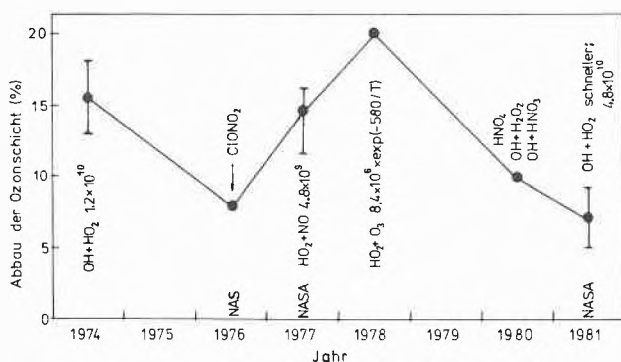


Abb. 2: Änderung des berechneten O_3 -Abbaus während der letzten Jahre. Es sind nur solche Reaktionen bzw. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ($1 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) angegeben, deren Einführung zu bedeutenden Sprüngen in der Voraussage geführt haben.

Abb. 2 zeigt, wie wesentlich sich das Hinzufügen der angegebenen Reaktionen bei der Modellierung der Ozonabnahme in der Stratosphäre auswirkt. Die Berechnungen der Ozonkonzentration gelten etwa für das Jahr 2100 [13].

Für neuere Vorstellungen zur Modellbildung, insbesondere über Randbedingungen, vgl. VDI-Nachrichten 1982.

4. Abscheidung von Schadstoffen aus Abgasen im ppm-Bereich [20–25]

Ein drittes Beispiel für Reaktionen im ppm-Bereich ist die Abscheidung geringer Schadstoffmengen aus Abgasen durch chemische Reaktionen. Schadstoffe sind Ge-

Tabelle 5: Reizschwellenwerte (Auswahl) [26]

	Reizschwellenkonzentration in Luft (g/l)	Anzahl der wahrnehmbaren Moleküle in 1 l Luft
Äthylmercaptan	$4,5 \times 10^{-14}$	$2,67 \times 10^8$
Skatol	$3,5 \times 10^{-13}$	$7,26 \times 10^7$
Vanillin	$5,0 \times 10^{-12}$	$3,29 \times 10^9$
Naphthalin	$4,0 \times 10^{-9}$	$3,12 \times 10^{12}$
Phenol	$1,2 \times 10^{-9}$	$1,27 \times 10^{12}$
Buttersäure	$8,8 \times 10^{-13}$	10^9

ruchsstoffe oder gefährliche Arbeitsstoffe. Tabelle 5 enthält einige wesentliche Verbindungen und ihre Geruchsschwellenwerte [26]. Die niedrigen Geruchsschwellen- oder MAK-Werte bedeuten, dass Abgase, die nur einige oder einige 10 ppm eines Schadstoffs beinhalten, noch gereinigt werden müssen, bevor sie in die freie Atmosphäre entlassen werden. Der Verdünnungseffekt reicht nicht allein aus, um in der Immission die Geruchsschwelle zu unterschreiten. Bei der Reinigung wäre es wünschenswert, möglichst nur die Komponenten zu entfernen, die belästigend wirken, um den Verbrauch von Adsorbentien, Waschmitteln oder anderen Chemikalien so gering wie möglich zu halten. Ferner ist zu prüfen, ob der Anfall von Abgas, das geringe Mengen Schadstoff enthält, durch geeignete bauliche oder verfahrenstechnische Massnahmen überhaupt vermieden werden kann.

Als wesentliche Verfahren zur Geruchsbeseitigung werden vorgeschlagen:

1. Thermische Verbrennung, Abfackeln, 2. katalytische Gasreinigung, 3. Sorption, 4. Gaswäsche [23].

Seit einiger Zeit werden auch biologische Wäscher und biologische Filter eingesetzt [27, 28].

Krill [29] nimmt aufgrund eines VDI-Kolloquiums [30] über Geruchsbeseitigung eine Bewertung der Verfahren vor. Die klassischen Verfahren, [1–4], konnten nach entsprechender Modifikation, Konstruktion, auch für die Beseitigung von Gerüchen eingesetzt werden. Die thermische Verbrennung hat einen sehr breiten Anwendungsbereich. Gegebenenfalls sind Oxidationsprodukte wie HCl , HF u. a. mit geeigneten Wäschern zu entfernen. Allerdings sollte der Energieinhalt der Abgase hinreichend gross sein, um den Brennstoffverbrauch zu reduzieren, was bei Abgasen, die nur geringe Mengen eines Geruchsstoffes enthalten, nicht der Fall ist. Katalytische Verfahren arbeiten bei tieferen Arbeitstemperaturen, können aber nur für die Reinigung von Abgasen bekannter Zusammensetzung eingesetzt werden, da insbesondere Edelmetallkatalysatoren gegen Katalysatorgifte wie Phosphor-, Schwefel-, Arsen- oder Bleiverbindungen empfindlich sind [31]. Die Adsorption findet breite Anwendung. Als Adsorbentien kommen vor allem präparierte A-Kohlen in Frage. Auch das Verfahren der Adsorption kann für die Abgasreinigung in Verbindung mit

Neutralisations- und Oxidationsreaktionen eingesetzt werden. Oxidationsmittel sind z. B. H₂O₂, Ozon, Cl₂, in speziellen Fällen KMnO₄ [21]. Vermieden werden muss, dass aus einem Abluft- ein Abwasserproblem wird. Sofern wertvollere Verbindungen in höherer Konzentration vorliegen, kann auch versucht werden, diese wieder zu gewinnen.

Über den Einsatz von Bakteriensuspensionen als Absorptionsmittel wird in Kapitel 6 berichtet.

Problematisch ist immer noch die Bewertung geruchsbedeuernder Abluft. Das in der Praxis am meisten verwendete und empfohlene Verfahren, ist die Olfaktometrie [21, 30].

5. Kinetik der Reaktionen von O(³P)-Atomen und OH-Radikalen [32, 33] mit Tetrachloräthylen

Oxidationsreaktionen gasförmiger Kohlenwasserstoffe spielen wie erwähnt in der unteren und oberen Atmosphäre eine wesentliche Rolle. Hierzu zählen auch die Reaktionen von Tri- und Tetrachloräthylen mit O(³P)-Atomen und OH-Radikalen. Tri- und Tetrachloräthylen sind wichtige Lösungsmittel für Reinigungsbetriebe, darüberhinaus sind sie auch für andere technische Prozesse bedeutsam. Sie können somit in die Atmosphäre gelangen. Kinetische Untersuchungen können Aufschluss geben, ob und wie schnell Tetrachloräthylen in der Atmosphäre abgebaut wird und welche Produkte gebildet werden. Da die Reaktionen von OH-Radikalen und O-Atomen mit organischen Verbindungen wichtige Teilschritte von Verbrennungsreaktionen darstellen, sollten die Ergebnisse auch für die thermische Verbrennung bedeutsam sein.

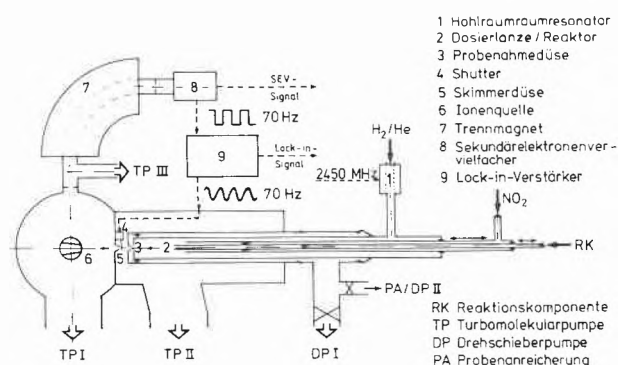
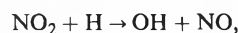


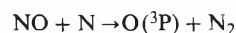
Abb. 3: Schema der Versuchsanlage.

Die Kinetik der Reaktionen von OH-Radikalen und O-Atomen kann im Strömungsrohr bei geringeren Drücken untersucht werden. Eine entsprechende Versuchseinrichtung ist in Abb.3 dargestellt. Sie besteht neben dem erwähnten Strömungsrohr aus einem Überschallmolekularstrahlensystem zur Probenahme, einem hochauflösenden Massenspektrometer als Analysator der Anfangs-, End- und Zwischenprodukte und den Dosiereinrichtungen für Gase (nicht eingezeichnet). Die Nachweis-

empfindlichkeit unserer Anordnung betrug $\gamma = 10^{-8}$ bzw. 0,01 ppm, das Auflösungsvermögen max. 10000 (10% Tal-Definition). Mittels eines Shutters in Verbindung mit einem Lock-in-Verstärker oder einer Ionenzähl-einrichtung [14] konnte vor allem zwischen Molekülen, die aus dem Untergrund und aus dem Reaktor kamen, unterschieden werden [34]. Die OH-Radikale werden in der Reaktion



die O-Atome in der Reaktion



erzeugt. Vorteil der Anordnung ist, dass auch instabile Zwischenprodukte analysiert werden können. Nachteil ist, dass bei geringen Drücken gearbeitet werden muss und die Ergebnisse nicht ohne weiteres auf Normaldruck extrapoliert werden können.

In der verunreinigten Atmosphäre ist $[\text{C}_2\text{Cl}_4] \gg [\text{R}^\cdot]$ ($\text{R}^\cdot = \text{O}, \text{OH}$).

Die zeitliche Abnahme der O-Atom- und OH-Radikal-Konzentrationen entspricht unter diesen Bedingungen Gleichung (2).

Tabelle 6 zeigt A-Faktoren und Aktivierungsenergien

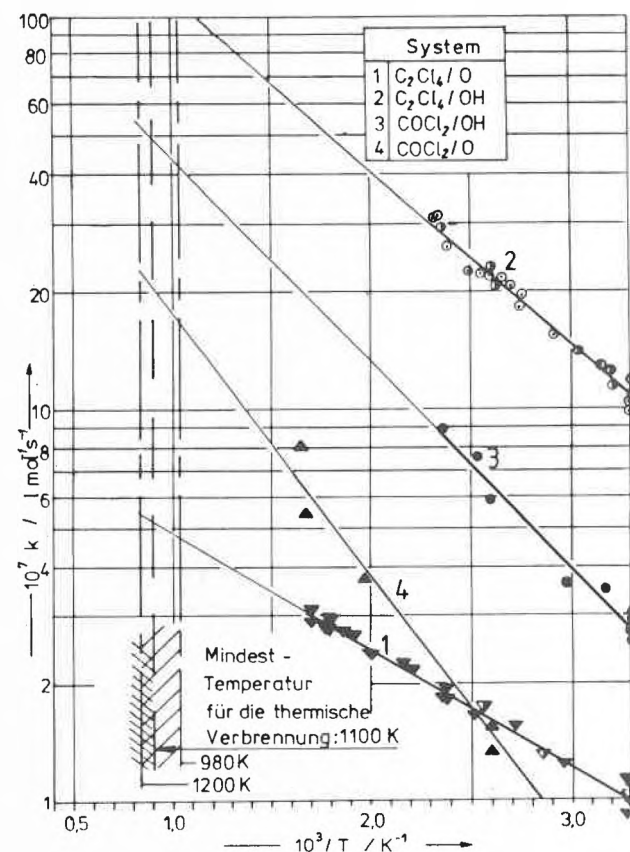


Abb. 4: Temperaturabhängigkeit einiger ausgewählter Reaktionen (Extrapolation der k-Werte in den Temperaturbereich der thermischen Nachverbrennung).

Tabelle 6: Reaktionen von O-Atomen und OH-Radikalen mit C₂Cl₄, C₂HCl₃, C₂H₄, COCl₂/32/

Reaktion	$k \times 10^{-6}/\text{l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (T = 305 K)	$A \times 10^{-8}/\text{l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	E/kJ mol ⁻¹	p/mbar	τ/d
OH + C ₂ Cl ₄	108 eigener Wert	33,3	8,6	0,5–5	14,5
	93 <i>Watson</i>	64	10,77		
	102 <i>Kaufman</i>	56	9,97		
	102 <i>Howard</i>				
OH + C ₂ HCl ₃	1270 eigener Wert [14]			0,09–9	1,25
	1430 <i>Kaufman</i>			2	
	1200 <i>Howard</i>			2,5–7,5	
OH + C ₂ H ₄	1000 <i>Wagner</i>			2,5–9	
OH + COCl ₂	28,5 eigener Wert	15	10,0	4	59
O + C ₂ Cl ₄	9,5 eigener Wert	1,01	5,85	0,5–5	4964
O + COCl ₂	5,5 eigener Wert	7,4	12,4	1,1	
O + C ₂ H ₄	520 <i>Herron</i>			1,3–3	
	313 <i>Niki</i>				

der untersuchten Reaktionssysteme. Ein Einfluss des Gesamtdruckes konnte beim C₂Cl₄ im untersuchten Druckbereich nicht festgestellt werden. Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten bei 305 K (Tabelle 6), so sieht man, dass die OH-Radikale etwa 10 mal schneller mit Tetrachloräthylen reagieren als O-Atome. O-Atome und OH-Radikale reagieren, wie Tabelle 6 weiter zeigt, wesentlich schneller mit Äthylen als mit Tetrachloräthylen. Ferner enthält die Tabelle die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Phosgen mit O-Atomen und OH-Radikalen. Diese Reaktion wurde untersucht, da, wie später gezeigt wird, Phosgen ein Abbauprodukt der chlorierten Äthylene ist. Die letzte Spalte enthält die Halbwertszeiten, die mit einer mittleren OH-Radikalkonzentration von $3 \cdot 10^6$ Radikale/cm³ und einer O-Atomkonzentration von 10^5 Atome/cm³ in der Troposphäre [1, 2] berechnet wurden. Hiernach sollten Tetrachloräthylen und Trichloräthylen vor allen Dingen durch OH-Radikale in der unteren Atmosphäre abgebaut werden. Die Halbwertszeit des Phosgenabbaus durch OH-Radikale beträgt 59 Tage. Demgegenüber ist nach Reichold [35] die Halbwertszeit des Phosgenabbaus in der unteren Troposphäre (Bodennähe) in der Größenordnung von Minuten.

Abb. 4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen. Bei 900 K ist der k -Wert der OH/C₂Cl₄-Reaktion etwa 3 mal grösser als der der OH/COCl₂-Reaktion. Nimmt man an, dass der Abbau des Tetrachloräthylen durch OH-Radikale erfolgt, so wird bei einer Verweilzeit von 2 s und einem Umsatz von 90% Tetrachloräthylen sicher nicht alles gebildete Phosgen umgesetzt, ein Ergebnis, das auch von *Meier zu Köcker* [36] bei der thermischen Nachverbrennung experimentell gefunden wurde. Um einen hinreichenden Phosgenabbau zu gewährleisten, sind also genügend hohe Temperaturen zu wählen.

Die entstehenden Produkte konnten massenspektrometrisch mittels Isotopen-Messungen, direktem oder indirektem Massenvergleich bei hochauflösender Massenspektrometereinstellung, Auftrittspotentialmessungen

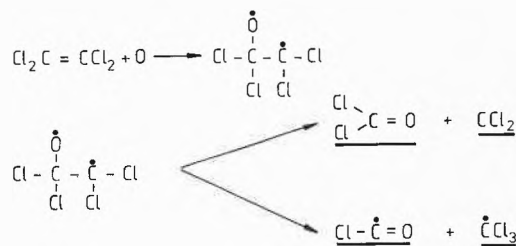


Abb. 5: Hauptreaktionskanäle der Reaktion von O-Atomen mit Tetrachloräthylen.

sowie durch Spektrenvergleich identifiziert werden. Darüberhinaus wurde eine gaschromatographische Analyse durchgeführt.

Bei $[\text{O}] \ll [\text{C}_2\text{Cl}_4]$ ergaben sich die in Abb. 5 unterstrichenen Produkte (bzw. Ionenpeaks). Weitere Produktionen sind CO, C₂Cl₅, Cl₂ und CO₂. Die Primärschritte der Reaktion von O-Atomen mit Tetrachloräthylen können analog der O/Äthylen-Reaktion, wie sie *Cvetanovic* [37] u. a. [38] vorschlug, formuliert werden, da die entsprechenden Produkte gefunden wurden.

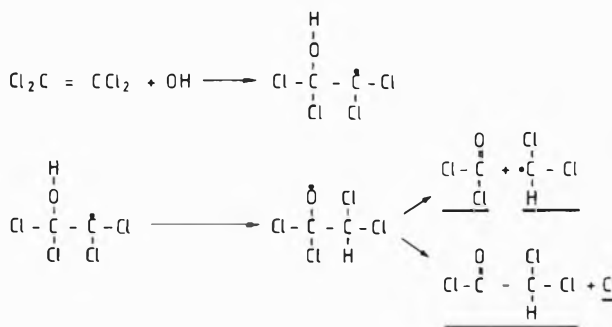


Abb. 6: Hauptreaktionskanäle der Reaktion von OH-Radikalen mit Tetrachloräthylen.

Auch der Mechanismus der OH/C₂Cl₄-Reaktion scheint analog der OH-Äthylenreaktion abzulaufen. Abb. 6 zeigt wesentliche Reaktionskanäle.

Da in der Atmosphäre und im Abgas Sauerstoff vorhan-

den ist, sollte dessen Einfluss zumindest abgeschätzt werden. Zugabe von Sauerstoff zu dem Reaktionssystem O/Tetrachloräthylen brachte Änderungen der Produktpeaks bzw. Ionenpeaks im Massenspektrum mit sich. CCl_3 , C_2Cl_5 und COCl^+ können wahrscheinlich mit Sauerstoff reagieren, wie *Heicklen* [39] zeigte. Weitere Messungen werden notwendig sein, um Aussagen über den Reaktionsablauf zu erhalten.

6. Absorption und Oxidation von Schadstoffen mittels Bakteriensuspensionen [40, 41]

Als spezielles Beispiel für die Abscheidung von Schadstoffen aus Abgasen, die im ppm-Bereich vorliegen, sei die oxidierende Gaswäsche mittels Bakteriensuspensionen gewählt. Biologische Wäscher werden seit einigen Jahren in der Industrie zur Reinigung von Giessereiabgasen mit Erfolg eingesetzt [27, 42, 43]. Als Waschflüssigkeiten dienen Bakteriensuspensionen, die aus Kläranlagen stammen und adaptiert werden. Die Dimensionierung der Wäscher erfolgt meist aufgrund von Versuchen, die vor Ort mit Pilotanlagen vorgenommen werden. Es schien deshalb von Interesse, die reaktions- und verfahrenstechnischen Grundlagen des Verfahrens zu untersuchen.

Modellsysteme, Reaktionskinetik

Die biologische Oxidation von Propionaldehyd durch verschiedene Bakterienstämme wurde als Modellsystem gewählt. Um eine Absorption mit anschließender biologischer Reaktion zu beschreiben, ist es erforderlich, die Reaktionskinetik zu kennen. Wir betrachten zunächst die Oxidation des in der Bakteriensuspension vorliegenden gelösten Schadstoffes.

Als Zeitgesetz für den biochemischen Abbau wird der folgende Ansatz angenommen:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_x \frac{c_A^{11}}{K_M + c_A} \quad (3)$$

Dabei bedeuten r die Reaktionsgeschwindigkeit, c_A die Konzentration des Schadstoffes in der flüssigen Phase, c_x die Zellkonzentration, k und K_M Konstante

¹¹) Konzentration in g/l

k und K_M müssen experimentell bestimmt werden. Hierzu diene ein thermostatisierter Erlenmeyerkolben ($V_R = 200$ ml). Die Nährlösung bestand aus: Glucose 0,5 g; K_2HPO_4 0,5 g; $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 0,2 g; $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 0,01 g; CaCl_2 0,01 g; NH_4NO_3 3,0 g; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2,5 g; Hefeextrakt 0,1 g; Spurenelementlösung 1 ml; vollentsalztes Wasser 1000 ml; pH 6,5. Die Bakterien befanden sich in der Wachstumsphase.

Beim Vergleich der Schadstoffabbaugeschwindigkeiten

folgender Reaktionssysteme

- + *Pseudomonas fluorescens*
- Propionaldehyd + *Pseudomonas putida*
- + *Corynebacterium rathayi*

ergab sich, dass der Stamm *Pseudomonas fluorescens* Propionaldehyd weitaus am schnellsten abbaut, wie dies den in Abb. 7 eingezeichneten Konzentrations-Zeit-Verläufen entnommen werden kann. Die Verläufe in Abb. 7 sind für vergleichbare Bakterienkonzentrationen dargestellt (vergleichbare optische Dichten OD_{560}). Ausgewertet wurden die Versuche nach der Methode von *Lineweaver-Burk*.

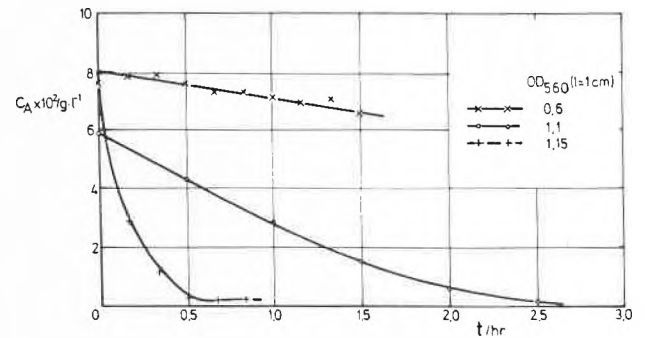


Abb. 7: Konzentrations-Zeit-Verläufe für den Abbau von Propionaldehyd mit *Pseudomonas fluorescens* (+), *Pseudomonas putida* (o) und *Corynebacterium rathayi* (x).

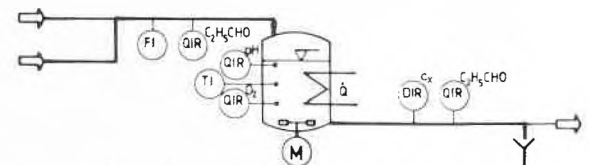
Für das System Propionaldehyd/*Pseudomonas fluorescens* ergaben sich aus 22 gut reproduzierbaren Messungen bei 25 ° C, pH = 6,5 die folgenden Werte

$$k = 1,08 \pm 0,2 \text{ h}^{-1} \text{ und } K_M = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die Messungen wurden in folgenden Bereichen ausgeführt:

$$0,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} < c_{x_0} < 0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$3,5 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} < c_{A_0} < 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$$



$$\dot{V}_1 \cdot c_{A_0} - \dot{V}_1 \cdot c_A - V_1 \cdot k \cdot c_x \frac{c_A}{K_M + c_A} = \dot{V}_1 \cdot \frac{dc_A}{dt}$$

$$\dot{V}_1 = \dot{V}_a = \dot{V}_w; \frac{dc_A}{dt} = 0$$

c_{A_0} gemessen (g·l ⁻¹)	c_A gemessen (g·l ⁻¹)	c_A gerechnet (g·l ⁻¹)	\dot{V}_1 (l·h ⁻¹)	V_1 (l)	τ (h)	K_M (g·l ⁻¹)	k (h ⁻¹)	c_x (g·l ⁻¹)	pH	T_R (K)
1,282	$5,08 \cdot 10^{-2}$	$5,37 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$	0,65	7,0	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,1	0,21	6,5±0,2	298
0,139	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	0,63	6,85	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,1	0,23	6,5±0,2	298

Abb. 8: Vergleich der gemessenen mit den nach dem Modell errechneten Daten bei den Versuchen mit kontinuierlicher Schadstoffzufuhr (System: Propionaldehyd/*Pseudomonas fluorescens*).

Im pH-Bereich von 5,5 bis 7 war die Geschwindigkeitskonstante annähernd konstant ($\pm 5\%$). Die Aktivierungsenergie betrug zwischen 15 und 35°C $E_A = -54$ kJ mol⁻¹ [44]. Im Anschluss daran konnten in Versuchen mit einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel ($V_R = 1000$ ml) die in den diskontinuierlichen Versuchen ermittelten Konstanten k und K_M bestätigt werden (System: Propionaldehyd/*Pseudomonas fluorescens*) (Abb. 8).

Absorptionskinetik

Abschätzungen ergaben [45], dass die Geschwindigkeit des Stoffübergangs des Aldehyds aus der Gasphase in die flüssige Phase durch den flüssigkeitsseitigen Grenzfilm bestimmt wird.

Nach Astarita [46] kann dann zwischen den Grenzfällen der langsamen, schnellen und augenblicklichen Reaktion unterschieden werden. In unserem Falle ist eine langsame oder schnelle Reaktion möglich. Die Bedingung für eine schnelle Reaktion ist

$$Ha = \frac{1}{k_1} \sqrt{\frac{k}{K_M} \cdot c_x \cdot D_A} > 3 \quad (4)$$

wenn noch

$$K_M \gg c_A$$

ist und keine Sauerstofflimitierung vorliegt. Mit

$$\begin{aligned} k_1 &= 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s [47]} \\ D_A &= 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s (berechnet) [48]} \\ k &= 1,1 \text{ h}^{-1} \text{ (eigener Wert)} \\ K_M &= 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ g/l (eigener Wert)} \\ c_x &= 5 \text{ g/l} \\ \text{wird} \\ Ha &= 0,1, \end{aligned}$$

d. h. man arbeitet im Bereich der langsamen Reaktion, $Ha \leq 0,3$. Hier sind wieder 2 Grenzfälle zu unterscheiden, nämlich zwischen dem kinetischen und dem Diffusionsbereich. Die Kriterien sind in Tabelle 7 gegeben.

Tabelle 7: Einflussgrößen im Bereich der langsamen Reaktion

Absorptionsgeschwindigkeit abhängig von:	Kinetischer Bereich	Diffusionsbereich
hold-up	+	-
spez. Oberfläche	-	+
Zellkonzentration	+	-
Konzentrationsgradient	+	+

+ abhängig, - unabhängig

Wenn die Bedingung $c_A \ll K_M$ nicht erfüllt ist, wird $Ha < 3$ solange $c_A \leq K_M$ ist [40].

Um die Absorptionskinetik zu ermitteln und zu entscheiden, ob man sich im Diffusionsbereich oder kinetischen Bereich bewegt, wurde die in Abb. 9 gezeigte Apparatur erstellt. Um den Verhältnissen der Praxis möglichst nahe

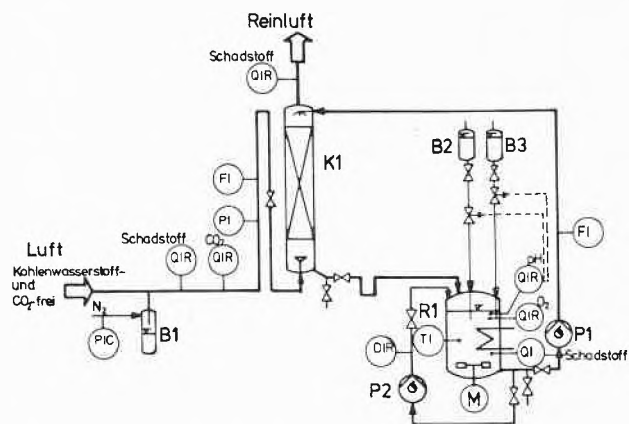


Abb. 9: Fließschema der für die Wäscherexperimente eingesetzten Apparatur. K1 Füllkörperkolonne (\varnothing 50 mm) mit Raschig-Ringen (9×9 mm), R1 Oxidationsreaktor ($V_R = 1000$ ml), B1 Schadstoffdosierzelle, B2 bzw. B3 Säure- bzw. Lauge-Vorlage, P1 und P2 Umwälzpumpen.

zu kommen, wurde eine Füllkörperkolonne gewählt; die Regenerierung des Waschmittels erfolgte in einem kontinuierlich arbeitenden Rührkessel (Fermenter). Das Modellabgas enthielt etwa 10–30 ppm Aldehyd. Tabelle 8 zeigt die Versuchsergebnisse. In Spalte 1 ist die Zellkonzentration, in Spalte 2 der Abscheidegrad definiert als $(c_{ga} - c_{g\omega})/c_{ga}$, in Spalte 3 und 4 die Gas- und Flüssigkeitsströme, in Spalte 5 und 6 die Gas- bzw. Flüssigkeitsverweilzeiten angegeben. Wir finden, dass der Abscheidegrad und damit auch die Absorptionsgeschwindigkeit von der Zellkonzentration abhängt. Es können bei Zellkonzentrationen von 0,73 g/l Abscheidegrade von 93% erhalten werden. Die zugehörige Gasverweilzeit beträgt annähernd 2s, das Verhältnis von Gas- zu Flüssigkeitsdurchsatz 27, also für Füllkörperkolonnen übliche Werte.

Tabelle 8: Einfluß der Bakterienkonzentration auf die Schadstoffabsorption

c_x g · l ⁻¹	$u = \frac{c_{ga} - c_{g\omega}}{c_{ga}}$ %	V_g l · h ⁻¹	V_l l · h ⁻¹	$\tau_g = \frac{V_k}{V_g}$ s	$\tau_l = \frac{V_l}{V_l}$ s
$3,75 \cdot 10^{-3}$	13,6	400	15	1,8	192
$2,25 \cdot 10^{-2}$	25,8	400	15	1,8	192
$7,69 \cdot 10^{-2}$	40,0	400	15	1,8	192
$2,03 \cdot 10^{-1}$	66,0	400	15	1,8	192
$2,85 \cdot 10^{-1}$	72,0	400	15	1,8	192
$3,04 \cdot 10^{-1}$	83,7	400	23	1,8	125
$2,89 \cdot 10^{-1}$	75,3	360	20	2,0	100
$4,5 \cdot 10^{-1}$	80,3	360	20	2,0	100
$4,95 \cdot 10^{-1}$	84,0	360	20	2,0	100
$5,4 \cdot 10^{-1}$	82,2	360	20	2,0	100
$6,38 \cdot 10^{-1}$	92,5	360	20	2,0	100
$7,31 \cdot 10^{-1}$	93,1	375	20	2,0	72

Da die Absorptionsgeschwindigkeit von der Zellkonzentration abhängt, sollte man zumindest bei kleinen

Zellkonzentrationen im kinetischen Bereich arbeiten, d. h. ein grosser hold-up der Kolonne und eine hohe Zellkonzentration sollten den Abscheidegrad erhöhen; die spezifische Oberfläche der Kolonne spielt demgegenüber keine Rolle, wie auch entsprechende Versuche mit verschiedenen Füllkörpern zeigten. Könnte, was sich andeutet, in der Praxis mit hinreichend hohen Zellkonzentrationen im Diffusionbereich gearbeitet werden, sollte eine grosse spezifische Austauschfläche den Abscheidegrad verbessern; der Flüssigkeits-hold-up der Kolonne sollte dagegen eine untergeordnete Rolle spielen. Als Kolonne böte sich beispielsweise eine Füllkörperkolonne an, die auch einen relativ geringen Druckverlust aufweist, was für die Abgasreinigung bedeutsam wäre.

Entscheidend ist ferner, dass der treibende Konzentrationsgradient möglichst gross ist. Der grösste Wert wird erreicht, wenn die regenerierte Waschflüssigkeit keinen Aldehyd mehr enthält, d. h. wenn der Aldehyd im Regenerator völlig bzw. weitgehend umgesetzt wird. Die erwähnten Versuche im kontinuierlich geführten Rührkessel oder Fermenter zeigen (Abb. 8), dass die im batch-Versuch erhaltenen kinetischen Daten auf den kontinuierlichen Rührkessel übertragen werden können. Die Verweilzeit der Waschlösung im Kessel bzw. das Kesselvolumen hängen von k , K_M , der Zellkonzentration c_x , und der Schadstoffkonzentration in der Waschlösung c_A im Rührkessel ab. Im idealen Rührkessel ist die Schadstoffkonzentration gleich der Schadstoffkonzentration im Ablauf, d. h. der Schadstoffkonzentration im Kolonnenzulauf, c_A . Da letztere wie erwähnt möglichst gegen 0 gehen soll, muss das Kesselvolumen sehr gross gewählt werden. Andererseits zeigen unsere Ergebnisse, dass durch mehr Rohrcharakter des Apparates ein höherer Schadstoffabbau bei kleinerem Reaktorvolumen erreicht werden könnte. Ferner sollten X und T möglichst gross gewählt werden. 10 Grad Temperaturerhöhung bedeuten etwa eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit halbes Kesselvolumen.

Dem BMFT und der GSF sowie der AIF danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten. Herrn Prof. H. J. Rehm, Münster, sei für Rat und Hilfe bei dem mikrobiologischen Teil, Herrn Dr. O. Klais, Frankfurt Höchst, für Diskussionen gedankt.

Literatur

- 1 J. N. Pitts und B. J. Finlayson: *Angew. Chem.* 87, 18 (1975).
- 2 H. G. Wagner und R. Zellner: *Angew. Chem.* 91, 707 (1979).
- 3 Ch. Junge: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, 1128 (1978).
- 4 H. W. Georgii: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, 1185 (1978).
- 5 Bundesdrucksache 8/2006.
- 6 R. I. Martinez, R. E. Huie und J. T. Herron: *Chem. Phys. Lett.* 51, 457 (1977).
- 7 J. Heicklen: *Atmospheric Chemistry*, Academic Press, New York 1976.
- 8 Codata Bulletin, Nr. 45 Suppl. I Pergamon Press Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt 1982.
- 9 Forschungsprogramm «Methoden zur ökotoxikologischen Bewertung von Chemikalien» des BMFT.
- 10 J. Fishman und P. J. Crutzen: pers. Mitteilung 1978.
- 11 H. S. Jonston: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 26, 315 (1975).
- 12 J. P. Jesson: *Angew. Chem.* 89, 507 (1977).
- 13 D. H. Ehhalt und H. Schmidt: *GSF Bericht BPT 2*, 1981, S. 13.
- 14 P. Ott: Dissertation TU München in Vorbereitung.
- 15 M. J. Molina und F. S. Rowland: *Nature* 249, 810 (1974).
- 16 W. Seiler und R. Conrad: *GSF Bericht BPT 2*, 1981, S. 98.
- 17 J. P. Hahn und P. J. Crutzen: *Phil. Trans. r. Soc. (London)* B296, 521 (1982).
- 18 B. A. Thrush: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, 1159 (1978).
- 19 H. J. Fink und O. Klais: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, 1147 (1978).
- 20 Maximale Arbeitsplatzkonzentration, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg 1982.
- 21 VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Hrsg. VDI Kommission Reinhaltung der Luft.
- 22 H. Brauer und Y. B. G. Varma: *Air Pollution Control Equipment*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1981.
- 23 H. Menig: *Luftreinhaltung durch Adsorption, Absorption und Oxidation*, Deutsch. Fachschriften Verlag, Wiesbaden, 1977.
- 24 E. Weise: *Umweltschutz und Arbeitssicherheit*, Ullmans Enzyklopädie der Techn. Chemie, Bd. 6, Verlag Chemie, Weinheim, 1981.
- 25 W. Summer: *Geruchlosmachung von Luft und Wasser*, Oldenbourg Verlag, München, 1970.
- 26 K. Storp: *Minderung von Geruchsstoff-Emissionen aus stationären Anlagen*, VDI-Bericht 416, Düsseldorf, 1981.
- 27 W. J. Homans und E. Paul: *Giesserei* 63 (1976) 22, 622/624.
- 28 GVC-, VDI, -Dechema-Kolloquium, Biologische Abluftreinigung, Düsseldorf, 1982.
- 29 H. Krill: *Staub-Reinhalt. Luft* 41, 358 (1981).
- 30 *Minderung von Geruchsstoff-Emissionen aus stationären Anlagen*, VDI-Bericht 416, Düsseldorf, 1981.
- 31 K. Kirchner und B. Angéle: *Verfahrenstechnik* 15, 914 (1981).
- 32 S. Vogt: Dissertation TU München, 1982.
- 33 K. Kirchner und S. Vogt: *GSF-Bericht BPT 2*, 1981, S. 162.
- 34 K. Kirchner, R. Vettermann und H. Indruch: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, 1223 (1978).
- 35 E. Reichold: Bayer AG, Uerdingen, priv. Mitteilung.
- 36 H. Meier zu Köcker und G. Müller: *Staub-Reinhalt. Luft* 40, 7 (1980).
- 37 R. J. Cvetanovic: *Adv. in Photochemistry*, Vol. 1, J. Wiley Sons, New York, Sidney, Toronto 1963.
- 38 K. Hoyerermann und R. Sievert: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83, 933 (1979).
- 39 J. Heicklen: *Adv. in Photochemistry*, Vol. 7, J. Wiley Sons, New York, Sidney, Toronto 1969.
- 40 P. Krämer: Dissertation TU Stuttgart.
- 41 K. Kirchner, W. Litzenburger, P. Krämer und H.-J. Rehm: 2nd World Congr. Chem. Engng., Montreal, Preprints, April 1981.
- 42 H. Kohler: *Fortschr.-Ber. VDI-Z. Reihe 15*, Nr. 22, Düsseldorf, VDI-Verlag 1982.
- 43 G. Claus: Dissertation TU Darmstadt, Nov. 1981.
- 44 K. Kirchner, P. Krämer und H.-J. Rehm: *Biotechnology Letters* 3, 567 (1981).
- 45 W. Litzenburger: Dissertation TU München, 1979.
- 46 G. Astarita: *Mass Transfer with Chemical Reaction*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, London, New York 1967.
- 47 J. C. Charpentier: *Trans. I Chem. E* 60, 131 (1982).
- 48 C. R. Wilke und P. Chang: *AIChE-Journal* 1, 264 (1955)

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 1. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls im folgenden Monat veröffentlicht werden.

SCOOPY and Oxirane Reactions: α -Lithio-Ylids vs. Conventional Ylids*

Manfred Schlosser**, Huynh Ba Tuong, Johannes Respondek, and Bruno Schaub
Institut de Chimie organique de l'Université, Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne

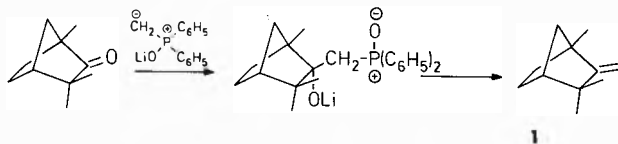
Abstract

Described for the first time in 1966, α -lithio-triphenyl-phosphonio-ylids have so far played only a marginal role in synthetic chemistry and this may well remain their fate in the future too. In *trans*-selective or "three-dimensional" (SCOOPY) Wittig reactions the conventional preparation of the "betaine-ylid" intermediates is generally superior to the α -lithio-ylid approach. Ordinary ylids react smoothly with most oxiranes provided soluble lithium salts are present. Again the use of α -lithio-ylids can be avoided.

Recently, triphenylphosphonio- α -lithio-alkylids [1] (or "ylenids" [2]) have been rediscovered by American authors [3], who recommend their use as "activated ylids". In particular, three types of α -lithio-ylid addition reactions were investigated: 1. to fenchone, a sterically most hindered ketone; 2. to aldehydes, opening a new access to betaine-ylids, the key intermediates in *trans*-selective and "three-dimensional" Wittig reactions [4], 3. to epoxides, considered to be not electrophilic enough to react with ordinary ylids. Although occasionally the α -lithio-ylid approach may indeed be competitive with or even superior to existing methods, we must warn not to overestimate its synthetic potential.

Fenchone easily combines with the PO-ylid obtained from methylidiphenylphosphine oxide upon deprotonation with butyllithium. The Wittig/Horner-sequence is terminated by hydrolysis and treatment with potassium hydride or *tert*-butoxide [5] to afford 72% 1,3,3-trimethyl-2-methylene-bicyclo[2.2.1]heptane **1**.

Scheme 1:



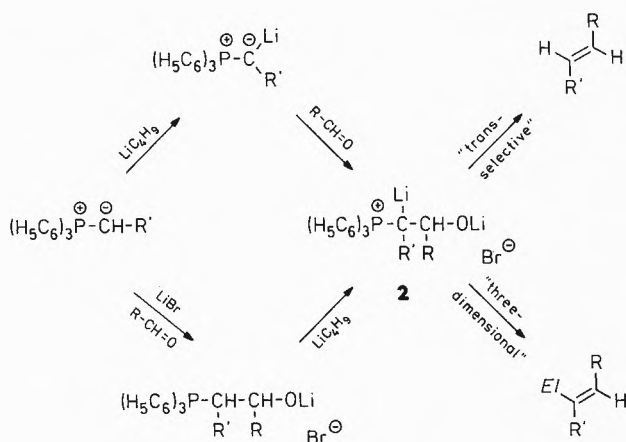
* Received by the editor November 11, 1982.

Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Bern, in dankenswerter Weise unterstützt (Gesuche Nr. 2.128-0.78 und 2.885-0.80).

** Correspondence to Prof. Dr. M. Schlosser

The α -lithio-ylid route to betaine-ylids **2** [6] is an operational reversal of their standard preparation by α -deprotonation of a betaine/lithium-halide adduct [7]. Whereas in the latter case phenyllithium, butyllithium or methyllithium suffice, *sec*- or *tert*-butyllithium are required to generate α -lithio-ylids. Even then no complete conversion is achieved [8]. Are these inconveniences compensated by any distinct advantage? We hoped to use α -lithio-ylids as precursors to betaine-ylids bearing an electron-withdrawing substituent in the α -position. They are inaccessible in the ordinary way, due to the instability of the corresponding betaine/lithium-halide intermediates. Thus, triphenylphosphonio-benzylid, -chloromethylid and -methoxymethylid were consecutively treated with *sec*-butyllithium, benzaldehyde and water (or hydrogen chloride in ether, followed by potassium *tert*-butoxide [7]). Stilbene, β -chloro-styrene and β -methoxystyrene were produced in modest yield and only as (*Z/E*)-mixtures.

Scheme 2:



Finally, the case of ylid reactions with oxiranes merits special attention. The literature, at first sight, appears to be contradictory. On one hand, the inertness of oxiranes towards ylids is emphasized over and over again

Table 1: γ -Hydroxyalkyl-phosphonium salts **3** obtained after reaction between oxiranes and triphenylphosphonio-methylid

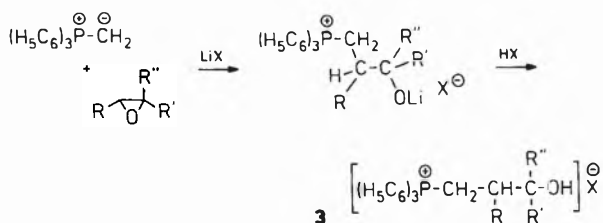
$(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}^{\oplus}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{R}'}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{OH}$	$\overset{\ominus}{\text{X}}$	mp[°C]	yield ^a
R = R' = H;	X = Br	219–220	61%
R = CH ₃ ; R' = H;	X = Br	251–253 ^b	51%
R = R' = CH ₃ ;	X = I	171–172 ^b	32%
R = CH ₃ ; R' = CH=CH ₂ ;	X = B(C ₆ H ₅) ₄	183–185	56%

^a Yields refer to recrystallized products, the purity of which was testified by combustion analyses.

^b Melting under decomposition.

[2, 9]. On the other hand, several examples of successful ylid additions to oxiranes are documented [10]. Actually, the apparent incongruity disappears as soon as one asks for the detailed reaction conditions. The addition takes readily place only in the presence of soluble lithium salts such as lithium bromide or iodide [11]. The interaction between the metal and the ring oxygen atom provides electrophilic assistance to ring-opening (*push-pull*-mechanism); the exceptional strenght of the developping O-Li bond constitutes the major driving force for the reaction.

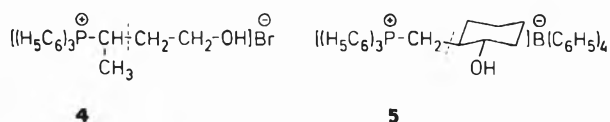
Scheme 3:



The few examples, summarized in the table, concern ylid reactions with oxiranes having at least one unsubstituted methylene group in the ring. In such cases the ring-opening proceeds particularly readily.

Branching at the reacting ylid or oxirane centers, however, does not seriously hinder the addition. Thus, triphenylphosphonio-ethylid and ethylene oxide combined smoothly to afford (3-hydroxy-1-methyl-propyl)-triphenylphosphonium bromide (**4**; 68%; mp. 233–235°C), while triphenyl-phosphonio-methylid and cyclohexene oxide gave (*trans*-2-hydroxycyclohexyl-methyl)-triphenylphosphonium tetraphenylborate (**5**; 83%; mp. 215–219°C) [12].

Scheme 4:



References

- 1 M. Schlosser, G. Steinhoff, and T. Kadibelban; *Angew. Chem.* 78, 1018 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 968 (1966); *Justus Liebigs Ann. Chem.* 743, 25 (1971).
- 2 M. Schlosser, in "Methodicum Chemicum" (Editor: F. Korte), Band 7, 531 (G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1976); Volume 7B, 506 (Academic Press, New York 1978).
- 3 E. J. Corey and J. Kang; *J. Am. Chem. Soc.* 104, 4724 (1982).
- 4 (a) M. Schlosser; *Topics Stereochem.* 5, 1 (1970); (b) A. S. Arora and I. K. Ugi; in Houben/Weyl, "Methoden der organischen Chemie" (Editor: E. Müller), Band 5/1b, 887 (1972), G. Thieme Verlag, Stuttgart.
- 5 M. Schlosser and Huynh Ba Tuong; *Chimia* 30, 197 (1976).
- 6 The term " β -oxido ylid" should be abolished as a misnomer. The former carbonyl oxygen atom is not present as a free anion, as this nomenclature suggests, but rather binds strongly with a lithium atom. Thus, " β -lithio-oxy ylid" (or " β -metallo-oxy ylid") is a correct synonym for the trivial name "betaine ylid".
- 7 M. Schlosser und K. F. Christmann; *Justus Liebigs Ann. Chem.* 708, 1 (1967).
- 8 Although solid experimental proof is still lacking, we suspect the ylids to undergo, to some extent, metalation at the phenyl rings.
- 9 a) G. Ohloff and M. Pawlak; *Helv. Chim. Acta* 56 1176 (1973); b) N. Benschel, H. Marschall, and P. Weyerstahl; *Tetrahedron Lett.* 1976, 2293; c) J. P. Marino and N. Hatanaka; *J. Org. Chem.* 44, 4467 (1979).
- 10 See, for example R. R. Heath, R. E. Doolittle, P. E. Sonnet, and J. H. Tumlinson; *J. Org. Chem.* 45, 2910 (1980).
- 11 Styrene-oxide was, however, found to form a five membered cycloadduct of the oxyphospholane type even at room temperature when treated 4 days with "salt-free" triphenylphosphonio-methylid; J. Wulff and R. Huisgen; *Chem. Ber.* 102, 1841 (1969). See also: W. E. McEwen and A. P. Wolf; *J. Am. Chem. Soc.* 84, 676 (1962); E. Zbiral; *Mh. Chemie* 94, 78 (1963).
- 12 General working procedure: Add to the oxirane (1.2 equivalents) concentrated solutions of the salt-free ylid (1.0 equiv.) in tetrahydrofuran and lithium bromide, iodide or tetraphenylborate (1.2 equiv.) in diethyl ether; after 3 h stirring neutralize with an non-aqueous acid; evaporate the solvents, wash the residue with cold water, dry and recrystallize twice from dichloromethane/ethyl acetate (bromides and, occasionally, iodides) or acetone/ethanol (tetraphenylborates and again, occasionally, iodides).

Vortragsreferate

Enantiomerentrennung durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen

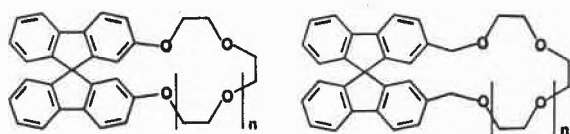
Prof. Dr. V. Prelog, Laboratorium für organische Chemie
ETHZ, Universitätstrasse 16, 8092 Zürich

Berner Chemische Gesellschaft

3. November 1982

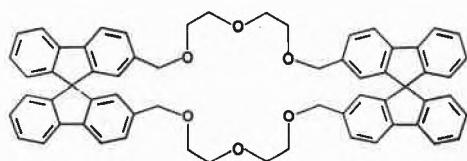
Während die Flüssigchromatographie (LC und HPLC) und die Gaschromatographie (GC) schon seit längerer Zeit mit Erfolg zur Trennung von Enantiomeren verwendet werden [1], ist es erst neuerdings gelungen, besonders durch Anwendung von chiralen Ionophoren, die racemischen Ammonium-Salze durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen zu spalten [2].

Angeregt durch eine Beobachtung aus der Naturstoff-Chemie – das Desvalino-boromycin-Anion bindet das D-Phenyl-glycinium-methylester stärker als sein L-Enantiomeres [3] – haben wir drei Typen von chiralen Kronenäthern **1**, **2** und **3** hergestellt [4] und mit den von W. Simon et al. entwickelten elektrochemischen Methoden auf ihre Eignung als Ionophore untersucht [5].



1 n = 1, 2, 3

2 n = 1, 2, 3

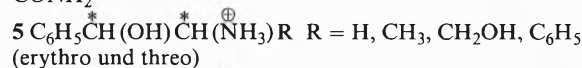
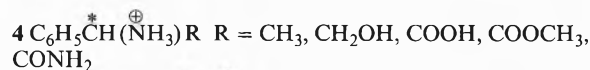


3

Von den ausgeprägt ionenselektiven Verbindungen **2** und **3** wurden dann die Enantiomeren bereitet und sowohl auf elektrochemischem Wege als auch durch Verteilungsversuche auf ihre Enantiomerelektivität gegenüber einer Reihe von Ammonium-Salzen (**4** bis **7**) geprüft. Die Enantioselektivität wurde nach zwei Verfahren charakterisiert: Einerseits wurde das Verhältnis der Stabilitätskonstanten von Komplexen der Ammonium-Salze mit chiralen Ionophoren in lipophiler Phase, K_{LR}/K_{LS} , elektrochemisch [5] ermittelt. Andererseits wurde durch Verteilungsversuche das Verhältnis der Verteilungskonstanten der enantiomeren Ammonium-Salze zwischen der wässrigen und der den Ionophoren enthaltenden lipophilen Phase, k_R/k_S , bestimmt [6]. Diese Werte sind abhängig von verschiedenen Parametern wie Lösungsmittel, Temperatur, Art und Konzentration des Anions und wurden deshalb zu Vergleichszwecken unter Standardbedingungen ermittelt. Sie variieren zwischen 1.1. bis 9.4., was einem Unterschied der freien Enthalpie von 0.1 bis 1.3 kcal·Mol⁻¹ entspricht. Die höchste Enantioselektivität von 9.4 wurde für das Ephedriniumhexafluorophosphat mit dem Ionophoren **3** in 1.2-Dichloräthan bei 4°C beobachtet. Die Ionophoren mit (R)- bzw. (R,R)-Konfiguration bevorzugen die Ammonium-Salze **4** bis **7** mit (R)-Konfiguration des Kohlenstoffatoms, das den Ammonium-Stickstoff trägt. Von

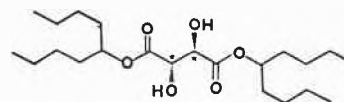
den Diastereomeren wird im allgemeinen derjenige mit threo-Konfiguration bevorzugt.

Für die elektrochemischen Untersuchungen der Ionen- und Enantioselektivität werden Membranen verwendet, die aus etwa 1/3 Polyvinylchlorid und 2/3 eines käuflichen achiralen Weichmachers (z. B. o-Nitrophenyloctyläther) bestehen und einige Procente des Ionophors enthalten. Es wurde nun in unserem Laboratorium gefunden, dass Membranen, welche anstatt eines achiralen Weichmachers enantiomere Weinsäureester höherer Alkohole (C₆–C₁₁) verschiedener Konstitution enthalten, auch ohne Zusatz eines Ionophoren enantioselektiv sind [6]. Dies konnte durch Verteilungsversuche der racemischen Ammonium-Salze **4** bis **7** zwischen der wässrigen und der lipophilen Phase, welche solche Ester enthielten, bestätigt werden. Die K_{LR}/K_{LS} bzw. k_R/k_S -Werte dieser chiralen Weichmacher betragen von 1 (keine Enantiomerelektivität!) bis 2.2, entsprechend einer Differenz der freien Enthalpie von etwa 0.5 kcal·Mol⁻¹. Die (R,R)-Weinsäureester bevorzugten Ammonium-Salze mit (S)-Konfiguration des Kohlenstoffatoms, das den Hydroxyl-Sauerstoff trägt und die Diastereomeren mit erythro-Konfiguration.



Die Betrachtung der Modelle von trennbaren Ammonium-Salzen führt zur Annahme, dass eine beachtliche Enantiomerelektivität gefunden wird, wenn der Weinsäureester im lipophilen Komplex mit dem Ammonium-Salz drei intramolekulare Wasserstoffbrücken bilden kann.

Wegen ihrer leichten Zugänglichkeit eignen sich die Weinsäureester höherer Alkohole für die Enantiomerentrennung durch repetitive Verfahren, z. B. durch die Verteilungschromatographie oder durch das Craig-Verfahren. So lassen sich z. B. die Enantiomeren des Norephedrin und des Phenylglycins als Hexafluorophosphate durch flash-Verteilungschromatographie mit Di-5-nonylweinsäureester **8** trennen. Da die Tren-



8

nungsverfahren durch Flüssig-flüssig-Extraktion technisch hochentwickelt sind, besteht die Hoffnung, dass sich die Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen zur Enantiomerentrennung von biologisch wichtigen Verbindungen, von welchen nur ein Enantiomeres wirksam ist, auch in technischem Masstab eignen wird.

Die unveröffentlichten Untersuchungen der Enantioselektivität von Ionophoren und Weinsäure-estern wurden durch Dr. K. Kovačević und Dr. S. Mutak ausgeführt.

Autoreferat

Literatur

- 1 P. Newman: Optical Resolution Procedures for Chemical Compounds, Manhattan College, Riverdale, N.Y., 1981, Vol. 1, p. 565, 583, Vol. 2, p. 873.
- 2 a. L. R. Sousa, G. D. Y. Sogah, D. H. Hoffmann und D. J. Cram: J. Am. Chem. Soc. 100, 4569 (1978).
b. M. Newcomb, J. L. Toner, R. C. Helgeson und D. J. Cram: J. Am. Chem. Soc. 101, 4941 (1979).
c. D. S. Lingenfelter, R. C. Helgeson und D. J. Cram: J. Org. Chem. 46, 393 (1981).
- 3 V. Prelog: Pure Appl. Chem. 50, 893 (1978).
- 4 V. Prelog und D. Bedeković: Helv. Chim. Acta 62, 2285 (1979).
- 5 A. P. Thoma, A. Viviani-Nausser, K. H. Schellenberg, D. Bedeković, E. Pretsch, V. Prelog und W. Simon: Helv. Chim. Acta 62, 2303 (1979).
- 6 V. Prelog, Z. Stojanac und K. Kovačević: Helv. Chim. Acta 65, 377 (1982).

Quelques applications industrielles et scientifiques des terres rares

Prof. Dr. Jean-Claude Bünzli, Institut de chimie minérale et analytique, Place du Château, 1005 Lausanne

Société Vaudoise des Sciences Naturelles 10 Novembre 1982

L'équivalent de 25000 tonnes d'oxydes de terres rares sont utilisés industriellement par année. Les mélanges et concentrats représentent plus du 95% en poids et environ la moitié de la valeur commerciale totale. Les mélanges sont utilisés comme additifs dans les métaux pour l'élimination de l'oxygène et du soufre, comme catalyseurs pour le cracking des hydrocarbures ou pour la conversion des gaz d'échappement des voitures, ainsi que comme matériaux de polissage. Les concentrats entrent dans la fabrication de verres ou de céramiques. Quant aux corps purs, qui représentent le 50% de la valeur commerciale des terres rares, ils servent à l'élaboration de matériaux de haute technologie, par exemple en optique ou en électronique. Deux applications industrielles et une application scientifique seront évoquées ici.

Le stockage d'hydrogène. - Actuellement, l'hydrogène est stocké sous la forme de gaz comprimé, ou de liquide cryogénique. Une alternative pourrait être fournie par les hydrides métalliques rechargeables:



Lorsqu'un métal ou un alliage adéquat est soumis à une pression d'hydrogène, il se transforme exoénergétiquement en hydrure. Pour récupérer l'hydrogène, il suffit de chauffer légèrement, car l'énergie d'hydruration est faible; on peut ainsi songer à utiliser de l'énergie thermique de récupération. De bons résultats ont été obtenus avec des alliages du type MNi_5 et $MNi_{4,15}Fe_{0,85}$, où M représente le «Mischmetall» (env. 30% de La, 50% de Ce, 5% de Pr et 15% de Nd).

Les luminophores. - Deux cas seront décrits. Le premier concerne les écrans renforceurs de RX (Fig. 1). Ceux-ci comportent une double émulsion photographique protégée par un glaçage. Le luminophore, recouvert d'une couche réfléchissante en oxyde de titane, doit posséder quatre qualités essentielles. (i) Son coefficient d'absorption des RX doit être grand. Vu l'énergie des RX employés, seuls les éléments de Z compris entre 55 et 65 conviennent. (ii) Il doit posséder un bon taux de conversion de l'énergie RX en énergie lumineuse. (iii) Il doit émettre dans la région spectrale où le film est le plus sensible, c'est-à-dire entre 300 et 550 nm. (iv) Il doit pouvoir subir sans dommage les effets de l'irradiation par les RX. A ce jour, seules une demi-douzaine

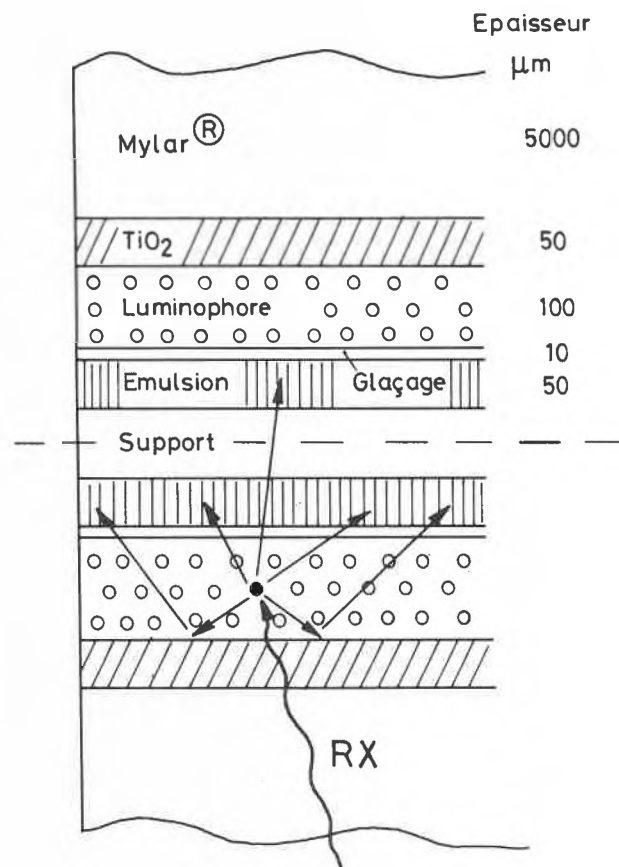


Fig. 1: Coupe d'un écran renforceur de RX.

de substances possédant toutes ces qualités ont été découvertes. Le tungstate de calcium fut longtemps utilisé, mais il est actuellement largement supplanté par l'oxysulfure de gadolinium dopé par le terbium ou le thullium. Grâce aux luminophores de terres rares, la vitesse photographique des écrans a pu être augmentée d'un facteur 4 à 5 et, par conséquent, la dose d'exposition aux RX réduite d'un facteur correspondant.

Autre exemple: les luminophores utilisés dans les écrans cathodiques de télévision. Le problème est complexe car il faut tenir compte de la réponse moyenne de l'œil, établie en 1935 par la Commission Internationale de l'Eclairage (tristimulus spectral). Le premier luminophore contenant des ions de terres rares fut introduit sur le marché en 1964. Il s'agissait du vanadate d'yttrium dopé à l'europium, qui émet dans le rouge. Celui-ci fut rapidement supplanté par l'oxysulfure d'yttrium dopé par 3,65% d'europium, qui produit une meilleure qualité de rouge. Actuellement, les luminophores de base dans la plupart des écrans TV en couleur sont $Y_2O_2S:Eu$ (rouge), $Zn_{0,93}Cd_{0,07}:Cu,Al$ (vert) et $ZnS:Ag,Al$ (bleu). De nombreux composés de terres rares produisent également le vert et le bleu et ces composés pourraient se révéler intéressants dans la mesure où ils sont également excitables par un processus électrique. Des écrans trichromatiques électroluminescents à base d'europium, de terbium et de thullium ont été construits et ces réalisations devraient ouvrir la voie à l'élaboration d'écrans de télévision plats, sans tube cathodique.

Les traceurs spectroscopiques. - Au niveau scientifique, les terres rares sont surtout utilisés pour leurs propriétés magnétiques et comme traceurs spectroscopiques. Ces derniers sont souvent appliqués en chimie de l'état solide et en chimie bioinorganique où l'évolution de systèmes parfois complexes peut être suivie. Nous montrons ici comment les propriétés luminescentes

de l'ion Eu(III) peuvent être mises à profit pour l'étude de poudres polycristallines.

La symétrie de site dans l'oxynitrate de lanthane a pu être établie en le dopant par de l'europlum et en observant le spectre d'émission de 5D_0 en excitation sélective par laser accordable à colorant. Pour les différentes transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, on obtient 1, 3, 4, 6 et 6 (ou 7) composantes pour $J = 0, 1, 2, 3$, et 4, respectivement, ce qui indique très clairement une symétrie de site C_{2v} . Depuis 1976, nous étudions les complexes de sels de terres rares avec des éthers-couronnes. Ceux-ci sont des éthers cycliques qui forment des complexes stables avec les éléments alcalins, alcalino-terreux et, en milieu anhydre, avec les terres rares trivalentes. Ce sont des molécules-modèles pour l'étude du transport d'ions au travers de membranes biologiques, qui servent également à étudier les nombres de coordination élevés des terres rares et à stabiliser certains de leurs nombres d'oxydation peu usuels. Entre autres faits intéressants, nous avons découvert la formation de complexes de stoechiométrie 4:3, soit 4 sels pour trois ligands. Dans le cas du nitrate de néodyme et de l'éther 18-couronne-6, la résolution de la structure cristalline montre que le complexe doit être formulé $[Nd(NO_3)_2(18-6)]_3Nd(NO_3)_6$. L'hexanitrate est quasi-octaédrique, de symétrie ponctuelle D_{2h} ; un cation complexe a une symétrie D_{2h} , les deux autres une symétrie C_s avec l'éther-couronne désordonné. Nous avons étudié la structure du complexe de l'europlum par spectrofluorimétrie. Le spectre d'excitation de la transition $^5D_0 \leftarrow ^7F_0$, obtenu avec une résolution d'un centième de nanomètre, est reporté sur la Fig. 2. On remarque deux groupes de composantes, nettement

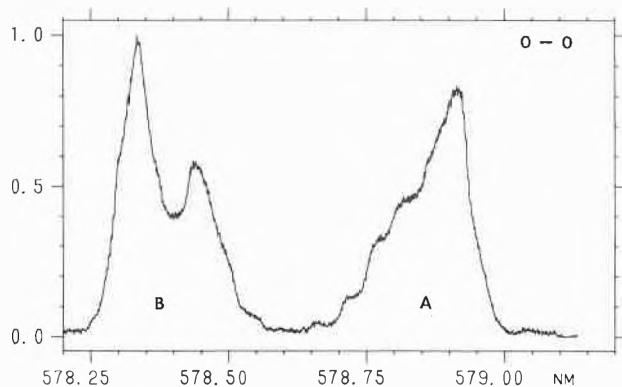


Fig. 2: Spectre d'excitation, à 4 K de $[Eu(NO_3)_3]_4(18-6)_3$.

séparés. L'excitation sélective des différents sites montre qu'il n'y a pas de transfert d'énergie entre A et B. Plusieurs comparaisons nous incitent à penser que les sites A correspondent aux cations complexes dinitrato, et les sites B aux anions hexanitrate. Les faibles différences observées entre les spectres peuvent être expliquées soit par la présence d'espèces légèrement non équivalentes (Gel, à 4 K de différentes conformations), soit par des effets de second ordre impliquant non pas l'environnement immédiat de l'ion métallique, mais le deuxième, voire le troisième empilement autour de lui. Autoréférent

Polymere Liposomen als Zellmodelle und Wirkstoffcarrier?

Prof. Dr. H. Ringsdorf, Johannes Gutenberg-Universität, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz

Basler Chemische Gesellschaft

25. November 1982

Makromoleküle als Antitumormittel und als Bausteine für Biomembranen und Zellmodelle.

«Die Chemie ist eine reife Wissenschaft geworden, mit allen Vorteilen und Nachteilen der Reife: es wird reichlich geerntet, aber die Zukunft, das Abenteuer der Wissenschaft, scheint vielen anderswo zu liegen» [1]. Wo? Ungelöste, faszinierende Probleme locken in Nachbargebieten, wie Biomedizin und Membranbiologie und sind nur durch interdisziplinäre Zusammenarbeit lösbar; so z. B. das Problem der Krebschemotherapie. Kann die Kunststoffchemie einen Beitrag dazu leisten?

Polymere können für sich pharmakologisch aktiv sein oder als Träger für Pharmaka fungieren und hierbei aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften z. B. die Körperverteilung, Ausscheidung und Zellaufnahme der Pharmaka beeinflussen [2]. Sie eröffnen somit eventuell neue Möglichkeiten der Therapie maligner Tumoren bis hin zur Affinitätschemotherapie, d. h. dem gezielten Ansteuern von Zellen mit synthetischen Makromolekülen. Mit seiner Fähigkeit zur spezifischen Erkennung und Vernichtung körperfremder Zellen als Grundlage für die immunologische Abwehr von Infektionen verfügt unser Körper an sich über ein perfektes biologisches System zur «Affinitätschemotherapie»: Es ist faszinierend zu sehen, was das Immunsystem mit einer Tumorzelle macht, wenn es dieser nicht gelingt, die Abwehrmechanismen zu unterlaufen [2, 3].

Kann man solche spezifischen Zell-Zell-Wechselwirkungen simulieren? Was muss die Chemie können, um sich diesem Abenteuer experimentell zu nähern? Der Aufbau makromolekularer und damit stabiler Membran- und Zellmodelle ist bereits möglich. Es sind dies polymere Liposomen, kleine Membrankugeln, aus geordneten Lipiddoppelschichten. An diesen lassen sich auch Zucker fixieren, die als Erkennungsstellen bei einer Vielzahl wichtiger Zellfunktionen von Bedeutung sind. Baut man diese stabilen Liposomen ausserdem aus Mischungen von natürlichen und polymerisierbaren Lipiden auf, so sollten sie sich gezielt öffnen lassen – etwa so, wie man eine Flasche entkorkt. All dies könnten erste Schritte sein, um Zell-Zell-Wechselwirkungen mit polymeren Modellen zu simulieren.

Weit davon entfernt, schon praktisch verwendbare Lösungen für eine spezifische Tumorthherapie anbieten zu können, kann die makromolekulare Chemie auf dem Weg zu diesem weitgesteckten Ziel viel lernen. Die Kooperation mit Nachbardisziplinen, denen sie bisher oft fremd gegenüber stand, ist dafür eine der Grundvoraussetzungen. Autoreferat

Literatur:

- 1 J. Rutschmann: *Chimia* 34, 376 (1980).
- 2 L. Gros, H. Ringsdorf und H. Schupp: Polymere Antitumormittel auf molekularer und zellulärer Basis? *Angew. Chem.* 93, 311 (1981).
- 3 L. J. Old: *Scientific American* 236, 62 (1977).

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

Störende Einflüsse bei der elektrolytischen Gallium-Extraktion

Peter R. Radvila

Alusuisse Forschung und Entwicklung, CH-8212 Neuhausen am Rheinfall

Abstract

The electrolytic extraction of gallium from Bayer process liquor (concentrated sodium aluminate solution) is severely inhibited by various metallic impurities (V, Mo, W and others). The parasitic hydrogen evolution and loss of current efficiency is synergistically reinforced when certain impurities are present simultaneously. All data indicate that the observed behaviour is similar to the well researched interference during the chlorine-alkali electrolysis with mercury cathodes. At solid amalgam cathodes the gallium reduction is hindered by formation of thin oxidic films. But certain combinations of impurities when present at high enough concentration may even inhibit gallium reduction completely.

In contrast to mercury cathodes, the inhibiting effect is more severe with solid amalgam cathodes because no in-situ renewal of the cathode surface due to stirring occurs during electrolysis.

1. Einleitung

Die Gewinnung von Ga hat in den letzten 20 Jahren grössere Bedeutung erlangt und beträgt heute etwa 20-30 Jato. Ein steigender Bedarf wird für photovoltaische Anwendungen erwartet [1].

Wegen seiner chemischen Reaktivität und Ähnlichkeit zu anderen Elementen kommt das Gallium, trotz relativer Häufigkeit, nur in geringen Konzentrationen vor. Mögliche Ga-Extraktionsverfahren basieren auf Anreicherungen in Gewinnungsprozessen von Elementen (Al, Cu, Zn, Ge sowie Kohle), mit denen Gallium vergesellschaftet ist. Wichtige technische und wirtschaftliche Voraussetzungen werden bei der Al_2O_3 -Gewinnung erfüllt, so dass heute Gallium mittels verschiedener Methoden aus Natriumaluminatlauge des Bayer-Kreislaufprozesses extrahiert wird:

- Fraktionierte $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ga}(\text{OH})_3$ -Fällung
- Flüssig-flüssig-Extraktion
- Extraktions-Elektrolyse mit Hg-Kathoden
- Zementation mit Na-Amalgam («indirekte» Elektrolyse)

Bei den Verfahren c) und d) bedingen das Abscheidopotential und die tiefen Ga-Konzentrationen (100-300 mg/l) Kathodenmaterial hoher Wasserstoffüberspannung, z.B. Quecksilber.

Die Extraktion wird durch Verunreinigungen der Bayer-Lauge stark gestört und gelingt nur bei ständiger Erneuerung der Hg-Oberfläche durch schonende Bewegung. In der Praxis werden wesentliche Ga-Abscheidungsraten erst erreicht, nachdem Vandat durch elektrolytische Reduktion als niederwertige, schwerlösliche Vanadinhydroxide grösstenteils eliminiert wurde. Vanadin sowie weitere anwesende Verunreinigungen (Mo, W, As, Cr) sind aus Untersuchungen zur Chlor-Alkalielektrolyse als Störelemente, die die H_2 -Entwicklung «katalysieren», bekannt [2-8].

Diese Elemente bilden bei der Reduktion «Deckschichten», Verbindungen niedriger Wertigkeitsstufen, wobei die H_2 -Überspannung der Hg-Kathode stark herabgesetzt und die unerwünschte H_2 -Abscheidung verstärkt wird. Der Einfluss solcher Verunreinigungen auf die Strom-Spannungscharakteristik von Hg-Kathoden und die präparative Ga-Abscheidung an festen Amalgamkathoden wurde mit synthetischen und z.T. Betriebs-Bayerlauge untersucht.

2. Experimentelles

a) Zyklische Strom-Spannungskurven wurden mit einem PAR-Modell 170 aufgenommen; Vorschubgeschwindigkeit: 20 mV/s. Messzelle: 2 cm^2 Hg-Kathode (99,999%); Ni-Netzanode in Diaphragmabehälter; Volumen: 250 ml. Referenzelektrode: Hg/HgO. Temperatur: 25°C.

b) Präparative Elektrolysezelle: Filterpressanordnung mit zwei Amalgamkathoden und drei Nickelanoden (in PE-Frittendiaphragmen); Volumen: 4 l. Temperatur: 50°C. Konstante Stromdichte: 25 mA/cm^2 .

Lösungen: Synthetische Lauge mit 183 g/l NaOH, 88 g/l Al_2O_3 , Zusätze als Oxide; keine Entlüftung.

3. Resultate und Diskussion

a) Strom-Spannungscharakteristik

Bei tiefen Ga-Konzentrationen erfolgt die Ga-Reduktion aus Na-Aluminatlauge in einem Potentialbereich, in dem Ga, Na und H_2 gleichzeitig abgeschieden werden können. Die technische Ga-Extraktion erfolgt deshalb auch aus verunreinigungs-freien Lösungen mit geringer Stromausbeute.

Dementsprechend zeigt der Verlauf der kathodischen und anodischen Ströme von voltammetrischen Kurven bei Lösungen ohne Verunreinigungszusätze neben der H_2 -Bildung nur die Abscheidung und Wiederauflösung von Natrium an frischen Hg-Kathoden eindeu-

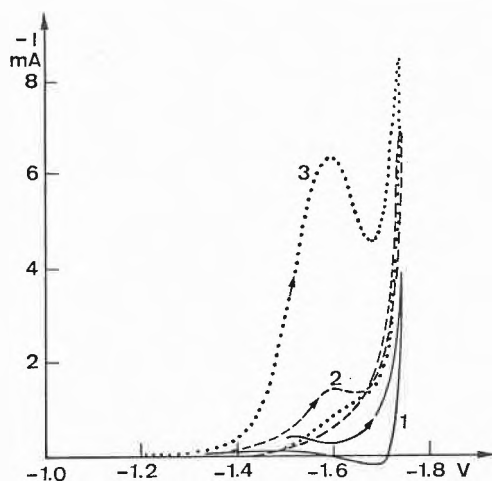


Abb. 1: Zyklische Strom-Spannungskurve
Synthetische Lauge mit
Kurve 1: 0.2 g/l Ga
Kurve 2: 0.25 g/l V_2O_5
Kurve 3: 0.2 g/l Ga, 0.25 g/l V_2O_5

tig an (Abb. 1, Kurve 1). Durch Reduktion von Vanadat wird die Na-Abscheidung, wie durch Ausbleiben der anodischen Na-Auflösung angezeigt, unterdrückt (Abb. 1, Kurven 2 und 3). Die Abscheidung von niederwertigen Vanadinhydroxiden (II, III, IV) wird an der Bildung einer dünnen, hellgrünen, die Hg-Kathode nur teilweise bedeckenden Schicht sichtbar. Nur an dieser wird Wasserstoff abgeschieden. Bei der präparativen Elektrolyse mit Quecksilber- oder festen Amalgamkathoden werden dickere, dunkel gefärbte Schichten gebildet; durch starke H_2 -Entwicklung können diese abgesprengt werden.

Diese Schichtbildung stimmt qualitativ mit Beobachtungen in schwach alkalischen KCl-Lösungen überein und wird mit der Bildung von zwei- oder dreiwertigen V-Hydroxiden erklärt, die sogenannte Deckschichten

bilden. Unter H_2 -Bildung können Hydroxide wieder durch H_2O oxidiert werden, gemäss



Da $\text{V}(\text{OH})_3$ und $\text{V}(\text{OH})_4$ leicht reduziert werden, bilden $\text{V}(\text{II})/\text{V}(\text{III})$ und $\text{V}(\text{III})/\text{V}(\text{IV})$ Redoxsysteme, die während der Elektrolyse regeneriert werden. Durch Bildung von $\text{V}(\text{OH})_2$ -Deckschichten wird der Anstieg der kathodischen Stromdichte, bzw. der Beginn der H_2 -Bildung zu etwas positiveren Potentialen verschoben; d.h., die H_2 -Überspannung gesenkt [7].

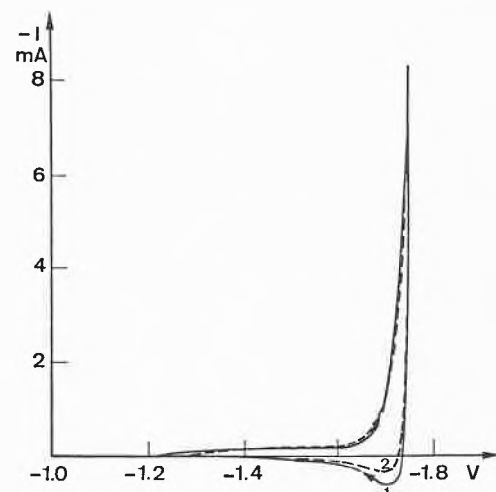


Abb. 2: Zyklische Strom-Spannungskurve
Synthetische Lauge mit
Kurve 1: 0.2 g/l Ga, 0.5 g/l WO_3
Kurve 2: 0.2 g/l Ga, 0.5 g/l MoO_3

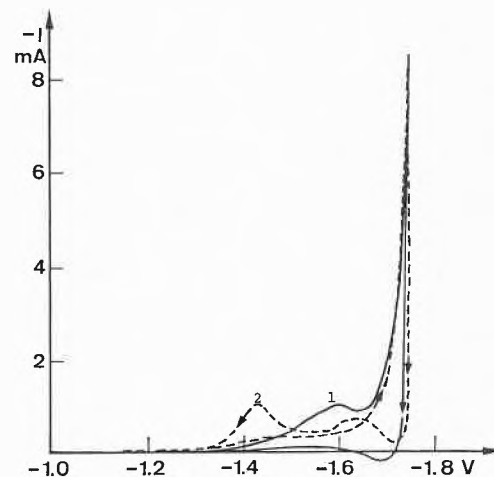
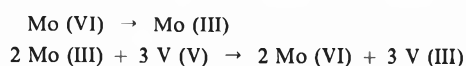


Abb. 3: Zyklische Strom-Spannungskurve
Synthetische Lauge mit
Kurve 1: 0.5 g/l WO_3
Kurve 2: 1.5 g/l MoO_3

Wolframat und Molybdat wirken bei Anwesenheit von Gallium auf die Na-Abscheidung weniger störend, wie das die anodische Na-Auflösung des gebildeten Na andeutet (Abb. 2). Während V, Mo und W einzeln die Wasserstoffabscheidung (durch Kathodenstromerhöhung signalisiert) nur schwach beeinflussen (Abb. 3 und Abb. 1), wird bei gleichzeitiger Anwesenheit aller drei Elemente eine sehr grosse Kathodenstromerhöhung (und Wasserstoffentwicklung) beobachtet (Abb. 4, Kurve 1). Nach Erreichen des Umkehrpotentials ($U_u = -1,750\text{V}$) wird bei Positivierung des Potentials weiterhin Wasserstoff entwickelt. Durch Abscheidung von niederwertigen, zu Redoxreaktionen befähigten Verbindungen wird die Wasserstoffüberspannung gesenkt und die H_2 -Bildung verstärkt. Die H_2 -Entwicklung ist bei höherer Temperatur (50°C) stärker. Analoge Erscheinungen sind in Alkalichloridlösungen beobachtet worden. Eine synergistische Verstärkung der H_2 -Bildung bei Anwesenheit aller drei Elemente kann auch hier nicht allein durch vermehrte Abscheidung von elektrochemisch aktivem Material erfolgen. Über die Zusammensetzung und den Aufbau der Schichten herrscht Unklarheit; die primär reduzierten und abgeschiedenen Verbindungen bilden Gemische von regenerierbaren Redoxsystemen, die als Protonenüberträger wirken. Bei Anwesenheit mehrerer Redoxsysteme können reduzierte Spezies des einen Systems reduzierend auf das andere System einwirken [10].



Es ist offenbar die besondere Form und Interaktion des abgeschiedenen Materials, die eine Senkung der H_2 -Überspannung (H_2 -Abscheidung bei positiveren Potentialen) und Verstärkung der H_2 -Abscheidung herbeiführen.

Eine starke Erhöhung der Aktivität solcher Deckschichten, bzw. der H_2 -Abscheidung bei Zusammenwirken mehrerer Störelemente ist in Alkalichloridlösungen mehrfach beobachtet worden [2,4]. Nach v. *Stackelberg* [7] handelt es sich um eine Einwirkung von Störelementen, die die verstärkte H_2 -Bildung «katalysieren».

Eine klare Deutung wird dadurch kompliziert, dass bei Anwesenheit von Ga^{+3} die Störwirkung und die H_2 -Abscheidung stark gesenkt werden (Abb. 4, Kurve 2). Eine Herabsetzung der Störwirkung durch reduzierbare Kationen oder durch metallische Zusätze in Hg-Kathoden ist ebenfalls in Alkalichlorid-Lösungen gefunden worden. In NaCl-Lösungen mit V und Cu ist die Verminderung der H_2 -Entwicklung in Anwesenheit von Hg^{+2} so gedeutet worden, dass durch gleichzeitige Abscheidung von Hg und Cu das Cu schneller amalgamiert wird und damit die durch Cu verursachte Senkung der H_2 -Überspannung weniger wirksam ist [4]. Analog dazu unterbleibt die durch Cr katalysierte H_2 -Entwicklung nach Zusatz von Zn-

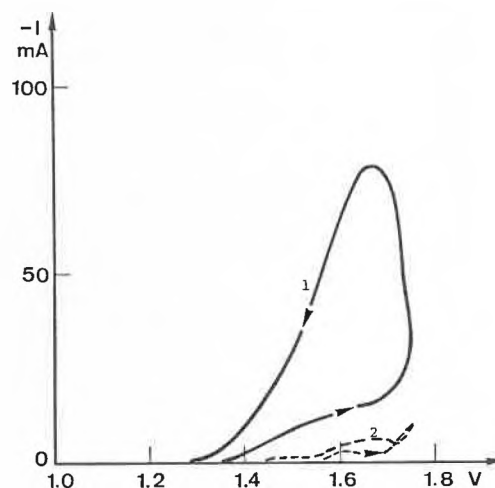


Abb. 4: Zyklische Strom-Spannungskurve
Synthetische Lauge mit
Kurve 1: 0.25 g/l V_2O_5 , 0.5 g/l WO_3 , 1.5 g/l MoO_3
Kurve 2: 0.2 g/l Ga, 0.75 g/l V_2O_5 , 0.5 g/l WO_3 , 1.5 g/l MoO_3

oder Cd-Salzen zur Lösung oder Metalle zum Hg, da sich Hg-lösliche Verbindungen des Chrom-Metalls bilden können und keine sichtbaren Deckschichten entstehen [7]. Diese Erklärungen dürften insofern nicht zutreffen, als V, Mo und W in unserem Fall keine Amalgame bilden. Bedeutender ist die Feststellung, dass bei NaCl-Lösungen, die V, Mo und W enthalten, die Wasserstoffbildung gesenkt werden kann, wenn an Stelle von reinem Quecksilber Mischamalgamkathoden (mit je 0,001% Zn, Cu, Pb, Sn, In) verwendet werden [6]. Hier wurde vermutet, dass sich die Schichten durch Interaktion der abgeschiedenen, niederwertigen Metallhydroxide mit den Amalgambildnern so verändern, dass kein oder weniger Wasserstoff entwickelt wird. Eine analoge Wirkung des Galliums ist plausibel, jedenfalls haben Betriebserfahrungen bei der Ga-Elektrolyse gezeigt, dass mit mehrfach bei der Extraktion rezirkulierten Hg-Kathoden höhere Ga-Abscheidungsgraden erzielt werden als mit sehr reinem Hg.

b) Ga-Abscheidung an festen Amalgamkathoden

Die aus Kosten- und Umweltschutzgründen notwendige Rekuperierung des bei der technischen Ga-Extraktion aufgewirbelten Hg ist aufwendig.

Eine Immobilisierung des Hg ohne gravierende Senkung der H_2 -Überspannung gelingt durch Bildung fester Amalgame mit geeigneten Metallen. Mit Zn-Amalgamkathoden wird Gallium rasch abgeschieden (Abb. 5, Kurve 1) (langsamer mit Pb- oder Cu-Amalgam); Vanadat verlangsamt die Abscheidung (Abb. 5, Kurve 2). Der Ga-Abscheidungsgrad sinkt bei wiederholtem Gebrauch der Kathoden (Abb. 5, Kurve 3), wobei die Oberflächen allmählich mit einem grauen bis schwarzen Vanadin-haltigen Film belegt

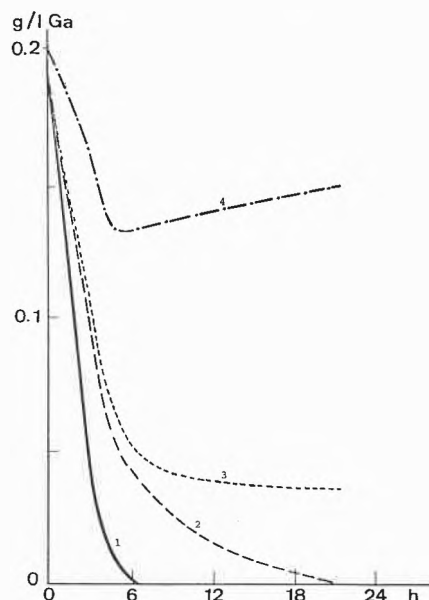


Abb. 5: Präparative Elektrolyse mit Zink-Amalgam-Kathoden
Synthetische Lauge mit
Kurve 1: 0.2 g/l Ga
Kurve 2: 0.2 g/l Ga, 0.2 g/l V_2O_5 , frische Kathode
Kurve 3: 0.2 g/l Ga, 0.2 g/l V_2O_5 , gebrauchte Kathode
Kurve 4: 0.2 g/l Ga, 0.2 g/l Mo, 0.1 g/l W

werden. Bei Anwesenheit von Vanadat, Wolframat und Molybdat wird ein Teil des zu Beginn abgeschiedenen Galliums wieder aufgelöst (Abb. 5, Kurve 4). Der Abscheidungsgrad wird bei Verwendung eines verbesserten Anoden-Diaphragmasystems (PE-Fritte und Kationentauschermembran) oder bei Senkung der Verunreinigungskonzentration erhöht. Bei Anwesenheit von V und Mo soll eine Ga-Abscheidung an Pb-Kathoden möglich sein, wenn die Lösungen sehr stark gerührt werden [11]. Aus Betriebsbayerlaugen kann bei gleichen Bedingungen kein Ga abgeschieden werden, auch wenn die wichtigsten Störelemente in tieferen (V) bzw. etwas höheren (Mo, W) Konzentrationen vorliegen als in synthetischen Laugen. Eine teilweise Ga-Abscheidung gelingt erst, wenn Betriebslaugen vor der Elektrolyse durch Umsetzung mit Hydrazin behandelt worden sind. Der gelöste Sauerstoff scheint somit einen erheblichen Einfluss auf das Redox-Verhalten und die Störwirkung der Verunreinigungen zu haben.

4. Schlussfolgerungen

Durch Zusammenwirken mehrerer Störelemente wird die Ga-Abscheidung sowohl an Hg- als auch an Amal-



Peter R. Radvila

Geboren 1936. Chemiestudium an der Universität Bern. 1965 bis 1970 Industrietätigkeit in den USA als F+E-Chemiker und Projektleiter. Ab 1970 bei der Alusuisse Aufbau einer elektrochemisch präparativen, später verfahrenstechnisch orientierten Entwicklungsabteilung.

gammkathoden stark behindert. Ähnlich wie bei Alkalichlorid-Lösungen beobachtet wurde, wird die Behinderung durch Herabsetzung der H_2 -Überspannung und Blockierung der Kathodenoberflächen durch abgeschiedene Störelemente bewirkt. Art und Konzentration der Störelemente, sowie die Oxidationswirkung (z.B. O_2) von Lösungsbestandteilen beeinflussen die Störwirkung.

Im Gegensatz zu Hg-Kathoden, deren Oberflächen während der Elektrolyse durch Rühren regeneriert werden können, ist die Störwirkung an festen Amalgamkathoden viel ausgeprägter.

Verdankung

Den zahlreichen Mitwirkenden danke ich für die wertvolle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- 1 F.E. Katrak und J.C. Agarwal: J. Metals 1981 (9), 33-36.
- 2 G. Angel et al: J. Electrochem. Soc. 99, 435 (1952).
G. Angel et al: J. Electrochem. Soc. 102, 121 (1955).
G. Angel et al: J. Electrochem. Soc. 102, 246 (1955).
- 3 W.E. Cowley et al: Trans. Instn Chem. Engrs, 41, 372 (1963).
- 4 S. Motoo et al: J. Electrochem. Soc. Japan 30 (3), E-134 (1962).
- 5 G. Hauck: Chemie-Ing.-Techn. 34, 369 (1962).
- 6 G. Hauck und W. Dürr: Chemie-Ing.-Techn. 39, 720 (1967).
- 7 M. v. Stackelberg et al: Ber. Bunsen-Ges. 74, 716 (1970).
- 8 V. Stockmann et al: Chem. Techn. 17, 148 (1965).
- 9 H. Antweiler et al: Chemie-Ing.-Techn. 34, 387 (1962).
- 10 J.H. Kennedy und K. Jensen: Anal. Chem. 37, 310 (1965).
- 11 G. Sinka et al: Banyasz Kohasz Lapok (Femkohasz.) 1979, 112, (12), 561-565 WAA 8005-2.2-0083X.

Korrespondenzadresse:

Dr. Peter R. Radvila, Alusuisse Forschung und Entwicklung, CH-8212 Neuhausen am Rheinfall

UV / VIS Spektralphotometrie* — Welche Kriterien sind bei der Beurteilung eines Spektralphotometers zu beachten?

T. Johnson

Kontron AG, Analytical Division International, Bernerstrasse Süd 169, CH-8048 Zürich

Abstract

Today there are many UV-VIS spectrophotometers on the market, and the potential buyer of such an instrument is faced with a large number of choices. Some of the important criteria for assessing instrument performance are discussed together with advice on performances which can be expected.

Eine grosse Anzahl verschiedenster Spektralphotometer sind heute auf dem Markt erhältlich. Alle Geräte haben Spezialitäten anzubieten, es ist deshalb für den potentiellen Anwender nicht leicht, das richtige Instrument für seine Applikationen ausfindig zu machen.

Was erwartet der Anwender von einem Spektralphotometer?

Für den Anwender ist es wichtig, dass das Analysenergebnis zuverlässig, schnell und einfach abzulesen und ausserdem reproduzierbar ist. Genauigkeit und Reproduzierbarkeit stützen sein Vertrauen in die Resultate und damit auch zum Instrument. Der Anwender verlangt nach Instrumenten mit hoher Leistungsfähigkeit, um diese zu erreichen, muss jedes Gerät eine hohe Basis-Leistung erbringen. Einige Werte spielen eine grössere Rolle als andere, doch nicht alle Spezifikationen verbessern das Resultat einer bestimmten Applikation. Eine extrem gute Spezifikation im Falschlichtanteil bewirkt zum Beispiel keine Verbesserung des Resultates, wenn mit sehr grossen Skalendehnungen kleinste Extinktionswerte gemessen werden müssen. In diesem Fall ist es wichtiger, dass das Gerät ein sehr gutes Signal/Rausch-Verhältnis besitzt, als eine sehr gute Spezifikation im Falschlichtanteil des monochromatischen Lichtes.

Wellenlängengenauigkeit und Wellenlängenreproduzierbarkeit

Wellenlängenreproduzierbarkeit ist wichtiger als die absolute Genauigkeit. Speziell dann, wenn Messungen an der Peak-Flanke ausgeführt werden müssen oder es sich um Peaks mit kleinen Bandbreiten handelt. Durch die Verwendung modernster Mikroprozessoren und durch die Herstellung von mechanischen Teilen mit hoher Präzision, ist es heute möglich, Wellenlängenreproduzierbarkeiten besser als ± 0.02 nm zu erreichen.

* Bearbeitet nach einer Mitteilung in «International Laboratory», September 1982, durch den Autor.

Photometrische Genauigkeit und photometrische Reproduzierbarkeit

Photometrische Reproduzierbarkeit ist ebenso wichtig wie die Genauigkeit. Alle Spektralphotometer messen in Transmission und wandeln den gemessenen Wert in Absorption um. In herkömmlichen Instrumenten erfolgt der Vergleich von Probe- und Referenzsignal mit mehreren analogen Verstärkern. Die logarithmische Umwandlung erfolgt ebenfalls durch einen analogen Konverter. Dieser wird an einigen fixen Punkten korrigiert (z.B. bei 0,1,2 und 3 A). Nachteile dieser Methode sind unter anderem die thermische Signal-drift und die Ungenauigkeit zwischen diesen fixen Punkten, welche nicht korrigiert werden können.

Moderne Mikroprozessor-Technologie erlaubt heute eine völlig andere und wesentlich genauere Messung sowie auch in Umwandlung von Transmission in Absorption. Das geschieht durch eine sofortige Digitalisierung der Probe-, Referenz- und Dunkelstrom-Signale. Diese werden dann in digitaler Form im «central processing unit» miteinander verglichen (d.h. keine thermische Drift und wesentlich bessere Genauigkeit). Die Logarithmierung wird ebenfalls in digitaler Form in einem zusätzlich verwendeten Arithmetik-Rechner (APU) vorgenommen (Abb. 1). Mit dieser

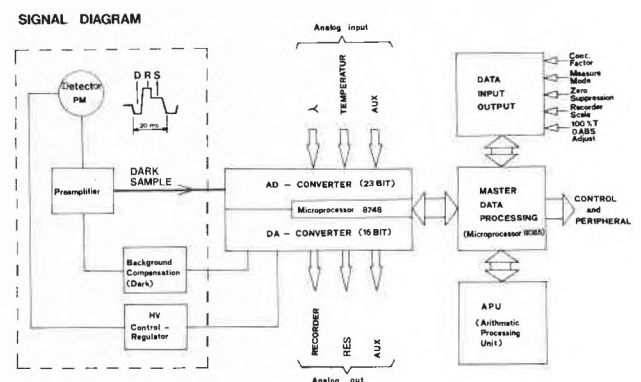


Abb. 1

Methode können Genauigkeiten und Reproduzierbarkeiten erwartet werden, welche der Präzision eines wissenschaftlichen Taschenrechners in nichts nachstehen (d.h. $\pm 0,000001$ A).

Optische Auflösung

Das Auflösungsvermögen eines Spektralphotometers

kann aufgrund der folgenden Formel beurteilt werden:

$$\frac{\text{NBW}}{\text{SBW}} \geq 5$$

wobei für die natürliche Bandbreite eines Peaks NBW und für die spektrale Auflösung die Bezeichnung SBW steht.

Es ist bekannt, dass die meisten Substanzen in Lösung eine natürliche Bandbreite zwischen 5 und 50 nm aufweisen (kleinere, natürliche Bandbreiten kommen höchstens bei seltenen Erden und Gasen vor).

So kann also die «minimale» Auflösung wie folgt berechnet werden:

$$\text{SBW} = \frac{\text{NBW}}{5} = 1 \text{ nm}$$

Kleinere Bandbreiten als 0,5 nm werden demnach für die meisten Messungen nicht benötigt. Eine weitere Reduktion der Bandbreite vermindert lediglich die System-Energie und führt so zu einem schlechteren Signal/Rausch-Verhältnis.

Stabilität und Rauschen

Zwei verschiedene, unerwünschte Signaländerungen sind zu unterscheiden: Einerseits sind es die kurzfristigen Änderungen, die als Rauschen bezeichnet werden, andererseits sind es die langfristigen Signaländerungen,

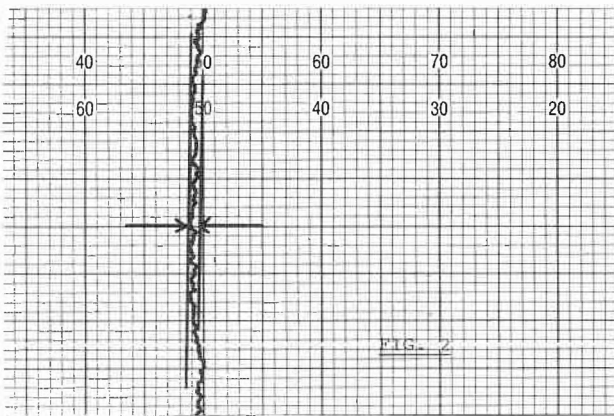


Abb. 2

gen, die als «Drift» bezeichnet werden. (Abb. 2 und 3). Die «Drift» wird über längere Zeit gemessen. Sie wird im wesentlichen durch die Qualität und Leistungsfähigkeit der elektronischen Komponenten und der Geräteaufwärmphase, die sich über mehrere Stunden erstrecken kann, bestimmt. Anders verhält sich das Rauschen, denn hier wird die Mess-Signaländerung über eine Zeit von wenigen Minuten gemessen. Der Wert des Rauschens wird vom grössten negativen zum grössten positiven Ausschlag des Signals bestimmt. Das Rauschen wird hauptsächlich durch elektronische und optische Komponenten verursacht. Bei modernen Spektralphotometern kann

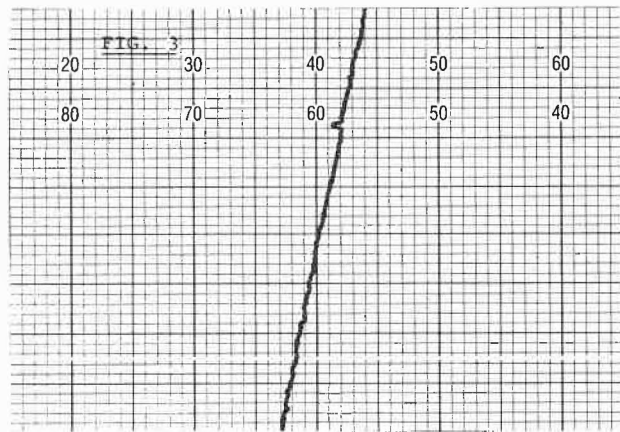


Abb. 3

aber «Drift» und Rauschen mittels einer Zweistrahl-optik weitgehend aufgehoben werden. Wichtig ist auch, dass möglichst viel Licht auf den Photomultiplier auftrifft, um eine gute Empfindlichkeit zu gewährleisten. Je kleiner die Energie ist, um so höher wird das Rauschen. Um eine hohe Energie in einem Spektralphotometer zu erreichen, ist es von Bedeutung, dass möglichst wenige Spiegel und Linsen in der gesamten Optik verwendet werden. Ebenso wichtig in einem Doppelstrahlensystem ist, dass beide Kanäle absolut symmetrisch verlaufen. Es dürfen keine zusätzlichen Spiegelflächen oder Linsen in einem Kanal vorhanden sein, da sonst die Symmetrie nicht mehr gewährleistet ist.

Unsymmetrische, optische Systeme zeigen eine erhöhte «Drift»-Neigung, besonders dann, wenn das Instrument nicht mehr neu ist. Es ist nötig, dass man zur Bestimmung des Rauschens Geraden an die Peaks legt, wie es in Abb. 2 veranschaulicht wird.

Nur aus einer solchen Darstellung können Peaks (Maxima und Minima) sauber bestimmt werden. Schätzungen sollten hier nicht vorgenommen werden, da von Auge falsche Werte bestimmt werden könnten.

Falschlicht

In den letzten Jahren wurden weitreichende Verbesserungen an den optischen Komponenten erzielt. Ein grosser Sprung zur Erreichung eines möglichst kleinen Falschlichtanteils ist der Einsatz von holographischen Gittern in modernen Monochromatoren. Zwei bedeutende Fragen drängen sich hier auf: Ist es wichtig, einen möglichst niedrigen Falschlichtanteil im monochromatischen Licht zu haben? Kann ein Hersteller einen sehr klein spezifizierten Falschlichtanteil über die gesamte Lebensdauer eines optischen Instrumentes garantieren? Die Antwort auf beide Fragen ist nein. Ein wirklich sehr kleiner Streulichtpegel in einem optischen Instrument ist nur dann wichtig, wenn Messungen sehr hoher Extinktionen vorgenommen werden müssen. Zu bedenken ist, dass Messungen hoher Extinktionen kritisch sind und eigentlich

vermieden werden sollten, da hier die lineare Beziehung zwischen Konzentration und Extinktion nicht mehr vorhanden ist, sondern Eichkurvenkrümmungen in Kauf genommen werden müssen. Einer der Gründe dafür sind Komplexbildungen.

Die Beibehaltungen eines als sehr klein spezifizierten Streulichtpegels kann für den Gerätehersteller sehr problematisch werden. Überhöhte Falschlichtanteile in einem älteren optischen System werden meistens durch verschmutzte oder verkratzte Spiegeloberflächen hervorgerufen, die in vielen Fällen nicht mehr gereinigt werden können, sondern ausgetauscht werden müssen. Sehr gute Streulichtwerte in der Grössenordnung von 0,03 % T, gemessen bei 220 nm, können normalerweise ohne grosse Probleme über viele Jahre beibehalten werden, ohne dass dabei dem Kunden oder Hersteller für den Ersatz von optischen Komponenten grosse Kosten erwachsen. Der genannte Wert erfüllt in den weitaus meisten Fällen die Anforderungen der Anwender.

Praktische Betrachtungen

Der Einsatz von Mikroprozessoren in Spektralphotometern ist der grösste Schritt voraus, vergleichbar mit dem Wechsel von der Elektronenröhre zum Transistor. Durch Neuerungen werden zwar alte Probleme gelöst, aber auch neue eingeführt. Die traditionellen Knöpfe und Schalter wurden durch ein modernes und übersichtliches Tastenfeld ersetzt. Die Möglichkeiten mit der modernen Datenverarbeitung sind heute fast unbegrenzt. Dieser Vorteil verlangt dem Bedienungspersonal aber zusätzliche Entscheidungen ab, womit neue Fehlerquellen entstehen. Dieses Problem darf bei der Anschaffung eines neuen Spektralphotometers nicht unterschätzt werden. Beim Kauf eines neuen Instrumentes muss genau abgeklärt werden, ob die neuen zur Verfügung stehenden Funktionen auch für die Anwendungen benötigt werden. Es ist darauf zu achten, dass sehr gute Spezifikationen vielleicht nur dann erreicht werden können, wenn der Anwender ein ausgewachsener Computerspezialist ist. Das Instrumententastenfeld sollte übersichtlich beschriftet sein und erlauben, das Gerät in einer logischen Reihenfolge zu bedienen. Die mechanische Konstruktion des Instrumentes sollte den Laborbedingungen genügen und das Tastenfeld sollte mit einer Folie geschützt sein, um Beschädigungen durch chemische Substanzen zu verhindern. Ebenso wichtig ist es, dass die gesamte Optik gegen Umwelteinflüsse abgedichtet ist. Trotzdem ist es zu empfehlen, ein Spektralphotometer wie ein optisches Instrument zu behandeln und es deshalb von Säuren oder Lösungsmitteldämpfen fernzuhalten.

Zubehöre

Bei den heutzutage knapp kalkulierten Investitionsmitteln müssen Instrumente oft mehreren Anwendun-

gen gleichzeitig genügen. Trotzdem sollen keine Einbussen beim Umrüsten von einer Applikation zur anderen entstehen. Für die meisten Instrumente werden heute eine grosse Anzahl von verschiedenen Zubehören angeboten (zum Beispiel Küvettenwechsler, automatischer Probenwechsler, Ansaugsysteme und ein Reflektionszusatz für die Vermessung von Festkörpern usw.). Es ist erforderlich, dass diese verschiedenen Zubehöre einfach und schnell ausgetauscht werden können. Bei wechselnden Anforderungen ist es häufig nicht ökonomisch, für jede weitere Applikation ein neues Gerät zu kaufen. Es muss also möglich sein, das Gerät auch noch zu einem späteren Zeitpunkt ausbauen zu können.

Kosten

Die Kosten des Gerätes setzen sich nicht nur aus dem Beschaffungspreis, sondern auch aus den Personal- und Servicekosten zusammen. Je höher die Qualifikation des Bedienungspersonals sein muss, desto mehr tragen die Salärkosten zu den gesamten Gerätekosten bei. Eine Menge Geld geht verloren, wenn Spezialisten längere Zeit benötigen, um bei einem komplizierten Gerät einen Fehler zu beheben.

Bei einem sinnvollen Einsatz von Mikroprozessoren können überhöhte Personal- und Servicekosten beträchtlich vermindert werden. Wichtig ist zum Beispiel, dass sich die Elektronik beim Einschalten des Systems selber überwacht und dem Benutzer schon während der Bedienung allfällige Irrtümer und Fehler anzeigt, bzw. meldet. Mit der Speicherung von methodenspezifischen Parametern in Datenkarteien kann das Spektralphotometer auch von weniger geübtem Personal einfach und fehlerfrei bedient werden. Auch nach längerem Unterbruch können gleiche Messungen mit grösster Reproduzierbarkeit gemacht werden, da die einmal angegebenen Parameter jeder Zeit vom netzausfallgesicherten Computer-Memory abgerufen werden können.



Trevor Johnson

geb. am 30.4.47 in Hull (U.K.) studierte an der University East Anglia mit einem Abschluss als M.Sc und Ph.D. Er hat langjährige Erfahrung auf dem Gebiet der Spektralphotometrie und betreut heute den Sektor UV-VIS Spektralphotometer als «Product-Manager» bei KONTRON Analytical International.

Die Wahl des richtigen Instrumentes

Technische Spezifikationen sind nicht alleine massgebend, wenn der Anwender ein neues Spektralphotometer anschaffen möchte. Ebenso zu beachten sind einfache Bedienung, Komfort, Vielseitigkeit und Ser-

vicefreundlichkeit des gewählten Photometersystems. Man kann keine einfache Antwort darauf geben, wie ein Instrument auszuwählen ist, da hier sehr viele Faktoren mitspielen. Potentielle Käufer sollten mit den Herstellern die genauen Bedürfnisse abklären, bevor die endgültige Entscheidung getroffen wird.

Neues aus Wissenschaft und Technik

Die Bedeutung des Schutzes von Forschungsergebnissen

Anlässlich der traditionellen Herbstpressekonferenz der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI), die am 9. September 1982 in Zürich stattfand, ging deren Präsident, Dr. A. Hartmann, in seinen Ausführungen auch auf die Bedeutung des Schutzes von Forschungsergebnissen für die schweizerische chemische Industrie ein.

Mit der 1883 in Paris abgeschlossenen Übereinkunft sei ein internationaler Verband ins Leben gerufen worden, der den weltweiten Schutz des gewerblichen Eigentums, und zwar besonders von Erfindungen, Mustern und Modellen, sowie Marken durch die gegenseitige Anerkennung gewisser Grundsätze zum Ziele habe, erklärte Dr. Hartmann. Dieser Verband zähle heute 91 Mitglieder, darunter sämtliche Industrieländer, eine grosse Anzahl von Entwicklungsländern, aber auch die Sowjetunion und alle europäischen Mitgliedstaaten des COMECON. Seit ihrer Gründung vor 100 Jahren wurde die Pariser Übereinkunft sechs Mal revidiert, letztmals 1967. Dabei sei der Schutz des gewerblichen Eigentums stets verbessert worden. Die gegenwärtig laufende Revision stehe jedoch im Schatten der Nord-Süd-Auseinandersetzung und solle zum ersten Mal nicht eine Verbesserung, sondern eine Verschlechterung des Schutzes der gewerblichen Rechte bringen. Dabei stehe an erster Stelle der Revisionspostulate der Entwicklungsländer die Verschärfung des lokalen Ausübungszwanges von Erfindungspatenten mit dem Ziel, sogenannte Importmonopole kurzfristig zu beseitigen. Die Entwicklungsländer würden dabei unterstützt von den Oststaaten, die gleichzeitig versuchten, ihre Erfindungszertifikate in der Konvention den klassischen Patenten gleichzustellen.

In ähnlicher Weise suche der von der UNCTAD angestrebte Verhaltenskodex für den internationalen Technologietransfer die Industrieländer zu veranlassen, den Entwicklungsländern ihr technisches Know-how zur Verfügung zu stellen. Dabei solle die Verhandlungsposition der Entwicklungsländer gestärkt und unter anderem der Entschädigungsanspruch der Industrieländer eingeschränkt werden und zwar im Zusammenhang mit einer zunehmenden staatlichen Intervention in die Vertragsfreiheit und Rechtssicherheit. Besonderes Gewicht legte Dr. Hartmann auf die volkswirtschaftliche und beschäftigungspolitische Bedeutung der Innovationsfähigkeit und äusserte sich wie folgt:

«Die Schweiz steht mit einem gesamten Forschungsaufwand von Fr. 610.— pro Kopf an der Spitze aller Industrieländer. Im Verhältnis zu ihrer Bevölkerung sind in unserem Lande mehr Leute in Forschung und Entwicklung tätig als in anderen Industrieländern. Über 50 % der privaten schweizerischen Forschungsaufwendungen werden von der chemischen Industrie erbracht. Im Verhältnis zu unserer Grösse hinterlegen schweizerische Firmen auch mehr Patente als jene anderer Länder. Auf die Länder der Dritten Welt entfallen rund 23 % des gesamten schweizerischen Warenexports. Die

schweizerische Lizenzbilanz weist einen Aktivsaldo von über 1 Milliarde SFr. aus.

In Diskussionen und Publikationen müssen wir immer wieder feststellen, dass in der Öffentlichkeit diese an sich einfachen Zusammenhänge wenig bekannt sind. Da es sich bei der Verwertung von Immaterial-Güterrechten um Invisibles handelt, sieht man den Zusammenhang mit unserem Aussenhandel und unserer Beschäftigungslage nicht. Oft glaubt man deshalb, dass Konzessionen auf diesem Gebiet seitens der Schweiz durchaus tragbar wären, da sie nichts oder fast nichts kosten. Man glaubt, hier Entwicklungshilfe leisten zu können, für die wir nicht in unsere Tasche greifen müssen. Ein gefährlicher Irrtum.»

IC

Schweiz: KUER-Bericht 1981

Der Bundesrat hat vom Bericht der Eidg. Kommission zur Ueberwachung der Radioaktivität (KUER) für das Jahr 1981 Kenntnis genommen. Die KUER, die von Prof. *Otto Huber*, Direktor des Physik Instituts der Universität Freiburg, präsidiert wird, überwacht seit 1956 die Radioaktivität der Umwelt. Die Ergebnisse des Jahresberichtes lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die Luft sowie Lebensmittel und Trinkwasser in der Schweiz wiesen 1981 nie unzulässige Aktivitätskonzentrationen auf. Alle Kernkraftwerke, das Eidg. Institut für Reaktorforschung sowie alle radioaktive Stoffe verarbeitenden Betriebe haben die Abgabevorschriften eingehalten.

Der Jahresbericht der KUER kommt zum Schluss, dass die zivilisatorische Strahlenbelastung der Schweizer Bevölkerung — mit Ausnahme des Beitrags durch medizinische Strahlenanwendungen — 1981 eine mittlere Jahresdosis von weniger als 10 mrem bewirkte. Diese ist mehr als zehnmal kleiner als die natürliche Strahlenbelastung. Die mittlere jährliche Strahlendosis durch röntgendiagnostische Untersuchungen ist demgegenüber etwa gleich gross wie die natürliche Jahresdosis.

Weltweiter Ausfall von Atombombenexplosionen: Die chinesische Atombombenexplosion vom 16.10.1980 bewirkte 1981 in der Schweiz eine Personendosis von ca. 0,1 mrem. Von früheren Atombombenversuchen stammendes, auf den Boden abgelagertes Caesium-137 und über die Nahrung in die Knochen eingebautes Strontium-90 ergeben immer noch Dosen von je 2 mrem pro Jahr. *Kernanlagen und Forschungsinstitute:* Die mit dem Abwasser abgegebene Radioaktivität führte bei allen Betrieben zu Jahresdosen unter 0,1 mrem, die mit der Abluft abgegebene zu solchen von höchstens 1 mrem. Die Abgabe von Jod-131 aus der Isotopenproduktion des Eidg. Instituts für Reaktorforschung in Würenlingen für medizinische Anwendungen hätte für Kleinkinder zu einer Schilddrüsendosis von 5 mrem pro Jahr (zulässig 60 mrem pro Jahr) geführt, wenn diese ausschliesslich Milch von Kühen getrunken hätten, die

nur am kritischen Ort grasen. Die Direktbestrahlung aus den Kernanlagen führte nur unmittelbar ausserhalb der Umzäunung beim Kernkraftwerk Mühleberg, beim Eidg. Institut für Reaktorforschung Würenlingen, beim Kernkraftwerk Beznau und der ehemaligen «Centrale nucléaire expérimentale de Lucens» sowie beim Schweiz. Institut für Nuklearforschung in Villingen zu erhöhten Ortsdosen. Aufgrund der kurzen Aufenthaltsdauer von Personen an diesen unbewohnten Stellen erhielt im Jahr 1981 aber niemand eine Dosis von mehr als 20 mrem. An ständig bewohnten Orten in der Umgebung dieser Anlagen lag die Ortsdosis durch Direktstrahlung unter 2 mrem pro Jahr.

Spitäler und Industriebetriebe: In den Abwasserreinigungsanlagen Zürich und Bern wurde aus Spitalern stammendes Jod-131 festgestellt. Es verursachte im Wasser der Limmat eine mittlere Aktivitätserhöhung von 1,5 pCi pro Liter und in der Aare eine solche von 1 pCi pro Liter. Bei ausschliesslichem Gebrauch dieses Flusswassers als Trinkwasser hätten Erwachsene in der Schilddrüse höchstens 2,5 mrem pro Jahr akkumuliert.

Wasser des Doubs unterhalb La Chaux-de-Fonds, das Tritium aus der Leuchtfarbenindustrie enthält, hätte unter gleichen Voraussetzungen zu einer Dosis von weniger als 1 mrem pro Jahr geführt. Drei Untersuchungsreihen an Urinproben von Anwohnern der Radiumchemie A.G. Teufen/AR auf Tritium lassen den Schluss zu, dass die Tritiumabgaben dieses Betriebes über die Abluft in der unmittelbaren Umgebung zu Ganzkörperdosen von weniger als 10 mrem pro Jahr führten. In einigen 100 m Entfernung ist diese zusätzliche Dosis unmessbar klein.

Messungen auf dem Fabrikgelände dieser Firma und auf dem ehemaligen Areal der Firma Mb-microtec A.G. in Bern-Bümpliz haben Kontaminationen des Erdbodens mit Radium und Strontium-90 ergeben. Die Beseitigung der kontaminierten Erde an diesen beiden Orten wird gegenwärtig durch die Schweizerische Unfallversicherungsanstalt (SUVA) unter Aufsicht des Bundesamtes für Gesundheitswesen veranlasst. EDI

EIR-Zwischenbericht über Radon in Schweizer Wohnräumen

Das natürliche radioaktive Edelgas Radon trägt wesentlich zur Strahlung bei, die wir aus unserer Umwelt aufnehmen. In der kürzlich veröffentlichten Kurzinformation «Radon in Wohnhäusern — Ergebnisse der Vorstudie 1981/82» berichtet die Abteilung Strahlenüberwachung des Eidg. Instituts für Reaktorforschung (EIR) über Messungen der Radonkonzentration in 123 Wohnhäusern in verschiedenen Regionen der Schweiz.

Die Messungen wurden im Rahmen eines Auftrages des Bundesamtes für Energiewirtschaft im Winterhalbjahr 1981/82 durchgeführt. Die Ergebnisse der Vorstudie stellen noch keine repräsentative Stichprobe für die Schweiz dar, da die Anzahl der erfassten Gebäude dazu zu klein ist und da ihre Auswahl zum Teil gezielt vorgenommen wurde. Trotzdem liefern die Messungen Anhaltspunkte über die Grössenordnungen der Radonpegel in schweizerischen Wohnräumen. Eine durchschnittliche Konzentration von 1 - 2 pCi/Liter dürfte durchaus typisch sein für die Atemluft in bewohnten Räumen in stärker besiedelten Teilen des Mittellandes und des Juras. Der mittlere Freiluft-Radonpegel liegt demgegenüber bei etwa 0,1 pCi/Liter.

Man schätzt, dass eine Erhöhung der Radonkonzentration in der Atemluft um 1 pCi/Liter als Durchschnittswert über das ganze Jahr mit einer zusätzlichen äusseren Bestrahlung des ganzen Körpers von rund 100 mrem pro Jahr vergleichbar ist. Die örtliche Strahlendosis in Teilen von Bronchien und Lungen dürfte bis achtmal höher sein. Die geschätzte Radon-Strahlenbelastung erreicht somit die gleiche Grössenordnung wie die mittlere äussere und innere Strahlenbelastung der Schweizer Bevölkerung durch alle anderen natürlichen Strahlenquellen, die rund 145 mrem/a beträgt. Viel kleiner ist dagegen die zusätzliche, künstliche Strahlenbelastung der Bevölkerung durch Radioaktivität aus Kernkraftwerken. Sie macht in der unmittelbaren Umgebung der Anlagen höchstens einige mrem/a, für den

Durchschnitt der Bevölkerung im ganzen Land sogar nur Bruchteile davon aus. Das EIR hält fest, die vom Radon ausgehenden Gefahren seien nicht zu überschätzen. Notwendig sind aber weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet. P.H.

Auf dem Weg zu einem Influenza-Impfstoff auf Bakterienbasis

Am britischen Cancer Research Fund ist es den Wissenschaftlerinnen Dr. Mary-Jane Gething und Dr. Ingeborg Heiland zum ersten Mal gelungen, Proteine aus der Hülle menschlicher Influenzaviren zu klonen und in Bakterien auszudrücken.

Dieses Experiment war Ergebnis eines Forschungsprogramms, das zunächst auf eine Untersuchung des Genbestandes von Grippeviren mit dem Ziel, das Entstehen neuer Influenza-Arten zu durchleuchten, ausgerichtet war. Es handelt sich hierbei um einen wichtigen Schritt in Richtung auf eine Herstellung von Influenza-Impfstoffen auf der Basis von Bakterien, die mit Hilfe moderner Gentechnologie erzeugt wurden.

Da Bakterien in grossen Kulturen produziert werden können, würden solche Impfstoffe einen erheblichen Preisvorteil haben. Ausserdem ist die Arbeit mit Proteinen aus der Proteinhülle von Viren wesentlich ungefährlicher als die Arbeit mit ansteckenden Grippeviren. Auch wären solche Impfstoffe schneller herzustellen.

Ein anderes von Dr. Gething untersuchtes Verfahren besteht darin, dass Hüllproteine von Influenzaviren durch die Implantation einer Kultur von Grippevirusgenen in Mäusenieren produziert werden.

Die Untersuchungen finden an einem Krebsforschungsinstitut statt, da die Auswirkungen eines Virusangriffs auf eine infizierte Zelle ein Modell für die Umwandlung einer gesunden in eine bösartige Zelle bietet.

Ein weiterer Schritt in der Arbeit von Dr. Gething und Dr. Heiling war der Beweis, dass Hämagglutinine in den Bakterien ausgedrückt sind.

Die Herstellung von Influenza-Impfstoffen aus Bakterien liegt jedoch zur Zeit noch in weiter Ferne, da es noch nicht sicher ist, dass die gen-technologisch produzierten Bakterien genetisch stabil sind und auch nach einer weiteren Vermehrung noch dieselbe Wirkung haben. BN

Un Combustible Fabriqué à Partir de Déchets Alimentaires

Monsieur Andrew Wheatly (docteur ès sciences) effectue ici une expérience en laboratoire destinée à produire du biogaz à partir de déchets industriels, en faisant appel à des bactéries anaérobies. Grâce à une subvention de £ 100.000 accordée par la Communauté européenne, cette expérience a pu être adaptée pour servir dans une installation pilote montée dans une usine de bonbons britannique où elle a récemment été soumise à des essais concluants.

Deux types de bactéries peuvent servir à dégrader l'effluent industriel — les bactéries aérobies et les bactéries anaérobies. Les bactéries aérobies ont besoin de la présence d'oxygène pour être efficaces; aussi l'approvisionnement en air, qui exige des compresseurs, des pompes, des aérateurs et autre matériel, peut-il être onéreux et il peut également produire des quantités considérables de boues.

M. Wheatley de l'Institut de Science et de Technologie de l'université de Manchester a concentré ses efforts sur les bactéries anaérobies et il a mis au point une méthode qui permet d'exclure l'air et d'encourager les bactéries à se reproduire à l'aide de déchets alimentaires. Le secret réside dans la fourniture d'un terrain de culture qui se présente sous forme de centaines de cylindres creux en matière plastique et d'un adhésif basé sur des sécrétions bactériennes qui fait en sorte que les bactéries restent en place. On obtient ainsi



un écoulement continu de biogaz contenant 70% de méthane et 30% de CO₂.

On peut facilement convertir les chaudières et les brûleurs existants pour qu'ils puissent fonctionner avec du biogaz mais il faudra éliminer le CO₂ avant que le gaz convienne au moteur à combustion interne.

Outre le fait que le biogaz contribue à la conservation de l'énergie, cette expérience montre que l'on peut ainsi réduire la quantité de déchets solides et lutter contre la pollution. L'installation et l'exploitation de ce système sont bon marché, le fonctionnement en est simple et il permettra de réduire de 15% les frais de combustible de l'usine.

BA/SIP

Organische Komplexbildner in Gewässern — ihre Wirkung und Bedeutung

Gewisse organische Substanzen besitzen die Fähigkeit, mit Schwermetallionen stabile Verbindungen, sogenannte Schwermetallkom-

plexe, zu bilden, die häufig gut wasserlöslich sind. Solchen organischen «Komplexbildnern» kommt in der Wasserchemie eine besondere Bedeutung zu, da sie in der Lage sind, Schwermetallspuren in den Gewässern zu «maskieren» und beispielsweise auch im Grundwasser über weite Bodenstrecken hinweg zu transportieren. Wichtig ist zudem auch die Frage, inwieweit diese Komplexbildner in der Lage sind, die in Schlämmen oder Sedimenten festgelegten Schwermetallspuren zu mobilisieren, d.h. zurück in eine lösliche Form zu überführen. Für solche Vorgänge können sowohl natürliche Komplexbildner, von denen die Huminstoffe eine in den Gewässern weit verbreitete — allerdings nur ungenau definierte — Stoffklasse darstellen, sowie synthetische Produkte, wie z.B. die Nitrilotriessigsäure (NTA) in Frage kommen. Letztere ist wegen ihres diskutierten Einsatzes als Phosphatersatzstoff in Waschmitteln auch von aktuellem Interesse.

Zur Klärung dieser Fragestellungen unternahmen Frimmel und Mitarbeiter an der Technischen Universität München Versuche an Lysimetern, das sind mit natürlichem Bodenmaterial gefüllte Säulen. Sie bestimmten die Durchbruchkurven einer Reihe von Metallen in Spurenkonzentrationen, wie Mangan, Eisen, Kupfer, Zink, Cadmium, Blei und Quecksilber ohne und in Anwesenheit von NTA und Huminstoffen. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen berichteten sie auf der Jahrestagung 1982 der Fachgruppe «Wasserchemie» in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) in Garmisch-Partenkirchen. Aus den Durchbruchkurven lassen sich Parameter ableiten, die im Zusammenhang mit dem Löslichkeitsprodukt und den Stabilitätskonstanten der verschiedenen Schwermetallverbindungen stehen, und die es gestatten, die Wirkung dieser Komplexbildner auf Schlämme und Sedimente vorherzusagen.

Einer ähnlichen Zielsetzung dienen auch die auf dem gleichen Kongress vorgetragenen wissenschaftlichen Untersuchungen über Bindungsform und Schwermetallen und Phosphaten in Baggerschlämmen, die von U. Förster, Heidelberg, und W. Calmano, Bremerhaven, vorgetragen wurden. Mit diesen Untersuchungen sollen insbesondere die Effekte der Cadmium-Mobilisierung deutlich herausgestellt werden, die für die landwirtschaftliche Nutzung von Abwasserschlämmen ebenso von Interesse ist wie für die umweltgerechte Beseitigung von Baggerschlämmen, beispielsweise aus dem Hamburger Hafen.

Die Komplexbildungsfähigkeit gegenüber Schwermetallen ist zudem auch eine Grösse, die zur Charakterisierung der in ihrem chemischen Aufbau sehr vielgestaltigen Huminstoffe geeignet ist. Dies ist insofern besonders bedeutsam, als diese Stoffe den Hauptanteil aller natürlich vorkommenden organischen Wasserinhaltsstoffe darstellen. Über Versuche in dieser Richtung, vorgenommen an zahlreichen Huminstoffen, die aus verschiedenen Gewässern, wie Donau, Isar, Main und einigen Seen stammten und mit Hilfe eines Polystyrolharzes daraus isoliert wurden, wurde gleichfalls berichtet.

GDCh

Weiterbildungsseminare des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Seit vielen Jahren führt der Schweizerische Chemiker-Verband 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.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Wintertagung und Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker Verbandes

Freitag, 25. März 1983, ETH-Zentrum, Zürich.
Beginn: 10.00 h, Institut für Lebensmittelwissenschaft, Universitätsstr. 25.

Nach der Begrüssung ist der Vormittag folgendem Thema gewidmet:

Aufgaben der Lebensmittelwissenschaft heute und morgen

Mitarbeiter des Institutes werden in Kurzvorträgen zu verschiedenen Aspekten des Tagungsthemas referieren und gleichzeitig einen kurzen Einblick in aktuelle Forschungsarbeiten vermitteln.

Nach dem Mittagessen in der ETH-Mensa findet die Generalversammlung des SchV statt. Anschliessend besteht die Möglichkeit, die einzelnen Laboratorien des Institutes zu besichtigen. Ende der Veranstaltung um ca. 16.00 h.

Ein detailliertes Programm erscheint in der Februar-Nummer der CHIMIA. Mitglieder werden spezielle Einladungen erhalten.

tätigkeit an unserem Institut. Viscontini widmete sich damals vor allem einer Arbeitsrichtung, die man heute die «bioorganische» nennen würde, und seine Vorlesungen befassten sich mit der Chemie der Kohlenhydrate, Aminosäuren, Peptide und Proteine, sowie der Vitamine und Enzyme. Sein lebendiger Vorlesungsstil und die Beziehungen zu Biologie und Medizin zogen viele Studenten an. Von 1959-1982 leitete er das Chemiepraktikum für Mediziner, eine grosse und verantwortungsvolle Aufgabe, die bei den steigenden Studentenzahlen in den begrenzten Räumlichkeiten des alten Instituts an der Rämistrasse zeitweise schier unlösbare Probleme aufwarf. Von 1960 bis 1962 stand Viscontini der Philosophischen Fakultät II als Dekan vor. Später übernahm er, nach dem unerwarteten Hinschied von Prof. H. Schmid, als erster den Vorstand in der kollegialen Institutsleitung (1977-1978) und verstand es, in einer schwierigen Übergangsphase die Institutsgeschäfte mit Festigkeit und Konzilianz zu leiten. In dieselbe Zeit fiel der Umzug der Chemischen Institute in die neuen Gebäude am Irchel. Aber auch ausserhalb der Universität erfüllt Prof. Viscontini seit 1969 als Präsident der kantonalen Maturitätskommission wichtige Funktionen. Sein wissenschaftliches Werk ist in über 200 Publikationen festgehalten und erstreckt sich über ein breites Gebiet der heterocyclischen Chemie mit strukturchemischen, synthetischen und biosynthetischen Aspekten. Es sind aber immer chemische Fragestellungen von biologischer oder pharmakologischer Tragweite, die seine grösste Aufmerksamkeit erfahren. Die umfangreiche und bedeutende Chemie der Pteridine, insbesondere das Biopterin und die Folsäure, liegen seit längerer Zeit im Zentrum seines Interesses. Seiner Arbeitsgruppe gelangen neue, effiziente Synthesen in dieser Stoffgruppe, wobei der verbesserten Zugänglichkeit von L-Biopterin besondere Bedeutung zukommt. Tetrahydro-L-biopterin spielt eine zentrale Rolle als Coenzym in der enzymatischen Hydroxylierung von L-Phenylalanin zu L-Tyrosin und weiteren Hydroxylierungsreaktionen. Eine verminderte Produktion von Tetrahydro-L-biopterin im Organismus ist die Ursache der atypischen Phenylketonurie, einer neurologischen Kinderkrankheit. Die Zusammenarbeit verschiedener Kinderkliniken (Zürich, München, Wien) mit dem Laboratorium von Prof. Viscontini führte zu wirkungsvollen Therapien, ein schönes Beispiel für erfolgreiche medizinisch-chemische Kooperation. Ferner lieferten seine Mitarbeiter erst kürzlich unter Einsatz modernster analytischer Methoden den endgültigen Beweis für die cyclische Struktur von einem anderen Tetrahydrofolsäure-Derivat, dem sogenannten aktivierten Formaldehyd. Weitere aktuelle Forschungsaktivitäten seiner Arbeitsgruppe können hier nur angedeutet werden und liegen auf dem Gebiet der Naturstoffe aus Bakterien (Proferrosamin A) sowie der Spurpheromone aus Ameisen.

Verschiedene Ehrungen sind dem Jubilar zuteil geworden, unter denen die Médaille des Istituto Superiore di Sanità (Rom 1960), die Médaille jubilaire de la Société de Chimie Biologique (Paris 1968) und die Médaille jubilaire du Professeur Maurice Fontaine (Paris 1978) erwähnt seien.

Prof. Viscontini hat es verstanden, sich jugendliche Spannkraft zu erhalten, und wir Jüngeren möchten sein Geheimrezept gerne erfahren. Besteht es vielleicht darin, dass er mit geradezu astronomischer Regelmässigkeit jeden Sommer in den warmen Gefilden der sizilianischen Inselwelt verbringt und den Schwimmsport auch im kälteren Zürich nicht vernachlässigt? — Vor allem seine Schüler werden dem Jubilar am 70. Geburtstag ihre Dankbarkeit bezeugen. Ihre Kollegen aber, lieber Herr Viscontini, hoffen sehr, dass Ihnen Ihre Kräfte noch lange erhalten bleiben, dass wir Sie weiter in unserer Nähe haben und auf Ihren Rat zählen dürfen.

Wolfgang von Philipsborn

Chronik

Prof. Dr. Max Viscontini zu seinem 70. Geburtstag



In die Freude, einem rüstigen und tätigkeitsfrohen Kollegen am 1. Februar 1983 zum 70. Geburtstag gratulieren zu dürfen, mischt sich Wehmut, denn diese Glückwunschadresse nimmt zugleich Bezug auf seinen bevorstehenden Rücktritt aus dem aktiven Universitätsleben.

Prof. Viscontini ist seit 1947 am Organisch-chemischen Institut der Universität Zürich tätig, zuerst als Extraordinarius an dem damals von P. Karrer geleiteten Institut und ab 1959 als Ordinarius. Seine Berufung nach

Zürich aus dem traditionsreichen Institut Pasteur (Paris) setzte einen bedeutenden Akzent hinsichtlich der Lehr- und Forschungs-

Hochschulnachrichten

Universität Basel

PD Dr. *Hans Leuenberger* wurde zum vollamtlichen Ordinarius für Pharmazeutische Technologie und zum Vorsteher des Pharmazeutischen Instituts der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät gewählt.

Hans Leuenberger (geb. 1943) war von 1971 bis zu seinem Amtsantritt als Ordinarius am 1. November 1982 bei der Sandoz AG, Basel, tätig, zuletzt als Interimsleiter der Pharmaentwicklung der Sandoz-Tochtergesellschaft Spanien.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Prof. Dr. *Werner H. Richarz* wurde zum ordentlichen Professor für Chemie-Ingenieurwesen befördert.

Die an der ETHZ errichtete und durch Prof. Dr. *Armin Fiechter* besetzte Professur für Mikrobiologie wurde umbenannt zu *Professur für Biotechnologie*.

Prof. Dr. *Duilio Arigoni*, Professor für spezielle organische Chemie, ist am 6. Oktober 1982 von der Université de Paris-Sud das Ehrendoktorat verliehen worden.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft.

10. Februar 1983: Dr. *O. Krätz* mit *G. Probeck* (Deutsches Museum, München), Chemie auf Jahrmärkten. (Um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel).

Berner Chemische Gesellschaft.

2. Februar 1983: Prof. Dr. *E.L. Winnacker* (Institut für Biochemie, Universität München), Grundlagen und Anwendungen der chemischen DNA-Synthese.

16. Februar 1983: Prof. Dr. *H. Musso* (Institut für organische Chemie, Universität Karlsruhe), Über die Farbstoffe des Fliegenpilzes. (Jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal 16, Erdgeschoss Nordblock, der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, Bern).

Chemische Gesellschaft Fribourg.

8. Februar 1983: Prof. Dr. *H.R. v. Gunten* (Institut für Anorganische Chemie, Universität Bern), Radiochemische Untersuchungen von Prozessen auf der Mond-Oberfläche.

22. Februar 1983: Prof. Dr. *R.M. Milburn* (Boston University, z.Z. am Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel), Co(III)-promoted Hydrolysis of Polyphosphates.

(Jeweils um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg, Pérolles).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles.

2. Februar 1983: Dr. *W.A. Thomas* (Roche Products Ltd., P.O. Box 8, Hertsfordshire AL7 3AY, England), The Application of Computer Graphics to the Design of Novel Therapeutic Agents. (Um 17.15 Uhr im Auditoire XII, Ecole de Chimie, Place du Châteaueu, Lausanne).

16. Februar 1983: Prof. Dr. *G. Guiochon* (Ecole Polytechnique de Paris, Route de Saclay, F-91120 Palaiseau, France), Le couplage en ligne d'un chromatographe en phase liquide et d'un spectromètre de masse.

(Um 17.15 Uhr im Auditoire CE 5, Centre Est 1er étage, EPFL-Ecublens).

Chemische Gesellschaft Zürich.

2. Februar 1983: Prof. Dr. *G. Pregaglia* (Gruppo Montedison, Montedipe, Milano), Chemical building blocks in the next decade: strategic issues and technical options.

9. Februar 1983: Prof. Dr. *C. Floriani* (Istituto di Chimica Generale, Università di Pisa), Interaction of small molecules and related organic functional groups with metal centers: the role of modeling studies.

16. Februar 1983: Prof. Dr. *W.D. Ollis* (Department of Chemistry, University of Sheffield), The experimental discrimination between concerted and non-concerted reactions.

(Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D2 des Chemiealtbaus der ETH, Unviersitätstrasse 6, 8092 Zürich).

Kolloquium für Photographie und Bildverarbeitung ETHZ.

27. Januar 1983: Dr. *K.-D. Brinkmann* (Bundeskriminalamt, Wiesbaden), Entwicklung von Bilddatenbanken.

10. Februar 1983: Dr. *K. Hoffmann* (AGFA-GEVAERT AG., Leverkusen), Zusammenhang der Ionenleitfähigkeit und der Lebensdauer von Photoelektronen in fotografischen Emulsionen.

(Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C3, Clausiusstrasse 26, Zürich).

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

du 18 avril 1983 à fin mars 1984

Inscription: jusqu'au 12 février 1983

Renseignements: Département de Chimie minérale et analytique, secrétariat, Sciences II, CH-1211 Genève 4, Tél. 022/219355 (int. 8143).

Pro Aqua — Pro Vita 83

Internationale Fachmesse für Umweltschutz

7.-10. Juni 1983

Basel (Hallen der Schweizer Mustermesse)

Pro Aqua - Pro Vita 83, Postfach, CH-4021 Basel

6. Internationale Verpackungsmesse, Swisspack 83

15.-18. März 83

Basel (Hallen der Schweizer Mustermesse)

Swisspack 83, Postfach, CH-4021 Basel

Ausland

«Biotechnological Research in the Netherlands»

22 November 1983

Delft, Holland

Netherlands Biotechnological Society

Ir W.A. Scheffers, Laboratorium voor Microbiologie, Technische Hogeschool Delft, Julianalaan 67a, NL-2628 BC Delft

Auslandpraxis für Studenten

Seit 35 Jahren können Studenten der Ingenieur- und Naturwissenschaften während der Sommersemesterferien für 2 - 3 Monate ins Ausland reisen, um auf ihrem Fachgebiet praktisch zu arbeiten. Die Stellen werden von der IAESTE (International Association for the Exchange of Students for Technical Experience) vermittelt, einer unpolitischen Organisation, der 45 Länder von USA bis Japan und von Island bis Australien angehören. Der Schwerpunkt ihrer Tätigkeit liegt aber nach wie vor in Europa. Die Plätze werden nach dem Grundsatz der Gegenseitigkeit ausgetauscht: jedes Land nimmt ungefähr gleich viele Studenten auf wie es in andere Länder entsendet. Die Schweiz ist seit der Gründung mit dabei. Im Sommer 1982 konnten 190 Studenten schweizerischer Hoch- und Ingenieurschulen in 36 Ländern arbeiten und so eine andere Umgebung einmal nicht aus der Touristenperspektive, sondern im Zusammenleben mit der Bevölkerung kennenlernen und dabei noch ihre Studienkenntnisse praktisch anwenden. In der Gegenrichtung kamen 227 ausländische Praktikanten in die Schweiz; 147 private und öffentli-

che Unternehmungen aller Industriesparten sowie der Architektur und Landwirtschaft stellten Praxisplätze zur Verfügung. Auch Hochschulinstitute und Forschungsanstalten waren am Austausch beteiligt.

Wegen der verschlechterten Wirtschaftslage wird es 1983 schwieriger sein, den bisherigen Stand zu halten. Arbeitgeber, die in der Lage sind, einen oder mehrere Studenten sinnvoll zu beschäftigen, sind daher eingeladen, die Stellen beim schweizerischen IAESTE-Büro anzumelden, das gerne jede gewünschte Auskunft gibt.

Adresse: Praktikantendienst ETHZ, Rämistrasse 101, 8092 Zürich
Tel. 01/256 20 70 / 256 20 71

Buchbesprechungen

Online-Recherchen in Datenbanken des Chemical Abstract Service.

Eine Einführung in das System SDC/Orbit.

Von D. Rehm, F.-P. Monforts, M. Ockenfeld, G. Weiss. 1982. 149 Seiten. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach Florida/Basel. Preis DM 45.—.

Das vorliegende Buch gibt eine didaktisch vorzüglich aufgebaute Einführung in die on-line Benutzung computerlesbarer chemischer Datenbanken am Beispiel der Chemical Abstracts-Datenbanken eines ausgewählten Informationsanbieters (SDC, Santa Monica, CA, USA). Nach einer kurzen Darstellung der in gedruckter Form angebotenen Informationsdienste werden alle wesentlichen Aspekte der Wiederfindung chemischer Information mit Hilfe von Dialogrechnern behandelt. Die verschiedenen Möglichkeiten sind jeweils an einem sorgfältig ausgewählten und erschöpfend erläuterten Beispiel dargestellt. Die Diskussion geht allerdings nicht so tief, dass ein erfahrener Benutzer viel neues hinzulernen könnte. Ebenso kann und will das Buch die ausführlichen Bedienungshandbücher nicht ersetzen. Hingegen ist das Werk ganz hervorragend geeignet, dem Erstbenutzer die Vorteile der automatischen Informationsverarbeitung vor Augen zu führen und ihm den Einstieg durch Abbau der Schwellenangst zu erleichtern. Dabei werden auch die Idiosynkrasien und Widerwärtigkeiten der EDV keineswegs verschwiegen. So wird beispielsweise auf S. 79 auf die Problematik falscher Eingaben in die Stammdatei hingewiesen. Dass sich ausgerechnet in der nächstfolgenden Zeile einer der ganz wenigen Druckfehler findet, sei als neckisches Detail hier erwähnt. Das Buch darf jedem interessierten Laien auf dem Gebiet der computerunterstützten Verarbeitung chemischer Literatur zur Lektüre empfohlen werden, gleichgültig ob er damit seine Allgemeinbildung auf den neuesten Stand der Technik bringen will oder ob er solche Systeme in naher Zukunft selbst benutzen will oder muss.

J. T. Clerc

DECHEMA Chemistry Data Series,

Volume I, Part 2c. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Organic Hydroxy Compounds: Alcohols (Supplement 1). Von J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt. 1982. XXXVI + 696 Seiten. DECHEMA (Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen), Frankfurt a.M.

Die Reihe, welcher das zu besprechende Buch angehört, hat die physikalischen und thermodynamischen Daten zum Gegenstand, welche den fluiden Zustand von chemischen Verbindungen und deren Mischungen beschreiben. Für Computerberechnungen auf dem Gebiet der Prozessentwicklung sind neben genauen Daten vor allem geeignete Korrelationsmethoden nötig, welche in der einschlägigen Literatur häufig fehlen. Aus diesem Grunde kommt der Publikation klassifizierter und kritisch evaluierter Daten hohe Priorität zu. - Im Bereich der Flüssig-Dampf-Gleichgewichte (Band I) stellt das vorliegende Buch (Teil 2c) eine Ergänzung zum Teil 2a dar, welcher Systeme mit mindestens einem Alkohol als Mischungskomponente

umfasst. Es enthält Messdaten über binäre, ternäre und quaternäre Systeme mit Perdeuteromethanol, Trideuteromethanol, Methanol, Perdeuteroethanol, Pentadeuteroethanol, O-Deuteroethanol, Ethanol und 1-Propanol, welche nach Abschluss von Teil 2a publiziert wurden oder aus vorher unerreichbaren Quellen stammen. - Diese heute vermutlich umfassendste existierende Zusammenstellung über Flüssig-Dampf-Gleichgewichte kann dem Betriebschemiker, dem Ingenieur und dem Physikochemiker gleichermaßen empfohlen werden.

H. Arm

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Fe - Organoiron Compounds. Part B 7: Mononuclear Compounds. Empirical and Ligand Formula Index for Pts. B 6 and B 7. By Adolf Slawisch. 1981. 16 figs., IX + 258 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 713.—.

Der vorliegende Band setzt die Beschreibung der einkernigen Organoisenverbindung fort und umfasst Verbindungen vom Typ 4L Fe(CO)₃ wo 4L ein 4- oder 5-Ring ist. Es sind thermisch meist recht stabile Verbindungen, die eine interessante (organische!) Chemie bzw. Photochemie zeigen. Einzelne Vertreter haben u.a. als Antiklopfmittel Verwendung gefunden. Das umfangreiche Material ist selbstverständlich nach der Art von 4L angeordnet; es finden sich grössere und kleinere Unterkapitel, in denen eine Stammverbindung und ihre Derivate zusammengefasst sind. Ein typisches Unterkapitel beginnt mit den präparativen Routen, fasst in Tabellen die einzelnen Verbindungen mit ihren Kenndaten zusammen und gibt im Begleittext zur Tabelle zusätzliche Informationen über einzelne Vertreter wieder. Ein umfangreiches Formelregister beschliesst den Band. Die Literatur ist bis Ende 1980 vollständig ausgewertet.

P. Schindler

Synergetik. Eine Einführung.

Von H. Haken, übersetzt aus dem Englischen von A. Wunderlin. 1982. 151 Abb., XIV + 382 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis DM 69.—.

Selbstorganisation ist mehr als nur ein interdisziplinäres Schlagwort. Im wesentlichen geht es darum, zu zeigen, dass Ordnung und Kohärenz in allen betrachteten Systemen, von einfachen physikalischen Modellen über komplexe biochemische Systeme bis hin zu noch komplexeren sozialen Strukturen, stets dem gleichen einfachen Prinzip unterworfen sind: Distanz vom Gleichgewicht und Instabilität der Kinetik. Diese dynamische Betrachtung der Natur läuft wie ein roter Faden durch dieses Buch. In den ersten einleitenden Kapiteln werden die benötigten mathematischen Grundlagen so geschickt zusammengestellt, dass bei der weiteren Lektüre auf die Konsultation einschlägiger Lehrbücher weitgehend verzichtet werden kann. Anschliessend wird das Phänomen der Selbstorganisation anhand verschiedenster Beispiele aufgezeigt und quantitativ analysiert. Dabei werden nicht nur die klassischen Beispiele aus der Laserphysik oder der Biochemie vorgestellt, sondern es erfolgt auch eine Ausweitung hin zu komplexen makroskopischen Systemen, was Aussagen über Populationsdynamik und Wirtschaftswissenschaften gestattet. Abschliessend wird noch das moderne Konzept des Chaos diskutiert. Nach der Lektüre dieses Buches hat der Leser ein neues dynamisches Weltbild in sich aufgenommen, oder zumindest einen Blick hinein getan. Die Autoren haben sich bemüht, den Text so allgemein verständlich wie möglich zu halten. Deshalb ist dieses Buch als Einstieg in dieses Gebiet sehr zu empfehlen, vor allem für Studenten aus den unteren Semestern. Dank der interdisziplinären Natur des Themas und der Art und Weise, wie dieses abgehandelt wird, empfiehlt sich dieser Text auch für ein breiteres Publikum. Da es im deutschen Sprachraum keine so gut verständliche Einführung in eine so abstrakte Materie gibt, füllt dieses Buch eine echte Lücke aus.

Jörg Stucki

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Das neue Eins-Zwei-Strahl-Spektralphotometer von Bausch & Lomb

Das neue Spectronic 2000 S wurde auf der Basis des bewährten Spectronic 2000 entwickelt. Es ist für alle Anwendungen der Einstrahl-Spektralphotometrie konzipiert, bietet Ihnen aber zusätzlich die Vielseitigkeit und Präzision eines echten Zweistrahlgerätes. Der eingebaute Mikroprozessor ermöglicht bequeme Bedienung und schnellen Betrieb.



Das Gerät bietet eine Reihe nützlicher Funktionen, wie automatischen Nullabgleich, digitale Faktoreingabe oder Eingabe des Standards, Wellenlängeneinstellung auf numerischem Tastenfeld und automatische Lampenumschaltung. Der Wellenlängenbereich ist 200...850 nm, die spektrale Breite 2 nm. Als echtes Zweistrahlgerät bietet das Spectronic 2000 S Zweistrahlpräzision und -stabilität der Messung. Beim Messen eines Spektrums gibt es das Extinktionsmaximum an. Das Gerät kann zum vollwertigen Zweistrahlssystem mit Recorder, Schreiber, Berechnung von Derivativspektren und Computerinterface ausgebaut werden.

Leserdienst 8

Probenaufbereitungsmodul für die HPLC

Ein neues Probenaufbereitungsmodul für die HPLC ist die zentrale Schaltstelle für ein System aus 2 Vorsäulen und einer Trennsäule. Proben, insbesondere der klinischen Chemie, bei denen aus einer Vielzahl von Substanzen nur eine kleinere Zahl von Stoffen von Interesse ist, können ohne aufwendige Aufbereitung direkt vom Flüssigkeits-Chromatographen analysiert werden. Urin,

Blutserum, Liquor oder Gewebsextrakte werden direkt auf das Trennsäulensystem aufgegeben. Auf den Vorsäulen werden die nachzuweisenden Stoffe zurückgehalten (angereichert), während die Matrix über die Vorsäule weggespült wird. Im zweiten Schritt wird die Vorsäule rückgespült oder gespült und die angereicherten Stoffe auf die Trennsäule eluiert. Die Auftrennung der Substanzen erfolgt nunmehr in bekannter Weise.



Das Probenaufbereitungsmodul enthält 2 pneumatisch betätigte RHEODYNE-Universalschaltventile und ein Elektronikteil für den schonenden Betrieb der Ventile. Die Waschzeiten bzw. Anreicherungszeiten werden über eine Tastatur eingegeben. Die Restzeit wird laufend digital angezeigt. Die Zeitfunktionen werden von einem maskenprogrammierten Mikroprozessor kontrolliert. Nach jeder Probeaufgabe wird jeweils alternierend eine Vorsäule beladen, während die andere Vorsäule gespült wird. Der Funktionsablauf kann manuell oder extern gelöst werden.

Mit dem Probenaufbereitungsmodul und verschiedenen HPLC-Modularkomponenten lassen sich apparativ alle denkbaren, den Analysenanforderungen angepassten Hochleistungs-Systeme aufbauen.

Für die Lösung von Trennproblemen stehen beim Hersteller ein LC-Applikationslabor für universelle Aufgabenstellungen und ein LC-Applikationslabor für die klinische Chemie zur Verfügung.

Leserdienst 9

Osmometer OM 801

Für die schnelle, direkte Bestimmung der Osmolalität auf der Basis der Kryoskopie. Zur Kühlung der Probe (Serum, Blut, Urin oder eine andere wässrige Lösung) wird ein Halbleiter-Bauelement, ein sogenanntes Peltier-Element eingesetzt. Das Gerät benö-



tigt keinen Wasseranschluss, da die Wärme über Kühlflächen an die Luft abgegeben wird. Die Temperatur der kalten Seite wird elektronisch konstant gehalten. Bei Erreichen einer definierten Unterkühlung wird die Kristallisation automatisch eingeleitet. Über die gut ablesbare Digitalanzeige können die Endwerte bereits nach weniger als 1 Minute direkt in Osmol pro kg abgelesen werden. Pro Messung werden nicht mehr als 50 µl Probe benötigt.

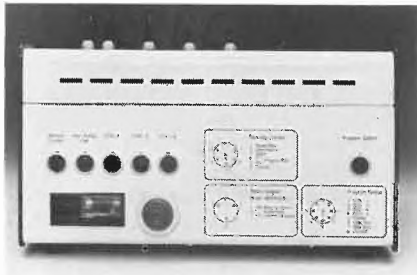
Leserdienst 10

Niederdruck-Gradientenformer

Der Niederdruck-Gradientenformer wird an der Saugseite der Förderpumpe angeschlossen



und ist damit unabhängig vom Fördersystem. Man kann damit binäre und tertiäre



Lösungsmittelgradienten erzeugen. Das Mischsystem arbeitet nach dem Verdrängerprinzip. Dadurch werden Dosierfehler ausgeschlossen. Jedes Lösungsmittel wird durch eine eigene Kurzhub-Dosiereinheit mit zwangsgesteuertem 3-Wegeventil gefördert. Alle Dosiereinheiten arbeiten ständig mit gleicher, fest vorgegebener (= maximaler) Dosierleistung.

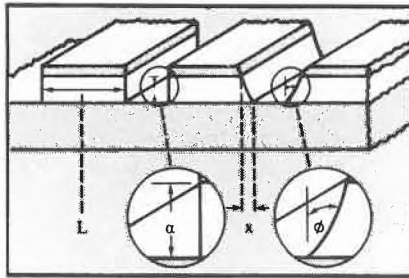
Das System wird von einem Mikroprozessor gesteuert. Demzufolge ist auch die Programmierung der Gradienten einfach über Tasten durchzuführen. Bei ternären Gradienten müssen nur die Anteile von zwei Komponenten eingegeben werden, die dritte wird automatisch ergänzt. Die Dauer jedes einzelnen Programmabschnitts ist frei wählbar. Bei der Analyse werden der jeweilige Programmschritt und die dafür abgelaufene Zeit ständig angezeigt. **Leserdienst 15**

Neues Ionenätzverfahren dient der Wafer-Herstellung

Hoher Durchsatz bei gleichmässigen und reproduzierbaren Ätzprofilen.

Der derzeitige Wettlauf auf dem hart umkämpften Markt der Plasmatechnologie ist in erster Linie durch unrealistische Leistungsansprüche gekennzeichnet. Gerade in der Wafer-Technologie sind tatsächliche Fortschritte im Hardware- und Prozessbereich nur durch intensive Forschung in Verbindung mit hohen Innovationskosten zu erzielen. So hängt die Gleichförmigkeit und Reproduzierbarkeit der Profile sowie die gewünschte hohe Durchsatzrate der Plasmaätzanlagen von der Möglichkeit einer präzisen Steuerung der miteinander verknüpften Ätzparameter ab. Es handelt sich hierbei in erster Linie um die Leistung, den Partialdruck des Prozessgases und um die Wafertemperatur. Diesen Kriterien kommt besonders in Einzelwaferanlagen grösste Bedeutung zu, da hier sehr hohe Ätzraten erforderlich sind, um einen akzeptablen Durchsatz zu erreichen.

Mit dem SWE-600-System stellte die zum Schweizer Oerlikon-Bührle-Konzern gehörende Balzers AG, Fürstentum Liechtenstein vor kurzem eine neuartige Möglichkeit zum Ätzen von Wafern vor. Es handelt sich um ein Einzelwafer-Kassetten-Kassetten-System mit Beschickungssperre, das nach dem Plasma-/reaktiven Ionenätzverfahren arbeitet. Die neue Anlage wurde speziell für das anisotropische Ätzen von ein Micron breiten Bahnen in



Unser Bild zeigt die unterschiedlichen Wafer-Ätzprofile, wie sie mit dem SWE-600-System erzeugt werden können: Links ein rein anisotropisches und rechts ein schräges Profil.

Nitrit, Polysilicon, Oxyden, Aluminium und Aluminiumverbindungen sowie anderen Materialien entwickelt, die zur Waferherstellung verwendet werden. Nach Angaben des Unternehmens erzielt sie saubere, kontrollierbare Ätzprofile mit hoher Gleichmässigkeit und Reproduzierbarkeit.

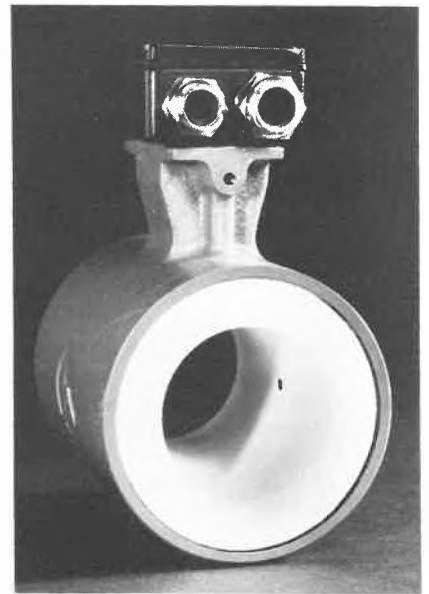
Der bei konventionellen Anlagen durch hohe Leistungsdichte bedingte Qualitätsverlust des Fotoresists tritt bei dem neuen System nicht mehr in Erscheinung. Eine zum Patent angemeldete Kühleinrichtung erlaubt die Einhaltung einer konstanten Wafer-Temperatur zwischen 20 und $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ und gewährleistet damit den hohen Durchsatz von 60 Wafern pro Stunde. Die exakte Gleichmässigkeit und Reproduzierbarkeit der Ätzprofile wird unter anderem durch einen neu konstruierten Drosselschieber ermöglicht, der die präzise Steuerung des Prozessgas-Partialdrucks in der Ätzkammer bewirkt. Das für das Plasma- bzw. reaktive Ionenätzen erforderliche Hochvakuum wird durch den Einsatz einer Turbomolekularpumpe mit einem Basisdruck von 5×10^{-6} Torr erreicht. Weitere Einrichtungen des SWE-600-Systems sind die programmierbare, automatische Prozesssteuerung, vollautomatisches HF-Anpassungsnetzwerk, Kältefalle mit automatischer Spülung, Multizonen-Temperaturregler, Mehrkanal-Massenflusssteuerung sowie Reinraum-Kompatibilität. **Leserdienst 16**

Altoflux X-1000, induktiver Messwertgeber mit hochwertiger Messstrecke aus Sinterkorund

Magnetisch-induktive Durchflussmessgeräte sind die bevorzugten Messgeräte für schwierige Durchfluss-Messaufgaben bei elektrisch leitenden Flüssigkeiten.

Die Anpassung an die chemische Beanspruchung des Messwertaufnehmers konnte bisher durch Auswahl von verschiedenen Werkstoffen für Auskleidung und Elektroden erreicht werden. Lagerhaltung und schnelle Lieferbarkeit werden dadurch natürlich erheblich erschwert.

Der Messwertaufnehmer wird aus einem drucktragenden messstoffberührten Teil aus



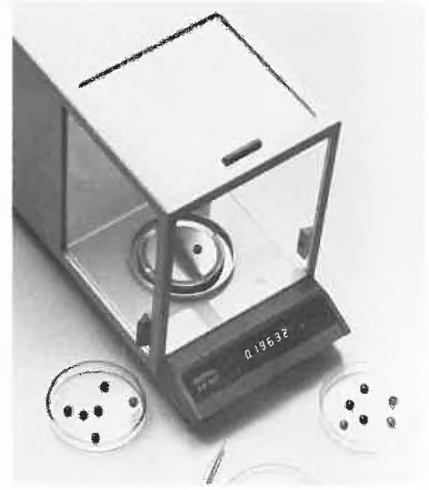
Sinterkorund Al_2O_3 , 99,7% hergestellt, in welchem die Messelektroden aus Platin heli-umdicht eingesintert sind. Sinterkorund ist ein Werkstoff höchster Korrosions- und Ab-rasionsfestigkeit und weit besser in dieser Eigenschaft als PTFE. Die Temperatur und Druckbeständigkeit ist ebenfalls besser als bei PTFE. Praktisch alle elektrisch leitenden Flüssigkeiten von Wasser bis zu hochkonzentrierten heissen Säuren und Laugen können mit diesem Standardgerät gemessen werden. Das ideale Gerät für die Lagerhaltung bei Hersteller und Anwendern.

Der seit langem bewährte Messverstärker T 900 (geschaltetes Gleichfeld) wird auch für die neue Serie X-1000 verwendet. Messtoleranz für die gesamte Messanlage ist besser als $\pm 0,5\%$ vom Messwert.

X-1000 ist in den Nennweiten 2,5-100 mm lieferbar. **Leserdienst 24**

Die Programmierung von neuen Analysenwaagen

Die neuentwickelte Analysenwaagenreihe AE, welche Mettler seit Mitte September im In- und Ausland anbietet, wird im Werk so



vorprogrammiert, dass der Benutzer durch kurzen oder langen Tastendruck sein Instrument vollumfänglich von vorn bedienen kann; die sonst üblichen Verstellungen auf der Geräterückseite entfallen gänzlich. Hier sei diese neuartige Programmmöglichkeit speziell herausgegriffen: Der lange Tastendruck bewirkt beim Modell AE163 das Erhöhen der Auflösung von 0,1 mg um eine Stelle, also auf 0,01 mg. Wird die Taste weiterhin dauernd gedrückt, erscheint das Wort «Cal» [Kalibrieren] im Ablesefenster und kurz danach eine optische Aufforderung, das Kalibriergewicht von 100 g aufzulegen. Dieses hat der Hersteller bereits in die Waage eingebaut; mittels Schiebekopf lässt es sich im Waageninnern auflegen. Nach etwa einer Minute ist der gesamte Kalibriervorgang beendet. Auf langen Tastendruck erscheinen weiter die Abkürzungen «Int» [Integrationszeit] und «Asd» [Automatic Stabili-

ty detection: Stillstandskontrolle] im Ablesefenster. Und wieder wählt der Benutzer durch kurzes Antippen die im zusagende Betriebsweise. Diese Bedienung einer modernen Laborwaage erinnert an die Art der Verstellbefehlsgebung bei heutigen Digitaluhren.

Leserdienst 25

Effizientere Extraktoren

Mit Hilfe von gebundenen Phasen, ähnlich wie in der HPLC, lassen sich Probenverunreinigungen rasch und mit grossem Wirkungsgrad vorreinigen. Das VAC ELUT-Gefäss, mit den BOND ELUT-Säulen der Firma Analytichem, erlaubt die simultane Verarbeitung von bis zu zehn Proben. Ausführliche Unterlagen mit Anwendungsliteratur und Beschreibung der verschiedenen Phasen sind erhältlich bei der Vertretung für die Schweiz:

Leserdienst 26

die Ciba-Geigy Photochemie AG ihren Namen in Ilford AG. Der schweizerische Charakter der Firma wird durch diese Namensänderung nicht betroffen. Die Produkte der Cibachrome-Reihe werden unter der bisherigen Bezeichnung weitergeführt.

Um Verwechslungen zu vermeiden, wird für die Freiburger Firma ausschliesslich die deutschsprachige Bezeichnung Ilford AG verwendet.

Die neue Adresse lautet demzufolge ab 1. Januar 1983:

Ilford AG, Industriestrasse 15,
CH-1701 Freiburg,
Tel. 037-214111 - Telex 36222

Die schweizerische Verkaufsgesellschaft, die bisher den Namen Ilford AG führte, heisst neu ab 1. Januar 1983 Ilford Photo AG.

Umsatz und Produktion der schweizerischen chemischen Industrie im 3. Quartal sowie in den ersten drei Quartalen 1982

Umsatz: - 4,0 % im 3. Quartal 1982 gegenüber Vorjahresquartal; + 1,4 % in den ersten neun Monaten 1982 gegenüber Vorjahresperiode

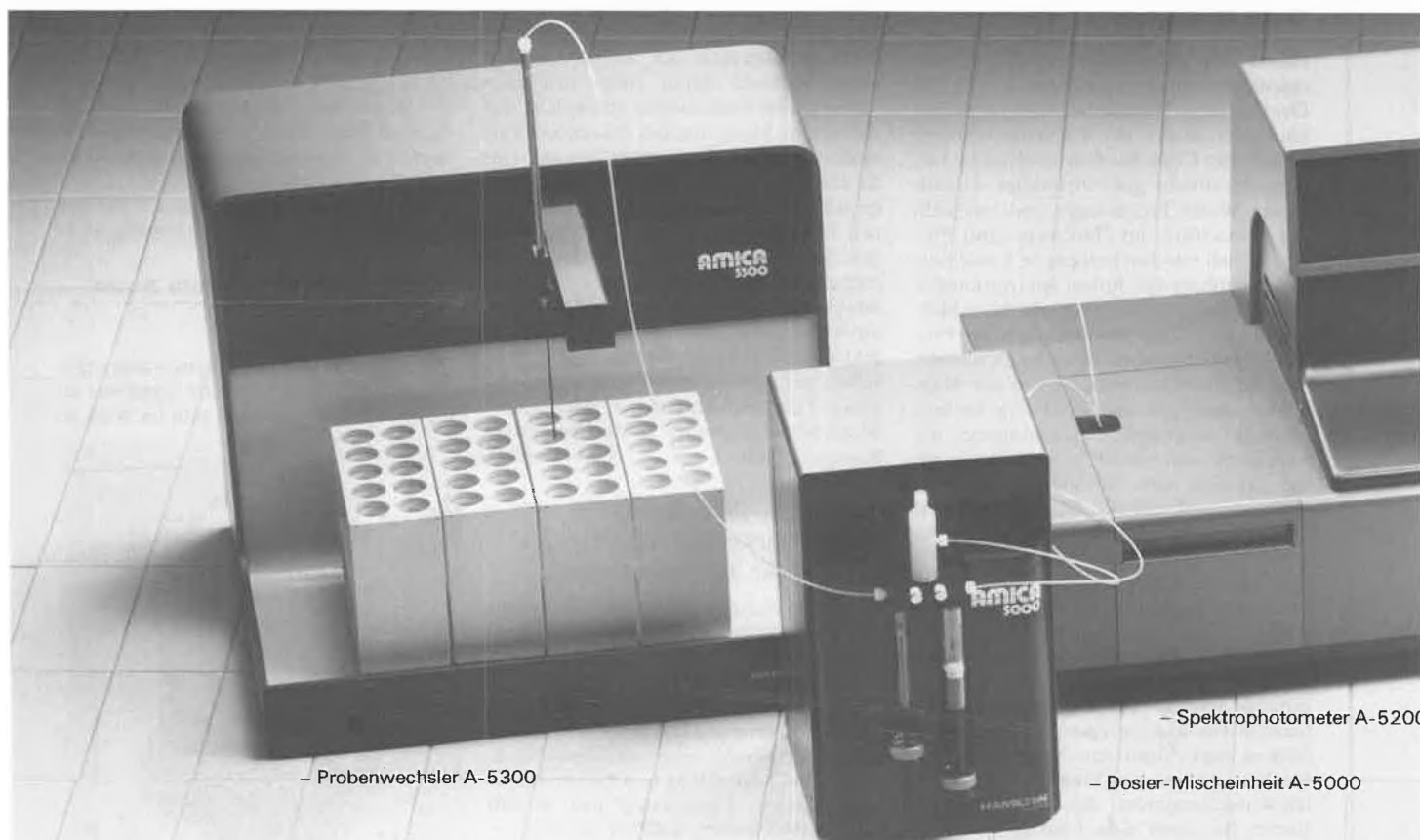
Aus den vierteljährlich von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Chemie-Wirtschaft

Namensänderung der Ciba-Geigy Photochemie AG

Im Rahmen der Geschäftspolitik der Ilford-Gruppe, die zum Ciba-Geigy-Konzern gehört, wurde zwecks Vereinfachung und Ver-

stärkung der Geschäftsbeziehungen zu unserer Kundschaft die Vereinheitlichung der Firmenbezeichnungen in England, Frankreich und der Schweiz beschlossen. Nachdem die Lumière SA in Frankreich bereits auf den 1. Januar 1982 in Ilford SA umbenannt worden ist, ändert nun auf den 1. Januar 1983 auch



– Probenwechsler A-5300

– Spektrophotometer A-5200

– Dosier-Mischeinheit A-5000

AMICA Kontroll-Analytik mit System

Exklusiv-Vertretung Schweiz

KONTRON
ANALYTIK

8048 Zürich
Bernerstr. - Sud 169

3007 Bern
Eigerplatz 5

4127 Birsfelden
Hauptstrasse 28

1052 Le Mont-sur-Lausanne
Z.I. Budron A

(SGCI) errechneten Indexwerten wird ersichtlich, dass der Umsatz der schweizerischen chemischen Industrie im 3. Quartal 1982 gegenüber der entsprechenden Vorjahresperiode um 4,0 % gesunken ist. Der Index erreichte Ende des 3. Quartals einen Stand von 128,3 Punkten (Basis: Durchschnitt 1975 = 100). Betrachtet man jedoch die ersten neun Monate des laufenden Jahres gegenüber der entsprechenden Vorjahresperiode, so stellt man noch einen Anstieg von 1,4 % fest. Zu Besorgnis Anlass gibt die Tendenz, dass ausser dem 1. Quartal 1982 negative Umsatzveränderungen feststellbar sind. Die Abnahmen haben sich im Laufe des Jahres verstärkt.

Produktion: - 7,8 % im 3. Quartal 1982 gegenüber Vorjahresquartal; - 1,2 % in den ersten neun Monaten 1982 gegenüber Vorjahresperiode

Im 3. Quartal 1982 ging der von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) errechnete Produktionsindex gegenüber der entsprechenden Vorjahresperiode um 7,8 % zurück. Der Index erreichte Ende des 3. Quartals einen Stand von 215,2 Punkten (Basis: Durchschnitt 1965 = 100). In den ersten neun Monaten des Jahres 1982 ergab sich gegenüber der entsprechenden Vorjahresperiode mit - 1,2 ebenfalls ein negatives Ergebnis. Auch bei diesem Index ist die Tendenz, dass pro Quartal zunehmende

Rückschläge zu verzeichnen sind, beunruhigend.

Die Produktion der Applikationsmittel hat im Vergleich zum 3. Quartal 1981 eine Steigerung erfahren. Einen leichten Zuwachs verzeichneten auch die Kunststoffe, während die Produktion der Farbstoffe stagnierte. Stärkere Produktionseinbussen erlitten die Sprengstoffe sowie die Riech- und Aromastoffe, wobei das negative Resultat bei den letzteren zum Teil statistisch bedingt ist (hohe Zuwachsrate im Vergleichsquarter 1982). Einen Produktionsrückgang verzeichneten ferner auch die Schädlingsbekämpfungsmittel, Anorganika/Organika, Pharmazeutika, Seifen und Waschmittel sowie die Lacke und Farben.

Die Entwicklung von Umsatz und Produktion in den ersten drei Quartalen 1982 widerspiegelt deutlich die allgemein weltweite konjunkturelle Abkühlung. IC

Zum Rücktritt von Herrn Dr. A. Hartmann, Präsident der SGCI

Ende dieses Jahres läuft die Amtszeit von Dr. A. Hartmann, Vizepräsident des Verwaltungsrates der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, als Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) ab. In Anerkennung für sein grosses Engagement für die Schweizer Chemie wurde ihm

an der 100. ordentlichen Generalversammlung in Basel die Ehrenmitgliedschaft verliehen.

Dr. Hartmann übernahm das Amt des SGCI-Präsidenten am 1. Januar 1977, da auf diesen Zeitpunkt hin sein Vorgänger, Dr. L. von Planta, zum Präsidenten des Vororts gewählt wurde. Während seiner 6-jährigen Amtszeit hat sich gezeigt, dass es in vielen Situationen für die SGCI immer wieder von grosser Bedeutung war, in der Person von Dr. Hartmann als Präsidenten einen Mann ersten Ranges zu besitzen.

Die Präsidentschaft war gekennzeichnet durch die immer schwieriger werdende Wirtschaftslage, deren Auswirkungen auch die chemische Industrie zu spüren bekam. Trotz der verschlechterten Aussichten hat Dr. Hartmann nie seine Grundüberzeugung aufgegeben und - nur um etwa kurzfristige Vorteile einzuhandeln - nie nach staatlicher Hilfe für die Chemie gerufen. Zu seiner liberalen Grundüberzeugung gehören ebenso der Glaube an die Initiative und Kraft des freien Unternehmertums, der Einsatz für die Erhaltung oder Wiederherstellung günstiger Rahmenbedingungen für die Wirtschaft sowie das überzeugte Eintreten für den freien internationalen Wettbewerb, das sich vorab in der Ablehnung jeglicher protektionistischer Massnahmen äusserte.

Auf die Tätigkeiten der SGCI bezogen drückte sich das grosse persönliche Engage-



– Mikrocomputer C-6000

Printer/Plotter P-6100

AMICA »Automated Modules for Industrial Control Analysis« sind neu entwickelte automatische Systeme für photometrische und titrimetrische Kontroll-Analysen.

Vor allem dort, wo viele, insbesondere auch feste Proben, mit hoher Genauigkeit aufzuarbeiten sind und der Anwender in der Methodenauswahl flexibel

Ein typisches Anwendungsgebiet ist die Pharma-Kontrolle, denn AMICA-Systeme erfüllen alle Anforderungen, z.B. die amerikanische Pharmacopoea.

Manuell durchgeführte Analysen lassen sich unmittelbar auf AMICA-Systeme übertragen. Auch komplexe photometrische Analysen können im Anwender-Dialog adap-

tiert. Ebenso wie alle Standard-Titrationsarten nach potentiometrischen oder photometrischen Verfahren.

HAMILTON

ment des scheidenden Präsidenten vorab in der Erhaltung der Geschlossenheit der ganzen Chemiebranche aus. Diese wichtige Zielsetzung wurde trotz sehr heterogener Mitgliederstruktur - grosse, mittlere und kleine Firmen aller Chemiesparten sind SGCI-Mitglieder - immer wieder betont und im Auftreten des Verbandes in der Öffentlichkeit sowie gegenüber Behörden bestätigt. Ein weiteres Anliegen war die Rücksichtnahme auf die Lage der Interessen von Klein- und Mittelbetrieben, deren Probleme sich oft ganz wesentlich von denjenigen der Grossunternehmen unterscheiden. Zudem gestaltete sich unter der obersten Leitung von Dr. Hartmann die Struktur des SGCI-Sekretariates noch vermehrt zu einem effizienten und kostengünstigen Dienstleistungsbetrieb für alle SGCI-Mitglieder.

Der Rücktritt von Dr. Hartmann gibt Anlass auf die wichtigsten Fragen und Probleme, die sich während seiner Amtszeit der Chemie stellten und demzufolge auch im Zentrum seines Schaffens und Einsatzes lagen, zurückzublicken. Immer wieder wurde seine Stimme gegen die drohende Zunahme der Gesetzesflut laut, die es insbesondere kleinen und mittleren Unternehmen unmöglich macht, sich noch zurechtzufinden.

Schon seit Jahren ist die Frage des Umweltschutzes ein Problem, mit welchem sich die chemische Industrie intensiv befasst. Immer wieder betonte Dr. Hartmann die positive Einstellung der Schweizer Chemie zum Umweltschutz und zur Ausgestaltung des kommenden Umweltschutzgesetzes. Er setzte sich jedoch bei jeder Gelegenheit für die ausdrückliche Verankerung des Verhältnismässigkeitsprinzips in einem speziellen Artikel des Gesetzes und die Berücksichtigung weiterer wichtiger Anliegen der chemischen Industrie ein. Auch gegen die Erosion des gewerblichen Rechtsschutzes trat er auf. Insbesondere die Aushöhlung von Marken- und Patentrechten sowie die übermässigen Forderungen der Dritten Welt im Rahmen der UNCTAD-Verhandlungen über den Technologietransfer machten der SGCI und ihrem Präsidenten zu schaffen.

Vermehrte ungerechtfertigte Preissmassnahmen auf dem Pharmasektor sowohl in der Schweiz als auch auf internationaler Ebene riefen nach Verhandlungen, bei welchen sich Dr. Hartmann oft persönlich engagierte. Weitere Fragen, die sich in der Zeit von 1977 bis 1982 als wichtig erwiesen, waren die Organisation der Landesversorgung, für welche die SGCI laufend mit der Betreuung des Sekretariates der Sektion Chemie und Pharmazeutika des Kriegs-, Industrie- und Arbeitsamtes tätig ist, und die Sicherstellung eines guten und zahlenmässig genügenden Chemikernachwuchses.

Ein besonderes Anliegen des scheidenden Präsidenten war die Öffentlichkeitsarbeit der Chemie, für die er sich auch persönlich wiederholt einsetzte. Dies zeigte sich in seiner Grundeinstellung, nach welcher die chemische Industrie sich nicht verstecken will und darf, was in vielen öffentlichen Auftritten und in einer Förderung der SGCI-

Tätigkeiten auf diesem spezifischen Sektor gipfelte. Seine Bereitschaft, über komplexe Zusammenhänge aufzuklären und in der Öffentlichkeit Red' und Antwort zu stehen, stellte er mit seinen vielen Auftritten anlässlich der Generalversammlungen, Pressekonferenzen und anderen Gelegenheiten immer wieder unter Beweis.

In diesem Sinne wurde auch mit der 100-Jahrfeier der SGCI ein Akzent gesetzt, indem die Gelegenheit wahrgenommen wurde, der Öffentlichkeit die schweizerische chemische Industrie mit Toren der offenen Türe in SGCI-Mitgliedfirmen, einer eigenen Jubi-

läumszeitung sowie einer Serie von TV-Spots näher zu bringen.

Schliesslich bleibt das grosse Verständnis und Engagement von Dr. Hartmann für die internationale Zusammenarbeit der chemischen und pharmazeutischen Industrie zu erwähnen, das sich vor allem in seiner aktiven Mitarbeit in Spitzenpositionen des Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (CEFIC) ausdrückte. Auch dort stellte er seine ganze Schaffenskraft in den Dienst der schweizerischen und europäischen chemischen Industrie. IC

Die wichtigsten europäischen Kunststoffproduzenten*

Berücksichtigt man nur die im Kunststoffsektor erzielten Umsätze der 30 grössten europäischen kunststoffherstellenden Unternehmen, so erreichten diese 1981 46,1 Mrd. Fr.

Von den in der Untersuchung eingeschlossenen Firmen erreichten 1981 elf Unternehmen Umsätze im Kunststoffsektor, die 1 Mrd. Fr. überstiegen. Die Liste wird angeführt von zwei deutschen Chemiefirmen (Bayer, BASF), gefolgt vom britisch-

niederländischen Unternehmen Shell. Diese drei Firmen erbrachten zusammen 31,7 % der gesamten Umsatzleistung. Nur eine Schweizer Unternehmung, nämlich Ciba-Geigy, befand sich im Kreis der Umsatzmilliardäre mit einem Kunststoff-Umsatzanteil (inkl. Pigmente und Additive), der sich 1981 für die ganze Gruppe auf 2,6 Mrd. Fr. belief (Konzernumsatz 1981 total: 13,6 Mrd. Fr.). Die zweite in die 30-er Liste einbezogene Schweizer Unternehmung ist die Firma Lonza, die konzernweit 1981 495 Mio. Fr. mit Kunststoffen umsetzte (Konzernumsatz 1981 total: 1,4 Mrd. Fr.).

Firma	Land	Umsatz 1981 (nur Kunststoffe) in Mio Fr. gerundet
Bayer	BRD	6085
BASF	BRD	4322
Shell	GB-NL	4211
Hoechst	BRD	4193
Solvay	B	3638
Montedison	I	3059
ICI	GB	3052
DSM (Dutch Staatsmijnen)	NL	2635
Ciba-Geigy ¹⁾	CH	2607
Hüls	BRD	1824
Ato Chimie	F	1090
CdF Chimie	F	983
PUK	F	898
Rütgerswerke	BRD	870
Courtaulds	GB	822
Anic	I	706
Dynamit Nobel	BRD	679
PRB	B	603
Chemie Linz	A	574
UCB	B	517
Neste Oy	F	509
Lonza	CH	495
Ruhrchemie	BRD	395
KemaNobel	S	359
Turner and Newall	GB	323
UERT	E	173
Dyno Industrier	N	147
EMC	F	133
Bofors	S	85
Superfos	DK	70

¹⁾ Geschäftszweig Kunststoff, Pigmente, Additive

*) Quelle: *Chimie actualités*, 27. August 1982

Forschung, Wissenschaft

Die makromolekulare Charakterisierung der Gelatine*

I. Tomka

Institut für Technische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich,
Universitätsstr. 6, CH-8092 Zürich

Abstract

The present paper is a review of the author's work in the gelatin field. Beginning with the dilute gelatin solution at a temperature above the helix – coil transition it is shown that the molecular mass distribution could be evaluated by the combined application of preparative gel chromatography and acrylamide gel electrophoresis. It was found that gelatin as it is applied for photographic, pharmaceutical and food manufacturing purposes has a multimodal molecular mass distribution. The scaling functions of the gelatin molecules in their coiled state were determined for the following quantities: the sedimentation coefficient, the intrinsic viscosity, the radius of gyration and the diffusion coefficient. There was shown that below the helix-coil transition temperature the gelatin molecules at least partially reform the conformation of the native collagen molecules and further if the concentration is higher than the critical gel concentration an elastically active network is formed. The elastically active elements of said gel could be identified as fibrils of typically 50 to 200 Å thickness. It was also found that during gelformation only a distinct fraction of the gelatin molecules enters the elastically active phase (the gel phase). In the complementary phase, in the sol phase, there are preferentially enriched the more watersoluble α_2 chains and their hydrolytic breakdown products. This fact could be explained by the melting point depression of polymer crystals. There is namely a relationship between the polymer-solvent interaction parameter, which is a measure of the solubility of the polymer, and the melting point of the polymer, which says that the better soluble molecules show a higher melting point e.g. a slower crystallisation. The fact that the gelation process can be described by the same formalism as the crystallisation of polymers was proved by Mercier [6]. As a conclusion of this results it could be demonstrated that scaling functions, within experimental error, described the gelation kinetics and the solution viscosity of the gelatin-water system. The sorption isotherm, which is also a technologically important relation, especially for the design of the film drying process, could have been also deduced to molecular parameters of the gelatin-water system.

Einleitung

Die breite technologische Anwendung der Gelatine bewirkte, dass in den vergangenen 40 Jahren eine intensive Tätigkeit auf dem Gebiet der molekularen Charakterisierung einsetzte. Mit dem Bekanntwerden der ersten Cha-

rakterisierungsmethoden wie z. B. der Viskosimetrie oder der Sedimentationsanalyse erscheinen bald neben den zahlreichen Berichten über synthetische Polymere auch Arbeiten über die Gelatine. Mehrere Monographien und Revueartikel berichten über die Anstrengungen, welche in den ersten drei Dekaden der erwähnten Periode in Zusammenhang mit der Charakterisierung der Gelatine angestellt wurden [1, 2, 3]. Ohne die Anwendung moderner Trennmethode wie Gelchromatographie oder Gelelektrophorese war es jedoch nicht möglich eine ausreichend detaillierte Information über das Molmassenspektrum der Gelatine zu erhalten [11, 12, 17, 18]. Die Kenntnis des Molmassenspektrums und der Zugang zu monodispersen Fraktionen sind jedoch die Voraussetzung für die Ermittlung von den sog. «scaling» Funktionen. Diese Funktionen drücken nämlich die Gesetzmässigkeiten der Molekülgrössenabhängigkeit technologisch relevanter Eigenschaften aus.

In der vorliegenden Arbeit möchten wir zeigen, wie weit es möglich war, Eigenschaften der Gelatine, welche ihre technologische Anwendbarkeit massgeblich beeinflussen, auf molekulare Parameter zurückzuführen. Obwohl die hier beschriebenen Methoden nicht auf beliebige Klassen von synthetischen Polymeren angewendet werden können, möchten wir doch demonstrieren, welche Voraussetzungen betreffend Auflösung und Reproduzierbarkeit die zu ermittelnden Molmassenspektren und «scaling» Funktionen generell erfüllen müssen, möchte man die Zusammensetzung eines Polymergemisches im Hinblick auf eine technologische Anwendung optimieren.

Die Gelbildungsfähigkeit und die Lösungsviskosität sind diejenigen Eigenschaften, welche für die Hersteller [15, 16] und Anwender von Gelatine von ausschlaggebendem Interesse sind. Über die Struktur des Gelatinegels und über die Eigenschaften der Gelatinemoleküle in verdünnter Lösung haben wir bereits berichtet [4, 5]. Diese Arbeiten bilden die Grundlage für die Aufstellung quantitativer Zusammenhänge zwischen den Molmassenspektren verschiedener Gelatinepräparate einerseits

Nach einem Vortrag, gehalten am Makromolekularen Kolloquium der ETH, Wintersemester 1981/82.

und der Gelbildungsgeschwindigkeit, der Gelfestigkeit und der Lösungsviskosität andererseits. Die Resultate dieser Arbeiten sowie wesentliche Merkmale der Kollagenstruktur werden den eigentlichen Themen vorausgeschickt.

1. Struktur und Zusammensetzung

Gelatine ist ein Peptidgemisch mit einer breiten Molmassenverteilung, welches durch Hydrolyse von Tropokollagen erhalten wird. Tropokollagen ist die molekulare Einheit des Bindegewebeoproteins, des Kollagens. Art und Menge der Aminosäuren, welche Kollagen und Gelatine aufbauen, sind weitgehend gleich und aus Tabelle 1 ersichtlich.

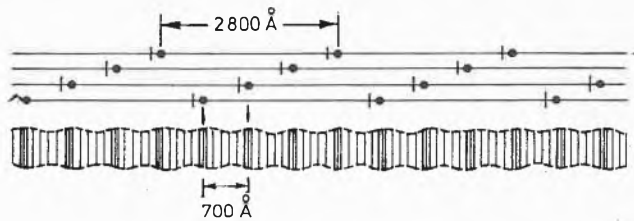
Tabelle 1: Aminosäurezusammensetzung des Kalbshautkollagens

Aminosäure	Gewicht %	Anzahl pro α -Kette
Lysin	3,40	24,8
Hydroxylysin	0,81	5,2
Histidin	0,70	4,8
Arginin	7,98	47,9
Asparaginsäure	5,81	47,3
Glutaminsäure	9,93	72,1
Ammoniak	0,74	41,8
Prolin	13,36	129,0
Hydroxyprolin	11,36	94,1
Glycin	20,51	336,5
Alanin	8,09	106,6
Valin	2,06	19,5
Methionin	0,55	3,9
Isoleucin	1,37	11,3
Leucin	2,89	24,0
Tyrosin	0,80	4,6
Phenylalanin	1,97	12,6
Serin	3,64	39,2
Threonin	1,79	16,6

Das Tropokollagenmolekül als Baustein der Kollagenfibrille (Abb. 1a) besteht aus drei linearen, schraubenförmig angeordneten und miteinander zu einer Superhelix oder Tripelhelix verdrillten Peptidketten, welche in der Nähe der Amino-Enden verknüpft sind. Diese Dreikettenschraube wird als Tertiärstruktur bezeichnet (Abb. 1b).

Unter Sekundärstruktur wird dagegen die räumliche Struktur der einzelnen Peptidkette verstanden (Abb. 1c), unter Primärstruktur die Aminosäuresequenz in den einzelnen Peptidketten (Abb. 1d). Zwei der drei Ketten des Tropokollagemoleküls sind meistens identisch (α_1 -Ketten), die dritte (α_2 -Kette) weicht etwas in der Aminosäurezusammensetzung ab. Valin, Isoleucin, Leucin, Tyrosin, Hydroxylysin und Histidin sind in der α_2 -Kette häufiger als in der α_1 -Kette. Auf diese Tatsache kommen wir später im Zusammenhang mit der Analyse der Gel- und Solphase zurück. Die Sequenz der α_1 -Kette von Kalbshaut ist bekannt [1]; sie enthält 1052 Aminosäuren. Im Tropokollagenmolekül, welches die native moleku-

a) Kollagenfibrille (Quarternärstruktur)



b) Tropokollagenmolekül Dreikettenschraube (Tertiärstruktur)



c) Peptidschraube (Sekundärstruktur)



d) Peptidspirale, Aminosäuresequenz (Primärstruktur)

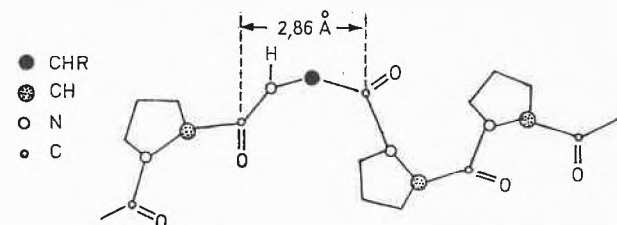


Abb. 1: Feinstruktur und chemischer Aufbau von Kollagen.

lare Einheit der Kollagenewebe ist, liegen die einzelnen linearen Ketten (α_1 , α_2) in der Polyprolin-II-Konformation vor [2] (Abb. 2). Der geringe Raumbedarf des Gly-

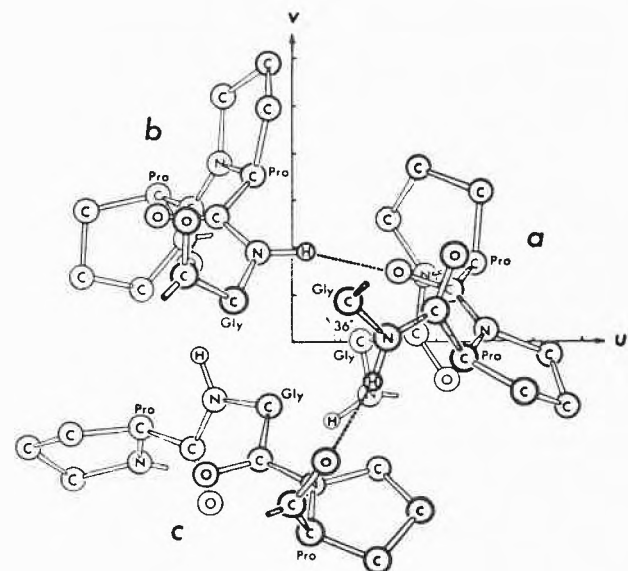


Abb. 2: Axiale Projektion des Tauberschen Polyprolin-II-Modells (2).

cins in jeder dritten Position der Sequenz sowie der hohe Anteil an Prolin und Hydroxyprolin ist essentiell für die Ausbildung der genannten Konformation. Die polaren Aminosäuren bestimmen das elektrochemische Verhalten sowie die Löslichkeit des Kollagens. Ein Viertel aller dibasischen Aminosäuren trägt je ein Ammoniakmolekül in Säureamidbindung. Die Hydroxyaminosäuren sind für die interkatenare Stabilisierung der Kollagenfibrillen verantwortlich. Die Tropokollagenmoleküle bilden im Bindegewebe Fibrillen. Die laterale Ordnung in der nativen Fibrille kommt dadurch zustande, dass ein Tropokollagenmolekül fünf Gebiete mit dichter Packungsmöglichkeit aufweist. Durch das Negativkontrastverfahren erscheinen die zwei Sorten Packungsbereiche im Elektronenmikroskop als Streifenmuster (Abb. 3).

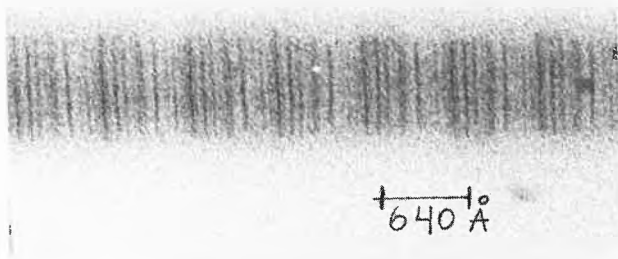


Abb. 3: Native Fibrille, Negativ kontrastiert und mit dem Elektronenmikroskop abgebildet. Die Vergrößerung ist 150000fach.

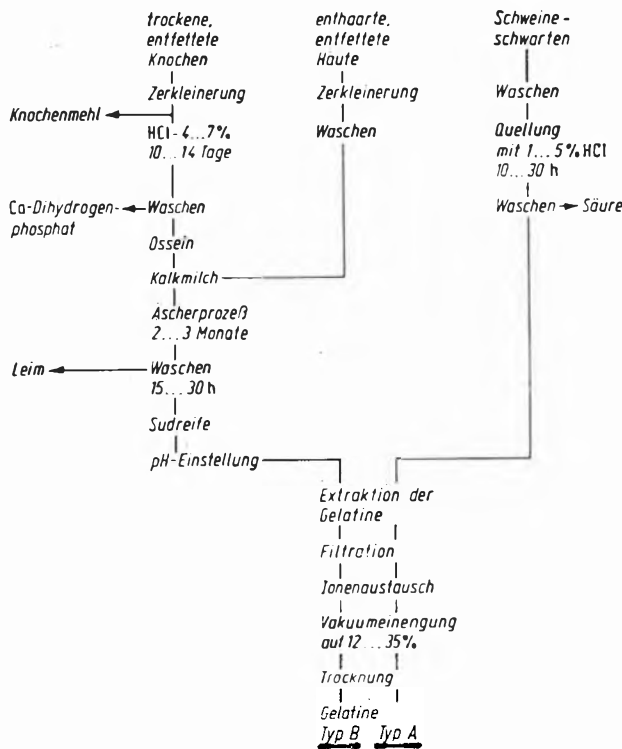


Abb. 4: Schematischer Ablauf der Gelatinegewinnung.

Zur Gewinnung der Gelatine wird das Kollagengewebe nach bestehendem Fließschema (Abb. 4 und 5) sauer oder alkalisch behandelt und die Gelatine bei erhöhter Temperatur extrahiert. Bei dieser Behandlung werden inter- und intracatenare Bindungen gespalten, das unlösliche Kollagen wird also zu löslichen Bruchstücken abgebaut, wobei verschiedene Spaltprodukte resultieren. Beim alkalischen Abbau wird auch Ammoniak freigesetzt, wodurch der isoelektrische Punkt der resultierenden Gelatine auf pH 5 sinkt (Kollagen pH 8).

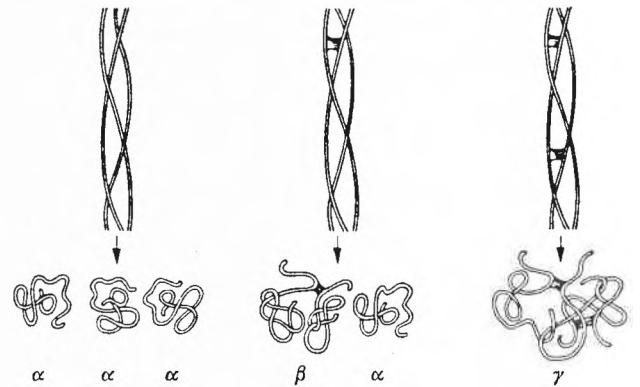


Abb. 5: Die bei der Denaturierung von Kollagen entstehenden möglichen Gelatineformen (Helix-Knäuel-Umwandlung).

1.1. Die Fraktionierung der Gelatine und das Molmassenspektrum

Die Charakterisierung der Gelatine wurde an dünnen Lösungen bei einer Temperatur $> 40^{\circ}\text{C}$, bei der die native Konformation der Gelatine aufgehoben ist, durch den Einsatz der Gelchromatographie, der Gelelektrophorese, der Lichtstreuung, der Sedimentation und der Viskosimetrie erzielt. Durch die Verwendung von zwei Gelchromatographie-Kolonnen von 7 Litern Inhalt, konnten in der Woche in 20 Durchgängen etwa 20 g Gelatine aufgetrennt werden. Das gesamte Molmassenspektrum wurde in 350 Fraktionen aufgefangen und mittels Acrylamidgelelektrophorese analysiert. Somit konnte man eine Trennmethode mit grosser Mengenkapazität und relativ geringer Auflösung (9 aufgelöste Komponenten in 90 Minuten bei der Gelchromatographie, Tabelle 2) an eine zweite Methode mit geringer Mengenkapazität, jedoch mit einer besseren Auflösung (50 aufgelöste Komponenten in 90 Minuten bei der Elektrophorese) koppeln. Auf diese Weise gelang es, die Dekonvolution (Abb. 6) des Molmassenspektrums der Gelatine durchzuführen, und es ergab sich folgendes Bild [3]:

- pauzidisperse Verteilung mit bis zu 50 Komponenten,
- Vorhandensein von intakten α -Ketten und deren Oligomere bis zu 50 Gewichtsprozent, welche im wesentlichen im Bereich der Molmasse 10^5 - 10^6 Dalton liegen,

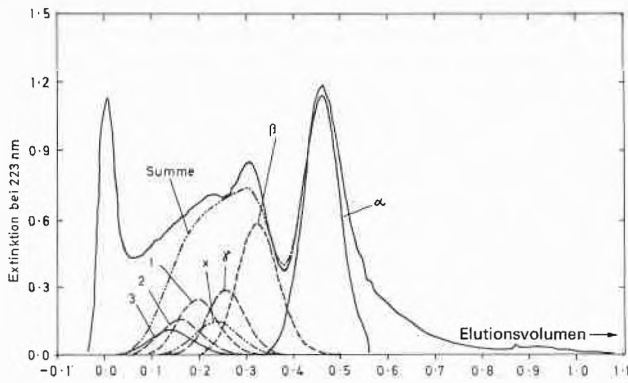


Abb.6: Dekonvolution des Elutionsdiagramms (GPC) durch die Polyacrylamidgelelektrophorese.

Tabelle 2: Die Komponenten der Gelatine und ihre Trenncharakteristiken in der Gelpermeationschromatographie.

Komponenten	S	γ	ν	$D_{eff.} = \gamma/\nu$
Monomer (α)	0,125	0,00170	0,992	0,00173
Dimer (β)	0,076	0,00155	1,162	0,00133
Trimer (γ)	0,037	0,0017	1,265	0,00134
Tetramer (x)	0,0225	0,0024	1,30	0,0018
Tetramer (1)	0,037	0,0025	1,37	0,0018
Pentamer (2)	0,025	0,003	1,445	0,0021
Hexamer (3)	0,017	0,0032	1,495	0,0021

$$c(t) = \frac{s}{2\sqrt{\pi\gamma t}} \cdot e^{-(1-\gamma)t^2/4\gamma t}; D_{eff.} = A \cdot D + \frac{B}{D}$$

- t = Elutionszeit
- s = Relative Konzentration
- ν = Relative Elutionsgeschwindigkeit
- $D_{eff.}$ = Effektive Diffusionskonstante
- $\gamma = \nu D_{eff.}$
- D = Molekulare Diffusionskonstante
- A.B = Empirische Konstante, welche die Trennkolonne charakterisieren

- die grössten Moleküle weisen eine Molmasse von $2 \cdot 10^7$ Dalton auf,
- die Molmasse der kleinsten Moleküle liegt bei etwa 10^4 Dalton.

Die Bestimmung der Molmasse, des Kettenendabstandes, des hydrodynamischen Volumens und der Sedimentations- und Diffusionskonstante von ausgewählten Komponenten (8 Komponenten) zeigt, dass

- die Gelatine unter 40°C mit der statistischen Theorie des Knäuelzustandes gut beschrieben werden kann (Tabelle 3 und 4),
- die meisten molekularen Bestandteile der Gelatine lineare und flexible Gebilde sind,
- es eine hochmolekulare Komponente ($M = 1,5 \cdot 10^7$ Dalton) gibt, welche einem molekularen Netzwerk entspricht und als Mikrogel bezeichnet werden kann.

Tabelle 3: Dimensionen der Kettenmoleküle in Lösung

Kettenmolekül im Zustand der ungehinderten Rotation der statistischen Segmente:

$$\langle r_{00}^2 \rangle = n l^2$$

$(\langle r_{00}^2 \rangle)^{1/2}$: Kettenabstand

n : Anzahl der statistischen Segmente pro Kette

l : Länge der statistischen Segmente

Verlust der ungehinderten Rotation:

$$\frac{\langle r_0^2 \rangle}{\langle r_{00}^2 \rangle} = C_\infty \text{ für Gelatine } 4,22$$

Einfluss der Lösungsmittelgüte:

$$\frac{\langle r_0^2 \rangle}{\langle r_{00}^2 \rangle} = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_\theta} \right)^{2/3} = \alpha^2 \quad ; \quad [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \right)$$

Tabelle 4: Die Molmassenabhängigkeit der Sedimentationskonstante und der Grenzviskosität.

$$[\eta]_\theta = \Phi \left(\frac{\langle r_{00}^2 \rangle}{M} \right)^{3/2} \cdot M^{1/2} \quad \text{Flory, Fox 1951}$$

Für die Gelatine: $\Phi = 2,19 \cdot 10^{23}$

$$M^{2/3} \sim S_0 [\eta]_\theta^{1/3}$$

$S_0 = K \cdot M^{4/9}$; S_0 (α -Kette) = 3,34 S.E.

$[\eta]_\theta = K' M^{2/3}$; $[\eta]_\theta$ (d-Kette) = 0,32 dl/g

S_0 : Sedimentationskonstante

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta \cdot c} \right) = \text{Grenzviskosität}$$

2. Physikalische Eigenschaften

2.1. Viskosität

Die molekulare Charakterisierung der Gelatine erlaubt es nun, auch technologisch wichtige physikalische Eigenschaften von Lösungen, wie die Viskosität, durch die Anwendung der Molmassenspektren zu beschreiben. Ein typisches Molmassenspektrum ist in Tabelle 5 dargestellt. Die Formeln für die Berechnung der Viskosität, bzw. der Grenzviskosität aus dem entsprechenden Mittelwert der Molmasse (\bar{M}_v) sowie die berechneten und gemessenen Viskositäten einiger Gelatinemuster sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Der Ladungszustand der Gelatinemoleküle, welcher durch die Änderung der pH-Werte der Lösungen in weiten Grenzen variiert werden kann, beeinflusst die Moleküldimensionen (z.B. Kettenendabstand). Die Moleküldimensionen ihrerseits bestimmen auf ähnliche Weise einerseits die Viskosität der Gelatinelösungen und andererseits die Quellung der Gelatinegele (Abb. 7, 8).

Tabelle 5: Molmassenverteilung der IAG Gelatine DGF 5294

Molmasse	Gewichtsanteil in %	Relativer Fehler	Relativer Fehler in %
1,53000 E+07	2,56	,04	1,6
855000	1,45	,10	7,2
760000	1,61	,11	7,0
665000	1,94	6,7E-02	3,4
570000	2,19	5,9E-02	2,7
475000	2,71	,21	7,7
380000	3,25	,11	3,6
285000	4,86	,16	3,3
237500	4,68	9,2E-02	1,9
190000	6,44	9,8E-02	1,5
145000	9,02	,15	1,7
95000	19,4	,27	1,3
86000	1,11	,27	24,2
74000	,951	,12	12,7
64000	2,15	,17	8,0
62000	2,29	,27	11,9
58000	1,79	,10	6,0
55000	1,84	1,1E-02	,61
51000	2,39	,12	5,0
47000	4,19	,30	7,1
43000	3,89	,31	8,1
39000	6,95	,10	1,4
35000	5,37	,41	7,7
31000	2,60	,11	4,4
27000	2,64	,10	3,8
10000	1,56	8,8E-02	5,6
Gewichtsanteil der Solphase in %	39,79	,75	1,8
Mittel Molmasse	1.09 E + 07	80000	,73
MZ	554000	6800	1,2
MS	54100	2900	5,3
MV	198000	3400	1,7
MN	70500	1500	2,1

Tabelle 6: Vergleich der gemessenen und aus dem Molmassenspektrum berechneten Viskositäten einiger IAG-Gelatinen [10]

Gelatine	Viskosität in m Poise bei 60 °C; 6,67 % Gelatine	
	gemessen	berechnet
DFG 5294	41,0	42,0
DFG 5295	43,4	43,1
HI	49,9	52,1
KK 2006	49,8	52,8
KK 1900 A	40,8	40,3
L 1701	47,7	43,6
ND 2	51,3	50,7
Pb1	34,6	36,1
Pb2	41,1	40,7
St 2766	46,4	44,8
Hochviskose Gelatine	102,4	94,4

Grundlage für die Berechnung der Viskosität:
 $\log \eta = 1,24 \cdot 10^{-1} \cdot [\eta] \cdot C + 1,173; [\eta] = 1,604 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{2/3}$

2.2. Gelbildung

Eine weitere technologisch wichtige Eigenschaft der Gelatine, die thermoreversible Gelbildung, ist von entscheidender Bedeutung für die erwähnte breite Anwendung. Unterhalb 40 °C bildet sich die native Konformation des Kollagens teilweise zurück (Polyprolin II-Helix). Dieser Vorgang ergibt bei Gelatinekonzentrationen > 0,5 g/100 g Wasser eine elastisch aktive Phase, das Gelatinegel. Die Gelbildungsfähigkeit der Gelatine wird durch ihre molekularen Eigenschaften, nämlich durch

- das Molmassenspektrum,
- den Razemisierungsgrad der α -C Atome in den Peptid-einheiten,
- die isoionische Punktverteilung der Komponenten und
- den Gehalt an imidazolhaltigen Aminosäuren

bestimmt. Es soll nun der Einfluss des Molmassenspektrums auf die Erstarrungszeit näher erörtert werden. Durch Permeationsexperimente an Gelatinegelen [4] in der Ultrazentrifuge konnte gezeigt werden, dass im Schwerfeld der Zentrifuge das Gelatinegel sich in zwei Phasen auf trennt, nämlich in eine an Gelatine konzentriertere Gelphase und in eine relativ verdünnte Solphase.

Die Gelatine hatte bei diesen Experimenten eine Konzentration von 2-4 % und die Temperatur betrug einen konstanten Wert im Bereich 5-20 °C. Die Solphase ist lediglich eine Lösung, welche bevorzugt die α_2 -Ketten und deren Spaltprodukte sowie Spaltprodukte der α_1 -Ketten, deren Molmasse unter $4,3 \cdot 10^4$ Dalton liegt, enthält. Die α_2 -Ketten sind, bedingt durch ihre Aminosäurezusammensetzung, in Wasser besser löslich als die α_1 -Ketten, verteilen sich also bevorzugt in die Solphase. Das Mengenverhältnis der α_1 - zu den α_2 -Ketten ist konstant, nämlich 2:1. Die Tatsache, dass ein Drittel aller Moleküle, deren Molmasse zwischen $9,5 \cdot 10^4$ und

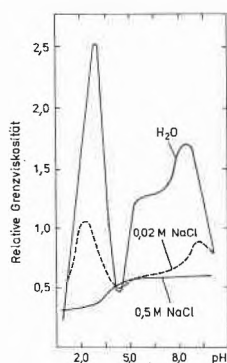


Abb. 7: Einfluss des pH auf die Grenzyviskosität der Gelatine (1).

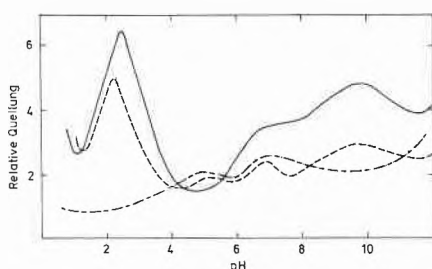


Abb. 8: Einfluss des pH auf die Quellung des Gelatinegels (1).

$4,3 \cdot 10^4$ Dalton liegt sowie alle Moleküle, deren Molmasse unter $4,3 \cdot 10^4$ Dalton ist, an dem Gelbildungsprozess nicht teilnehmen, wurde in der Formel für die Mittelwertbildung der Molmasse, welche die Erstarrungszeit beschreibt, berücksichtigt (Tabelle 7). Die gute Übereinstimmung einerseits der elektrophoretisch bestimmten Molmassenmittelwerte und andererseits der aus der Erstarrungszeit berechneten Molmassenmittelwerte (Tabelle 7, Formel 2) zeigt, dass für die ausgewählten Beispiele die weiteren molekularen Eigenschaften neben dem Molmassenspektrum eine untergeordnete Rolle spielen (Tabelle 8).

Tabelle 7: Die Ermittlung der Fibrillendicke aus kalorimetrischen Daten

$$\gamma = \frac{T_{mo} - T_{mc}}{T_{no} - T_c}$$

T_{mo} = Schmelzpunkt der Kristalle, welche ohne Unterkühlung erzeugt wurden.
 T_{mc} = Schmelzpunkt der Kristalle, welche bei endlicher Unterkühlung erzeugt wurden.
 T_c = Temperatur der Kristallisation ($T_{mc} - T_c$ = Unterkühlung)
 $\gamma = \frac{D}{d} = 3,8$; γ : Frontfaktor; D : Dicke der Fibrillen
 d : Dicke der Keime
 $D = \gamma d = 2\gamma\sigma T_{mo} (\Delta H (T_{mo} - T_c))^{-1}$
 ΔH = Schmelzwärme der Kristalle: 33 cal/cm³
 σ = Energie der Grenzfläche:
 Keim-Lösung, für die Gelatine = 7,2 erg/cm²

Tabelle 8: Die Kinetik der Kristallisation der Gelatine

$\theta = \exp[-kt^n]$
 θ = Umsatzvariable bei der Kristallisation
 Für $\theta = 0,5$ $t_{0,5}$ = Halbwertszeit der Kristallisation
 $k = \ln 2 \cdot t_{0,5}^{-n}$

Allgemein gilt:	Art der Nukleation	Dimension des Wachstums	n
	Homogen	3	4
	Homogen	2	3
	Homogen	1	2
	Heterogen	3	3
	Heterogen	2	2
	Heterogen	1	1

Für die Gelatine wurde aus Kinetischen Messungen ermittelt $n = 1,00 \pm 0,05$.

Ergänzend zu den Permeationsversuchen haben wir elektronenmikroskopische Aufnahmen über Gelatinegele gemacht [4]. Die Struktur wurde in den wässrigen Gelen durch Gefrierätzung, in den Xerogelen durch Ionenätzung dargestellt. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Gelbildung ein Phasenbildungsprozess ist. Die elastisch aktiven Elemente der Gelphase sind Fibrillen [19], welche ein Netzwerk bilden und in die Solphase eingebettet sind. Die Dicke der Fibrillen wurde einerseits aus der Permeationskonstante (Ultrazentrifugenversuche), andererseits an den elektronenmikroskopischen Abbildungen bestimmt [4]. Die Dicke der Fibrillen hängt von den Gelbildungsbedingungen ab und liegt zwischen 30–200 Å. Mercier und Mitarbeiter [14,6] haben als erste gezeigt, dass die Fibrillen der Gelphase durch Kristallisation der renaturierten Helices der Gelatine entstehen (Tabelle 9). Sie fanden durch Anwendung der Theorie von Vidotto und Kovacs Fibrillendicken, welche sich mit unseren Resultaten gut vergleichen lassen.

Die Anwendung der Theorie von Avrami auf die Kinetik der Kristallisation der Gelatine-Fibrillen ergibt eindeutig (Tabelle 10), dass es sich hier um eindimensionales Kristallwachstum an wohldefinierten Keimen handelt. Die Keime konnten von Frey und Nitschmann [7] als ein Pentadekapeptid vom Typus (Glycyl-Prolyl-Prolyl)₅ identifiziert werden.

Die Anwendung der Theorie von Avrami auf die Kinetik der Kristallisation der Gelatine-Fibrillen ergibt eindeutig (Tabelle 10), dass es sich hier um eindimensionales Kristallwachstum an wohldefinierten Keimen handelt. Die Keime konnten von Frey und Nitschmann [7] als ein Pentadekapeptid vom Typus (Glycyl-Prolyl-Prolyl)₅ identifiziert werden.

Tabelle 9: Die Depression des Schmelzpunktes der Gelatine im Gelatine-Wasser-System

$$\frac{\Delta T}{T_s (T_s - \Delta T)} = \frac{R}{\Delta H_s W} (V_L - X_1 V_L^2)$$

- Hier bedeuten:
- T_s = Schmelzpunkt des reinen Polymeren
 - T_0 = Schmelzpunkt für unendliche Verdünnung
 - ΔT = Depression des Schmelzpunktes
 - ΔH_s = Schmelzenthalpie
 - R = Gaskonstante
 - W = Molvolumen des Lösungsmittels
 - V_L = Volumenanteil des Lösungsmittels
 - X_1 = Wechselwirkungsparameter nach Flory
 - $X_1 = 0$ für ideale Lösung
 - $X_2 = 1/2$ für die kritische Temperatur der Lösung für unendlich grosse Moleküle

Für die Gelatine gelöst in Wasser gilt:
 $\Delta H_s = 45,7$ cal/cm³; $T_s = 221$ °C; $X_1 = 0,48$; $T_0 = 36,2$ °C

Tabelle 10: Die Berechnung der mittleren Molmasse (\bar{M}_s), welche die Gelbildungskinetik beschreibt.

$$\bar{M}_s^{3/2} = \left[\sum_{i=1}^{\alpha} (W_i/W_g) \cdot M_i^{3/2} + \sum_{i=\alpha+1}^j (2/3) \cdot (W_i/W_g) \cdot M_i^{3/2} \right] \cdot W_g^{3,5}$$

$$W_g = \sum_{i=1}^{\alpha} W_i + \sum_{i=\alpha+1}^j (2/3) \cdot W_i; \quad l \equiv \sum_{i=1}^n W_i$$

- M_i = Molmasse der i-ten Komponente;
- W_i = Gewichtsanteil der i-ten Komponente
- W_g = Gewichtsanteil der Gelkomponente
- W_s = Gewichtsanteil der Solkomponente
- $M_{\alpha} = 9,5 \cdot 10^4$ Dalton; $M_j = 4,3 \cdot 10^4$ Dalton

Die Erstarrungszeit (T_E) als Funktion der Molmasse (\bar{M}_s) und der Konzentration der Gelatine (C): $(T_E)^{-1} = A \cdot \bar{M}_s^{2/3} \cdot C^{3,5} + B$

2.3. Thermodynamisches Verhalten

Die thermodynamischen Eigenschaften des Gelatine-Wasser-Systems werden durch das Zustandsdiagramm

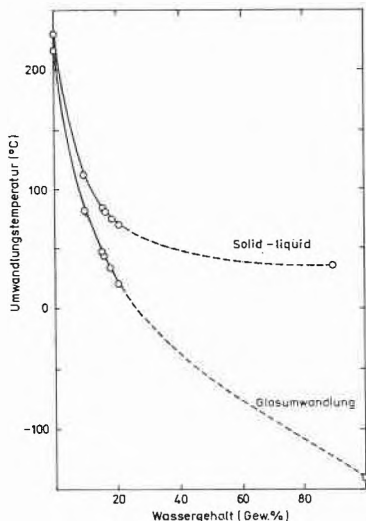


Abb. 9: Zustandsdiagramm des Gelatine-Wasser-Systems.

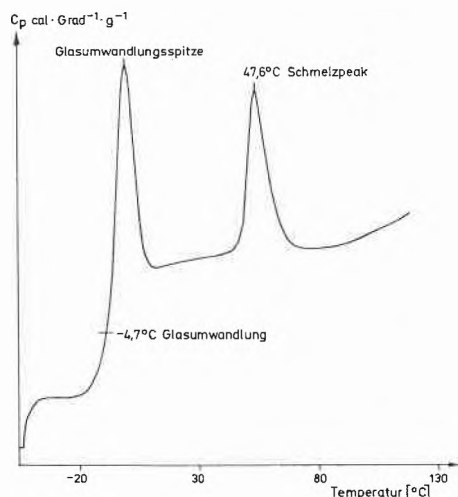


Abb. 10: Differentialthermogramm von Gelatine-Wasser (Gew.-Verhältnis 3:1).

beschrieben (Abb. 9) [13]. Die Herabsetzung des Schmelzpunktes der Gelatine durch Wasser haben wir mittels Differentialkalorimetrie bestimmt (Abb. 10). Die Anwendung der Beziehung von Flory ergibt für den Wechselwirkungsparameter Wasser-Gelatine (Tabelle 11) den sehr hohen Wert 0,475 (bei > 0,5 wäre die Gelatine bereits in Wasser unlöslich). Dieser Wert steht in gutem Einklang mit dem 2. Virialkoeffizienten, welchen wir aus Lichtstreuungsmessungen ermittelt haben ($\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ ml} \cdot \text{Mol}/\text{g}^2$). Die Schmelzenthalpie und Entropie der Gelatinefibrillen, welche auf die statistischen Segmente der Gelatine (Peptid-Einheiten) bezogen wurden, sind mit anderen Biopolymeren oder synthetischen Makromolekülen gut vergleichbar (Tabelle 12). Die extrem schnelle Gelbildung der Gelatine ist plausibel, wenn wir die schnelle Kinetik der Knäuel-Helix-Umwandlung des Kollagens und die relativ schlechte Löslichkeit der Gelatine im Wasser in Betracht ziehen.

Bei der Beschreibung der mechanischen Eigenschaften des Gelatine-Wasser-Systems werden somit folgende Zustände der Gelatine – insbesondere bei der Kapselherstellung – in Betracht gezogen: Schmelze, Lösung, Kristallin und Glas (amorphe Struktur).

Tabelle 11: Die berechneten und gemessenen Mittelwerte der Molmasse (\bar{M}_s) für die Erstarrungszeit (t_E)

Gelatine		Molmasse: $\bar{M}_s \times 10^{-5}$ Dalton		
Viskosität	Rohstoff	Äsche- rung	Berechnet aus t_E	Gemessen: Elektrophorese
Hoch	Knochen	Kalk	3,05	3,06
Hoch	Knochen	Kalk	3,00	2,99
Hoch	Haut	Kalk	2,66	2,51
Mittel	Haut	Kalk	2,14	2,19
Mittel	Knochen	Kalk	2,11	2,22
Mittel	Knochen	Kalk	2,08	2,08
Mittel	Haut	Sauer	1,68	1,70
Niedrig	Knochen	Kalk	1,26	1,21
Mittel	Knochen	Kalk	1,47	1,46
Mittel	Knochen	Kalk	1,52	1,54

Tabelle 12: Schmelzcharakteristika verschiedener Polymere

Polymer	T_s °C	H cal/Mol-HA	S cal/(Grad.Mol-HA)
Polyethylen	140	785	1,90
Polyethylenoxyd	66	660	1,95
Polychloropren	80	660	1,90
Cellulosetributyrat	207	1500	3,10
Gelatine	221	1540	3,11

T_s = Schmelzpunkt, H = Schmelzenthalpie, S = Schmelzentropie, Mol-HA = Mol Hauptkettenatome

2.4. Trocknungskinetik

Die Trocknung der Gelatine ist auf einen Permeations- und auf einen Diffusionsvorgang zurückzuführen. Versuche, die Gelatinetrocknungskinetik durch irgendwelche Diffusionskonstanten zu beschreiben, schlugen fehl [8]. Die sogenannten Diffusionskonstanten sind nämlich schichtdickenabhängig, was ein Widerspruch ist. Gehrman macht in seiner Dissertation einen brauchbaren Vorschlag [8]:

- Die Trocknung wird im wesentlichen in zwei Phasen zerlegt,
- während der ersten Phase trocknet die Gelatine bis zu Wassergehalten von 3 kg/kg Gelatine wie reines Wasser,
- während der zweiten Phase ist die Kinetik der Trocknung einerseits proportional der Trocknungskinetik in der ersten Phase ($\dot{m} > \dot{m}_1$) und andererseits proportional der Abweichung der momentanen Wassergehalte (x_m) von den Gleichgewichtswassergehalten (x_∞):

$$\dot{m}_{II} \left| x_{kn} > x_m > x_\infty = \dot{m}_I \frac{x_m - x_\infty}{x_{kn} - x_\infty} \cdot \frac{1 + \epsilon x_{kn}}{1 + \epsilon x_m} \right.$$

Mit ε wird das Schrumpfen berücksichtigt. Für die Beschreibung der Trocknungskinetik benötigt man nun die Gleichgewichtswassergehalte in Abhängigkeit des Wasserdampfpartialdruckes, d. h. die Sorptionsisotherme. Wir haben die Sorptionsisotherme auf der Grundlage der statistischen Thermodynamik in zwei Modelle aufgetrennt [9]:

- Bindung des Wassers zu den Gelatinemolekülen und
- Lösung der Gelatinemoleküle im Wasser.

Hier beschreiben drei Konstanten den Bindungsvorgang (c steht für die Verteilung der Energien der bindungsfähigen Stellen, B_0 für die Sättigung der bindungsfähigen Stellen und j_a für die Verteilungsfunktion der internen Freiheitsgrade) und vier Konstanten den Lösungsvorgang (χ steht für die gleiche Wechselwirkungskonstante wie in der Gleichung der Schmelzpunktserniedrigung, M_L und M_s stehen für die löslichen und unlöslichen Haftstellen (amorphkristallin) und q_m ist die Differenz des Potentials der gelösten und vorhandenen Haftstellen).

Diese Größen können aus den drei Sorptions-Gleichungen ermittelt werden:

$$\ln a_s = \frac{\theta_1 + 1}{\theta + 1} \left(1 + \chi \frac{1}{\theta + 1} \right) + \ln \left(\frac{\theta - \theta_1}{\theta + 1} \right) + \left(\frac{1}{\theta + 1} \right)^{1/3} - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\theta + 1} \cdot \frac{v}{zv\beta},$$

wobei die folgenden beiden Gleichungen als Nebenbedingungen erfüllt sein müssen:

$$-\left(\chi \frac{1}{\theta + 1} + 1 \right) + \ln \frac{\theta_1^{1/c}}{B^{1/c} - \theta_1^{1/c}} \cdot \frac{1}{j_a(T)} = \ln \frac{\theta - \theta_1}{\theta + 1},$$

$$v = 2M_s + 2M_L \left| 1 + \frac{1}{\theta + 1} \exp \left\{ -\frac{q_m}{kT} + 3(\theta + 1)^{2/3} - 3 \right\} \right|^{-1}$$

Die in den Gleichungen weiter vorkommenden Größen sind:

- v = Anzahl der Polymerketten
- z = Anzahl der eine Polymerkette aufbauenden Segmente
- β = Volumverhältnis der Polymersegmente zu den Sorbatmolekülen
- θ = Volumverhältnis des am Sorptionsvorgang beteiligten gesamten Wassers zum Polymeren
- θ_1 = Volumverhältnis des fest gebundenen Wassers zum Polymeren
- a_s = Wasseraktivität

Diese Gleichungen und die phänomenologische Beziehung von *Gehrmann* beschreiben die Trocknungskinetik der Gelatine mit einer für die technologischen Anwendungen ausreichenden Präzision (Abb. 11, 11 a).

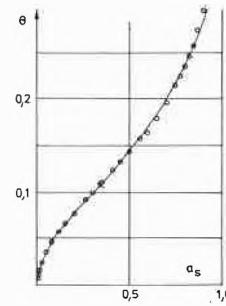


Abb. 11: Kreise: Wassergehalt θ bei steigender Wasseraktivität. Ausgezogene Kurve: nach der hier entwickelten Theorie berechneter Wassergehalt.

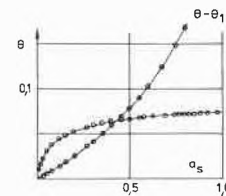


Abb. 11a: Die Anteile des fest und locker gebundenen Wassers in Abhängigkeit der Wasseraktivität. θ_1 , fest gebundenes und $\theta - \theta_1$ locker gebundenes Wasser.

Literatur

- 1 A. G. Ward und A. Courts ed.: The Science and Technology of Gelatin, Academic Press (1977).
- 2 A. Veis: Macromolecular Chemistry of Gelatin, Academic Press (1964).
- 3 P. I. Rose und S. Gross: Photographic Gelatin II (Cox, R. J. ed.) pp. 89, Academic Press (1976).
- 4 I. Tomka: Stand der Forschung an der photographischen Gelatine, *Chimia* 30, 534 (1976).
- 5 I. Tomka, H. Bohonek, A. Spühler und M. Ribeaud: Structure and Formation of the Gelatin Gel, *J. Phot. Sci.* 23, 97 (1975).
- 6 J. P. Mercier et al.: *J. Polym. Sci., Phys. Ed.* 16, 1817 (1978).
- 7 P. Frey und H. Nüschmann: *Helv. Chim. Acta* 59, 1401 (1976).
- 8 D. Gehrmann: Dissertation, Darmstadt 1979.
- 9 S. Gal, I. Tomka und R. Signer: Zur mathematischen Behandlung der Wasserdampfsorptionsisothermen quellbarer Stoffe, *Chimia* 30, 65 (1976).
- 10 Internationale Arbeitsgemeinschaft für die Untersuchung der Gelatine, Prof. Dr. Amman-Brass, CH-Fribourg.
- 11 J. Hwang: Thesis City Univ. N. Y.; Diss. Abstr. Int. B 41, 3083 (1981).
- 12 T. Ohno, S. Mizusawa und N. Takai: *Chiba Daigaku Kogakubu Kenkyo Hokoku* 31, 257 (1980).
- 13 W. Borchard, W. Bremer und A. Keese: *Colloid and Polym. Sci.* 258, 516 (1980).
- 14 P. Goddard, J. J. Biebuyck, P. A. Barriat, H. Naveau und J. P. Mercier: *Makromol. Chem.* 181, 2009 (1980).
- 15 P. Koepff: *Leder* 31, 83 (1980).
- 16 K. Wada, K. Shirai und A. Kawamura: *Leder* 31, 33 (1980).
- 17 J. Z. Mioduszewski und M. Mioduszewska: *Acta. Pol. Pharm.* 36, 75 (1979).
- 18 R. P. Zhigalova, und V. A. Petrova: *Termodinam. i Kinet. Khim. Protssosov* L, 80 (1978).
- 19 A. N. Mikhailov, E. F. Titova und E. M. Belavtseva: *Biofizika* 24, 438 (1979).

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 1. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls im folgenden Monat veröffentlicht werden.

Totalsynthese von (\pm)-Petasol und von (\pm)-Isopetasol*

Hansueli Mühle** und Markus Neuenschwander***

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

Abstract

The first total synthesis of (\pm)-petasol (2) as well as a new synthesis for isopetasol (1) is described. Pure (\pm)-isopetasol is available by a simple 10-step-sequence with a total yield of 10% (Scheme 2). If the reaction conditions of steps *h, i, j*, are carefully controlled, the same procedure leads predominantly to the thermodynamically instable petasol (2), which is isolated and characterised for the first time.

1. Einleitung

Extrakte der gemeinen Pestwurz (*Petasites hybridus*) sind in der Volksheilkunde seit Jahrhunderten vielseitig und erfolgreich eingesetzt worden. Den aktuellen Anlass zur Untersuchung der Inhaltsstoffe und deren Struktur bildeten Versuche von *Bucher* [3], der eine starke spasmolytische Aktivität von Wurzelextrakten der gemeinen Pestwurz am isolierten Meerschweinchendarm nachweisen konnte. In der Folge befassten sich vor allem *Aebi, Büchi, Stoll* und *Djerassi* [4–8] mit der Isolierung und Strukturklärung von vier Hauptkomponenten dieser Extrakte. Dabei stellte sich heraus, dass es sich um Ester zweier Grundkörper handelt, die zur Klasse der Eremophilan-Sesquiterpene gehören. Während die Konstitution dieser Grundkörper und deren Säurereste seit 1960 bekannt war [4–8], herrschte über einige Details der Konfiguration noch Unklarheit. *Neuenschwander, Steinegger* und *Engel* isolierten mittels besserer Analytik (HPLC) eine grosse Zahl von Sesquiterpenestern [9] und entdeckten mit Neopetasol (3) einen neuen Grundkörper [10]. Sodann konnte mit Hilfe der 360 MHz-¹H-NMR-Spektroskopie sowie der Röntgenstrukturanalyse eines Petasolderivats (2d) die vollständige Struktur der drei wichtigen Grundkörper Isopetasol (1), Petasol (2) und Neopetasol (3) aufgeklärt werden [11, 12].

Im Hinblick auf die interessanten physiologischen Eigenschaften der Sesquiterpenester des Typs 1, 2, 3 ist eine Totalsynthese der drei Grundkörper wünschenswert.

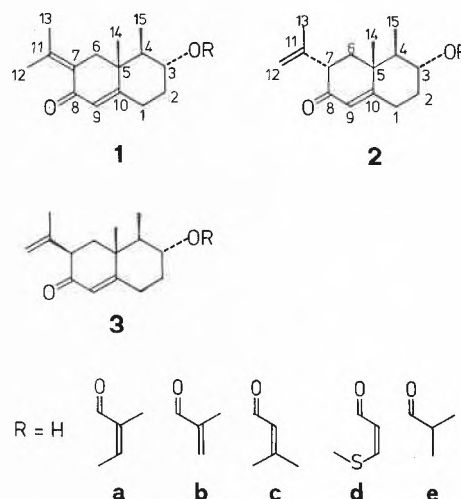
* Eingegangen am 21. Dezember 1982. Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

Petasites-Inhaltsstoffe, 8. Mitt., 7. Mitt. [1].

** Teil der Dissertation [2].

*** Korrespondenzautor: Prof. M. Neuenschwander.

Schema 1: Inhaltsstoffe der Sesquiterpen-Fraktion von *Petasites hybridus* nach [11, 12].

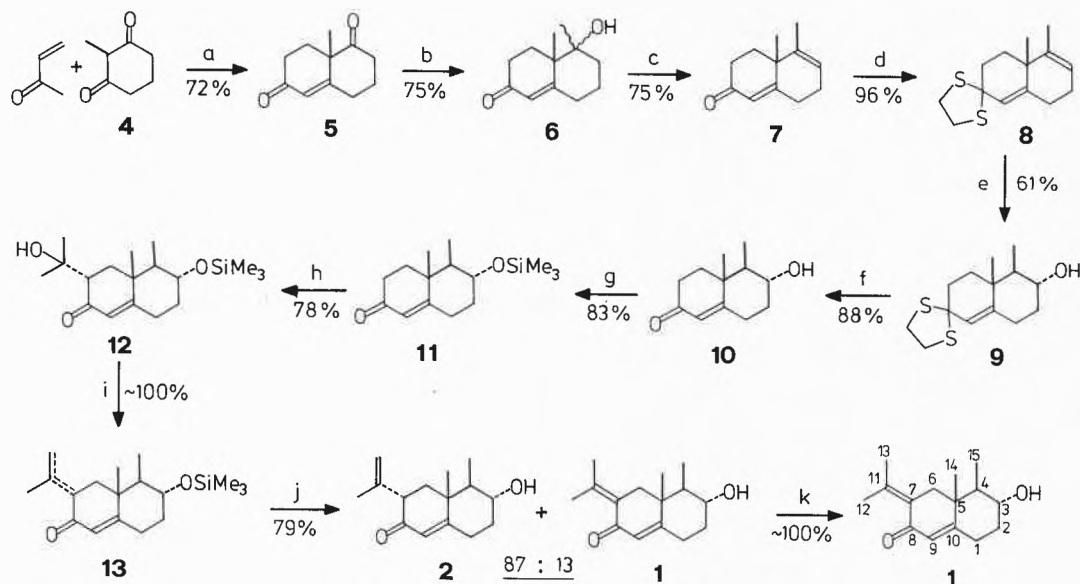


Dies umso mehr, als von Isopetasol bisher nur drei Synthesen mit relativ schlechten Ausbeuten existieren [13, 14, 15] und von Petasol (2) und Neopetasol (3) keine Synthese bekannt ist.

2. Synthese von Petasol (2) und Isopetasol (1)

2.1. *Beschreibung der Synthese.* – Das Edukt der Synthese, 2-Methyl-1,3-cyclohexandion (4) ist durch partielle katalytische Hydrierung von 2-Methylresorcin im Autoklaven in grossen Mengen und guten Ausbeuten (ca. 85%) zugänglich [16]. Die *Robinson-Anellierung* von 2-Methyl-1,3-cyclohexandion (4) mit Methylvinylketon führt zu dem als *Miescher-Wieland-Keton* bekannten Diketon 5 [17] (*Reaktion a*). Weil die direkte selektive *Grignard-Addition* einer Methylgruppe an die gesättigte Carbonylgruppe von 5 misslingt, muss die α , β -ungesättigte Carbonylgruppe vorgängig selektiv geschützt werden. Dies geschieht durch selektive Dienaminbildung von 5 mit Morpholin, wonach das Reaktionsgemisch direkt mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt und anschliessend zur milden Hydrolyse des Dienamins in Acetatpuffer erhitzt wird. Das Resultat dieser Eintopfreaktion in drei Schritten (*Reaktion b*) ist der gewünschte

Schema 2: Reaktionsschema zur Synthese von Petasol (2) und Isopetasol (1). Gesamtausbeute an Isopetasol bzw. an 87:13-Gemisch von Petasol und Isopetasol: 10,6 %.



Reaktionsbedingungen:

a: 1) KOH, MeOH, RF. 2) Pyrrolidin, Benzol, RF. *b*: 1) Morpholin, *p*-Toluolsulfonsäure, Toluol, RF. 2) CH_3MgI , Et_2O , RF. 3) NaOAc, HOAc, H_2O , MeOH, RF. *c*: H_2SO_4 (50%ig), CH_2Cl_2 , RT. *d*: Äthandithiol, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, Et_2O , RT. *e*: 1) $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, THF, 0° . 2) NaOH, H_2O_2 . *f*: $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, THF, MeOH, 0° . *g*: Me_3SiCl , NEt_3 , CH_2Cl_2 , RT. *h*: 1) LDA, ZnCl_2 , Et_2O . 2) Aceton *i*: $\text{EtOCO}-\text{N}^-\text{SO}_2-\text{N}^+\text{Et}_3$, Benzol, RT. *j*: $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$, THF, 0° . *k*: NaOH, H_2O , MeOH, RT.

Ketoalkohol **6**, dessen Konfiguration an C(4) nicht bestimmt wurde, der aber weit überwiegend ($> 95\%$) aus einem der beiden möglichen Diastereomeren besteht. Elimination von Wasser aus dem Ketoalkohol **6** im 2-Phasensystem aus 50% Schwefelsäure und Methylenchlorid nach Dutcher [18] führt zum thermodynamisch bevorzugten endozyklischen Dienon **7**. Allerdings ist das Reaktionsgemisch mit drei Nebenprodukten (total ca. 20%) kontaminiert, die durch Carbeniumion-Umlagerungen entstehen (Reaktion *c*). Die versuchte Hydroborierung von **7** mit Boran-Tetrahydrofuran-Komplex zeigt, dass bevorzugt die Carbonylgruppe zum Alkohol reduziert wird, bevor die Hydroborierung der Doppelbindung stattfindet. Deshalb muss die Carbonylgruppe geschützt und gleichzeitig die Reaktivität der zur Carbonylgruppe α , β -ständigen Doppelbindung so weit herabgesetzt werden, dass die isolierte Doppelbindung in Ring B selektiv hydroboriert werden kann. Behandlung des Dienons **7** mit Äthandithiol und Bortrifluorid-Ätherat als Katalysator führt in guten Ausbeuten zum Thioketal-dien **8** (Reaktion *d*) [19].

Die Hydroborierung von **8** (Reaktion *e*) ist der entscheidende Schritt der Synthese. Nur bei sorgfältiger Dosierung (0.75 Äquivalente) des Boran-Tetrahydrofuran-Komplexes verläuft sie einigermaßen selektiv an der Doppelbindung in Ring B. Neben ca. 9% Edukt, das durch Säulenchromatographie zurückgewonnen und wieder eingesetzt werden kann, erhält man 52% des Thioketalalkohols **9**, 13% des C(3)-C(4)-epimeren Thioketalalkohols sowie 25% Nebenprodukte. Nach Abzug von zurückgewonnenem Edukt ergibt sich somit

eine Ausbeute von 61% für **9** und 15% für das C(3)-C(4)-Epimere. Die milde Thioketal-Hydrolyse von **9** mit Thallium(III)-nitrat-trihydrat in Tetrahydrofuran/Methanol bei 0°C (Reaktion *f*) [19] ergibt das Zwischenprodukt **10**, das zwecks Vergleich mit den von Yamakawa [13] und Torii [14] publizierten Daten für das auf verschiedenen Wegen synthetisierte Acetat von **10** mit Acetanhydrid in Pyridin verestert wird. Der spektroskopische Vergleich der acetylierten Verbindungen bestätigt deren Identität. Der Ketoalkohol **10** wird mit Trimethylchlorosilan und Triäthylamin in Methylenchlorid [20] in den Silyläther **11** übergeführt (Reaktion *g*), weil die direkte Aldoladdition von Aceton an **10** wegen Unlöslichkeit des Dianions von **10** misslingt. Auch im Hinblick auf die Wasserabspaltung in Reaktion *i* erweist sich der Schutz des sekundären Alkohols als nützlich, um von vornherein die zweifache Wasserabspaltung auszuschließen.

Die Verbindung **11** wird mittels Lithiumdiisopropylamid in das Enolat übergeführt und mit Aceton unter Zusatz von Zinkchlorid in einer Aldoladdition zum Addukt **12** umgesetzt [21] (Reaktion *h*). Die Funktion des Zinkchlorides besteht darin, das nach der Addition entstandene Ketoalkoxid zu stabilisieren, so dass es weder Mehrfachaddition noch Dehydratation erleidet. Wie verschiedene Autoren [22, 23] bei ähnlichen Verbindungen festgestellt haben, entsteht stereospezifisch nur das eine der beiden möglichen Isomeren, nämlich dasjenige mit der Seitenkette an C(7) in α -Position bezüglich des Ringes, was der Konfiguration von Petasol (**2**) entspricht. Die Wasserabspaltung aus dem Aldoladdukt **12** mit dem inneren Salz N -Äthoxycarbonyl-triäthylammoniumsulfonylimid [24]

führt unter schonenden Bedingungen in einer E₁-ähnlichen Reaktion bevorzugt (Verhältnis ca. 9:1) zum terminalen Doppelbindungsisomeren **13** (Reaktion i). Dieses Gemisch jedoch ist zersetzungsanfällig, so dass es sich empfiehlt, das Rohprodukt direkt weiter umzusetzen. Die Desilylierung des Gemisches **13** mit Tetrabutylammoniumfluoridhydrat (Reaktion j [25]) führt in THF bei 0°C zu einem Gemisch von Petasol (**2**) und Isopetasol (**1**) im gut reproduzierbaren Verhältnis von 87:13. Im günstigsten Fall kann sogar ein Gemisch mit grösserem Anteil an Petasol als 9:1 erhalten werden. Dieses Gemisch aus Petasol (**2**) und Isopetasol (**1**) kann zur vollständigen Isomerisierung zu Isopetasol (**1**) mit wenig wässriger Natronlauge in Methanol behandelt werden. (Reaktion k).

2.2. *Diskussion.* – Die vorliegende Synthese erlaubt die Herstellung eines 87:13-Gemisches von Petasol (**2**)/Isopetasol (**1**) in 10 Stufen in einer Ausbeute von 10.6% ausgehend von 2-Methyl-1,3-cyclohexandion (**4**). Die Reindarstellung von Petasol (**2**) aus diesem Gemisch durch Kristallisation ist möglich, jedoch bisher mit Verlusten verbunden, da Isopetasol (**1**) die bessere Kristallisationsfähigkeit aufweist. Zur quantitativen Auftrennung kleiner Mengen des Petasol/Isopetasol-Gemisches bietet sich die HPLC an. Die basische Isomerisierung des Petasol/Isopetasol-Gemisches verläuft in nahezu quantitativer Ausbeute zu Isopetasol (**1**), so dass sich eine Totalausbeute an Isopetasol (**1**) von ca. 10% über 11 Stufen ergibt.

Die Struktur von Petasol (**2**) und Isopetasol (**1**) sowie der meisten Zwischenprodukte wurde mittels spektroskopischer

Methoden (¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS, IR und UV) verifiziert. (Tabelle 1). – Da Petasol (**2**) bisher weder als synthetisches Produkt beschrieben worden ist, noch aus Pestwurzextrakten isoliert werden konnte, wurden die aus ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Messungen erhaltenen Werte mit denjenigen von *Neuenschwander* [11, 12] für Petasyl- und Neopetasylester verglichen. Dadurch lässt sich der Isopropenylgruppe im synthetischen Produkt die α -äquatoriale Position, also die Konfiguration von Petasol (**2**) zuordnen. – Ebenso stimmen die Daten von Isopetasol mit den Werten von synthetischem [13, 14] oder natürlichem Isopetasol* [11] gut überein. Die dritte Grundstruktur, das Neopetasol (**3**) mit β -Konfiguration der Isopropenylgruppe ist über den vorliegenden Syntheseweg nicht zugänglich.

3. Vorteile im Vergleich zu bekannten Synthesen von Isopetasol (**1**)

In den letzten Jahren sind drei Synthesen von Isopetasol (**1**) bekanntgeworden, nämlich von *Yamakawa* [13], *Torii* [14] und *Bohlmann* [15]. Die Synthese von *Bohlmann* et al. (10 Stufen, Totalausbeute an (+)-Isopetasol 0,7%) verläuft ähnlich wie diejenige von *Yamakawa* et al. (10-Stufen, Totalausbeute 0,2%) ist jedoch mit moderneren Reagenzien durchgeführt worden und ergibt etwas bessere Ausbeuten. Dagegen ist das Verfahren von *Torii*

* Geringfügige Lageunterschiede der ¹³C-NMR-Spektren sind darauf zurückzuführen, dass die ¹³C-NMR-Lösung von (+)-Isopetasol etwa 6 Mal konzentrierter war als diejenige von (+)-Isopetasol.

Tabelle 1: Spektroskopische Daten von synthetischem (±)-Petasol (**2**) und (±)-Isopetasol (**1**) sowie von (+)-Isopetasol (**1**) aus Pestwurzextrakten

	(±)-Petasol (2)	(±)-Isopetasol (1)	(+)-Isopetasol (1)
¹ H-NMR (CDCl ₃) (ppm)	5.80/bs/H-C(9) 4.99/m/H _c -C(12) 4.84/bs/H _t -C(12) 3.63/txd/H-C(3) 3.11/m/H-C(7) 1.76/s/H-C(13) 1.18/s/H-C(14) 1.09/d/H-C(15)	5.76/bs/H-C(9) 3.58/txd/H-C(3) 2.91/d/H _c -C(6) 2.09/s/H-C(12) 1.85/s/H-C(13) 1.11/d/H-C(15) 0.99/s/H-C(14)	5.75/bs/H-C(9) 3.56/txd/H-C(3) 2.91/d/H _c -C(6) 2.09/s/H-C(12) 1.85/s/H-C(13) 1.12/d/H-C(15) 0.99/s/H-C(14)
¹³ C-NMR* (CDCl ₃)	10.4/q/C(15) 17.2/q/C(14) 20.0/q/C(13) 31.0/t/C(1) 35.1/t/C(2) 39.7/s/C(5) 41.7/t/C(6) 50.2/d/C(4) 50.2/d/C(7) 70.8/d/C(3) 114.1/t/C(12) 124.1/d/C(9) 143.2/s/C(11) 167.8/s/C(10) 198.5/s/C(8)	10.7/q/C(15) 17.2/q/C(14) 22.0/q/C(13) 22.5/q/C(12) 30.4/t/C(1) 35.2/t/C(2) 41.1/t/C(6) 41.9/s/C(5) 49.0/d/C(4) 70.8/d/C(3) 126.0/d/C(9) 127.1/s/C(7) 143.0/s/C(11) 166.6/s/C(10) 191.6/s/C(8)	10.8/q/C(15) 17.3/q/C(14) 22.1/q/C(13) 22.6/q/C(12) 30.4/t/C(1) 35.3/t/C(2) 41.2/t/C(6) 42.0/s/C(5) 49.1/d/C(4) 71.3/d/C(3) 126.4/d/C(9) 127.1/s/C(7) 143.0/s/C(11) 165.8/s/C(10) 191.4/s/C(8)

et. al. recht aufwendig, indem die Synthese über 21 Stufen mit einer Gesamtausbeute von 0,3% verläuft.

Im Vergleich zu diesen drei Synthesen bietet der von uns entwickelte Syntheseweg folgende Vorteile:

- Die Gesamtausbeute an Isopetasol (**1**) liegt mit rund 10% wesentlich höher.
- Nach unserem Verfahren entsteht unter kinetischer Kontrolle ein 9:1-Gemisch von Petasol (**2**)/Isopetasol (**1**). Damit ist erstmals der Grundkörper der in Pestwurz-extrakten stark vertretenen Petasylester zugänglich geworden.
- Da in der Literatur die asymmetrische Synthese des (+)-Enantiomeren des *Miescher-Wieland*-Ketons **5** beschrieben worden ist [26], eröffnet sich die Möglichkeit zur Synthese der in der Pflanze als Ester vorkommenden Enantiomeren (+)-Petasol (**2**) und (+)-Isopetasol (**1**). Eigene Vorarbeiten zeigen allerdings, dass die Wasserabspaltung mit Schwefelsäure (*Reaktion c*) unter vollständiger Racemisierung verläuft [27]. Wenn es gelingt, schonendere Bedingungen für diesen Reaktionsschritt zu finden, dann sollte einer asymmetrischen Synthese von (+)-Petasol (**2**) und (+)-Isopetasol (**1**) nichts mehr im Wege stehen.

Literatur

- E. Steinegger, A. Neuenschwander und M. Neuenschwander*: Pharm. Acta Helv. 54, 57 (1979).
- H. Mühle*: Dissertation, Bern (1982).
- K. Bucher*: Arch. exp. Path. & Pharmacol. 213, 69 (1951).
- A. Aebi, J. Büchi, T. Waaler, E. Eichenberger und J. Schmutz*: Pharm. Acta Helv. 29, 277 (1959).
- A. Stoll, R. Morf, A. Rheiner und J. Renz*: Experientia 12, 360 (1956).
- A. Aebi, T. Waaler und J. Büchi*: Pharm. Weekblad 93, 397 (1958).
- A. Aebi und C. Djerassi*: Helv. Chim. Acta 42, 1785 (1959).
- D. Herbst und C. Djerassi*: J. Amer. Chem. Soc. 82, 4337 (1960).
- E. Steinegger, A. Neuenschwander und M. Neuenschwander*: Pharm. Acta Helv. 53, 216 (1978).
- M. Neuenschwander, A. Neuenschwander und E. Steinegger*: Chimia 33, 50 (1979).
- M. Neuenschwander, A. Neuenschwander, E. Steinegger und P. Engel*: Helv. Chim. Acta 62, 609 (1979).
- M. Neuenschwander, A. Neuenschwander und E. Steinegger*: Helv. Chim. Acta 62, 627 (1979).
- K. Yamakawa, I. Izuta und H. Oka*: Chem. Pharm. Bull. 27, 331 (1979).
- S. Torii, T. Inokuchi und K. Kawai*: Bull. Chem. Soc. Japan 52, 861 (1979).
- F. Bohlmann und W. Otto*: Liebigs Ann. Chem. (1982), 186.
- J. Marshall, W. Snyder, B. Goldberg und D. Seitz*: Synth. Comm. 4, 79 (1974).
- S. Ramachandran und M. Newman*: Org. Synthesis 41, 38 (1961).
- J. Dutcher, J. McMillan und C. Heathcock*: J. Org. Chem. 41, 2663 (1976).
- R. Smith und D. Hannah*: Synth. Comm. 9, 301 (1979).
- R. Ireland und A. Willard*: J. Org. Chem. 39, 421 (1974).
- H. House, D. Crumrine, A. Ternishi und H. Olmstead*: J. Amer. Chem. Soc. 95, 3310 (1973).
- H. Hagiwara, H. Uda und T. Kodama*: J. Chem. Soc. I (1980) 963.
- K. Yamakawa, T. Mashiko und T. Satoh*: Chemistry Letters 929 (1981).
- E. Burgess, H. Penton und E. Taylor*: J. Org. Chem. 38, 26 (1978).
- E. Corey und A. Venkateswarlu*: J. Amer. Chem. Soc. 94, 6190 (1972).
- J. Gutzwiller, P. Buchschacher und A. Fuerst*: Synthesis 167 (1977).
- K. Krienbühl*: Diplomarbeit, Bern (1982).

Vortragsreferat

Structure of Cro Repressor and its implications for DNA-Protein Recognition

Prof. Dr. *B. W. Matthews, D. H. Ohlendorf, W. F. Anderson und Y. Takeda*, Institute of Molecular Biology, University of Oregon, Eugene, Oregon 97403/USA

Chemische Gesellschaft Zürich

19. Januar 1983

Cro repressor is a small dimeric protein that binds to specific sites on the DNA of bacteriophage λ . The structure of cro has been determined and suggests that the protein binds to its sequence-specific sites with a pair of twofold-related α -helices of the protein located within successive major grooves of the DNA [1].

From the known three-dimensional structure of the repressor, model building and energy refinement have been used to develop a detailed model for the presumed complex between cro and DNA. Recognition of specific DNA binding sites appears to occur via multiple hydrogen bonds between amino acid side chains of the protein and base pair atoms exposed within the major groove of DNA [2]. It is suggested that flexibility of the cro structure facilitates initial nonspecific binding of the protein to the DNA and may permit "sliding" along the surface of the DNA double helix prior to the location of specific binding sites.

From a series of amino acid sequence and gene sequence comparisons, it appears that a number of other DNA-binding proteins have an α -helical DNA-binding region similar to that seen in cro [3]. The apparent sequence homology includes not only DNA-binding proteins from different bacteriophages, but also gene-regulatory proteins from bacteria and yeast. It has also been found that the conformations of part of the presumed DNA-binding regions of cro repressor, cI repressor and CAP gene activator proteins are strikingly similar. Taken together, these results strongly suggest that a two-helical structure unit occurs in the DNA-binding region of many proteins that regulate gene expression.

Summarized by the author
B. W. Matthews

References

- W. F. Anderson, D. H. Ohlendorf, Y. Takeda und B. W. Matthews*: Structure of Cro repressor from bacteriophage λ and its interaction with DNA. Nature 290, 754-758 (1981).
- D. H. Ohlendorf, F. Anderson, R. G. Fisher, Y. Takeda und B. W. Matthews*: The molecular basis of DNA-protein recognition inferred from the structure of cro repressor. Nature, 298, 718-723 (1982).
- B. W. Matthews, D. H. Ohlendorf, W. F. Anderson und Y. Takeda*: Structure of the DNA-binding region of lac repressor inferred from its homology with cro repressor. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 79, 1428-1432 (1982).

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

MAK-Werte und ihre Überwachung am Arbeitsplatz*

Daniel Bauer

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

Abstract

Threshold limit values (TLV, MAK) are occupational exposure limit concentrations for hazardous compounds in the air at the workplace. Their purpose is to protect the exposed workers from toxic or undesired effects. For the measurement of TLV- or MAK-regulated compounds in air, american and german authorities such as the National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) and the Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) have published recommended analytical methods, which are widely accepted by industrial hygienists and which have gained some official character in their respective countries. The Schweizerische Unfallversicherungsanstalt (SUVA), being the MAK-editing authority in Switzerland, has not published recommended analytical methods and states only that the interpretation of the results has to be made by industrial hygienists. Based on a comparison of the analytical requirements of the NIOSH- and DFG-methods and considering the fact that the SUVA-MAK's are mainly based on american TLV's or german MAK's, in this paper NIOSH- and DFG-evaluated methods are recommended generally as acceptable for compliance monitoring. Indicator tubes and other analytical methods are also considered being acceptable, if they fulfill the accuracy and precision requirements of NIOSH- or DFG-recommended methods and if the monitoring is made using statistical principles.

1. Die Bedeutung der MAK-Werte für den Arbeitsschutz

Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen von gesundheitsgefährlichen Arbeitsstoffen (MAK-Werte) sind ein wichtiges Hilfsmittel für den Gesundheitsschutz am Arbeitsplatz und für die Verhütung von Berufskrankheiten. Die MAK-Werte basieren im allgemeinen auf arbeitsmedizinisch-toxikologischen Kenntnissen und Erfahrungen. Sie entsprechen derjenigen täglichen Durchschnittskonzentration eines Schadstoffes in der Luft am Arbeitsplatz, welche die Beschäftigten auch bei wiederholter Achtstundenexposition gesundheitlich nicht schädigt und auch nicht unangemessen belästigt. In der Schweiz hat die Schweizerische Unfallversicherungsanstalt (SUVA), welche die MAK-Werte nach Vorberatung mit der MAK-Kommission der Schweizerischen Gesellschaft für Arbeitsmedizin, Arbeitshygiene und Arbeitssicherheit periodisch revidiert und veröffentlicht, den MAK-Wert wie folgt definiert [1]: «Die Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) ist der obere Grenzwert derjenigen Konzentrationen eines gas-, dampf- oder staubförmigen Arbeitsstoffes in der Luft, die nach derzeitiger Kenntnis bei Einwirkung während

einer Arbeitszeit von 8-9 Stunden täglich und bis 45 Stunden pro Woche auch über längere Perioden bei der ganz stark überwiegender Zahl der gesunden, am Arbeitsplatz Beschäftigten die Gesundheit nicht schädigen.»

Die SUVA-MAK-Werte stimmen weitgehend überein mit den Threshold Limit Values (TLV) der American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) [2] und den MAK-Werten der Kommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) [3]. Liegt sowohl ein amerikanischer als auch ein deutscher Grenzwert vor, so übernimmt die SUVA gewöhnlich den tieferen der beiden Werte (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: Ausgewählte Grenzwerte von SUVA, ACGIH und DFG (ppm)

Substanz	SUVA- 1980	ACGIH- 1981	DFG- 1981	
Acetaldehyd	100	100	200	
Acrylnitril	2	2	6	(TRK)
Ammoniak	25	25	50	
Bromwasserstoff	3	3	5	
Chlorbenzol	50	75	50	
1,1-Dichlorethan	100	200	100	
Vinylchlorid	2	5	3	(TRK, Herstellung)
			2	(TRK, Ver- wendung)

Auf die Problematik der Festlegung von Arbeitsschutzgrenzwerten sei anhand der folgenden Überlegungen kurz hingewiesen. Für die MAK-Werte sind grundsätzlich die wissenschaftlich fundierten Kriterien des Gesundheitsschutzes massgebend. Die voneinander zum Teil recht abweichenden nationalen MAK-Werte zeigen jedoch, dass hier die wissenschaftlichen Experten oft nicht zu einheitlichen Beurteilungen gelangen, was zur Folge hat, dass der Anspruch der Arbeitnehmer auf Gesundheitsschutz je nach Land variieren kann. Für krebgefährliche Arbeitsstoffe werden in der Bundesrepublik Deutschland (BRD) ausserdem keine MAK-Werte angegeben, sondern nur sogenannte Technische Richtkonzentrationen (TRK), die als Jahresmittelgrenzwerte zu verstehen sind. Die TRK-Werte orientieren sich im Ge-

* Vortrag anlässlich des Symposiums «Analytische Chemie im Dienste der Volksgesundheit» der Schweizerischen Gesellschaft für Instrumentalanalytik & Mikrochemie und der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie an der 162. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft (SNG) in Basel, 7.-10. Oktober 1982.

gensatz zu den MAK-Werten primär an den technischen Gegebenheiten in den Betrieben und an den Möglichkeiten der technischen Prophylaxe. Dabei wird lediglich geprüft, ob den Werten nicht bisherige arbeitsmedizinische Erfahrungen entgegenstehen.

Die Unterscheidung von MAK- und TRK-Werten ist nicht unproblematisch. Es ist nicht unumstritten, bei carcinogenen Arbeitsstoffen, d.h. Stoffen mit gesundheitlich schwerwiegenden und irreversiblen Wirkungen, nicht arbeitsmedizinisch-hygienische, sondern technische Kriterien für die Festlegung der Grenzwerte am Arbeitsplatz als wichtigste Grundlage zu verwenden. Auch wird die Aufteilung eines Grenz- oder Richtwerts je nach technisch-wirtschaftlichen Gegebenheiten in einen höheren und einen niedrigeren Wert, wie zum Beispiel beim Vinylchlorid, aus ethischer Sicht häufig abgelehnt mit der Begründung, dass eigentlich alle Arbeitnehmer den gleichen Anspruch auf Gesundheitsschutz haben sollten.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass bei der Festlegung von Grenz- und Richtwerten der nationale Ermessensspielraum eine erhebliche Rolle spielt. Für die Interpretation von MAK-Werten lassen sich aber folgende, allgemeingültige Regeln festhalten:

- Der MAK-Wert gilt im allgemeinen nur für einen reinen Stoff. Für Gemische sind spezielle arbeitsmedizinisch-toxikologische Beurteilungen erforderlich.
- Der MAK-Wert ist ein Achtstundenmittel. Für die Zulässigkeit von kurzfristigen MAK-Wertüberschreitungen gibt es keine generellen Regeln.
- Der MAK-Wert ist eine Beurteilungsgrundlage aber keine sichere Grenze zwischen gefährlichen und ungefährlichen Schadstoffkonzentrationen.
- MAK-Werte dürfen nicht verwendet werden für
 - einen relativen Vergleich von Schadstoffen in bezug auf Toxizität oder Gesundheitsrisiken
 - als Beurteilungsgrundlage für Expositionen, die erheblich länger als acht Stunden pro Tag dauern (z.B. im Umweltschutz)
 - als Beweis für die An- oder Abwesenheit einer Berufskrankheit.

2. Arbeitshygiene und Fachleute für Arbeitshygiene

In den Vorbemerkungen zur MAK-Liste weist die SUVA darauf hin, dass weder die Probeentnahmen am Arbeitsplatz noch die analytischen Methoden noch die Interpretation der Resultate zur Zeit in den verschiedenen Ländern nach einheitlichen Gesichtspunkten durchgeführt werden, und dass eine internationale Normierung erreicht werden sollte. Deshalb müssen beim Vergleich von MAK's aus verschiedenen Ländern bisher immer die Messmethoden und ihre Fehlerbreiten berücksichtigt werden. Die SUVA hält auch besonders fest, dass bei Schadstoffmessungen am Arbeitsplatz die Interpretation der Messresultate ausschliesslich Sache von Fachleuten für Arbeitshygiene ist.

Was versteht man nun in diesem Zusammenhang unter Arbeitshygiene? Die Schweizerische Gesellschaft für Arbeitsmedizin, Arbeitshygiene und Arbeitssicherheit hat 1978 eine Fachkommission für Arbeitshygiene gegründet, welche die Arbeitshygiene in Anlehnung an die American Industrial Hygiene Association versuchsweise wie folgt definiert hat:

«Die Arbeitshygiene ist eine Wissenschaft, die zum Ziel hat, durch Erfassung, Beurteilung und Elimination vor allem von physikalischen, chemischen und biologischen Risiken den Menschen an seinem Arbeitsplatz vor gesundheitsschädlichen oder belästigenden Umgebungseinflüssen zu schützen. Bei der Elimination dieser Risiken werden die Anforderungen des Umweltschutzes berücksichtigt.»

In bezug auf chemische Schadstoffe kann der Arbeitshygieniker als ein Fachmann bezeichnet werden, der ausbildungsmässig in der Lage ist, Schadstoffrisiken zu identifizieren, zu messen und zu beseitigen. Dazu benötigt der Arbeitshygieniker unter anderen auch chemisch-technische, toxikologisch-biologische und arbeitsphysiologische Kenntnisse. Für die Messungen muss er ausserdem über ein geeignetes chemisch-analytisches Labor verfügen. Für nähere Angaben über die Funktion und Arbeitsweise eines solchen Arbeitshygielabors sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen (vgl. [4] und dortige Referenzen).

In der Schweiz gibt es bis heute keine systematische Aus- und Weiterbildungsangebote für Arbeitshygieniker, und nur an wenigen Hochschulen und Universitäten wird auf dem Fachgebiet der Arbeitshygiene Forschung betrieben. Es erstaunt daher nicht, dass Fachleute für Arbeitshygiene in Behörden, Industrie und Hochschulen relativ selten zu finden sind.

Nach dem neuen Bundesgesetz über die Unfallversicherung vom 20. März 1981 (UVG), das 1984 in Kraft treten soll, ist vorgesehen, dass der Bundesrat Vorschriften über die Mitwirkung von Arbeitsärzten und anderen Spezialisten der Arbeitssicherheit in den Betrieben erlässt (Art. 83.2). In einer Vollzugsverordnung sollen die Voraussetzungen ihres Bezugs, ihre berufliche Aus- und Weiterbildung und ihre Stellung im Betrieb geregelt werden. Damit dürften auch die Kriterien für den Bezug, die Aus- und Weiterbildung sowie die Stellung der Fachleute für Arbeitshygiene, welche die SUVA für die Interpretation von MAK-Messungen als ausschliesslich zuständig bezeichnet, näher umschrieben werden.

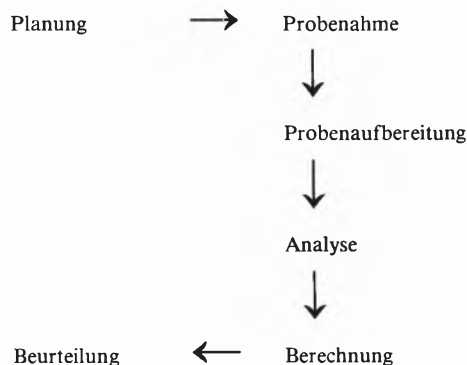
3. Die Messung von Maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK-Analytik)

Quantitative arbeitshygienische Schadstoffmessungen zur Expositionsüberwachung von Mitarbeitern sind im allgemeinen schwierig und anspruchsvoll, weil einerseits die zu messenden Konzentrationen oft sehr niedrig sind (Spurenanalytik), und andererseits zum Teil erhebliche Konzentrationsschwankungen am Arbeitsplatz vorkommen können (Statistik, Meßstrate-

gie, was, wann, wo, wie lange, wie oft und auf welche Weise messen). Aussagekräftige Arbeitsplatzmessungen von gesundheitsgefährlichen Schadstoffkonzentrationen sind deshalb oft recht aufwendig.

Eine Arbeitsplatzmessung kann man im Prinzip in 6 einzelne Schritte unterteilen, die je nach Umständen in andere personelle Zuständigkeiten fallen können (vgl. Abb. 1). So ist für die Planung und Beurteilung von MAK-Messungen primär der Arbeitshygieniker zuständig. Die Probenahme kann je nach Situation auch vom Betriebspersonal vorgenommen werden, und für die Probenaufbereitung, Analyse und Berechnung können auch analytische Dienstleistungslaboratorien zugezogen werden. Wichtig ist jedoch in jedem Fall, dass der Arbeitshygieniker für die nötige Gesamtkoordination aller Arbeitsschritte sorgt. Er hat dabei vor allem sicherzustellen, dass das Resultat einer MAK-Messung sich nicht in einer reinen Zahlenangabe erschöpft, sondern alle für die arbeitshygienische Beurteilung erforderliche Angaben enthält.

Abb. 1: Prinzip einer arbeitshygienischen Schadstoffmessung am Arbeitsplatz



Nur eine umfassende Resultatangabe ist als Grundlage für die arbeitshygienische Abschätzung des Gesundheitsrisikos und für allfällig erforderliche Arbeitsschutzverbesserungen brauchbar. Zum Resultat einer solchen Arbeitsplatzmessung gehören unter anderem folgende Angaben:

- Zahlenwert der Messung und Dimension
- Dauer und Art der Probenahme
- Analysenverfahren mit Verfahrenskenngrößen
- Messort, Messzeit, Messbedingungen
- ergänzende Angaben über den involvierten Arbeitsplatz (z.B. Anlage, Prozess, Arbeitsverhältnisse, Arbeitsweise, Arbeitsschutzmittel etc.)

Mit den MAK-Messungen ist auch eine ethische Verantwortung verbunden. Die am Arbeitsplatz betroffenen Mitarbeiter müssen sich darauf verlassen können, dass die Messungen, Interpretationen und die darauf basierenden Gesundheitsschutzmassnahmen richtig sind.

4. Probenahme- und Analysenmethoden für MAK-Messungen

Für die unmittelbare MAK-Überprüfung kommen vor allem diskontinuierliche, integrierende und personengebundene Methoden in Frage. Integrierend muss die Methode sein, weil der MAK-Wert als Mittelwert über einen Achtstundenarbeitstag zu verstehen ist. Eine personengebundene Probenahme drängt sich auf, weil die Luft aus der unmittelbaren Atemzone des exponierten Mitarbeiters beurteilt werden muss. Schliesslich sind diskontinuierliche Verfahren, bei welchen Probenahme und Analyse zeitlich voneinander unabhängig vorgenommen werden können, erforderlich, wenn die Probenahmegeräte leicht und tragbar sein sollen. Dies ist insbesondere nötig, wenn es sich um ortsveränderliche Arbeitsplätze handelt (der Arbeitsplatz eines Mitarbeiters umfasst im Sinne der MAK-Definition alle arbeitsbedingten Aufenthalte während des Achtstundentages).

Beim Standardverfahren der MAK-Messung trägt der Mitarbeiter das Probenahmegerät während der ganzen Achtstundenarbeitsschicht auf sich. Die laufend aus dem unmittelbaren Atembereich gezogene Probe wird anschliessend ins Labor überführt und analysiert. Die so ermittelte Achtstundendurchschnittskonzentration lässt sich unmittelbar mit dem MAK-Wert vergleichen.

Können keine tragbaren Probenahmegeräte eingesetzt werden, so kann die MAK-Messung auch mit ortsfesten Geräten stationär durchgeführt werden. Auch hier sollte die Probenahme immer im unmittelbaren Atembereich des exponierten Mitarbeiters erfolgen. Bei ortsfesten Arbeitsplätzen ist dies durch geeignete Anordnung der Probenahmeverrichtung meist zufriedenstellend möglich. Bei ortsveränderlichen Arbeitsplätzen mit mehreren Arbeitsbereichen ist dies erheblich schwieriger und bedeutet meist einen grossen Messaufwand mit mehreren Messgeräten. Hier müssen die Schadstoffkonzentrationen in allen Arbeitsbereichen im Atembereich gemessen und gemäss der jeweiligen Aufenthaltsdauer des Mitarbeiters zeitlich gewichtet werden. Die zeitgewogene Mittelung der Konzentrationen, das heisst die rechnerische Bestimmung der Achtstundendurchschnittskonzentration, erfolgt nach folgender Formel:

$$c_{8h} = \frac{c_1 t_1 + c_2 t_2 + c_3 t_3 + \dots + c_n t_n}{t_1 + t_2 + t_3 + \dots + t_n}$$

$$t_1 + t_2 + t_3 + \dots + t_n = 8 \text{ h}$$

c = Konzentration (ppm oder mg/m^3)
 t = Zeit (Stunden, h)

Zur Not können für MAK-Messungen auch Kurzzeitmessmethoden eingesetzt werden. Das Prinzip der MAK-Überprüfung mit Kurzzeitmessungen basiert auf der Annahme, dass die Schadstoffkonzentrationen am Arbeitsplatz in der Regel lognormal verteilt sind. Unter dieser Annahme lässt sich mit stichpro-

benartig über den ganzen Arbeitstag verteilten Kurzzeit- oder Momentanmesswerten der geometrische Mittelwert und die geometrische Standardabweichung abschätzen. Der Vergleich der so bestimmten Schadstoffkonzentrationsverteilung mit dem MAK-Wert muss mit statistischen Methoden erfolgen. Der MAK-Wert gilt normalerweise als eingehalten, wenn die Wahrscheinlichkeit einer Grenzwertüberschreitung kleiner als 5% ist.

Für die Achtstundenprobenahme am Arbeitsplatz werden bevorzugt Adsorptionsröhrchen mit z.B. Aktivkohle, Kieselgel oder Tenax als Adsorptionsmaterial eingesetzt, durch die mit einer tragbaren Pumpe eine definierte Menge Luft aus dem Atembereich des Mitarbeiters abgesaugt wird. Je nach Substanz kommen als Sammelgeräte auch Waschflaschen oder sogenannte Impinger mit geeigneten Absorptionsflüssigkeiten in Frage. Stäube werden gewöhnlich mit einer Pumpe auf Faserfiltern oder auf Membranfiltern mit definierter Porengrösse gesammelt. Für gewisse Gase und Dämpfe können anstelle von Pumpen auch sogenannte Diffusions- oder Passivsammler eingesetzt werden, welche zur Sammlung auf einer Adsorptionsschicht das molekulare Diffusionsvermögen der Substanzen in Luft ausnützen.

Für die Analysen der Proben im Labor kann im Prinzip das ganze Spektrum der klassischen nasschemischen, physikalisch-chemischen und instrumentellen Analysemethoden eingesetzt werden (z.B. IR, UV, VIS, GC, GC-MS, DC, HPDC, LC, HPLC, NMR, AA). In der Praxis ist es aber sinnvoll, sich bei den MAK-Messungen auf einige wenige, möglichst standardisierte Analysemethoden zu beschränken, die dafür auch in weniger spezialisierten Laboratorien durchgeführt werden können. Für die MAK-Messung von Gasen und Dämpfen sind gaschromatographische Methoden am gebräuchlichsten. Stäube werden meist gravimetrisch bestimmt und, wenn nötig, auf ihre chemische Zusammensetzung analysiert. Bei mineralischen Stäuben wird häufig auch die Korngrößenverteilung untersucht. Für gewisse Stäube, wie z.B. Asbest, sind mikroskopische Partikelzählverfahren gebräuchlich. Hie und da ist vor der eigentlichen analytischen Bestimmung noch eine Umsetzung nötig, um die Substanz in ein für die Messung geeignetes Derivat überzuführen.

5. Anforderungen an die Verfahren zur MAK-Messung

Um für arbeitshygienische Arbeitsplatzbeurteilungen brauchbar zu sein, muss eine Messmethode in bezug auf Probenahme und Analyse den folgenden, minimalen Qualitätsanforderungen genügen.

Anforderungen an die Probenahmegeräte:

Eine fehlerfreie Probenahme ist eine der Grundvoraussetzungen für ein einwandfreies Messresultat. Die Zuverlässigkeit der Probenahmegeräte spielt hier eine entscheidende Rolle. Ein Probenahmegerät sollte

während einer Achtstundenmessung ohne jegliche Kontrolle und Wartung störungsfrei arbeiten. Auch muss ein Probenahmegerät, das während einer Achtstundenschicht getragen werden muss, möglichst leicht, klein und praktisch sein, damit der Mitarbeiter bei seiner Arbeit nicht behindert wird. Nur wenn die Probenahmegeräte diese Voraussetzungen erfüllen, lässt sich gewährleisten, dass die Mitarbeiter motiviert werden können, diese Geräte wenn nötig auch während eines ganzen Arbeitstages zu tragen.

Anforderungen an die Analysenverfahren:

- Das Verfahren muss in bezug auf Empfindlichkeit dem MAK-Wert angepasst sein (z.B. Messbereich 1/2 MAK bis 2 MAK).
- Das Verfahren muss unter Arbeitsplatzbedingungen für den zu messenden Stoff genügend spezifisch sein (z.B. Verfälschung durch Störkomponenten maximal 10%).
- Das Verfahren muss standardisiert oder mit anderen, allgemein anerkannten Verfahren vergleichbar sein.

6. Prüfung der Methoden für MAK-Messungen im Labor

Neue, am Arbeitsplatz noch nicht erprobte Methoden müssen, um in der Praxis problemlos eingesetzt werden zu können, vorher im Labor geprüft werden. Diese Prüfung sollte grundsätzlich möglichst praxisnah erfolgen und das ganze Verfahren von der Probenahme bis zur Analyse umfassen. So sollten bei der Prüfung Probenahmedauer und Probevolumen den betrieblichen Einsatzbedingungen entsprechen, die Prüfgaskonzentrationen im MAK-Bereich liegen und die Prüfapparatur eine Untersuchung von Störeffekten und Matrixfaktoren erlauben (z.B. Fragen von Stoffgemischen, Klimaeinflüsse wie Temperatur, Feuchtigkeit, Druck).

Bei einer Prüfung werden im allgemeinen folgende Verfahrensbereiche untersucht und beurteilt:

- Empfindlichkeit des Verfahrens (z.B. Messwertveränderung im MAK-Bereich, Linearität)
- Präzision des Verfahrens (z.B. rel. Standardabweichung, 95%-Streubereich im MAK-Bereich)
- Richtigkeit des Verfahrens (z.B. systematische Abweichung vom wahren Wert im MAK-Bereich)
- Störeinflüsse und Störstoffe beim Verfahren (z.B. bei der Luftvolumenmessung oder bei der Probenahme, resp. Analyse)
- Lagerfähigkeit der Proben (z.B. 5-Tagestest)
- Überführungsrate des Verfahrens (z.B. Desorptionsrate bei Methoden, die Adsorptionsröhrchen für die Probenahme benützen)

Die Prüfung einer Methode kann recht aufwendig werden, wenn alle Faktoren und Einflussgrößen geprüft werden müssen. Eine solche vollumfängliche Prüfung einer Methode erfordert einen Aufwand, den die meisten in der Praxis mit MAK-Messungen betrauten Labors nicht betreiben können. Umfassende

Prüfungen werden denn auch praktisch nur von Institutionen durchgeführt, die auf Arbeitsschutzanalytik spezialisiert sind und auf diesem Gebiet Forschung betreiben.

7. Klassifizierung und Standardisierung von MAK-Messmethoden

Um die Verfahren zur MAK-Messung zu klassifizieren und standardisieren, sowie um sie auch für behördliche Kontrollmessungen einsetzen zu können, hat in den USA das National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) allgemeingültige Beurteilungskriterien aufgestellt und eine umfassende Methodensammlung publiziert, die laufend ergänzt wird [5]. Nach NIOSH werden die Sammel- und Analysenmethoden wie folgt klassifiziert:

NIOSH-Klassifizierung von Analysenmethoden

Klassifizierung	Kommentar
A Recommended	Fully evaluated and successfully, collaboratively tested
B Accepted	Thoroughly evaluated and accepted by NIOSH
C Tentative	In wide use, adopted or recommended by other agencies
D Operational	Only partially evaluated, shows promise of being acceptable
E Proposed	New, untested sampling method

Die als A oder B eingestufteten Methoden sind von NIOSH geprüft [6] und werden in den USA von der Occupational Safety and Health Administration (OSHA) offiziell für behördliche Kontrollmessungen eingesetzt (sog. compliance monitoring). Für diese Methoden gelten in bezug auf Genauigkeit und Zuverlässigkeit folgende Mindestanforderungen:

Genauigkeit der von NIOSH anerkannten Methoden

Konzentration	max. zulässiger Gesamtfehler (Vertrauensbereich 95%)
0 bis $\frac{1}{2}$ TLV	+/- 50%
$\frac{1}{2}$ TLV bis TLV	+/- 35%
TLV bis $2 \times$ TLV	+/- 25%

Bemerkungen:

- Fehler für Probenahme und Analyse zusammen
- Probenahmedauer zwischen 1 und 8 Stunden
- Proben während mindestens 5 Tagen stabil
- systematischer Fehler maximal 10%
- Überführungsrate für Adsorptionsröhrchen mind. 75%, für Filter mind. 90%

Neben den im NIOSH-Manual of Analytical Methods [5] aufgeführten Laboranalysenmethoden werden von NIOSH auch die in der Praxis weit verbreiteten, direktanzeigenden, kolorimetrischen Prüfröhrchen für Arbeitsplatzmessungen zugelassen, wenn sie bei der experimentellen Prüfung im Testlabor die für B-klassierte Labormethoden geforderte Genauigkeit erreichen [7]. Prüfröhrchen sind im Arbeitsschutz sehr beliebt, weil sie einfach, billig, vor Gebrauch lagerfähig und ohne grosse Vorbereitungen sofort einsetzbar sind. Sie zeigen das Resultat bereits unmittelbar nach

der Probenahme an und erlauben so, wenn nötig, auch arbeitshygienische Sofortmassnahmen.

In der BRD hat die MAK-Kommission der DFG eine Arbeitsgruppe Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe eingesetzt, welche einzelne Methoden systematisch überprüft und publiziert, wenn sie für MAK-Messungen empfohlen werden können [8]. Diese Methoden werden von den deutschen Berufsgenossenschaften offiziell anerkannt. Bei kanzerogenen Stoffen, die durch TRK-Werte geregelt sind, müssen in der BRD diese offiziellen Methoden für die Arbeitsplatzüberwachung eingesetzt werden. Die für die Zulassung von Methoden verwendeten Beurteilungskriterien decken sich praktisch mit den NIOSH-Kriterien. Es besteht lediglich ein gewisser Unterschied in den Anforderungen an den Messbereich. So müssen TRK-Messmethoden mindestens den Bereich von $\frac{1}{5}$ TRK bis 3 TRK umfassen (NIOSH-anerkannte Methoden: $\frac{1}{2}$ TLV bis 2 TLV). In der BRD publizieren auch noch andere öffentliche oder private Institutionen Analysenmethoden, die sie auf ihre Eignung für Arbeitsplatzmessungen geprüft und für gut befunden haben [9-11].

8. Durchführung und Interpretation von Schadstoffmessungen am Arbeitsplatz

Die Durchführung und Interpretation von Schadstoffmessungen am Arbeitsplatz ist relativ einfach, wenn es sich um Einzelstoffe handelt und erprobte NIOSH- oder DFG-Methoden bekannt sind. In diesen Fällen muss bei der Messung gewöhnlich nicht mit besonderen Störeinflüssen gerechnet werden, und die Interpretation der Messresultate, d.h. der Vergleich mit dem MAK-Wert, kann nach standardisierten statistischen Methoden vorgenommen werden [12, 13]. Wird jedoch im Betrieb mit Stoffgemischen gearbeitet, oder ist in der Luft am Arbeitsplatz mit solchen zu rechnen, so erfordern die Schadstoffmessungen je nach den möglichen gegenseitigen Störeinflüssen eine besonders grosse analytische Erfahrung. Unter Umständen muss eine Methode mit dem zu erwartenden Schadstoffgemisch im Labor zuerst experimentell überprüft werden. Die arbeitshygienische Interpretation von Messresultaten ist beim Vorliegen von Schadstoffgemischen besonders schwierig und umstritten. So werden z.B. rechnerische Verfahren zur Gemischbeurteilung, wie sie von der ACGIH für einfache Gemische empfohlen werden [2], von der DFG [3] und der SUVA [1] als unzulässig und als möglichen Synergismen oder Antagonismen von Schadstoffwirkungen zu wenig Rechnung tragend abgelehnt. Beim Vorliegen von Schadstoffgemischen am Arbeitsplatz wird im allgemeinen empfohlen, eine individuelle, arbeitstoxikologische Beurteilung vorzunehmen. Bei komplexen oder schwierigen Gemischen sollte für die Durchführung und Beurteilung von Schadstoffmessungen unbedingt ein Fachmann für Arbeitshygiene zugezogen werden, wie dies die SUVA

einleitend zur MAK-Liste bei der Interpretation von Messresultaten allgemein fordert.

9. Diskussion und Folgerungen

MAK-Werte werden in den USA und in der BRD jeweils mit grossem Aufwand auf wissenschaftlicher Grundlage erarbeitet. Sowohl für die TLV-Liste der ACGIH als auch für die MAK-Liste der DFG werden periodisch arbeitsmedizinisch-toxikologische Begründungen publiziert [14, 15]. Viele Staaten stützen sich daher, wie z.B. die Schweiz, weitgehend auf diese arbeitsmedizinisch-toxikologisch begründeten Werte ab oder verzichten ganz auf die Erarbeitung eigener Werte.

Für die Messung von MAK-Werten haben sowohl die ACGIH als auch die DFG überprüfte und empfohlene Messmethoden publiziert. Die SUVA hat für die Messung ihrer MAK-Werte keine Messmethoden veröffentlicht. Sie verweist einleitend zur MAK-Liste lediglich auf ihre Abteilung Unfallverhütung, die auf Anfrage Auskünfte über Messmethoden, Massnahmen zur Einhaltung der MAK und andere technische Probleme erteilt, und hält dabei fest, dass die Interpretation der Schadstoffmessungen ausschliesslich Sache von Fachleuten für Arbeitshygiene ist.

Da es sich bei den SUVA-MAK-Werten in den meisten Fällen um Werte handelt, die entweder aus der amerikanischen TLV-Liste oder der deutschen MAK-Liste übernommen worden sind, liegt es auf der Hand, sich auch auf die in den USA und der BRD empfohlenen Messmethoden abzustützen. Aus diesen Überlegungen heraus lassen sich für den Einsatz von Messmethoden zur Überprüfung von SUVA-MAK-Werten folgende unverbindliche Empfehlungen machen:

A. Empfohlene Methoden:

- NIOSH-anerkannte Methoden (A- oder B-Methoden)
- DFG-anerkannte Methoden

B. Zulässige Methoden:

- Prüfröhrchen, die den NIOSH-Anforderungen einer B-Methode entsprechen
- übrige Methoden, wenn sie den NIOSH-Anforderungen einer B-Methode entsprechen

Abschliessend sei noch erwähnt, dass die Kommission Arbeitshygiene der Schweizerischen Gesellschaft für Arbeitsmedizin, Arbeitshygiene und Arbeitssicherheit nach Rücksprache mit der SUVA und der MAK-Kommission der Gesellschaft beschlossen hat, die Erarbeitung einer Liste mit den für die Messung der SUVA-MAK-Werte empfehlenswerten Methoden an die Hand zu nehmen.

Zusammenfassung

Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK-Werte) sind Grenzwerte für Schadstoffkonzentrationen in der Luft am Arbeitsplatz mit dem Ziel, die Beschäftigten während ihrer Arbeit vor gesundheitsschädlichen oder belastenden Einflüssen zu schützen. Zur



Daniel Bauer

geb. 1945, Chemiestudium an den Universitäten Basel und Lausanne, Dissertation an der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich (1972), Research Associate an der Columbia Universität in New York (1972-73), Weiterbildung in industrieller Toxikologie am Institute of Occupational Health in Helsinki (1974), wissenschaftlicher Adjunkt beim Arbeitsärztlichen Dienst des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit (1973-79), Forschungstätigkeit am Institut für Toxikologie der Eidg. Techn. Hochschule in Schwerzenbach (1975-79), Mitglied der American Industrial Hygiene Association und der Schweiz. Gesellschaft für Arbeitsmedizin, Arbeitshygiene und Arbeitssicherheit (Vorsitz der Kommission Arbeitshygiene und Mitglied der MAK-Kommission der Gesellschaft), seit 1979 Leiter der Sektion Arbeitshygiene der Abteilung Sicherheit und Umweltschutz, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel.

Überprüfung von maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen sind in den USA vom National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) und in der BRD von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) erprobte und behördlich anerkannte oder empfohlene Messmethoden publiziert worden. In der Schweiz gibt es keine entsprechenden Empfehlungen für die Kontrolle von MAK-Werten. Die Schweizerische Unfallversicherungsanstalt (SUVA), welche die Werte in der Schweiz festlegt, hält lediglich fest, dass die Interpretation der Schadstoffkonzentrationen am Arbeitsplatz ausschliesslich Sache von Fachleuten für Arbeitshygiene ist. Basierend auf einer Übersicht über die arbeitshygienischen Methoden zur Messung und Interpretation von MAK-Werten und ausgehend von der Tatsache, dass die SUVA-MAK-Werte mit den entsprechenden amerikanischen und deutschen Grenzwerten weitgehend identisch sind, werden in dieser Arbeit auf unverbindlicher Basis einige Mess-Empfehlungen gemacht. Als empfehlenswert für die Messung von SUVA-MAK-Werten werden in erster Linie NIOSH- oder DFG-erprobte Methoden erachtet. Prüfröhrchen und andere Messmethoden werden für MAK-Messungen ebenfalls empfohlen, wenn sie die analytischen Qualitätsanforderungen der NIOSH-empfohlenen Methoden erfüllen, und wenn der MAK-Wertvergleich mit den nötigen statistischen Methoden erfolgt.

Im Text verwendete Fachabkürzungen:

AA	Atomabsorptionsspektroskopie
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists (USA)
DC	Dünnschichtchromatographie
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektroskopie
HPDC	High Performance Dünnschichtchromatographie
HPLC	High Performance Liquidchromatographie
IR	Infrarotspektroskopie
LC	Liquidchromatographie
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health (USA)

NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OSHA	Occupational Safety and Health Administration (USA)
ppm	parts per million (cm^3/m^3 Gas oder Dampf in Luft)
SUVA	Schweizerische Unfallversicherungsanstalt
TLV	Threshold Limit Value
TRK	Technische Richtkonzentration
UV	Ultraviolettspektroskopie
UVG	Bundesgesetz über die Unfallverhütung vom 20.3.1981
VIS	Visible Spektroskopie

Literatur

- Schweizerische Unfallversicherungsanstalt (SUVA): Zulässige Werte am Arbeitsplatz: Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK) gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. SUVA, Form 1903, Luzern, 1980.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH): Threshold Limit Values for Chemical Substances in Workroom Air Adopted by ACGIH for 1981. ACGIH Publishing Office, Cincinnati, 1981.
- Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft: Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Mitteilung XVIII, Verlag Weinheim, 1982.
- Bauer, D.: Aufgaben und Funktion eines Arbeitshygieneleiters in der chemischen Industrie. Chem. Rundschau 35, Nr. 21, 17-18, 19.5.1982.
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH):
 - NIOSH-Manual of Analytical Methods, Vol. 1-7. US Dept. of Health, Education and Welfare, Public Health Service, Center for Disease Control, NIOSH, Cincinnati, Ohio, 1982.
 - NIOSH-Manual of Sampling Data Sheets, 1977 Edition + 1978 Supplement, US Dept. of Health, Education and Welfare, Public Health Service, Center for Disease Control, NIOSH, Cincinnati, Ohio, 1978.
- Taylor, D.G., Kupel, R.E. und Bryant, J.M.: Documentation of the NIOSH Validation Tests. US Dept. of Health, Education and Welfare, Public Health Service, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio, 1977.
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): NIOSH-Certified Equipment List, Supplement. US Dept. of Health, Education and Welfare, Public Health Service, Center for Disease Control, NIOSH, Cincinnati, Ohio, October 1981.
- Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Arbeitsgruppe Analytische Chemie: Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Band 1: Luftanalysen, Verlag Chemie, Weinheim, 1982.
- Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften:
 - Von den Berufsgenossenschaften anerkannte Analyseverfahren zur Feststellung der Konzentration krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft in Arbeitsbereichen. Carl Heymanns Verlag KG, Köln, Bestell-Nr. ZH1/120, Nov. 1981.
 - Regeln zur Messung und Beurteilung gesundheitsgefährlicher mineralischer Stäube. Carl Heymanns Verlag KG, Köln, Bestell-Nr. ZH1/561, April 1977.
- Verein Deutscher Ingenieure (VDI): VDI-Richtlinie Nr. 2265, Feststellen der Staubsituation am Arbeitsplatz zur hygienischen Beurteilung. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, VDI, Düsseldorf, 1982.
- Bundesministerium für Arbeit (BMA): Technische Regeln für gefährliche Arbeitsstoffe: TRGA 401, Anwendung von technischen Richtkonzentrationen - TRK. Bekanntmachung des Bundesministers für Arbeit und Sozialordnung, Bonn, Juni 1979.
- Leidel, N.A., Busch, K.A. und Lynch, J.R.: Occupational Exposure Sampling Strategy Manual. US Dept. of Health, Education and Welfare, Public Health Service, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio, 1977.
- Bar-Shalom, V., Budenaers, D., Shainker, R., Segall, A.: Handbook of Statistical Tests for Evaluating Employee Exposure to Air Contaminants. US Dept. of Health, Education and Welfare, Public Health Service, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, Division of Laboratories and Criteria Development, Cincinnati, Ohio, 1975.
- Senatskommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Arbeitsgruppen Aufstellung von MAK-Werten, Festlegung von Grenzwerten für Stäube: Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, Ed. D. Henschler, 8. Lieferung, Verlag Chemie, Weinheim, 1981.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH): Documentation of the Threshold Limit Values for Substances in Workroom Air with Supplements for those Substances Added or Changed Since 1971. 3rd. Edition, ACGIH Publishing Office, Cincinnati, Ohio, 1971.

Neues aus Wissenschaft und Technik

Forschungsprobleme aus nationaler und privatwirtschaftlicher Sicht

P. Rhyner

Ciba-Geigy AG, Postfach, CH-4002 Basel

Abstract

In several newspaper articles the question was raised whether the education at our universities meets the needs of industry and if not too much time is spent on the thesis. By a summary on the need of chemists for the future and a review of the developments in various areas of chemical industry in Switzerland it is shown that education at our universities in the field of chemistry is appropriate to contribute to the further economic development. Also for the future a good education in mathematics, physics, chemistry and biology will be the indispensable basis for a successful activity of chemists in industry under ever changing circumstances. As regards the distribution of public funds for research the difficulties caused by the federative system in Switzerland are made evident. It is suggested in particular that more funds be made available for post-doctoral fellowships abroad and that besides of the promotion of new research areas the «classical» education and university research activities, especially in organic and physical chemistry, should not be neglected.

Drei in Tageszeitungen erschienene Artikel dienen mir als Aufhänger für den heutigen Vortrag:

1. Ein Beitrag mit der Ueberschrift «Hochschulbildung am Arbeitsmarkt vorbei?»¹⁾
2. Eine weitere Veröffentlichung unter dem Titel «Zu lange Doktorandenzeit an der ETH»²⁾
3. Dann ein Artikel «Chemie und Nestlé dominieren Forschung und Entwicklung»³⁾

Im ersten steht der bemerkenswerte Satz «Schwierigkeiten von Hochschulabsolventen verschiedener Fachrichtungen, eine erste Stelle zu finden, Stagnationserscheinungen im Beschäftigungsbereich wie etwa durch den Personalstopp in öffentlichen Verwaltungen und zugleich noch steigende Studentenzahlen akzentuieren die Frage, wieviele Akademiker unser Land benötigt und welche Ausbildung sie haben müssen, um den Anforderungen im Beruf und in der Gesellschaft zu genügen.» Damit wird der Sorge um eine zeit- und praxisgerechte Bildungspolitik im Hochschulbereich Ausdruck gegeben. Aus der Sicht der chemischen Industrie steht naturgemäss das engere Umfeld der Natur- und Technik-Wissenschaft im Vordergrund des Interesses und es stellt sich sofort die Frage: «Ist auch die chemische Industrie der Ansicht,

dass die Hochschule am Arbeitsmarkt vorbei ausgebildet hat?»

Vorerst wollen wir uns mit der Frage nach der Zahl von Hochschulabsolventen im Bereich Chemie und dem bestehenden Bedarf auseinandersetzen.

Die Ciba-Geigy beschäftigt zur Zeit ca. 2300 Akademiker und davon sind mehr als 50% Chemiker. Aus der Volkszählung 1970 (die Zahlen der Volkszählung 1980 stehen noch nicht zur Verfügung, dürften aber keine wesentlichen Unterschiede zeigen) geht hervor, dass von total 4,300 im Beruf tätigen Chemikern 2,700 in der Industrie angestellt waren, 1/3 davon bei Ciba-Geigy.

Die Zahl der Chemiker in unserer Firma macht deutlich, weshalb wir mit Besorgnis die sinkenden Chemiestudentenzahlen verfolgen.

Wenn keine dramatischen weltwirtschaftlichen Veränderungen eintreten, muss unser Unternehmen, allein um die durch Pensionierung notwendigen Ersatz-einstellungen machen zu können, jährlich 20 - 30 junge Chemiker rekrutieren.

Wir sind in grosser Sorge, künftig überhaupt genügend Chemiker von schweizerischen Hochschulen zu bekommen. In der Vergangenheit konnten wir im Durchschnitt 20 - 30 promovierte Chemiker anstellen. Das war möglich aus einer Zahl von total 120 - 150 jährlichen Promotionen an allen schweizerischen Hochschulen. Im Gegensatz zu den bedeutenden Zunahmen der Gesamtzahl der Studierenden an den Hochschulen ist die Zahl der Studienanfänger in Chemie um ca. 30% gesunken und wird sich somit ab ca. 1986 in den Abschlusszahlen und damit bei der Rekrutierung junger Absolventen entsprechend auswirken.

Aus dieser Perspektive heraus ist es wichtig, dass die Hochschule sich um eine Erhöhung der Studentenzahlen im Fachbereich Chemie bemüht und dass sie darin von der Industrie nach Kräften unterstützt wird. Dies umso mehr, als im Sektor Chemie in der Rekrutierung und in der Ausbildung zahlenmässig bereits heute eine Abhängigkeit vom Ausland besteht.

Die Frage nach der studieninhaltlichen und forschungspolitischen Ausrichtung der an den Hoch-

¹⁾ Neue Zürcher Zeitung vom 13.11.1981

²⁾ Neue Zürcher Zeitung vom 24.11.1982

³⁾ Basler Zeitung vom 30.11.1982

schulen vorhandenen Ausbildungs- und Forschungspläne ist weit differenzierter zu beurteilen.

Nehmen wir dazu zwei oft parallel gerichtete, oft gegensätzliche Standpunkte ein: Den des industriell tätigen Wissenschafters und den eines Mitglieds der zeitgenössischen Gesellschaft. Als Wissenschaftler möchte man

- die historische Basis

- die gegenwärtige Situation

und das Anliegen aus industrieller Sicht darstellen. Für den Zeitgenossen dagegen sind ausschliesslich die von den industriell gefertigten Gütern befriedigten menschlichen Bedürfnisse relevant. Vereinfacht dargestellt sind dies

- die Gesundheit

- die Ernährung

- der Komfort

Wirft man einen kurzen Blick auf die Entwicklung der letzten 50 Jahre, so kann man folgendes feststellen:

a) Gesundheit

Obschon unverkennbar ein grosser Anteil des Fortschrittes im Sektor Gesundheit durch technische Güter zur Hebung der Hygiene (wie Seife, Detergentien und Desinfektionsmittel aller Art) erzielt wurde, wird dieser Fortschritt zur Gesunderhaltung im allgemeinen der medizinischen Kunst und den Pharmazeutika zugeordnet.

In den 30er Jahren leiteten die Sulfonamide eine neue Ära in der Infektionsbekämpfung ein, welche in rascher Folge ein breites Präparatespektrum brachte und mit Tuberkulostatika und Antibiotika sicher wesentlich zur Steigerung der durchschnittlichen Lebenserwartung beitrug. Im Bereich Entzündung/Rheuma erfolgte ungefähr im gleichen Zeitraum vor allem die Ablösung der Salicylsäurederivate durch neue Präparate aus zum Teil vertrauten Stoffklassen wie sie in Irgapyrin und Butazolodin auch für den Laien zum Begriff wurden. Aber auch neue Stoffklassen wie z.B. Indomethacin haben Eingang gefunden.

Im Bereich der Herz-/Kreislaufkrankungen wurden nach Reserpin und den ersten Diuretika immer wieder neue Substanzklassen bis zu den Betablockern gefunden und eingeführt.

In den gleichen Zeitraum fiel die Entwicklung und gross-technische Herstellung von Vitaminen und Hormonen, allgemein von Steroid- und Peptidpräparaten mit sehr vielfältigem Einsatz.

Die Psychopharmaka brachten in den letzten 30 Jahren insbesondere bei den Antidepressiva eine gewaltige Wandlung und die Einführung von Valium eröffnete das grosse Indikationsgebiet der Anxiolytika.

Die Krebsforschung ist wohl ein Sektor mit weltweit enormen Forschungsinvestitionen, ohne analogen Durchbruch wie bei den Antiinfektiva, sofern aus dem Krankheitsgeschehen heraus ein solcher Durchbruch überhaupt denkbar ist.

Präparate zur Beeinflussung des Immunsystems sind

wohl die jüngste Entwicklung, und die Präparate aus dem Bereich der Biotechnologie in Zusammenhang mit der Gentechnologie sind erst im Entstehen begriffen.

b) Ernährung

Im Sektor Ernährung fallen die wesentlichen Schritte zur heutigen Bedarfsdeckung ebenfalls in die letzten 50 Jahre. Es betrifft dies Pflanzenschutz-, Schädlingsbekämpfungs- und Lebensmittel-Konservierungsmittel sowie Verarbeitungs- und Verpackungstechnologien.

c) Komfort

Im Bereich des Komforts erfolgte - abgesehen vom Bereich der Farbstoffe, Aufheller und Faserveredlungsmittel - der gewaltigste Anstoss durch die makromolekulare Chemie, die mit der Schaffung von Kunststoffen aller Art den grössten Beitrag gebracht hat.

In allen drei Sektoren ist die schweizerische chemische Industrie, wenn auch in unterschiedlicher Intensität, beteiligt.

Daraus kann geschlossen werden, dass die wissenschaftlichen Voraussetzungen in unserem Lande erfüllt waren, um in diesem breiten wissenschaftlichen Spektrum schliesslich konkurrenzfähig weltweit wirtschaftlich aufzutreten.

Lehre und Forschung an schweizerischen Hochschulen waren somit - soweit nicht sogar führende Impulse entstanden - in der Lage, das Fachpotential an Chemikern und verwandten Berufen entstehen zu lassen.

Einerseits muss festgestellt werden, dass der Wandel in der Produktpalette im wesentlichen mit der Grundausbildung des Chemikers angegangen und realisiert werden konnte, wobei industriell die schwächste Stelle unverkennbar auf dem Gebiet der Polymerchemie ist. Sie hat sich wohl nicht dramatisch ausgewirkt, weil die benötigten Grundstoffe und die geographische Lage der Schweiz dem Einstieg in die grossen Massenprodukte ohnehin eher entgegen standen. Wenn diese Feststellungen auch zu einer sehr positiven Lagebeurteilung führen mögen, dürfen auch schwache Seiten nicht übersehen werden.

Sobald sich in einer industriellen Tätigkeit in der Chemie Spezialitäten abzeichneten, wurden in der Regel entsprechende Forschungs- und Geschäftsbereiche formiert. Aus den Farbstoff-Fabriken entwickelten sich Zweige der Pharmazeutika, der Agrochemie, der Kunststoffe u.a.m.

Diese natürliche Entwicklung einer Verselbständigung der Bereiche mit einer entsprechend auf die Zielgebiete - Gesundheit, Ernährung, Komfort - ausgerichteten Forschung blieb nicht ohne positive und negative Folgen.

Auf der positiven Seite steht die ausgesprochene Konzentration einer Forschungseinheit auf die Problem-

kreise des zugeordneten Anwendungs- resp. Wirtschaftsgebietes. Die Fülle der zu lösenden und wirtschaftlich erfolgversprechenden Probleme führte zu einer verständlichen Vernachlässigung der Randgebiete, z.B. der eigenständigen physikalisch-chemischen Forschung.

Die chemische Industrie der Schweiz hat über alle Jahre hinweg grosszügig Forschungsmittel zuhanden der Hochschulen zur Verfügung gestellt, ohne eigentliche Auflagen für die wissenschaftlichen Arbeiten zu machen. Trotzdem sind die chemischen Institute mit ihren Schwergewichten stark zum Spiegel des industriellen Geschehens und Bedarfs geworden.

Allein die guten Stellenaussichten für die Absolventen verschiedener Institute veranlassten Professoren z.T. zu einer thematischen Orientierung. Dazu kam, dass die wissenschaftlichen Erkenntnisse der Hochschulforschung in der Schweiz Anerkennung und im industriellen Geschehen wirtschaftliche Nutzen fanden.

In der Industrie wurde eigentlich eher sporadisch ein Blick auf neue Gebiete geworfen und Diversifikationen wenig und zum Teil auch wenig erfolgreich angegangen. Als Gründe können erwähnt werden

- a) die überwiegende Ausrichtung der Betrachtung auf biologische oder technisch zu erfüllende Ziele;
- b) Diversifikationen ohne hauseigenen angemessenen Forschungshintergrund haben generell in der Regel nur kurzfristige Lebenschancen.

Eine gewisse Wandlung entstand erst mit der Realisierung zentraler, von einzelnen Fach- und Wirtschaftsrichtungen losgelöster Forschungsbereiche vor ca. 10 - 15 Jahren. Ob und wieviel für die schweizerische chemische Industrie auf diese Art verpasst wurde, lässt sich schwer sagen. Ein Gebiet muss dabei besonders erwähnt werden. Wenn die Industrie gewisse sogenannte Randzonen forschend gepflegt hätte, wären Erkenntnisse, welche z.T. an schweizerischen Hochschulen entstanden, wohl nicht ohne Echo geblieben. Vielleicht würde man heute statt von einer verpassten Festkörper-Physik von blühender Festkörperchemie sprechen.

Wie weit später in anderen Gebieten wie im Bereiche der Siliziumchemie (Keramik), der Metallchemie (Katalysatoren) Ähnliches gesagt werden muss, wird sich zeigen.

Gegenwärtige Situation

Wie sieht es nun heute aus? Die organische und physikalische Chemie gehören nach wie vor zu den wohl dotierten Gebieten und auch auf längere Sicht ist der Bedarf an Chemikern aus diesen Ausbildungsrichtungen unverkennbar.

Die Entwicklung auf dem Gebiet der Kunststoffe ist keinesfalls abgeschlossen, im Gegenteil: In verschiedenen Beziehungen eröffnen sich neue Möglichkeiten und Herausforderungen, wenn man an den Bereich

der halb- bis supraleitenden sowie Lichtleiterpolymere und an den Elektronikbereich ganz allgemein denkt. Auch im biologischen Sektor wird die Kenntnis über Bau und Eigenschaften der Makromoleküle von grosser Wichtigkeit sein.

In diesem Bereich muss eindeutig festgestellt werden, dass die schweizerischen Hochschulen in Lehre und Forschung Lücken aufweisen, welche zu bedenken wären. Das Gebiet der Katalyse hat gerade im Hinblick auf die Energieeinsparung und -Gewinnung neue Impulse erfahren, und es bestehen gute Voraussetzungen an verschiedenen Hochschulinstituten, dass dort sowohl neue wertvolle Erkenntnisse als auch geeignete Absolventen entstehen.

Es muss also davon ausgegangen werden, dass auf einzelnen Gebieten eine Auslandsabhängigkeit besteht. Der gen- und biotechnologische Sektor ist jung und in voller Entwicklung begriffen. Eine gewisse Abhängigkeit besteht immer auf allen Gebieten, indem geistige Durchbrüche in der Regel zündende Funken sind, die andernorts das Feuer erst anfachen müssen. Die Chemie stand aber seit eh und je vor solchen Situationen. In allen Zeiten war es wohl das Ziel, an den Hochschulen exzellente Zentren zu haben, wo sich die Jünger der Wissenschaft um einen genialen Denker scharen. Es ist auch richtig, wenn dieses Bestreben gefördert wird; es darf aber nicht übersehen werden, dass für ein kleines Land wie die Schweiz zahlenmässig, materiell und menschlich enge Grenzen bestehen. Es darf auch in diesem Zusammenhang an die sinkenden Zahlen von Chemiestudierenden erinnert werden, aber hier gilt, wie für die Hochschule generell: Wir brauchen eine hervorragende Ausbildung elitärer Natur mit Absolventen hoher geistiger Flexibilität und weniger eine grosse Zahl akademisch aufpolierter Mittelschüler.

In der Chemie wurde diese Problematik erfolgreich mit der Nutzung von Post-Doc-Aufenthalten junger Hochschulabsolventen bewältigt. Jahr für Jahr sind 20 - 50 junge Chemiker an ausländischen Forschungsinstituten, vorwiegend in den USA, tätig. Sie erwerben dort im Bannkreis bedeutender Forscher und Lehrer vom neuesten Rüstzeug und kehren nach 1 - 3 Jahren mit einer ausgezeichneten Zusatzausbildung in die Schweiz zurück. Ihr Weg führt dabei sowohl an Hochschulen als auch in die Industrie. Dass dabei der Nationalfonds einen ausserordentlichen Beitrag zur Förderung eines hohen wissenschaftlichen Ausbildungsstandes der Chemiker in der Schweiz leistet, soll hier dankbar anerkannt werden.

Diese zur Tradition gewordenen Ausbildungswege erlauben die Annahme, dass die Schweiz auch bei neuesten Entwicklungen im chemischen Bereich mit dabei sein wird. Ich möchte diese Postdoc-Aufenthalte nicht als eine Abhängigkeit vom Ausland im eigentlichen Sinne sehen. Alle diese Forscher tragen mit ihrer hervorragenden Basisausbildung auch zum Geschehen an vorderster Front in solchen Zentren bei, sodass

von einem echten give and take gesprochen werden kann.

Ein eigentlicher Sektor der Abhängigkeit ist im Bereich der wissenschaftlichen Information und Dokumentation zu sehen. Der von der American Chemical Society vor 75 Jahren gegründete Chemical Abstracts Service ist zum weltweit bedeutendsten Datenzentrum geworden. Die CAS ist das Kind einer wissenschaftlichen Gesellschaft und hat zum Ziel, weltweit und unparteiisch die Daten auf modernstem Wege der wissenschaftlichen Welt zur Verfügung zu stellen. Es wäre undenkbar, so etwas in der Schweiz unabhängig haben zu wollen, und die enge Zusammenarbeit der Basler Chemie mit CAS hat zu sehr fruchtbaren Entwicklungen geführt. Es ist aber sicher wichtig, auch diese Dinge im Auge zu haben.

Anliegen aus industrieller Sicht

Die bisherigen Ausführungen haben bereits gewisse Schwachstellen und Anliegen aufgezeigt. Es darf aber daraus nicht abgeleitet werden, es müsse nun das Steuer herumgeworfen werden oder es müssten viele Bereiche neu aufgebaut oder andere entsprechend verstärkt werden.

Wir müssen zwei Faktoren besonders im Auge behalten:

- a) Wir können als kleines Land nicht alle Gebiete gleichermassen hochstehend pflegen wollen; dazu fehlen sowohl die personellen als auch die materiellen Voraussetzungen. Wir müssen nicht gewaltsam Schwerpunkte bilden wollen, sondern dort besondere Förderung betreiben, wo die Personen resp. Forschungsergebnisse einerseits und die nationalen Interessen andererseits dafür sprechen.
- b) Wir müssen dazu Sorge tragen, dass eine solide Basisausbildung, begleitet von Forschungsarbeiten, erhalten bleibt. Breit ausgebildete aufgeschlossene Forscher sind immer in der Lage, neue Entwicklungen rasch zu erfassen und auf schweizerische Bedürfnisse zu transformieren.

Wir sollten gezielt weiterhin und m.E. verstärkt Mittel für die Postdoc-Ausbildung im Ausland zur Verfügung haben. Es ist nicht notwendig, die Räder neu zu erfinden; wir sollten vermehrt bereit sein, Erkenntnisse anderer auszubauen statt neu nachzuvollziehen.

Wenn auch vieles dafür spricht, Randgebiete resp. Bereiche zwischen verschiedenen Disziplinen zu verstärken und zu fördern, so darf nicht übersehen werden, dass auch dort Früchte nur rasch reifen, wenn auf Aktionen an Hochschulen auch Reaktionen aus wirtschaftlichen Organisationen erfolgen. Solche Entwicklungen brauchen Zeit. Alle Massnahmen dürfen nicht aus den Augen verlieren, dass die chemische Industrie eine beachtliche wirtschaftliche Leistung erbracht hat, also offenbar die Ausbildung des akademischen Nachwuchses die nötigen Voraussetzungen

mitgebracht hat. Mit einigen wenigen Zahlen soll dies erläutert sein:

Neulich wurde in der Tagespresse publiziert, dass die Schweiz eine Milliarde an Invisibles in Form von Lizenzen einnimmt. Bei dieser Zahl muss im weiteren festgehalten werden, dass die Lizenzausgaben im Verhältnis zu den Einnahmen 1 : 6 stehen. Dabei ist zu beachten, dass das erste Interesse der Industrie darin besteht, Produkte und Verfahren zu schaffen und zu verkaufen und erst sekundär Erfindungen auf dem Lizenzwege zu nutzen. Wenn also über die wirtschaftliche Direktnutzung hinaus noch ein positives Lizenzbilanzverhältnis von 1 : 6 mit der übrigen Welt entsteht, so darf dies als sehr respektabel betrachtet werden.

Aehnliche Ergebnisse lassen sich erkennen, wenn man die Rangfolgen der Patententnahmen betrachtet. Beispielsweise 1980 haben Schweizer Chemiefirmen etwas mehr als 600 Patente in den USA erteilt erhalten, die deutsche chemische Industrie weist etwa 1200 Patente auf und die amerikanische in der Grössenordnung 1400. Auch darin spiegelt sich die wissenschaftliche Leistungsfähigkeit der schweizerischen chemischen Industrie wider.

Wenn Wissenschaftsrat und Nationalfonds in der Lage sind, mitzuhelfen, die bewährte Basis zu erhalten und in abgewogenem Masse neue Bereiche zu fördern und insbesondere die Erschliessung von Know-how durch Verstärkung der Postdoc-Aufenthalte junger Forscher zu unterstützen, würde dies aus der Sicht der chemischen Industrie ausserordentlich begrüsst.

Mit dem bereits zitierten Zeitungsartikel von NR Basler wurde, wenn auch aus einem speziellen Blickwinkel, die Forschungsproblematik aus nationaler Sicht angesprochen.

Erweitert man die Perspektive auf den Gesamtaspekt nationaler Forschungspolitik, so teilt sich das Problem auf folgende Teilbereiche auf:

- die Mittel und die Verteilung der Mittel
- Forschungsgebiete / Schwergewichte
- Forscher und Nachwuchs
- Nachwuchsbedarf akad./techn./handwerklich
- Relation Hochschulen / Industrie
- Impulsprogramm / neue und Randgebiete
- Schulwesen (Grund-, Mittel-, Hochschulen, HTL)

Die Beurteilung der damit zusammenhängenden Probleme und insbesondere die Formulierung und Begründung der daraus erwachsenden Zielsetzungen und Massnahmen muss von verschiedener Seite her angegangen werden. Besonders angesprochen sind die direkt beteiligten Institutionen

- Fachkräfte aus Hochschulen und Industrie, z.B. Wissenschaftsrat, bezüglich Bedarf;
- Akademien, Fachverbände und Industrie bezüglich Bedürfnissen und Tendenzen aus wirtschaftlicher und übergeordneter Sicht, bezüglich Empfehlungen betr. Mitteleinsatz;
- Politiker bezüglich Bemessung und Verteilung der

Mittel, Koordination im föderalistischen System und Rationalisierung;
 - Öffentlichkeit, Medien bezüglich Information und Unterstützung.

Zu den Mitteln und deren Verteilung hat sich der Wissenschaftsrat 1975 geäußert. Ich rufe dazu folgendes Zahlenmaterial in Erinnerung (in Klammern die für 1980 geschätzten Werte aus anderer Quelle):

In der Schweiz wurden damals für Forschung und Entwicklung 3,263 (3,8 - 4 Mrd.) ausgegeben, davon 2,3 Mrd. = 72% von der Privatwirtschaft, 655 Mill. = 20% vom Bund und 250 Mill. = 8% von den Kantonen.

Die staatlichen Mittel gingen:

58 Mill. = 6,2% in die internationale Forschung, 168 Mill. = 17,9% in die Ressort-Forschung, 86 Mill. = 9,1% in Annexanstalten und 629 Mill. = 66,8% in die Hochschulforschung.

Von den Hochschulforschungsmitteln entfielen:

Auf die Geisteswissenschaften 14%, die Exakten Wissenschaften 41%, auf die Medizin 28% und auf die Ingenieurwissenschaften 17%.

Die 2,320 Mrd. (2,77 Mrd., real + 6,6%) Industrieforschungsgelder gaben aus: Chemie 53% (53,8%), Maschinen/Elektrobranche 40%, Uhren 3,4%, Konsumgüterindustrie 3,6%.

Im weiteren muss man bei allen Betrachtungen davon ausgehen, dass die Mittel der öffentlichen Hand inflationskorrigiert auf gleicher Höhe bleiben, d.h. Mittel für neue Bedürfnisse müssen aus Rationalisierungen und Veränderung der Zuteilungen gewonnen werden. Damit stellt sich automatisch die Frage, ob die historisch gewachsenen Ansätze der Zuteilungen noch richtig sind. Sollen Veränderungen vorgenommen werden, entsteht die Frage nach dem Masstab der Zuteilung und der Instanz, welche sich dazu befähigt fühlt und wer diese Kompetenz hat.

Es scheint mir sinnvoll, den Bericht des Wissenschaftsrates als Basis zu nehmen. Darin sind status quo, Bedürfnisse und Schwachstellen aufgezeigt. Mehr darf m.E. vom Wissenschaftsrat nicht verlangt werden. Nun sind die Akademien, Berufsverbände, staatliche Forschungsstellen und Industrieverbände daran, aus ihrer Sicht Tendenzen, Schwergewichte und Zukunftserwartungen aufzuzeigen.

Mit diesen ergänzenden Unterlagen sollen die Politiker das letzte und entscheidende Wort zu Dimension und Zuteilung sprechen.

Ein solcher Prozess braucht Zeit; deshalb scheint es mir nicht unwichtig, festzustellen, dass die heutige Verteilung der Mittel nicht sehr weit vom vernünftigen Modus liegt. Es gilt dabei zu bedenken, dass das industrielle Potential der Schweiz auf 4 wesentlichen Säulen ruht: Mathematik, Physik, Chemie und Biologie. Aus diesen Grunddisziplinen erwächst das naturwissenschaftlich-technische Wissen. Es ist deshalb nicht erstaunlich, dass ca. 40% der öffentlichen Mittel in diese Bereiche fließen, dies insbesondere,

wenn man bedenkt, dass diese Bereiche nicht wie die Geisteswissenschaften mit einem Schreibtisch, Bibliotheken und eventuell noch Computeranlagen auskommen. Bei aller Würdigung der medizinischen Forschung ist die Frage der Zuteilung von ca. 30% der Gelder zu stellen. Die Geisteswissenschaften mit 14% sind vergleichsweise wohl angemessen bedacht. 17% für die Ingenieurwissenschaften müsste näher überlegt und im Zusammenhang mit den exakten Naturwissenschaften gesehen werden.

Auf den ersten Blick ist somit von einer Neuverteilung zugunsten neuer Forschungsgebiete nicht allzuviel zu erwarten.

Werfen wir deshalb einen Blick auf die *Rationalisierungsmöglichkeiten*. Hier würde ich industrielle Betrachtungs- und Verhaltensmuster befürworten: Alle 10 Jahre 10% der vorhandenen Mittel zugunsten neuer Projekte «freischaufeln». Das würde zum Ballastabwerfen führen und Liebgewordenes durch Notwendiges ersetzen.

Als weiterer Ansatz könnte die strengere Handhabung der Honoraransätze bei Nationalfonds-Projekten gesehen werden. Ebenso die strengere Beurteilung, ob das Projektziel und die erarbeiteten Resultate im Einklang stehen. Eine bessere Koordination in den einzelnen Hochschulen selbst sowie zwischen diesen Institutionen und dem Nationalfonds, z.B. bei Berufungen und Errichtung von Lehrstühlen bezüglich Nachfolgefinanzierung.

Diese Fragen berühren sehr stark unser föderalistisches System und müssten deshalb auf der politischen Ebene angegangen werden. Dabei sollten die bestehenden Organisationen wie Nationalfonds, Wissenschaftsrat etc. die Koordination betreuen; eine neue staatliche Stelle würde wohl mehr kosten als nützen. Mit der eingehenderen Betrachtung der Frage der Mittel soll aber nicht verdeckt werden, dass auch die verfügbare Zahl führender *Forschungskräfte und Studentenzahlen* in den Fachgebieten nicht übersehen wird. Auch dort liegen sehr schwer beeinflussbare Grenzen.

Dasselbe gilt bezüglich *Nachwuchs* von Fachkräften. Wenn die heutige Technik auch mehr Akademiker und Techniker benötigt, so ist der Bedarf für handwerklich und kaufmännisch geschultes Personal nicht zu übersehen.

Die *Relation Hochschulen - Industrie* ist zusammen mit dem *Impulsprogramm* zu sehen. Ein grundsätzlich richtiger Ansatz muss in ein richtig funktionierendes Instrumentarium verwandelt werden, was in der kurzen Phase seiner Existenz wohl kaum möglich war. Aus diesem Sektor sollen Mittel für neue Schwerpunkte kommen. So scheint es mir wenig sinnvoll, wenn mühsam *neue Forschungsgebiete* aufgebaut würden, anstatt den von den Japanern breit und der Schweizer Chemie seit Jahren praktizierten Weg zu nutzen. Das würde bedeuten, dass für gewisse Gebiete gezielt Mittel für eine *Post Graduate*

Ausbildung an ausländischen Spitzeninstituten zur Verfügung gestellt würden.

Diese Betrachtung zum Thema Forschungsproblematik aus nationaler Sicht muss als oberflächlich und persönlich gesehen werden und soll nur als Anstoss zur Diskussion dienen.

Eng verknüpft mit der Problematik auf nationaler Ebene ist natürlich die Situation aus privatwirtschaftlicher Sicht.

Forschungsproblematik aus privatwirtschaftlicher Sicht

Diese Betrachtungen gelten natürlich Problemen der chemischen Industrie; um über die Situation in anderen Industrien etwas zu sagen, fehlen mir die Voraussetzungen.

Auch im privatwirtschaftlichen Sektor stehen die materiellen Probleme im Vordergrund. Zur Erläuterung der Situation soll der Werdegang eines neuen Medikamentes dienen; dabei kann man grob folgende Problemkreise aufzeigen:

- Stand der Technik, d.h. bestehende Produkte
- Wissenschaftliche Erkenntnis der Zusammenhänge Biologie/Chemie
- Auffinden von Leitsubstanzen
- Klinische Prüfung / Zulassung
- Entwicklung / Fabrikation
- Toxikologie
- Aufwand / Produktpreis
- Gesetzgebung / Öffentlichkeit

Die Zahl der Arzneimittel ist in den letzten 30 Jahren stark angestiegen und die Auswahl an guten Produkten ist gross. Jede Neuerung muss somit Fortschritte gegen ein hohes bestehendes Niveau bringen. Das zeigt sich u.a. darin, dass 10-15'000 neue chemische Substanzen gemacht werden müssen, um einen marktfähigen Treffer zu haben. Diese Zahl beinhaltet aber nur eine brauchbare Aussage, wenn ich erwähne, dass ein Chemiker mit seinem Laborteam pro Jahr je nach Gebiet und Syntheschwierigkeiten 40-60 neue Substanzen synthetisieren kann. Dabei spielt die Erkenntnis der Zusammenhänge von Chemie und Biologie eine gewaltige Rolle. Trotz allen bereits erarbeiteten weltweiten Erkenntnissen lassen sich noch keine verlässlichen Strukturannahmen ableiten, welche bestimmte biologische Effekte hervorrufen sollten.

D.h. der vorklinische Forschungsteil ist nach wie vor auf die Prüfung einer grossen Zahl neuer Verbindungen angewiesen. Das bedeutet einerseits hohe Kosten, muss doch für eine chemische Forschungseinheit bestehend aus Chemiker, Laborant und Gehilfe jährlich mit Fr. 200,000.— gerechnet werden. Wird die damit verbundene Biologie mitgerechnet, muss eine chemische Forschungseinheit mit ca. Fr. 500,000.— pro Jahr eingesetzt werden.

Dieser Teil unterscheidet sich gegenüber vor 10-20 Jahren nicht grundlegend. Was unvorstellbare Di-

mensionen angenommen hat, ist die biologische und medizinische sowie toxikologische Prüfung, bis das Präparat von den Kontrollbehörden freigegeben wird. Gegenläufig zum Zeit- und Geldaufwand ist in vielen Ländern die Patentpolitik. Vielfach ist mehr als die Hälfte der Schutzdauer abgelaufen, bis ein Produkt auf dem Markt erscheint.

Die Entwicklung und Produktion eines Produktes und der damit verbundene Kostenteil wird zwar durch staatliche Vorschriften wie Good Manufacturing Practice, Oekologie etc. belastet, bildet aber kein grundsätzlich neues Problem.

Weit belastender ist die *Gesetzgebung*, welche von Land zu Land variiert, die staatliche Steuerung der Preise und das Verhalten der *Öffentlichkeit*. Diese Elemente sind in den letzten Jahren zu einer gewaltigen Belastung geworden; dies nicht weil gesetzliche Vorschriften existieren, sondern weil Übertreibungen und Unsachlichkeit mit gewaltigen Folgeaufwendungen verbunden sind, ohne zur Erkenntnis beizutragen. Während die Herausgabe eines neuen Medikamentes noch vor 30-40 Jahren 2-5 Jahre beanspruchte, verstreichen heute von der ersten Synthese einer neuen Substanz bis zur Freigabe an den Handel 10-12 Jahre. Bei Produkten mit biologischer Aktivität, z.B. im Bereich der Pflanzenschutzmittel, dauert der Marsch vom Reagenzglas auf den Ladentisch ca. 6-8 Jahre. Bei technischen Produkten wie Farbstoffen hat die CIBA z.B. 1957 innerhalb von 6 Monaten ein Sortiment von ca. 6 Farbstoffen in den Handel gebracht. Heute würde dies im besten Falle innerhalb von 3-5 Jahren möglich sein. Die heute auch von technischen Produkten geforderten toxikologischen und oekologischen Prüfungen sind zum Teil zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt geworden.

Bei allen industriellen Forschungsarbeiten spielen die Fachleute mit Hochschulbildung eine entscheidende Rolle. Die Qualität von Lehre und Forschung an den Hochschulen ist somit von grosser Bedeutung — dies ist offensichtlich, wenn man bedenkt, dass wir bei Ciba-Geigy heute mehr als 1 Mrd. Fr. (rund 8% vom Umsatz) für Forschung aufwenden.

Wir sind vital am Hochschulforschungsgeschehen interessiert; das ist der Grund, weshalb ich den nationalen und privatwirtschaftlichen Problemkreis zusammen anschneiden wollte.

Damit bin ich beim dritten Zeitungsartikel, welcher aus einer Orientierung des Vororts des Schweiz. Handels- und Industrievereins entstanden ist. Dort wird festgehalten: «Wir können mittel- und langfristig nur bestehen, wenn wir hinsichtlich Qualität und Innovationsgrad unserer Produkte an der Spitze bleiben». Im weiteren darf ich den Satz zitieren: «Gerade heute, in Anbetracht der technischen Revolution der Mikrotechnologie, die die jüngste Vergangenheit prägte, und der Biotechnologie, welche in Zukunft die chemische Industrie umwälzen könnte, brauchen wir wieder eine starke Generation von jungen Wissen-

schaftern als Träger unserer wirtschaftlichen Zukunft».

Und hier kann ich wieder an den Zeitungsartikel von NR Basler anknüpfen. Sie haben sicher bemerkt, dass ich ein Befürworter von auf 2-3 Jahre limitierten Dissertationsarbeiten als Regelfall bin. Was die Frage einer Promotionsarbeit betrifft darf aber kein Zweifel über deren Bedeutung aufkommen. Dazu liefert gerade die jüngste Entwicklung ein Beweisstück.

Dank der Tradition, dass man in der Chemie eine Promotionsarbeit ausführt, sind an den Schweiz. Hochschulen z.T. die vielzitierten Centres d'Excellence entstanden. So wurde der Boden bedeutender Forschungsarbeiten gelegt und die Ausstrahlung auf die Lehre und später die industrielle Nutzung ist unübersehbar. Wenn die Schweiz an den Hochschulen und in der Industrie auch auf dem neuesten Gebiet — der Biotechnologie — mithalten kann, so ist dies dem Umstand zu verdanken, dass die notwendigen Voraussetzungen existieren.

Nehmen Sie das Gegenstück — die Mikroelektronik. Dort soll nun mit aller Kraft eine industrielle Entwicklung aus dem Boden gestampft werden. Was in der Chemie selbstverständlich war und ist, fehlt.

Die Rarität von Doktoranden liess an den Hochschulen die Quellen des Wissens, welche nun angezapft werden müssten, nicht entstehen. Damit ist auf nationaler Ebene weder die notwendige wissenschaftliche noch die technologisch-wirtschaftliche Voraussetzung im notwendigen Ausmass vorhanden. Damit wird natürlich deutlich, wo Gelder in besonderem Masse eingesetzt werden sollten, und ein Effort wäre auch aus der Sicht der Chemie zu begrüssen. Es wäre aber sehr kurzsichtig zu glauben, man könne es sich nun leisten, dafür die Mittel für den Bereich Chemie zu kürzen. Bei allen Erwartungen an den neuesten Zweig der Chemie — der Biotechnologie — darf nicht vergessen



P. Rhyner

wurde 1924 in Elm (GL) geboren, wo er auch die Grundschulen besuchte. Von 1942-47 lebte er in Winterthur, wo er zwei Jahre Chemiepraktikum und Studium an der Chemieabteilung des Technikums Winterthur absolvierte und 1946 das Chemiker-Diplom erwarb. Nach einem Jahr Assistenzzeit bei Prof. G. Müller am Technikum Winterthur nahm er 1947 das Chemiestudium an der Universität Fribourg auf, wo er

1951 bei Prof. H. De Diesbach mit einer Arbeit über die Struktur von Immedialblau C promovierte. 1952 begann er seine industrielle Tätigkeit im Bereich der Farbstoff-Forschung bei der Ciba. Aus der experimentellen Tätigkeit von 1952-64 sind ca. 50 Patente resp. Publikationen und ca. 12 Handelsprodukte auf dem Gebiet der Farbstoffe entstanden. Ein «sabbatical leave» (1959) an der Universität Leeds ergänzte seine Ausbildung. 1964 wurde ihm die Leitung der Farbstoff-Forschung und weiterer Verantwortungsbereiche übertragen. Seit 1974 ist er Leiter der Zentralen Funktion Forschung der Ciba-Geigy AG, welche nebst den Zentralen Forschungslaboratorien die Bereiche Analytik, Physik, Patente, Wiss. Rechenzentrum und Wiss. Information & Dokumentation umfasst.

Die breiten Interessen auch an Fragen der fachlichen Aus- und Fortbildung und am Geschehen an Hochschulen und Höheren Technischen Lehranstalten sind der Hintergrund für die ausserberufliche Tätigkeit in verschiedenen Verbänden und Organisationen (Schweizerischer Chemiker-Verband, Schweizerische Akademie der Technischen Wissenschaften (SATW), etc.).

werden, dass nur bei einer intensiven Pflege in Lehre und Forschung auch der vertrauten organischen und physikalischen Chemie, die chemische Industrie auch künftig als kräftige Stütze auch für den nationalen Geldbeutel fortbestehen kann.

OECD Wants Safer Chemicals

The Council of the OECD has adopted a Decision which requires that sufficient information be available to ensure the potential health and environmental effects of chemicals can be assessed before they are placed on the market.

In announcing this Decision today, the OECD Secretariat underlined that this action will not only promote health and environmental protection but also eliminate non-tariff barriers to trade (since chemicals will not be subject to widely differing regulatory requirements); promote the cost-effective and efficient management of chemicals (through its emphasis on a preventive environmental policy); reduce demands on scarce laboratory, manpower and administrative resources; and reduce the numbers of test animals used in testing.

The Decision concerning the Minimum Pre-Marketing Set of Data (MPD) was adopted after a lengthy period of negotiation. It recommends a set of data which can serve as a basis for a meaningful first assessment of chemicals. As the only internationally recognised data set, it will now serve as the key benchmark against which countries can harmonise their legislation in chemicals.

The importance of the action is highlighted by the fact that ten Member countries already require the MPD data set and others are taking steps to implement it through national legislation. With many countries throughout the world still to pass chemical laws, MPD will be a fundamental concept in chemicals management for the rest of the century.

The Decision is just one outcome of the OECD's intensive efforts to harmonise chemicals management among Member countries. It is part of the integration of economic and environmental considerations which is a cornerstone of OECD's work on the environment.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Wintertagung und Generalversammlung 1983

Fragen und Probleme, die mit unserer Ernährung zusammenhängen, sind vielschichtig und betreffen jedermann. Um einige neuere Aspekte im Bereich der Lebensmittelwissenschaft zu beleuchten, findet die diesjährige Wintertagung und die ordentliche Generalversammlung statt:

Freitag, 25. März 1983

im Institut für Lebensmittelwissenschaft der ETH

Universitätsstrasse 25, Zürich
(Hörsaal gemäss Anschlag beim Eingang)

Programm:

- 10.15 Uhr - Begrüssung durch Dr. P. Rhyner,
Präsident des SchV
- Begrüssung durch Prof. Dr. M. Bachmann,
Vorsteher des Instituts für
Lebensmittelwissenschaft ETH
- 10.30 Uhr - Kurzvorträge zum Generalthema
*Aufgaben der Lebensmittelwissenschaft
heute und morgen*
durch die Dozenten des Instituts für
Lebensmittelwissenschaft
- 12.15 Uhr - Generalversammlung des
Schweiz. Chemiker-Verbandes
- 13.15 Uhr - Mittagessen in der Mensa der ETH
- 14.30 Uhr - Besichtigung des Instituts für Lebensmittel-
wissenschaft
- ca. 16 Uhr Ende der Tagung

Die Mitglieder des SchV erhalten eine persönliche Einladung. Gäste sind willkommen.

Anmeldungen und weitere Auskünfte: Sekretariat Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, 3012 Bern (Tel. 031/65 43 11)

Jahresbericht 1982 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

An der Generalversammlung vom 19.2.1982 ist der langjährige Verbandspräsident, Herr Dr. M. Rutishauser, von seinem Amt zurückgetreten. Der Dank für sein erfolgreiches Wirken wurde mit der Ernennung zum Ehrenpräsidenten zum Ausdruck gebracht. Der von ihm und seinen Vorstandskollegen in den vergangenen Jahren ein-

geschlagene Kurs wird vom neuen Team weiterverfolgt. Die Aufgaben wurden weitgehend in den bisherigen Händen belassen. Die Fülle der Arbeiten verlangt nach Verstärkung im Vorstand durch neue Mitglieder, welche an der nächsten GV zur Wahl vorgeschlagen werden.

Mit dem unerwarteten Ableben von Herrn Rechtsanwalt E.A. Dunkelberg hat der Verband von einem treuen Freund Abschied nehmen müssen. Herr Dunkelberg hat während 27 Jahren als Sekretär aktiv an der Entwicklung des Verbandes mitgewirkt. Seine vornehme und stets hilfsbereite Art werden wir alle gerne in Erinnerung behalten. In dem von Herrn Dr. M. Rutishauser verfassten Nachruf wurde der Verstorbene gebührend gewürdigt (CHIMIA 36, S. 375). Der Bedarf an juristischer Beratung von Verbandsmitgliedern hat in den vergangenen Jahren so stark abgenommen, dass der Vorstand beschloss, das selbständige Sekretariat aufzuheben und die allgemeinen Büroarbeiten durch das Sekretariat des Präsidenten erledigen zu lassen.

Für den Vorstand war es möglich, alle notwendigen Veränderungen zu bewältigen, weil in diesem Jahr nur das Farbensymposium stattfand und ausserdem termingemäss von den deutschen Kollegen in Baden-Baden durchgeführt wurde.

Generalversammlung 1982

Ueber die Generalversammlung vom 19.2.1982 wurde bereits berichtet (CHIMIA 6/1982, S. 264). Hier möchte ich allen Mitwirkenden nochmals den besten Dank aussprechen.

CHIMIA

Die Auswertung der Umfrage ist abgeschlossen. Aus wirtschaftlichen Gründen werden verschiedene Möglichkeiten geprüft, ohne aber im wesentlichen unser Verbandsorgan verändern zu wollen. Im Berichtsjahr sind auf total 488 (504) Seiten 74 (64) Artikel aus Forschung, Wissenschaft und Angewandter Chemie, 47 (39) Autoreferate von Einzelvorträgen, 1 (1) Tagungsbericht und 64 (71) Buchbesprechungen erschienen (in Klammern die Zahlen des Vorjahres). Redaktion und Verlag sei hiermit der beste Dank für die stets sorgfältige Betreuung unserer Zeitschrift ausgesprochen.

Mitglieder

Am 31.12.1982 zählte der Verband 1116 (1133) Mitglieder. 26 Eintrittten stehen 36 Austritte gegenüber. Es handelt sich dabei vor allem um Kollegen, welche sich vom Berufsleben zurückgezogen haben und ihre Interessen neuen Gebieten zuwenden. Von sechs Kollegen mussten wir für immer Abschied nehmen

Andrey Pierre-B., Dr. ès Sciences, Genève

Bertschi Max, Dipl. Chemiker HTL, Riehen

Gräub M., Inhaber Gräub & Co., Bern

Hösli Hans, Dr. ing. chem., Bischofszell

Kunz-Bircher Alfred, Dr., Zürich

Weidmann Heinrich, Ing. Chem., Schlieren

Per 1. Januar 1983 wird ein neues Mitgliederverzeichnis erstellt und nach Drucklegung allen Verbandsmitgliedern zugestellt.

Ausblick

Für das Jahr 1983 sind wieder verschiedene Anlässe geplant.

Am 15./16. März findet an der HTL Muttenz ein erstes technisches Seminar statt. Damit wird versucht, einer weiteren Gruppe von Verbandsmitgliedern eine interessante Fortbildungsmöglichkeit zu schaffen.

Am 25.3.83 ist die Generalversammlung vorgesehen. Wir freuen uns sehr, dass wir diese in Zürich abhalten und mit einer vielver-

sprechenden Tagung im Institut für Lebensmittelwissenschaft der ETH durchführen können.

Am 5./6. Mai findet in Interlaken das «Modern Synthetic Methods» Seminar statt, an welchem führende Forscher als Referenten mitwirken, so dass eine grosse Teilnehmerzahl erwartet werden kann.

Diese Anlässe illustrieren, dass sich der Verband der Bedeutung der wissenschaftlich-technischen Fortbildung weiterhin bewusst ist. Die Frage, wie weit es möglich ist, schrittweise auch vermehrt einer breiteren Öffentlichkeit sachgerechte und leichtverständliche Informationen aus der Welt der Chemie zu vermitteln, ist nebst der Vorbereitung des Symposiums für Makromolekulare Chemie 1984 und der ILMAC im Aufgabenpaket des Vorstandes.

Allen beteiligten Kräften, sei es im Vorstand, in den Symposien-Kommissionen, in der Redaktion, im Verlag und bei der Druckerei der CHIMIA, sei für alle Hilfe und Anstrengung hiermit verbindliche Dank ausgesprochen.

Dr. P. Rhyner, Präsident

Neue Mitglieder

Gossauer Albert, Prof. Dr. an der Universität Fribourg, Institut für organische Chemie, Universität, Péroles, 1700 Fribourg

Hadjistamov Dimiter, Dr. Ing. Chem., Schorenweg 40, 4058 Basel

Jakopp Thomas, dipl.Chem.HTL, Reiflisrain, 4336 Kaisten

Krocka Karol, Chemiker HTL, Unterdorfstr. 17, 3072 Ostermündigen

Labhart Walter, dipl.Chem.HTL, Sustenweg 1, 8048 Zürich

Naef Rudolf, PD Dr. Uni Basel, Bündtenstrasse 20, 4410 Liestal

Trottmann Martin, Doktorand Uni Bern, Gyrischachen 42, 3400 Burgdorf

Szabo Lajos, Dipl.Ing.Chemiker, Gellertstrasse 82, 4052 Basel

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

Chronik

Professor Dr. Christoph Tamm zum 60. Geburtstag



Lieber Herr Tamm, Am 13. März 1983 werden Sie Ihren 60. Geburtstag feiern können. Wer Sie in Ihrer Jugendlichkeit kennt, wird sich verwundert fragen, ob das wirklich stimmt, und auch Sie selbst können kaum glauben, dass Sie nun ins siebente Dezennium eintreten. Der stete Umgang mit der Wissenschaft und der rege Kontakt zu jungen Leuten haben Sie die vorbeieilende Zeit vergessen lassen. Und das ist auch gut so, denn Alter oder Jugend sind nicht so sehr eine Frage der Jahrringe als vielmehr ein Zustand der Seele.

Sie sind in Basel aufgewachsen, haben hier das Humanistische Gymnasium durchlaufen und mit der Maturität abgeschlossen. Die Breite Ihrer Interessen zeigte sich schon bei der Wahl des Studiums:

Nach einem Semester Jusstudium in Genf wandten Sie sich schliesslich dem Chemiestudium in Basel zu, welches Sie mit einer Dissertation unter *Tadeus Reichstein* im pharmazeutischen Institut 1948 abschlossen. Die Ausbildung wurde durch einen USA-Aufenthalt noch ergänzt. Danach kehrten Sie an die Uni Basel zurück. Die Firma *Sandoz* betraute Sie bald darauf mit dem Aufbau und der Leitung der chemischen Gruppe in der Abteilung Mikrobiologie. In jene Zeit fällt auch die Isolierung der ersten Vertreter der Verrucarine, einer Gruppe von mikrobiellen Stoffwechselprodukten, mit denen Sie sich auch heute noch beschäftigen. Im Jahre 1955 haben Sie sich habilitiert, und Ihre akademische Karriere nahm ihren Fortgang, als Sie 1961 als Nachfolger des nach Lausanne berufenen *Hans Dahn* als Extraordinarius ins Institut für Organische Chemie der Universität Basel zurückgerufen wurden; 1966 erfolgte dann die Beförderung zum persönlichen Ordinarius. Unserem Institut sind Sie — trotz eines verlockenden Angebots von auswärts — treu geblieben.

Schon das Thema Ihrer Dissertation zeigt, wo Ihre chemischen Interessen liegen: Der Isolierung, Strukturaufklärung, Biosynthese und chemischen Synthese von Naturstoffen galt seit jeher Ihre Liebe. Ging es damals am Totengässlein um einen Desoxyzucker, so wandten Sie sich in der Folge der Untersuchung von Steroiden zu. Später folgten dann Arbeiten über Inhaltsstoffe von *Eucomis*-Arten (Homoisoflavanone und spirocyclische Sterole) und die Ermittlung der Strukturen von Tetranortriterpenen (z.B. Bussein) aus afrikanischen Hölzern. Die Makrolidantibiotika des Cytochalasan- und des Trichothecen-Typs haben Sie besonders eingehend studiert. In früheren Jahren standen vor allem die Konstitutionsermittlungen und die Aufklärung der Biosynthesewege im Vordergrund; heute befassen Sie sich dagegen eher mit Aspekten der Partial- und Totalsynthese von Vertretern dieser Verbindungsklassen. Daneben interessieren Sie sich aber auch für die Möglichkeiten der Oligonucleotidsynthese (eine «alte Liebe» aus der post-doc-Zeit bei Erwin Chargaff?), einem heute ebenfalls sehr aktuellen Thema.

Es würde zu weit führen, hier alle Ihre wissenschaftlichen Erfolge aufzuzählen: Sie haben ja in vielen Vorträgen und Publikationen darüber berichtet. Wann immer Sie sich äussern, sei es in Vorträgen, Vorlesungen oder Publikationen, so geschieht das in einer fesselnden und klaren Weise. Ihr Interesse an Geschichte, Politik, Kunst und Musik können Sie dabei nie ganz verleugnen. Solche Ausblicke in die Themenkreise der Schwesterfakultät phil. I machen es aus, dass Ihre Vorträge und Vorlesungen mehr sind als bloss fachliche Berichte.

In der Tat, das Bild Ihrer Persönlichkeit wäre unvollständig, würde man nicht auch auf Ihre vielseitige Tätigkeit ausserhalb des Faches Chemie hinweisen. Sie haben der Stadt Basel und unserer Universität in vielen Kommissionen unschätzbare Dienste erwiesen. Ihr diplomatisches Geschick hilft Ihnen hier in besonderer Masse. Sie verstehen es, in gegensätzlichen Meinungen und Standpunkten das Gemeinsame zu erkennen, verhärtete Fronten zu lockern, zerschlagenes Porzellan zu kitten. Unentwegt suchen Sie nach Kompromisslösungen, die für alle Beteiligten tragbar sind und der Sache dienen. Schon kurz nach der Ernennung zum Ordinarius standen Sie der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät als Dekan vor. Zehn Jahre später, von 1977-79, leiteten Sie die Geschicke unserer Universität als Rektor. Eines Ihrer Anliegen war es hier, Alt und Jung an der Universität zusammenzuführen. Mit der Seniorenuniversität, die während Ihrer Rektoratszeit die Pforten öffnete, und der ein grosser Erfolg beschieden war, ist Ihnen das vortrefflich gelungen. Massgeblich beteiligt waren Sie auch am Aufbau des Biozentrums. In Ihrer Funktion als Delegierter des Kuratoriums haben Sie in der ersten Hälfte der Siebzigerjahre mitgeholfen, dem Biozentrum die nötigen Persönlichkeiten und Mittel zu verschaffen, die es heute zu einem international anerkannten Lehr- und Forschungsinstitut gemacht haben. Besonders gefreut hat Sie deshalb die Verleihung des Medizin-Nobelpreises 1978 an Werner Arber; diese Auszeichnung hat auch einer weiteren Öffentlichkeit gezeigt, welche hervorragende Stellung dem «teuren» Biozentrum international gesehen heute zukommt. Ihre Begabung im Verhandeln und in der Suche nach gangbaren Lösungen kommt auch noch zwei Gremien zu gut, die sich mehrheitlich mit finanziellen Fragen be-

schäftigen: seit ihrer Gründung vor mehr als 12 Jahren sind Sie Vizepräsident der Basler Koordinationskommission für Universitätsfragen und seit einiger Zeit vertreten Sie im Forschungsrat des Schweizerischen Nationalfonds die Organische Chemie. Auch in Ihrem Arbeitskreis im Institut für Organische Chemie schätzt man Ihre verständnisvolle, anteilnehmende Weise und Ihre Hilfsbereitschaft. Stets haben Sie ein offenes Ohr für Probleme, seien sie persönlicher oder chemischer Art.

Eine stattliche Zahl ehemaliger und gegenwärtiger Doktoranden und Mitarbeiter wird sich diesen Frühling um Sie scharen, um Ihnen zu gratulieren, um Rückschau auf das zusammen Erreichte und Ausblick in die Zukunft zu halten — eine Zukunft, von der wir hoffen, dass sie Ihnen noch viele erfolgreiche Jahre bei bester Gesundheit bringen möge.

Urs Séquin

Lila Gruber Research Award



Diese Auszeichnung wurde am 5. Dezember 1982 von der American Academy of Dermatology in New Orleans dem Schweizer Forscher Dr. med. *Werner Bollag* für seine Forschungen auf dem Gebiet der Onkologie und der Retinoide zugesprochen. Dr. Bollag (geb. 1921) ist seit 25 Jahren in der Pharmaforschung der Firma F. Hoffmann-La Roche + Co. AG., Basel, tätig. Er ist Leiter der Krebsforschung und des Retinoidprojektes, das zur Entwicklung zweier bedeutender Präparate führte, des «Tigason» zur Behandlung der Schuppenflechte (Psoriasis) und des «Accutane», das gegen cystische Akne wirksam ist.

handlung der Schuppenflechte (Psoriasis) und des «Accutane», das gegen cystische Akne wirksam ist.

Hochschulnachrichten

Universität Basel

PD Dr. *John Paul Maier*, wurde zum Extraordinarius für Chemie befördert.

Universität Bern

Dr. *Kurt Blaser* (geb. 1940), Oberassistent am Institut für klinische Eiweissforschung, wurde die *venia docendi* für experimentelle Zellphysiologie erteilt.

Universität Genf

Dr. *Ulrich Burger* wurde zum Ordinarius für organische Chemie befördert.

Universität Lausanne

Dr. *Renzo Ros* wurde zum Privatdozenten für organometallische Chemie der Übergangselemente ernannt.

Universität Zürich

Dr. *Konrad Lerch*, *venia legendi* für das Gebiet der Biochemie.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Dr. *Alexander Wokaun*, Oberassistent am Laboratorium für physikalische Chemie, wurde zum Privatdozenten ernannt.

Dr. *Gerhard Wagner*, Oberassistent am Institut für Molekularbiologie und Biophysik, wurde zum Privatdozenten ernannt.

Firmeninterne Auszeichnung von Forschern in der Industrie

Ciba-Geigy AG, Basel:

Zu wissenschaftlichen Experten wurden ernannt:

Dr. *Jozef Drabek*, Forschung und Entwicklung Pflanzenschutz
Dr. *Bruno Hilti*, Zentrale Forschungslaboratorien und Synthesedienste

Dr. *Werner Küng*, Forschung und Entwicklung

Dr. *Hans-Christian Mez*, Physik

Dr. *Alfred Sallmann*, Forschung und Entwicklung

Dr. *Sheik Zahir*, Forschung.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft.

3. März 1983: Dr. *F. L'Eplattenier* (Ciba-Geigy AG, Basel), Lohnt sich die Forschung noch?

(Um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel).

Biochemische Vereinigung Bern.

4. März 1983: Dr. *J. Maring* (Medizinisch-Chemisches Institut Bern), Beeinflussung des Alkoholstoffwechsels *in vivo*.

(Um 16.30 Uhr im Hörsaal des Med.-chem. Instituts, Bühlstr. 28, Bern).

Chemische Gesellschaft Fribourg.

8. März 1983: Prof. Dr. *M. Hanack* (Institut für organische Chemie der Universität Tübingen), Polymere macrocyclische Metallkomplexe als organische Leiter.

(Um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg, Pérolles).

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Frühjahrsversammlung und Symposium:

«Struktur und Reaktivität»

gemeinsam mit der *Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie*.

Freitag, 25. März 1983, Eidgenössische Technische Hochschule (ETHZ), im Auditorium Maximum des Hauptgebäudes, Rämistrasse 101, Zürich.

Geschäftlicher Teil / Partie administrative

(für Mitglieder der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft)

(pour les membres de la Société Suisse de Chimie)

09.00 Traktandenliste: siehe persönliche Einladung

SYMPOSIUM

Programm / Programme

09.20 Begrüssung

Remarque préliminaires

09.30 *B. Samuelsson*, Karolinska Institutet, Stockholm, Sweden: «The Leukotrienes: Chemistry and Biology»

10.35 Übergabe der Werner-Preise der SCG

Remise des prix Werner de la SSC

10.45 *G.M. Whiteside*, Harvard University, Cambridge, USA: «Applications of Biochemistry in Organic Synthesis: Applications of Organic Synthesis to Biochemistry»

11.50 *K. Wüthrich*, ETH Zürich, Switzerland: «Three-Dimensional Structures of Non-crystalline Biological Macromolecules by High Resolution Nuclear Magnetic Resonance»

13.00 Mittagessen (Mensa der ETH)

Repas de midi

15.00 *T. Stähelin*, Hoffmann-La Roche + Co., Basel, Switzerland

land: «Monoclonal Antibodies as Probes for Molecular Structure»

16.00 *H.G. Khorana*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA: «Retinal-Based Light Transducing Proteins: Molecular Biological Approaches to Structure-Reactivity Studies»

17.00 *V. Prelog*, ETH, Zürich:

Schlusswort

Clôture de la séance

Allfällige Anfragen bitten wir zu richten an:

Dr. O. Rohr, Ciba-Geigy AG, R-1047.1.04, 4002 Basel

Pour tous renseignements complémentaires s'adresser

à Dr. O. Rohr, Ciba-Geigy SA, R-1047.1.04, 4002 Bâle.

Ausland

Principles of Gas Fluidization

20.-22.4.83

London, UCL

University College London, Department of Chemical and Biochemical Engineering

Dr. J.G. Yates, Department of Chemical and Biochemical Engineering, University College London, Torrington Place, London WC1E 7JE, England

First World Congress on Desalination and Water Re-use

23.-27.5.83

Florence, Italy

DECHEMA and AIDIC

Dechema-Desalination Congress, P.O.B. 970146, D-6000 Frankfurt 97

5th International Symposium on Olefin Metathesis (ISOM 5)

22.-26.8.83

Graz, Austria

Gesellschaft Österreichischer Chemiker

Institut für Chemische Technologie organischer Stoffe der Technischen Universität Graz, ISOM 5 Office, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz

World Conference on Oleo Chemicals

18.-23.9.83

Montreux, Switzerland

American Oil Chemists Society (AOCS) and others

AOCS, 508 S. Sixth Street, Champaign, IL 61820 USA

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. U-Uranium. Supplement Volume D 3: Anion Exchange of Uranium. Editors: *R. Keim*, *Y. Marcus*, *C. Keller*. 1982. 132 ills. XIV + 405 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis DM 1170.—

Das UO_2^{2+} -Kation bildet mit zahlreichen Liganden wie F^- , Cl^- , SO_4^{2-} und CO_3^{2-} stabile anionische Komplexe, die sich auf Anionen-

tauschern fixieren lassen. Diese Möglichkeit bildet die Basis für Methoden zur Isolierung und Reinigung von Uran. Die Literatur über die zahllosen Verfahren ist aus evidenten Gründen nicht unbedingt leicht zugänglich, so dass bereits ihre lückenlose Beschaffung (bis Ende 1980) als besonderes Verdienst des Autos hervorgehoben werden darf. Der Aufbau folgt dem alten Gmelin Prinzip: wie verhält sich A zu B, C, D etc., übersetzt: wie verhält sich U (VI) in fluoridhaltiger, chloridhaltiger etc. Lösung gegenüber Anionentauschern. Dies führt zu acht Hauptkapiteln, die nach einheitlichem Muster gegliedert sind. So beginnt das Kapitel 4.5, Anionentausch mit sulfathaltigen U (VI) Lösungen, mit einem Ueberblick über die chemische Speziation im System UO_2^{2+} - SO_4^{2-} . Es folgt eine Uebersicht über Verteilungskoeffizienten und ihre Abhängigkeit von der Ligandkonzentration, wobei als Ergänzung analoge Informationen für andere Elemente in Kurzform beigefügt sind. Die in den einzelnen Arbeiten enthaltenen Angaben über Sorptions- und Elutionsbedingungen und ihre mögliche Beeinflussung durch Lösungsgenossen sind tabellarisch mit allen Einzelheiten über die Versuchsdurchführung festgehalten. Anschliessend folgt der Abschnitt über Trennverfahren. Das Kapitel schliesst mit den (technischen) Anwendungen, wobei Flussdiagramme und apparative Einzelheiten als besonders wertvoll empfunden werden. Dieser Aufbau, der für ein Handbuch der anorganischen Chemie durchaus angemessen ist, führt zu einer kompakten Darstellung, in der sich der Anorganiker, der sich für das Verhalten von UO_2^{2+} -Komplexen gegenüber Anionentauschern interessiert, leicht zurechtfindet. Dagegen wird der Analytiker, der sich über Verfahren zur Trennung von Uran von Vanadin, Eisen etc. informieren will, anhand dieser Darstellung nur mit grossem Zeitaufwand zum Ziel kommen. Ein entsprechendes Register, das einem der noch ausstehenden Bände der D-Reihe beigegeben werden könnte, würde hier Erleichterung bieten.

P. Schindler

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Sn - Organotin Compounds. Part. 9: Triorganotin-Sulfur Compounds. By *Herbert Schumann* and *Ingeborg Schumann*. 1982. 12 ills., XII + 276 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 727.—

Der vorliegende Band befasst sich im wesentlichen mit Verbindungen vom Typ $\text{R}_3\text{SnSR}'$. Stoffe aus dieser Klasse haben vorab als Kunststoffstabilisatoren Bedeutung erlangt; zahlreiche Vertreter wirken als Pestizide. Bei dieser Sachlage erstaunt es nicht, dass der Grossteil der aufgeführten Verbindungen nur aus Patentschriften bekannt ist, wobei sich die über eine bestimmte Verbindung erhältliche Information auf die Herstellung und mögliche Anwendung beschränkt. Die Aufgabe, das grosse Material zweckmässig zu ordnen und kompakt wiederzugeben, wird auch in diesem Buch - wie bei Gmelin üblich - glänzend gelöst. Ein umfangreiches Formelregister ermöglicht das rasche Auffinden des gesuchten Derivates. Während der Hauptteil des Buches vorab den Spezialisten interessiert, ist die den Band einleitende Bibliographie von allgemeinerem Interesse: Hier finden sich die Titel der zwischen 1978 und 1980 erschienenen Monographien und Uebersichtsartikel zu den Themen zinnorganische Verbindungen und Organozinn-Chalkogenide.

P. Schindler

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Te - Tellurium. Supplement Volume A 1: Recovery. Uses. Preparation. Nuclides. Atom. Molecule. Chief Editor: *Gerhard Kirschstein*. 1982. 33 ills., XII + 273 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 727.—

Der vorliegende Band enthält (zusammen mit dem noch ausstehenden Teil A 2) die Literatur über elementares Tellur, die seit 1939 erschienen ist. Tellurverbindungen werden vorab als Halbleiter

(Bi₂Te₃, CdTe) verwendet; die Weltjahresproduktion an Tellur liegt bei 200 Tonnen. Der Band beginnt mit einem ausgedehnten Kapitel über die Technik der Anreicherung und Reinigung des Elements. Ein kurzer Abschnitt über die Verwendung von Te leitet über zu einem wiederum längeren Kapitel über Darstellungs- und Reinigungsverfahren im Laboratoriumsmassstab. Es folgen die Angaben über stabile und instabile Nuklide. Der Band schliesst mit Angaben über die Spektren von Te, Teⁿ⁺ (n = 1, 2, 4, 5, 6, >7) und Te₂.
P. Schindler

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Sb - Organoantimony Compounds. Part 3: Compounds of Pentavalent Antimony with Six, Five, and Four Sb-C Bonds. Editor: *H. Bitterer*. 1982. 12 ill. XI + 204 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 624.—.

Wie die Herausgeber erwähnen, kennt man derzeit bereits über 3000 Organoantimon-Verbindungen, wobei - wer würde es anders erwarten! - über die Hälfte der einschlägigen Publikationen in den letzten zehn Jahren erschienen sind. Das Gmelin-Institut reagiert auf diese rasche Entwicklung und legt bereits den dritten Band über Organoantimon-Verbindungen vor. Er befasst sich mit Verbindungen des fünfwertigen Antimons, die wie üblich nach der Zahl der Sb-C Bindungen geordnet sind. Während Verbindungen mit sechs Sb-C Bindungen nur als Zwischenprodukte auftreten, wobei eines als Tetrahydrofuran-Addukt isoliert werden konnte, nimmt die Besprechung der Verbindungen vom Typ R₅Sb schon über 30 Seiten in Anspruch. Der Hauptteil des Buches befasst sich mit Verbindungen vom Typ R₄SbX. Darunter fallen Tetraarylstiboniumsalze (X = F⁻, Cl, NO₃ etc.), aber auch Verbindungen der Art R₄SbOR'. Die Darstellung ist sehr übersichtlich und die recht ausführlich gehaltenen präparativen Angaben können in vielen Fällen den Rückgriff in die Originalliteratur ersparen. Als Seltenheit findet sich im vorliegenden Band wiederum ein Fehler, indem eine der Reaktionen von (CH₃)₄SbBr nicht unter dieser Verbindung selbst, sondern unter den Eigenschaften von (CH₃)₅Sb erwähnt wird. *P. Schindler*

Chemical Criminalistics

Forensic Science / Forensic Chemistry. By *A. Maehly* and *L. Strömberg*. 1981. 70 figures, 65 tables + Approx. 320 pages. Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 162.—.

The main part of the book is the chapter «State of the Art». On about 240 pages systematic reviews are presented about: «Narcotics and Drugs» (48 pages), «Explosives» (19 pages), «Polymers» (22 pages), «Fibers» (22 pages), «Paints and Lacquers» (26 pages), «Glass» (16 pages), «Soil» (12 pages), «Firearm Discharge Residues» (18 pages), «Fire investigation» (14 pages), «Questioned Documents» (22 pages), «Toxic Substances in Food» (4 pages), «Restoration of Erased Markings» (4 pages) and «Miscellaneous» (7 pages). Additionally «Auxiliary Activities» are discussed on about 60 pages (The Forensic Significance of Physical Evidence and its Collection, Reference Collections, etc.). Compared with this volume, the introductory chapter (11 pages) containing «Historical Notes» and «Forensic Science Today» is rather short, but nevertheless clear and a well motivating part of the book.

According to the preface the authors have intended to write not only a textbook, but even more a compendium for active workers in the field of forensic chemistry. In view of the different parts of the main chapter «State of the Art» they have been successful. The part «Narcotics» may serve as an example: An index (1 page) leading to a theoretical discussion of the problem (20 pages) is followed by a collection of practical cases (9 pages). On further 17 pages literature concerning the narcotics problem is reported: 26 references about general aspects, special points of view (20 references), 87 publications from 1970-79 about methods for the analysis of illicit drugs and about 170 references concerning the analysis of the most important drug-classes in alphabetical order.

In general the book is an excellent review of the state of the art of forensic chemistry today. It should find its place in every library of forensic science laboratories.
U.P. Schlunegger

Formulas, Facts and Constants

For Students and Professionals in Engineering, Chemistry and Physics. By *H.J. Fischbeck* + *K.H. Fischbeck*. 1982. XII + 2512 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Soft cover DM 29.80.

Erst der tägliche Umgang mit einem Nachschlagewerk zeigt dessen Vor- und Nachteile auf. Hier muss sich die Besprechung auf ein Durchkämmen des Inhaltsverzeichnisses und ein Durchblättern abstützen. Vorweg sei festgestellt, dass diese neu erschienene Formelsammlung eine gute Ergänzung zu bestehenden ähnlichen Nachschlagewerken darstellt, diese aber nicht vollumfänglich zu ersetzen vermag. Erschwerend wirkt besonders, dass der Formel- und Datensammlung kein Stichwortverzeichnis angefügt ist.

Setzt man den Gebrauch eines modernen Taschenrechners voraus, so enthält das erste Kapitel alle nützlichen Formeln und Tabellen. Im zweiten Kapitel wird das SI-Einheitssystem präsentiert. Die Sammlung der physikalischen Grössen enthält auch die wichtigsten nicht SI-konformen Grössen, die in der Literatur häufig verwendet werden. Auch die Naturkonstanten sind in den gebräuchlichen Einheiten vollständig wiedergegeben. Die zwei weiteren Kapitel enthalten Daten zur Spektroskopie und über den Atombau, sowie eine Zusammenstellung der Lösungen der Schrödingergleichung für das Wasserstoff-Atom, die zum besseren Verständnis wissenschaftlicher Artikel beitragen können. Im letzten Kapitel werden viele Informationen in Form von Tabellen, Grafiken und Formeln zum Gebrauch im Laboratorium angegeben. Die Auswahl wirkt etwas erratisch, wird doch von der Vakuumtechnik über Elektronik, den Eigenschaften von Elektronen, Neutronen und Gammastrahlung bis zu ausgewählten Eichquellen für die Kernspektroskopie berichtet.

Diese neue Formel- und Datensammlung enthält viele nützliche Informationen, die aber erst durch eine intensive Beschäftigung mit diesem Nachschlagewerk zugänglich werden.
Ch. Gfeller

Electrons in Chemical Reactions

First Principles. By *Lionel Salem*. 1982. X + 260 pages. John Wiley & Sons, New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore. Price \$ 27.25.

Quantum-mechanical treatment of many-electron systems has been very successful in monatomic entities. In molecules containing several (*N*) nuclei, «vertical» properties such as excited states (studied in absorption spectra) and one-shot ionization of penultimate orbitals (studied in photo-electron spectra) have frequently been classified. This book shows the admirable courage of rationalizing chemical reactions by quantum chemistry in spite of the potential surfaces taking place in a (3*N*-5) dimensional space. The beginning of the book is slightly worrying; the arguments for valence-bond description and resonance structures are like reconstructing the Maginot line, and p. 19, the Wolfsberg-Helmholz model is «used for all organic and inorganic systems» [it has profound difficulties in the d- and f-groups], has *K* = 2 eV [it is a pure number 2] and «cannot provide ... excitation energies» [it has hardly been used for anything else]. In spite of such encyclopedic levity, and an exaggerated respect for the Colpa-Katriel-Paucz paradox p.191, the book is a professional exposé of how to discuss reactions of (almost exclusively organic) molecules without paying too much lip-services to total energies (anyhow running 10 to 100 eV too high) and using interesting symmetry-arguments. The comparison by Bürgi of distorted crystal structures with a reaction path p.180, and solvation effects, are thoroughly treated. Though the desired answers generally are known from experiment, the book can be recommended to organic chemists wanting documentation about one of the most difficult areas of quantum chemistry.
C.K. Jørgensen

Synthesefasern

Grundlagen, Technologie, Verarbeitung und Anwendung. Herausgegeben von *Béla von Falkai*, 1. Auflage, 1981. Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel, 483 Seiten, 344 Abbildungen, 107 Tabellen, Leinen, DM 180.—

Der Herausgeber *Béla von Falkai*, ein bestens ausgewiesener Fachmann auf vielen Gebieten der synthetischen Fasern, schreibt im Vorwort, dass er eine straffe Darstellung des vielschichtigen und umfangreichen Wissensgebietes der Synthesefasern angestrebt hat. Dieses Vorhaben ist ausgezeichnet gelungen:

Das Werk gibt einen umfassenden Einblick in den Stand der Wissenschaft und Technik und dient sowohl der Einführung als auch mit den reichhaltigen Literaturzitate einem intensiven Studium auch von Detailproblemen. Es ist wirklich ein Kompendium für Synthesefasern mit gutem Register und reichhaltigem Literaturverzeichnis, und man kann Herausgebern, Autoren und Verlag zu dem gelungenen Werk nur beglückwünschen.

Die zehn Kapitel, in die das Werk gegliedert ist, sind ausgewogen, in einem elften wird ein tabellarischer Eigenschaftsvergleich gegeben, der eine sehr umfangreiche Dokumentation darstellt, die sehr übersichtlich ist. Technologie, Verarbeitung und Anwendung werden vom Standpunkt des Verbrauchers aus beleuchtet. Die Rohstoffe, also die Polymere, aus denen die Fasern hergestellt werden, werden tabellarisch erfasst, ohne näher auf ihre Synthese einzugehen. Die Chemie tritt - der Absicht des Buches entsprechend - relativ in den Hintergrund, während die angewandte Physik und die Aussagen dieser Disziplin sehr gut dargestellt werden. Auch die auf die Synthesefaserindustrie zukommenden Probleme sind erfasst, und Lösungsvorschläge werden besprochen. *H. Batzer*

Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie

4. Auflage. Band 21: Von «Schwefel» bis «Sprengstoffe». Herausgegeben von *E. Bartholomé* et al. 1982. XIV + 692 Seiten, 346 Abb. und 193 Tabellen. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel, Preis DM 525.—

Der Band 21 des neuen Ullmanns reiht sich würdig in die bereits erschienenen Bände ein. Er umfasst 28 Stichworte von Schwefel bis Sprengstoffe. Dabei finden auch alle wichtigen Verbindungen des Schwefels, wie z.B. Schwefeldioxid, Schwefelkohlenstoff, alle Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen und Schwefelwasserstoff Berücksichtigung. Daneben sind aber auch Kapitel über die Seide, die Seife, über Serum- und Impfstoffe und Spasmolytika enthalten. Speziell erwähnenswert sind die Abhandlungen über das Schweißen und Schneiden, über Sinterisen und Sinterstahl und besonders über die Solartechnik. Die einzelnen Kapitel sind durchwegs sehr übersichtlich gegliedert, gut bebildert und berücksichtigen auch die neuesten Technologien, z.B. in der Schweisstechnik das elektronenstrahl- und das Laserstrahl-Schweißen oder im Kapitel über die seltenen Erden deren Verwendung in der Reaktortechnik, in der Zahntechnik oder in der Fernstehteknik. Der Band kann in jeder Hinsicht als gelungen bezeichnet werden und als Nachschlagewerk für Studien wie auch für die Allgemeinbildung voll empfohlen werden. *P. Jakober*

Audio-Kurse der American Chemical Society

Seit mehr als 10 Jahren sind bei der American Chemical Society in Washington Audio-Kurse über aktuelle Gebiete der Chemie und über weitere, für Chemiker interessante Themen (z.B. Arbeitstechnik, Management, Personalführung, Patente u.a.m.) erhältlich. Die Gesellschaft hat damit grossen Erfolg, sollen doch schon über 40'000 Exemplare verkauft worden sein.

Die Kurse umfassen 2 bis 12 normale Tonbandkassetten zu 40 - 70 Minuten Spieldauer und ein broschiertes Handbuch von 50 bis 400 Seiten Umfang, alles in einer handlichen Plasticmappe. Die Preise variieren zwischen \$ 150.00 und \$ 450.00 pro Kurs. (Der Kurs über

Labortechnik in der organischen Chemie enthält ausserdem 350 Dias und ist deshalb teurer.) Für Arbeit in Gruppen können zusätzliche Manual-Exemplare bezogen werden. Die ganze Sammlung zählt gegenwärtig 55 Titel, darunter 7 Neuerscheinungen aus diesem Jahr (1982). Die letzteren behandeln Gas- und Flüssigchromatographie, freie Radikale, organische Nomenklatur, Chemie für Nichtchemiker, Produktentwicklung und Geschichte der Chemie.

Aber auch unter den älteren Titeln findet sicher mancher Weiterbildungswillige Chemiker Themen, die ihn ansprechen, resp. deren Studium ihm und seiner Firma nützen könnte: Der Bereich erstreckt sich von der analytischen Chemie (13 Titel) über organische Chemie (9 Titel), Polymerchemie (5 Titel), Chemieingenieurtechnik (6 Titel) bis zu Wahrscheinlichkeitsrechnung/Statistik, Radiochemie und Anleitungen zum Gebrauch der Literatur.

Natürlich weist das Angebot auch Lücken auf, wovon sicher einige in den nächsten Jahren geschlossen werden. So sucht man zum Beispiel vorläufig noch vergeblich nach anorganischer Chemie, Biochemie, Biotechnologie oder Kristallographie.

Der Rezensent konnte zwei Kurse näher prüfen: *F. Anson*, Electro-analytical Chemistry und *J.R. Gould*, Practical Technical Writing. Hier die persönlichen Eindrücke:

Beide Kurse sind von kompetenten Fachleuten (Universitätsprofessoren) verfasst und selber auf Band gesprochen worden. Die «Electroanalytical Chemistry» besticht durch ihren, im Vergleich zu üblichen Lehrbüchern, originellen Aufbau und die besondere Gewichtung einzelner Kapitel. Dadurch vermag der Kurs bestimmt noch Hörer zu begeistern, denen der Inhalt an sich nicht neu ist.

Der Kurs «Practical Technical Writing» andererseits ist bemerkenswert vollständig und vermeidet Gemeinplätze. Beide Kurse enthalten viele Beispiele und Übungsaufgaben. Das Niveau ist so angelegt, dass neben Hochschul- und HTL-Absolventen auch interessierte Studenten zu folgen vermögen. Abgesehen vom Preis, dürfte jedoch für viele der letzteren die Sprache ein ernsthaftes Hindernis sein: Anerkannte Fachexperten sind nicht automatisch ebenso glänzende Redner. Am deutlichsten spricht zweifellos der Ansager, der den Kurs vorstellt und sich meldet, wenn der Hörer die Kassette umkehren muss!

Bei der Lektüre eines Buches wird der Leser schon Bekanntes rasch überfliegen und seine Zeit vorwiegend neuen oder schwierigeren Abschnitten widmen. Beim Audio-Kurs dagegen diktiert von Anfang bis Schluss der Vortragende das Tempo. Eine Wiederholung einzelner Stellen ist allerdings auf dem Kassettenrecorder ebenfalls leicht möglich, doch wie stehts mit dem «Lesen in der Diagonale»? Diese kritischen Schlussbemerkungen sollen niemanden entmutigen, einen Versuch zu wagen, denn die ACS garantiert für jeden Kurs das Rückgaberecht innerhalb 10 Tagen. Ein ausführliches Verzeichnis mit Preisen und Bestellformular ist erhältlich bei: ACS Audio Courses, American Chemical Society, 1155 Sixteenth Street, N.W., Washington, D.C. 20036, U.S.A. *M. Brönnimann*

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher (Keine Besprechung)

Solution Behavior of Surfactants.

Theoretical and Applied Aspects.

Vol. 1 and 2.

By *K.L. Mittal* and *E.J. Fendler*.

Plenum Press New York and London.

Static and Dynamic Properties of the Polymeric Solid State.

Nato Advanced Study Institutes Series.

Ed. by *R.A. Pethrick* and *R.W. Richards*.

Dr. Reidel Publishing Company Dordrecht/Boston/London.

Electron Distributions and the Chemical Bond.

Ed. by *Ph. Coppens* and *M.B. Hall*.

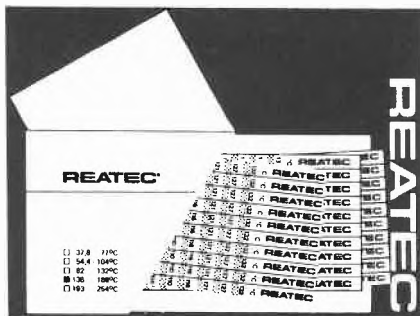
Plenum Press, New York and London.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Neue Temperatur-Indikatoren

Temperatur-Indikatoren erfreuen sich seit Jahren einer stets zunehmenden Beliebtheit. Diese Mess-Streifen halten durch einen dauernden Farbumschlag den höchsten erreichten Temperaturwert fest. Damit können bei äusserst geringem Aufwand Temperaturen überall dort gemessen und registriert werden,

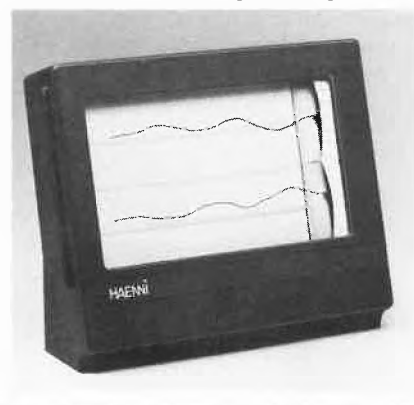


wo sonst aus Preisgründen oder wegen technischen Problemen darauf verzichtet werden müsste.

Bisher konnten Temperaturen im Bereich von 38-254°C mit Abstufung von 6°C gemessen werden. Für viele Anwendungen ist jedoch eine engere Abstufung erforderlich. In dem besonders interessanten Bereich von 62 bis 120°C sind jetzt neue Indikatoren mit Abstufung von nur 2°C entwickelt worden. Unterlagen und kostenlose Muster können angefordert werden. **Leserdienst 13**

Neuer Panoramaschreiber

Der Thermo-Hygrograph KRK 501 ist ein Zwillingsgerät, welches gleichzeitig Tempe-



ratur und Luftfeuchtigkeit misst und registriert. Das Anwendungsgebiet ist gross und reicht über die Lagerhäuser der Papier-, Textil-, Lebensmittel- und Pharmaindustrie bis zu den Kühlhäusern, Tabaklagern und Rechenzentren. Aber auch im Bereich der Meteorologie sowie Forschung und Schulung werden diese Geräte eingesetzt.

Nebst einem zeitgemässen Design ist das herausragendste Merkmal die flache Anordnung des Schreibstreifens; eine grosse Panoramascheibe ermöglicht, dass alle aufgezeichneten Daten mit einem Blick erfasst werden können. Ebenso sind die Messglieder vollständig im Gerät eingebaut, was vor unbeabsichtigtem Berühren schützt. Die Temperatur wird mit einem Bimetallelement erfasst, während es für die Feuchte speziell zubereitete Naturhaare sind.

Die Registrierzeit kann wahlweise auf sieben Tage oder 24 Stunden eingestellt werden. Das Federwerk mit Handaufzug weist eine Gangdauer von acht Tagen auf. Als Schreibsysteme stehen Faser- oder Tintenschreiber zur Verfügung. Das Gerät kann zudem wahlweise mit oder ohne Schloss geliefert werden. **Leserdienst 14**

Thermische Daten auf Tastendruck

Das neue Mettler Thermosystem FP800, eine Kombination von einem zentralen Steuergerät und fünf verschiedenen Messzellen, liefert auf Tastendruck alle Daten, die in der Thermoanalytik relevant sind: Schmelz-, Siede- und Trübungstemperaturen, Tropf- und Erweichungspunkte. Mit dem System können aber auch Wärmetönungen bestimmt und Proben thermomikroskopisch untersucht werden. Es identifiziert und charakterisiert Rohmaterialien, Zwischenprodukte und Endfabrikate.

Dank modularem Systemaufbau (die einzelnen Messzellen sind voneinander unabhängig) kann sich der Anwender sein Thermosystem exakt nach seinen momentanen Bedürfnissen zusammenstellen. Zur Weiterverarbeitung oder Protokollierung von Daten lassen sich verschiedene Peripheriegeräte wie Drucker, Linienschreiber oder Computer anschliessen. Die dazu nötigen Schnittstellen sind im Steuergerät seriemässig eingebaut. Das ganze System ist sehr einfach zu bedienen, denn das Steuergerät führt mit dem Benutzer einen Dialog wahlweise in Deutsch,

Englisch, Französisch, Italienisch oder Spanisch. Es ermöglicht zudem den preisgünstigsten Einstieg in die Thermoanalyse, die in



der modernen Produktions- und Qualitätskontrolle nicht mehr wegzudenken ist. Auch in Forschung und Entwicklung ist sie unentbehrlich geworden. **Leserdienst 15**

Zeiss Röntgen-Monochromator für BESSY

Vor kurzem konnte das Stiftungsunternehmen Carl Zeiss, Oberkochen, dem neuen Grossforschungszentrum Bessy in Berlin einen Röntgen-Monochromator ungewöhnlicher Leistung liefern. Der Berliner Elektronen-Speicherring für Synchrotronstrahlung gibt in einem sehr breiten kontinuierlichen Spektrum elektromagnetische Strahlung ab, die für die Grundlagenforschung (z.B. Untersuchung von Oberflächen und Adsorbatsystemen) und viele Anwendungen von der Spektroskopie über die Mikrolithographie bis zur Messtechnik eingesetzt werden kann, wenn beliebige, scharf begrenzte Wellenlängenbereiche aussortiert werden können. 1980 erhielt Carl Zeiss von Bessy den vom Bundesminister für Forschung und Technologie finanzierten Auftrag über Entwicklung und Bau eines Monochromators höchster Auflösung ($E/\Delta E = 3000$). Diese Aufgabe war eine grosse technologische Herausforderung, da die Synchrotronstrahlung

vom Infrarot bis in das kurzwellige UV und zu den weichen Röntgenstrahlen reicht. Da gerade die beiden letztgenannten Spektralgebiete, die den Schwerpunkt der Anwendungen bilden werden, von Luft stark absorbiert werden, musste der Monochromator «BESSY SX 700» in einer Ultrahochvakuumkammer untergebracht werden. Der geforderte Enddruck beträgt maximal 2×10^{-9} mbar. Unter diesen extremen Bedingungen müssen die Bewegungen der Spiegel und Gitter einwandfrei funktionieren, wofür z.T. völlig neuartige Lösungen erarbeitet wurden. Die wichtigsten optischen Elemente sind ein ebener Spiegel, ein ebenes Beugungsgitter und ein Allipsoidspiegel, durch die die Strahlungsquelle auf den Austrittsspalt abgebildet wird. Um nun eine wellenlängenunabhängige, raumfeste Lage des Bildes der Strahlungsquelle zu gewinnen, müssen das Gitter und der ebene Spiegel durch Computersteuerung korrelierte Einstellbewegungen ausführen. Grundsätzlich müsste das Gitter gedreht und der Spiegel gedreht und verschoben werden. Der Konstrukteur konnte jedoch beweisen, dass die Verschiebung des Spiegels vermieden werden kann, wenn man eine ausserhalb der Spiegelebene geeignet angeordnete Drehachse verwendet. Durch diese neuartige Kinematik lässt sich eine exaktere Einstellung und zugleich ein störungsfreier Betrieb erwarten.

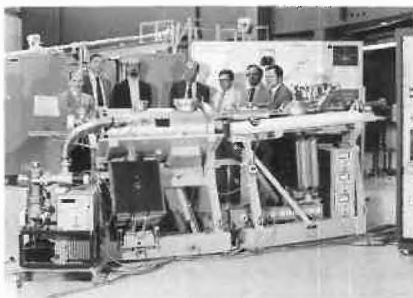
Die mittlere Mikrorauigkeit des ebenen Spiegels musste bis auf die Grössenordnung von 1 nm (1 millionstel Millimeter) heruntergedrückt werden, da die Röntgenstrahlung (Wellenlängen bis herab zu etwa 1,2 nm) selbst bei kleinen Rauigkeiten der Oberfläche bereits störend gestreut wird.

Weiterhin waren für die Eichung und Regelung der Gerätefunktion höchste Anforderungen an die Messtechnik gestellt. Für die mitgelieferte Computersteuerung hat Zeiss die Software erarbeitet. Die optischen Elemente bestehen aus Zerodur Glaskeramik von den Schott Glaswerken, Mainz. Die Spiegel und das Gitter sind mit Gold beschichtet. Die im Vakuum befindlichen mechanischen Teile bestehen aus Edelstahl oder Titan, die Lagerungen teilweise aus Saphirkugeln.

Selbstverständlich werden solche Instrumente nicht fabrikatorisch gefertigt. Die ebenen und asphärischen Spiegel höchster Präzision wurden in speziellen Labors des Oberkochener Werkes hergestellt. Bei der Entwicklung des rechner-gesteuerten Antriebs für Spiegel und Gitter konnte auf bewährte, für astronomische Teleskope entwickelte Ansteuerprinzipien zurückgegriffen werden.

Die Entwicklung des Monochromators ging von einer bei BESSY erarbeiteten Grundidee aus; in engem Gedankenaustausch wurde dann bei Zeiss ein konstruktives Konzept erarbeitet. Dabei brachte das Oberkochener Unternehmen die Erfahrungen verschiedener Forschungs-, Entwicklungs- und Fertigungsabteilungen ein. Der Vorgang ist beispielhaft für einen wirkungsvollen vom Bundesminister für Forschung und Technologie finanzierten Technologietransfer zwischen In-

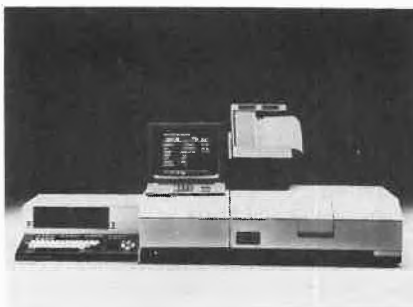
dustrie und Forschung. Ist es doch eine eminent politische Aufgabe, die Spitzentechnologie zu fördern, die langfristig gesehen unseren Export und damit eine der Grundlagen unseres Wohlstandes sichern soll.



Röntgen-Monochromator BESSY SX 700 von Carl Zeiss, Oberkochen, bei der Uebergabe in Berlin. Von links nach recht: Dr. Gottfried Mülhaupt und Prof. Alexander M. Bradshaw von der BESSY Geschäftsführung, Dr. Helmut Petersen (Projektleiter bei BESSY), Dr. Reimund Torge und Fritz Riemer (die Projektleiter bei Zeiss), Anselm Stieber (von der BESSY Geschäftsführung) und Prof. Helmut Baumgärtel (Freie Universität Berlin), der Initiator des BESSY-Monochromator-Programms. In der Mitte der Monochromator, links die Ultrahochvakuum-Pumpanlage, rechts (angeschnitten) der Steuerschrank und die Datenverarbeitungsanlage. **Leserdienst 16**

PECUV - ein neuer Beitrag von Perkin-Elmer zur computerunterstützten UV-Spektroskopie

Mit dem neuen Softwarepaket «PECUV», dem UV/VIS-Zweistrahlspektrophotometer Lambda 5 und der Perkin-Elmer Datenstation 3600 wurde ein flexibles System zur computerunterstützten UV-Spektroskopie zusammengestellt.



Dieses System zeichnet sich gegenüber konventionellen Spektrometer-Tischrechnerkombinationen durch die auch für Nichtgeübte im Programmieren einfache Selbststellung, selbst komplexer Programme, aus. Dazu kommt die vielseitige Einsatzmöglichkeit der Datenstation für andere Bereiche der analytischen Chemie wie Infrarot- und Fluoreszenz-Spektroskopie, Atom-Spektroskopie, Flüssig- und Gas-Chromatographie,

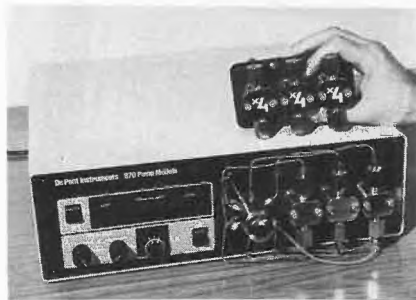
Thermoanalyse und weitere Gebiete. Für alle diese analytischen Disziplinen sind erprobte und leistungsfähige Steuer- und Rechnerprogramme erhältlich.

Das Lambda 5 - PECUV-System mit seinem leistungsfähigen Spektroskopiekonzept bietet dem Benutzer noch weitere Vorteile, die herkömmlichen Systemen in dieser Gesamtheit bisher fehlten:

- Steuerung des Spectrophotometers Lambda 5 vom Rechner.
- Vollautomatisches Registrieren von Spektren und Kinetikabläufen.
- Datenspeicherung und Abrufen der gespeicherten Informationen.
- Graphische Darstellung mit hoher Auflösung auf dem Bildschirm des Lambda 5 von Spektren und Kinetikabläufen.
- Rechnerische Weiterverarbeitung der gespeicherten Daten und Anwendung benutzerspezifischer in EDIT geschriebener Kontroll- und Arbeitsprogramme über OBEY-Befehl.
- Ausdrucken von graphischen Darstellungen und alphanumerischen Informationen auf dem Printer/Plotter des Lambda 5.
- Verwendung des Bildschirms und des Printer/Plotters des Lambda 5 als Ausgabeinheiten eines universell einsetzbaren, leistungsfähigen Tischrechners mit 64 kBytes RAM/ROM-Speicherkapazität und 2 «Floppy Disk»-Laufwerken mit insgesamt 320 kBytes Speicherkapazität. Das Softwarepaket BASIC wird kostenlos zu jeder Datenstation mitgeliefert.
- Das Lambda - PECUV-System ist durch die Software LIMS (Laboratory Instrument Management System) mit einem Perkin-Elmer 32-bit-Rechner und weiteren Geräte-Datenstationkombinationen zu einem Laborüberwachungs- und Datenverarbeitungssystem von hoher Leistungsfähigkeit verkettbar. **Leserdienst 17**

Analytische und präparative HPLC

Durch einfaches Austauschen des Pumpenkopfes kann die bestens bewährte Dreikolbenpumpe der Firma Du Pont für präparative HPLC mit einem Fluss bis zu 40 ml/min., bei einem Druck von 200 bar, ausgebaut werden. Damit lassen sich die Zorbax Hochleistungssäulen mit einem i.D. von 21 mm einsetzen. Es sind somit Trennungen von bis zu 1 g/Komponente pro Injektion möglich.



Sollten Sie mit einer isokratischen Trennung nicht zum Ziel kommen, kann die Pumpe zum binären oder quarternären Gradientensystem ausgebaut werden. Selbstverständlich lässt sich die Pumpe auch mit bestehenden HPLC-Komponenten kombinieren, vorausgesetzt der Detektor lässt die erhöhte Flussrate zu.

Detaillierte Unterlagen mit Anwendungsliteratur sind erhältlich mit: **Leserdienst 19**

Sequenz-

Dünnschichtchromatographie - die schnellste analytische Trennmethode

Jeder Analytiker ist bisher gewohnt, dass die Fließmittelzufuhr bei der linearen DC (HPDC) immer vom Plattenrand her erfolgt, was aber die Möglichkeiten der DC stark beschränkt.

Die neuartige «Sequenz-DC» - Technik nach P. Buncak mit der SCILAB «Mobil-Rf» DC-Kammer nach P. Buncak ermöglicht dagegen die Fließmittelzufuhr auf jede beliebige Stelle der DC-Platte und dies gleichzeitig in der ganzen Breite der DC-Platte.

Die Fließmittelzufuhr erfolgt dabei bilateral mittels einer 10 cm breiten Lasche, die auf einem Eisenbalken aufgesteckt und in einen Trog mit Fließmittel hineinragt. Nach dem Auflegen eines Magneten wird der Balken angehoben und presst die Lasche auf die Sorbenschicht. Sobald der Magnet abgehoben wird, ist die Fließmittelzufuhr unterbrochen.

Danach kann man den oberen, verschiebbaren Halterahmen mit der befestigten DC-Platte auf eine andere beliebige Stelle verschieben und an dieser Stelle der DC-Platte neu, mit gleichem oder einem anderen Fließmittel, nach Auflegen des Magneten weiter entwickeln. Diese Kammer ist eine «Supersandwich-DC-Kammer» die nur 0,5 mm hoch ist; deshalb kann der Einfluss der Kammerfüllung unbeachtet bleiben.

Die Proben können auch in zwei Reihen in der Mitte der DC-Platte aufgetragen werden (doppelte Probenzahl).

Die Plattengrößen sind 10 x 20 cm und 10 x 10 cm, bei einem Fließmittelverbrauch von nur ca. 5 ml.

Die Sequenz-DC ermöglicht viele, bisher nicht durchführbare schnelle Trenntechniken und dies bei minimalem Zeit- und Fließmittelverbrauch.

Diese neue Trenntechnik ist für quantitative sowie qualitative Analysen auf allen Gebieten der Chemie, Radiochemie, Biologie, klinischen Medizin, Umweltschutz usw. einsetzbar.

Da bei der Verlegung der Fließmittelzufuhr zwangsweise die grösste Anfangs-Fließmittelgeschwindigkeit ausgenutzt wird, wird somit die Analysendauer wesentlich verkürzt und die Effizienz der Trennung um ein Vielfaches erhöht.

Es kann auch «clean up» der aufgetragenen Proben direkt auf der DC-Schicht einfach



und schnell durchgeführt werden; dies hat sich bereits in der Naturstoff-Analytik, Klinischen-Chemie und Lebensmittel-Chemie (schnelle quant. Bestimmung von Aflatoxinen im Piko-Gramm-Bereich) sowie auch bei der Reinigung von Radioaktiven-Tracern usw. bestens bewährt.

Mit der «Mobil-Rf» DC-Kammer nach P. Buncak können die als Konstante geltenden Rf-Werte buchstäblich mobil gemacht werden.

Es können sogar auch Rf-Werte unter $R_f = 0$ oder über $R_f = 1$ erzielt und beliebig variiert werden.

Sinnvollerweise wird deshalb die Trennung mit genau messbaren Trennzeiten und Trennabständen definiert. **Leserdienst 20**

Das Schweizerische Institut für Technische Information SITI

Ein Physiker, der heute auch nur die Kurzfassungen (Abstracts) aller neuerscheinenden physikalischen Fachartikel lesen möchte, wäre damit 34 Stunden pro Arbeitstag ausgelastet. Noch schlimmer geht es in dieser Hinsicht einem Chemiker. Die Informationsflut in Wissenschaft und Technik hat solche Ausmasse angenommen, dass selbst Spezialisten Mühe bekunden, auf ihrem Gebiet den Überblick zu behalten. Einzig der Einsatz von Computern kann hier helfen.

Grössere Unternehmungen verfügen nicht selten über die Möglichkeit des direkten Zuges zu Datenbanken, in denen Millionen von Literaturangaben gespeichert sind. Damit auch mittelgrosse und kleinere Betriebe die Dienste der wichtigsten Datenbanken in aller Welt in Anspruch nehmen können, hat die Gesellschaft zur Förderung der industrieorientierten Forschung an den Schweizeri-

schen Hochschulen und weiteren Institutionen (GFF) am 1. Juni 1979 das Schweizerische Institut für Technische Information (SITI) in Bern gegründet. Als Dienstleistung im Rahmen des von Bundesrat und Parlament beschlossenen Impulsprogrammes verfolgt das SITI keine Gewinnabsichten.

Das SITI (Adresse: Waldheimstr. 18, Postfach, 3000 Bern 9, Tel. 031/24 03 33) arbeitet präzise, rasch, preisgünstig und diskret.

Präzis: Der SITI-Rechercheur ist sowohl Spezialist auf einem wissenschaftlichen oder technischen Teilgebiet als auch Dokumentationsfachmann. Er kann jedes Problem computergerecht formulieren und beschafft genau jene Literaturangaben, die dem Auftraggeber weiterhelfen. Jedes Literaturzitat umfasst Titel, Autor, Quelle und meist auch eine Kurzfassung des betreffenden Artikels.

Rasch: In den meisten Fällen erhält der Auftraggeber die Literaturangaben bereits nach 48 Stunden. Der SITI-Rechercheur, der an seinem Arbeitsplatz Zugriff zu nicht weniger als 70 Millionen Zitaten in über 150 Datenbanken besitzt, lässt sich die gewünschten Angaben über Telefonleitung direkt aus dem Computer der Datenbank auf seinen Bildschirm übermitteln und ausdrucken. Nach der Schlusskontrolle geht die Sendung schon wenig später zur Post.

Preisgünstig: Online-Recherche in einer Datenbank kostet 220.— Fr. pro Anfrage; für Ergänzungsrecherchen berechnet das SITI 110.— Fr. pro weitere abgefragte Datenbank. Für Patentfamilienrecherchen - ein Viertel aller Anfragen bezieht sich auf das Patentwesen - gelten spezielle Ansätze.

Diskret: Wer die Dienste des SITI in Anspruch nimmt, findet verschwiegene Partner. Die Mitarbeiter sind auf das Berufsgeheimnis verpflichtet und behandeln alle Anfragen streng vertraulich. Auch wenn auswärtige Berater zugezogen werden, wird volle Diskretion gewahrt: Niemand wird erfahren, wer der Auftraggeber ist.

Ob in den Bereichen Grundlagenforschung, industrielle Forschung und Entwicklung, Patentwesen oder Management - Online-Literaturrecherchen sparen Zeit und Geld. «Die Ergebnisse zeichnen sich durch rasche Verfügbarkeit und Vollständigkeit aus», betont SITI-Direktor Dr. Hans Evers. «Eine Recherche, die sonst Stunden oder gar Tage dauern würde, kann vom SITI-Spezialisten innert Minuten ausgeführt werden. Dabei

Datenbank	Gebiet	Sprache	Zitate
PASCAL	Natur- und Ingenieurwiss.	Franz.	4,2 Mio.
CHEMABS	Chemie	Engl.	5,2 Mio.
INSPEC	Physik, Elektrotechn., Informatik	Engl.	1,7 Mio.
COMPENDEX	Ingenieurwiss.	Engl.	1,1 Mio.
DOMA	Maschinenbau	Deutsch	0,25 Mio.
NASA	Luft- und Raumfahrt	Engl.	1,2 Mio.
METADEX	Metallurgie	Engl.	0,4 Mio.
ZDE	Elektrotechnik	Deutsch	0,5 Mio.
CAB	Landwirtschaft	Engl.	1,4 Mio.
WPI	Patentschriften	Engl.	2,2 Mio.

lassen sich auch Gesichtspunkte, die erst während der Recherche auftauchen, ohne Probleme im Dialog mit dem Computer berücksichtigen.» Ein weiterer wichtiger Vorteil elektronischer Datenbanken ist der hohe Aktualitätsgrad: Neueste Erkenntnisse sind innert Monatsfrist abrufbereit.

Die SITI-Dienstleistungen beschränken sich keineswegs auf die Vermittlungen von Literaturzitataten aus der ganzen Welt. Auf Wunsch beschafft das SITI-Team auch Fachliteratur. Ferner werden Auswertungen und Zusammenfassungen von Artikeln zu bestimmten Themen vorgenommen; damit ist besonders jenen Betrieben geholfen, denen die englische Sprache Schwierigkeiten bereitet. Englisch ist die in Wissenschaft und Technik meistverwendete Sprache, wie die folgende Zusammenstellung einiger wichtiger Datenbanken zeigt: **Leserdienst 21**

Heutzutage muss man die Preise vergleichen,

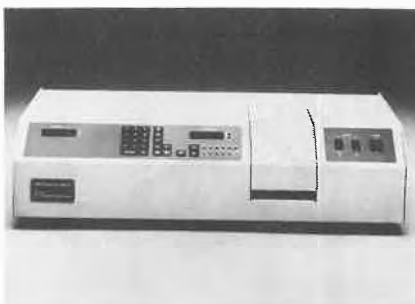
oder, wenn es um moderne Analysengeräte geht, das Preis/Leistungsverhältnis kritisch durchleuchten.

Von der Leistung und vom Bedienungskomfort her gehört das Perkin-Elmer UV/VIS-Spektrophotometer 550 SE in die mittlere Klasse - der Preis, für den Sie das Gerät erwerben können, liegt im «Low-cost-Bereich».

Basierend auf der Erfahrung von mehr als 4000 gebauten Spektrophotometern bietet Ihnen das Gerät eine ausgereifte Zweistrahl-optik mit Gittermonochromator.

Zuverlässigkeit ist uns wichtig, damit Sie Kosten sparen.

Die Funktionen auf dem Bedienungsfeld sind



so übersichtlich angeordnet, dass der Anwender die Betriebsarten leicht überschaubar nutzen kann.

Neben der Spektrenregistrierung bei verschiedenen Geschwindigkeiten können unter anderem Enzymkinetiken und Derivativspektren aufgenommen werden.

Eine Fülle von nützlichen Zubehören, wie z.B. Integrationskugeln, Sipper Systeme und automatischer Probengeber, runden das Angebot ab. **Leserdienst 22**

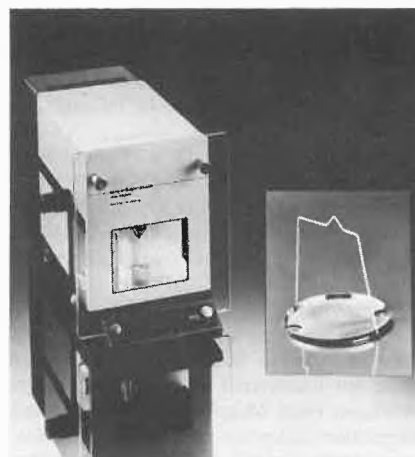
Spezierschale erleichtert Filterwägungen

Bei Nachweisen in Sachen Umweltschutz und beispielsweise auch bei der Kontrolle von neuen Dieselfahrzeugen gehören Filterwägungen auf 1 µg Genauigkeit bereits zu den Routine-Aufgaben. Überhaupt gewinnen Filterwägungen für Prüfzwecke in verschiedenen Bereichen der Industrie ständig an Bedeutung.

Sinnvoll für die tägliche Praxis ist dabei eine Mikrowaage mit breitem Wägebereich, wie sie Sartorius mit dem elektronischen Modell

4503 MP 6 anbietet. Betont wird hier neben dem superbreiten Wägebereich (4,12 g; ablesbar 1 µg) auch der hohe Wägekfort; denn bei Aufgabenstellungen von derartiger Genauigkeit gehört ein bequemes und ermüdungsfreies Arbeiten zu den Grundvoraussetzungen.

Dazu hat das Modell 4503 MP 6 u.a. eine motorisierte Schalenausschwenkvorrichtung, die über einen Fußschalter ausgelöst werden kann. Um insbesondere nun auch die Filterwägung so einfach wie möglich zu gestalten, hat der Göttinger Hersteller dafür eine Spezierschale geschaffen, die diesen Vorgang künftig noch wesentlich verbessert. Sie ist als Sonderzubehör lieferbar und kann mühelos gegen die serienmässige Schale aus-



getauscht werden. Mikrowaagen, die ausschliesslich für Zwecke der Filterwägung bestellt werden, sind von vornherein gleich mit dieser Spezierschale ausgestattet. **Leserdienst 23**

Sicherheits- und Verfahrenstechnik

Surviver - die sauerstoffgespeiste Fluchtmaske

Bei Bränden, Chemieunfällen, Auftreten von Giftgasen usw. kann in Arbeits-, Wohn- und öffentlichen Räumen rasch ein empfindlicher Sauerstoffmangel auftreten, der für die Betroffenen zu Ohnmacht und Ersticken führen kann. Masken mit eingebauten Absorptionsfiltern sind da lebensgefährlich - nichts ersetzt in diesem Falle den fehlenden Sauerstoff!

Deshalb haben wir die Surviver-Maske geschaffen, die schlagartig den Sauerstoff in den Atmungsbereich freigibt und durch den dabei entstehenden Ueberdruck in der Maskehaube dem Eintreten von Rauch und schädlichen Gasen für die Dauer der Flucht entgegenwirkt.

Surviver versorgt den Benützer je nach Ausführung der Maske während etwa einer Viertelstunde mit Sauerstoff. Ueberleben ist demnach auch in Räumen ohne Sauerstoff möglich - ein Vorteil, den die herkömmlichen Masken nicht bieten!

Surviver gewährleistet eine rasche und einfache Handhabung auch in Notfällen:

- Die Haube wird einfach über den Kopf gestülpt. Eine universelle Grösse ist für alle Benützer, Kinder wie Erwachsene, verwendbar.
- Die Auslösung der Sauerstoffzufuhr erfolgt durch einfaches Ziehen an der Auslöseschnur, wie bei den Rettungswesten im Flugzeug.
- Die Surviver-Fluchtmaske ist im Baukastensystem zusammenstellbar. So können genau auf den Verwendungsfall abgestimmte Ma-



terialien und Ausführungen gewählt werden, z.B.

- Einfachste Ausführung: für Hotels, Spitäler, Landwirte usw.
- Mittlere Ausführung: für Industrie
- Beste Ausführung: für Feuerwehr, Betriebsschutz usw.

Die handliche Survivor-Fluchtmaske wiegt lediglich ca. 2 kg und wird je nach Bedarf mit einer resp. zwei Sauerstoff-Patronen gespeist. Dank feuerhemmenden Materialien genügt diese Maske auch höchsten Ansprüchen.

Leserdienst 24

Sicherheits-Set gegen Unfallgefahren durch gefährliche Stoffe

Beim Umgang mit gefährlichen Stoffen ist ein grösserer Personenkreis täglich bestimmten Unfallgefahren, wie Verätzungen, Verbrennungen und Vergiftungen ausgesetzt. Eine geeignete Schutzausrüstung gegen solche Gefahren ist meistens nicht griffbereit, oder nur selten und unzureichend vorhanden.



den. Entsprechend diesen Anforderungen wurde ein tragbares Sicherheitsset konzipiert. In einer strapazierfähigen Spezialtasche ist für den mobilen und stationären Einsatz eine komplette Schutzausrüstung «von Kopf bis Fuss» griffbereit untergebracht. Alle Schutzelemente befinden sich in Steckfächern, die durch Symbole unverwechselbar gekennzeichnet sind.

Ob für Flucht- oder Langzeiteinsatz, das Sicherheits-Set enthält eine allround Körperschutz-Ausrüstung gegen gefährliche Stoffe. Sämtliche Schutzausrüstungen sind bequem und griffbereit zur Hand. Das Sicherheits-Set enthält 12 Sicherheitsausrüstungen, wie Schutzhelm, Gesichtsschutzhaube, Vollsichtschutzbrille, Augenspüllflasche, Atemschutzgerät, Säureschutz-Overall, Säureschutz-Anzug, Handschuhe, Brandschutz-Fausthandschuh, usw. Eine komplette Dokumentation über das persönliche Sicherheits-Set erhalten Sie durch:

Leserdienst 25

Fasskippen - sicher - dosiert - und schnell

Aus Fässern und Gebinden werden Medien verschiedenster Art, Zustand und Viskosität verarbeitet. Als Transportsysteme vor allem von Flüssigkeiten und Pulver eignen sich Fässer aus Stahl oder Plastik ausgezeichnet. Beim Entleeren jedoch bringen sie so ihre Tücken mit sich.

Tücken vor allem dann, wenn der Inhalt in irgend ein zweites Gefäss dosiert eingefüllt oder entleert werden muss.

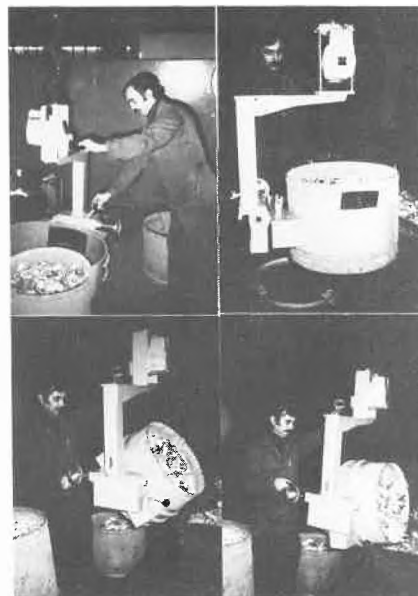
Das Entleeren von Fässern konnte bisher vielfach nur durch das Inkaufnehmen erhöhter Sicherheitsrisiken und das Beiziehen eines zusätzlichen Mitarbeiters einigermaßen rationell durchgeführt werden.

Eine elegante, humane und schnelle Lösung dieses Problems zeigt das Foto. Ein Fasshandling-System in Kombination mit einem elektrohydraulischen Hubgerät «Vitax Levomat».

Müheless packt die Bedienungsperson das gefüllte Fass, klemmt es sicher mit der eingebauten Exzentrerschnellschnellspannung, und positioniert das Fass mit einer Hand über die Auskipfstelle. Mit dem Handrad wird das Fass nun über das Untersetzungsgetriebe ganz dosiert ausgekippt. In jeder Schräglage, sowie auch in jeder Höhelage, kann das Fass, durch die Selbsthemmung des Systemes, in der momentanen Position, ohne ein Sicherheitsrisiko einzugehen, gehalten werden.

So ist es möglich, dass auch zähflüssige Medien, welche fürs Auslaufen Zeit beanspruchen, sauber entleert werden können. Solche Fasshandling-Systeme werden gebaut bis zu Lasten von 250 kg.

Die Firma Bruno Zwahlen AG in 8854 Galgenen hat sich spezialisiert, solche Problemstellungen an Ort und Stelle aufzunehmen, und erarbeitet für jeden Einzelfall die optimale Lösung.



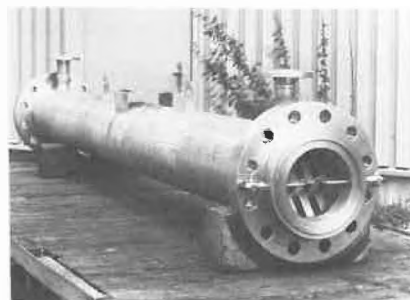
Das Hantieren mit Fässern muss nicht unbedingt ein Problem sein, es kann leicht von einer Person alleine ausgeführt werden.

Leserdienst 26

Statische Mischer vereinfachen die Herstellung von Kunststoffen

Bei der Herstellung von Kunststoffen müssen hochviskose Schmelze oder Polymerlösungen verarbeitet werden. Um die Produktqualität konstant zu halten, werden an die Apparate hohe Anforderungen bezüglich Mischen und Wärmeübergang bei gleichzeitig enger Verweilzeitverteilung gestellt.

Solche Bedingungen erfüllt der Sulzer-SMX-Mischer besonders gut. Durch das Fehlen be-



wegter Teile entfallen weitgehend Unterhaltsarbeiten. Im Vergleich zu konventionellen Apparaten ist der Energiebedarf 10 bis 100 mal kleiner. Ausserdem reagiert das System in einem weiten Bereich unempfindlich auf Durchsatzschwankungen. Ein nachträglicher Einbau in bestehende Anlagen ist in der Regel ohne grösseren Aufwand möglich. Sulzer-SMX-Mischer stehen in Produktionsanlagen für Polystyrol, Polyäthylen, Silikone und Polyamide bereits erfolgreich im Einsatz. Anwendungen sind das Erzeugen einer Propfenströmung im Polymerisationsreaktor sowie das Einmischen von Additiven wie Mineralöl, Antioxidants oder Stabilisatoren.

Andere Mischer sind beim Eindispersieren von Wasser vor dem Monomerstrippen, beim Temperatursgleich, beim Einfärben mit Pigmenten oder beim Mischen verschiedener Polymerqualitäten eingesetzt. Zum Aufwärmen oder Kühlen von Kunststoffschmelzen wird der Mischer-Wärmetauscher SMXL eingesetzt. **Leserdienst 27**

Spezialglas in der Arzneimittelüberwachung

Sehr hoch angesetzt werden die hygienischen Anforderungen bei der Arzneimittelherstellung und -überwachung. So ist auch beim Frankfurter Paul-Ehrlich Institut, dem Bundesamt für Sera und Impfstoffe, absolute Keimfreiheit oberstes Gebot. Hier werden Nährlösungen, die als Substrat für Zellkulturen zur Herstellung von Impfstoffen und Seren dienen, abgefüllt. Für die Vorratshaltung und Bereitstellung der Kulturmedien und der Nährlösungen besteht dort ein grosser Bedarf an Laborflaschen. Gegenwärtig sind hier rund 80.000 Flaschen aus Borosilicatglas «Duran» von Schlott im Einsatz.

Im täglichen Laborbetrieb bewähren sich die chemischen und technischen Eigenschaften dieses Spezialglases gleichermassen gut. «Duran» ist chemisch und damit auch physiologisch absolut neutral. Die Austauschbarkeit der Schraubkappen bei allen verwendeten Flaschengrössen (100, 500, 1000, 2000 und 5000 ml) erleichtert die Handhabung ganz beträchtlich. **Leserdienst 28**

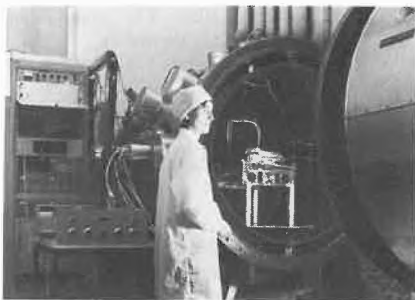
Test von Satelliten-Bausteinen in Weltraumsimulierkammer

Schweizer Universität liefert wichtige technische Daten.

Bern, pcr. Mitte Juli 1985 wird vom Startort Kourou in Französisch Guayana eine europäische Trägerrakete des Typs Ariane 2 in den Weltraum geschossen. Sie befördert an ihrer Spitze einen Satelliten namens Giotto in's All, dessen Rendezvous mit dem Kometen Halley für den 12. bzw. 13. März 1986 geplant ist. Dieser Komet ist seit seiner Entdeckung durch den englischen Astronomen Edmond Halley im Jahre 1531 von zahlreichen Geheimnissen umgeben. Durch diese Weltraum-Mission sollen einige gelüftet und den beteiligten Wissenschaftlern umfangreiche Erkenntnisse zur weiteren Grundlagenforschung vermittelt werden.

Kontrolliert und gesteuert wird das gesamte Experiment vom European Space Operations Centre (ESOC) in Darmstadt. Ueber eine 64-Meter Antenne in Parkes, Australien, werden die Signale des 3 Meter hohen Satelliten (Durchmesser 1,84 m) aufgefangen und an die Zentrale zur Aufzeichnung und Auswertung weitergeleitet. Alle für die Geräte im Inneren des Satelliten verwendeten Bauteile müssen extrem hohen Anforderun-

gen genügen, damit es während des Fluges möglichst keine technischen Ausfälle gibt. Aus diesem Grunde kommt der gründlichen Prüfung jedes einzelnen Bestandteils der 10 Experimentalgeräte grösste Bedeutung zu. Das Physikalische Institut der Universität Bern, das durch Mitarbeit an ähnlichen ESA- und NASA-Projekten auf diesem Gebiet bereits über grosse Erfahrungen verfügt, testet zur Zeit mit Hilfe einer der modernsten Weltraumsimulierkammern der Welt zwei der Experimente auf ihre Tauglichkeit für den Satelliteneinsatz. Die Kammer, in der praxisgerechte Vakuum- und Temperaturbedingungen erzeugt werden können, ist eine der grössten, die die auf Vakuumtechnologie und Dünne Schichten spezialisierte Balzers AG, Fürstentum Liechtenstein, ein Unternehmen der Oerlikon-Bührle Gruppe, bisher lieferte.



Unser Bild zeigt die geöffnete, ca. 3.000 mm lange und ca. 2.100 mm hohe Weltraumsimulierkammer mit einem Experimental-Aufbau für den Giotto-Satelliten im Labor der Schweizer Universität. Sie kann bis auf maximal 450°C aufgeheizt werden und gewährleistet eine äusserst geringe Leckrate, die kleiner ist als 1×10^9 mbar l/sec. Das Vakuum wird durch eine zweistufige Drehschieberpumpe (Saugvermögen 120^3 /h), eine Turbomolekularpumpe (2.00 l/sec.) und eine LN₂-gekühlte Titansublimationspumpe erzeugt. **Leserdienst 29**

Noch mehr Sicherheit durch Uran-Mantel. Behringwerke haben einen neuen Technetium-Generator entwickelt

Ein entscheidender Fortschritt im Strahlenschutz bei Technetium-Generatoren gelang jetzt den Marburger Behringwerken. Als erste in Europa haben sie Technetium-Generatoren mit einer Abschirmung aus angereichertem Uran-Metall ausgerüstet. Der Strahlenschutz konnte dadurch um den Faktor 7 verbessert werden. Der neue Generator der Behringwerke zeichnet sich ausserdem durch extrem einfache Handhabung, ein durchdachtes, komplettes Strahlenschutzkonzept aus und liefert grosse Mengen von Radioaktivität. Vorteil: Der Arzt hat mehr Technetium für seine Diagnosen zur Verfügung.

Technetium-Generatoren dienen dazu, Technetium-99m zu gewinnen. Dieses Radio-Nuklid ist heute die Basis für szintigraphi-

sche Untersuchungsmethoden. Mit Hilfe solcher Untersuchungsmethoden kann der Nuklearmediziner eine Vielzahl von Diagnosen beim Patienten durchführen.

Der Bedarf an Technetium-99m ist in den letzten Jahren deutlich gestiegen. Grund: Es wird relativ viel Radioaktivität für die Szintigraphie benötigt, da sie häufig angewandt wird. Ausserdem wird dieses Radio-Nuklid immer mehr auch für kardiologische Untersuchungen gebraucht.

Erst vor rund einem Jahr hat Hoechst ein neues Diagnostikum für die Skelettszintigraphie entwickelt, Teceos®, eine phosphorhaltige Trägersubstanz für das Technetium. Mit diesem Mittel ist es möglich, besser als mit den bisher bekannten Substanzen Knochenmetastasen nachzuweisen. **Leserdienst 30**

Hoke-Gyrolok-Verschraubungen

Um den hohen Anforderungen von Qualitätsverschraubungen zu genügen, wurden von Hoke Inc., USA, die «Gyrolok»-Rohrverschraubungen entwickelt.

Die auf dem neuesten Stand der Technik stehende Zwei-Metalling-Konstruktion zeichnet sich durch eine einzigartige «Einroll-Blockierung» des hinteren Druckringes aus, wodurch Verschraubung und Rohr zu einer kompakten Einheit werden. Die präzisionsgeschliffenen und -geformten Druckringe ergeben eine leckfreie Abdichtung sowohl bei Hochdruck- wie auch bei Hochvakuumanwendungen.

Dank der besonderen Konstruktion ergibt sich bei der Montage keine Rohrverdrehung,



die Ringe können nicht einschneiden, es entstehen keine Hohlräume und der innere Rohrdurchmesser erfährt nur eine minimale Verjüngung. Die Teile sind wiederverwendbar und können wiederholt montiert und demontiert werden. Zusätzlich zu der aus dem Druckring-System bestehenden primären Dichtung wird am Rohrende auch eine Stossdichtung gebildet.

Aus allem ergibt sich ein erhöhtes Haltevermögen, reduzierte Spannungskonzentration und ein niedriges Montage-Drehmoment. Da alle Teile einer «Gyrolok»-Rohrverschraubung aus dem gleichen Material hergestellt sind, ist ein breites Anwendungsgebiet möglich, sowohl in bezug auf Korrosion wie auch bezüglich des Temperaturbereiches.

Als Standardausführung stehen die «Gyrolok»-Rohrverschraubungen in Messing und rostfreiem Stahl AISI 316 bis zu einem Rohraussendurchmesser von 16 mm bei metrischen oder 1" bei Zollabmessungen zur Verfügung. Verschraubungen aus anderen Materialien sind auf Wunsch erhältlich.

Die «Gyrolok»-Rohrverschraubungen sind verwendbar für Rohre in verschiedenen

Wandstärken aus Metall, Kunststoff oder Glas.

Besuchen Sie uns an der SEMICON Zürich, 8.3. bis 10.3.1983, Halle 6, Stand 1125 und 1127. **Leserdienst 31**

Neue Vertretungen

Doric - Jetzt durch Rosemount vertreten

Ab Januar 1983 übernimmt Rosemount die exklusive Vertretung von Doric für das Gebiet der Schweiz und weiteren, von Rosemount Schweiz betreuten Ländern. Doric hat sich wie Rosemount im Bereich der Mess- und Regeltechnik durch die hohe Qualität und Zweckmässigkeit seiner Produkte einen bekannten Namen erworben. Mit diesem Zusammenschluss sollen Service und Verkauf für den Anwender noch effizienter werden. Die Beratung für die von Doric in San Diego, USA, produzierten digitalen Anzeigergeräte und Datenerfassungs-Systeme kann jetzt zusammen mit den von Rosemount gefertigten Messgebern und Umformern erfolgen.

Im Bereich der Datenerfassung präsentiert Doric als neustes Modell den Logger 235. Ueber Feldsatelliten können bis zu 100 Signale erfasst und auf einer 7-stelligen digitalen Anzeige überwacht, oder auf einem Drucker kontrolliert werden. Als Eingangssignal können alle von einem Messgeber abgegebenen Standardsignale verarbeitet werden. Dies sind namentlich Thermoelemente, Pt 100, Spannungen und Ströme im Standardbereich und ohmsche Werte.

Ein umfangreiches Programm ermöglicht das Analysieren und Alarmieren der einge-



henden Messwerte. Verschiedene mathematische Funktionen erweitern die Anwendung durch Mittelwert-Berechnungen, Linearisierungen und ähnlichem. Der Ausgangskreis ist mit allen üblichen Signalen erhältlich. **Leserdienst 32**

Neue Firmenschriften

«A History of Platinum and its Allied Metals»

Das Buch des verstorbenen *Donald Mc Donald* «A History of Platinum», das von Johnson Matthey zuerst im Jahre 1960 in englischer Sprache aufgelegt wurde, ist nun von Dr. *L.B. Hunt* vollständig überarbeitet worden. Es wird erwartet, dass das Buch weltweit bei allen Anklängen finden wird, die mit Platinmetallen zu tun haben. Es ist zu einem Preis von SFr. 80.— erhältlich.

Diese Geschichte der Platinmetalle besteht aus 24 Kapiteln, umfasst 450 Seiten und enthält über 600 Referenzangaben. Das Buch basiert auf originalem Quellenmaterial in Form von Manuskripten und früher wissenschaftlicher Literatur. Es beginnt mit den ersten Berichten über die Entdeckung des Platins im siebzehnten Jahrhundert, gefolgt von umfassenden und faszinierenden Darstellungen des Bergbaus und der Gewinnung des Platins und der fünf mit ihm verwandten Metalle: Palladium, Osmium, Iridium, Ruthenium, Rhodium. Weiter enthält es Beiträge über die sich ausweitenden Anwendungen in der Industrie bis hin zur heutigen Zeit, in der die Platinmetalle eine bedeutende Rolle bei der Befriedigung materieller Lebensbedürfnisse spielen.

Das Buch ist erhältlich bei:

Johnson Matthey & Brandenberger AG, Glattalstrasse 18, 8052 Zürich, Tel. 01/302 44 88, Tlx. 53072 jmbz ch

Leserdienst 33

Desmopan - Konstruktionswerkstoff nach Mass

Die neue, aktualisierte Druckschrift informiert in komprimierter Form über Desmopan, das thermoplastische Polyurethan-Elastomer der Bayer AG. Dieser Chemiewerkstoff hat sich seit vielen Jahren für die Spritzgiess- und Extrusionsverarbeitung bewährt.

Neben einer Produktbeschreibung mit Lieferprogramm und Typenmerkmalen wird auch auf die Verarbeitungseigenschaften eingegangen.

Die Druckschrift liegt im handlichen Taschenformat mit Schutzhülle vor und kann angefordert werden mit: **Leserdienst 34**

Mettler Produktkatalog 1983

Eine neue Gesamtbroschüre (32 Seiten, Ausgabe 1983, Nr. 1.5528) informiert den Leser über die bei Mettler entwickelten Analysen-

und Präzisionswaagen für das Labor, die Produktions- und Lagerbereiche sowie den Unterricht. Rund zwanzig Waagenvarianten werden kurz dargestellt, und spezielle Kapitel sind der Rezeptur, dem Zählen von Masenteilen, der Feuchtigkeitskontrolle und der automatischen Wägedaten-Verarbeitung gewidmet. Bilder und Texte zu den neuesten Automaten zur Titration, Thermoanalyse, zur Schmelz-, Tropf- und Siedepunktbestimmung runden den Ueberblick ab. **Leserdienst 35**

Ein Leitfaden zur Qualitätssicherungs-Norm

Wie die Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Qualitätsförderung (SAQ) in Bern mitteilt, erschien soeben der «Leitfaden für die Ueberprüfung der Anwendung der QS-Norm». Diese Schrift soll die Unternehmen befähigen, ein Qualitätssicherungssystem auf- oder auszubauen oder auch zu überprüfen, ob ein bestehendes System den Anforderungen der neuen Norm SN 029 100 entspricht. Der Leitfaden enthält Hinweise für die Wahl der Anforderungsstufe und Anweisungen für die Ueberprüfung der Anforderungen. Für jeden Abschnitt der Norm sind die kritischen Anwendungspunkte und die wichtigsten zugehörigen Fragen aufgeführt und behandelt.

Die Norm SN 029 100 wurde von einer interdisziplinären Arbeitsgruppe der SAQ ausgearbeitet und durch die SN-Gruppe 140 in die heutige Fassung gebracht. Sie beschreibt die Anforderungen an Qualitätssicherungssysteme eines Unternehmens und enthält Richtlinien für dessen Aufbau und Unterhalt. Die Norm unterscheidet drei verschiedenen weit gehende Anforderungsstufen an ein QS-System. Die kurzgefasste Norm umschreibt zwar die Anforderung an QS-Systeme sehr klar, lässt jedoch für das einzelne Unternehmen einen weiten Spielraum in der Art der Erfüllung der Anforderungen. Sie trägt damit dem Charakter der vielfältig zusammengesetzten Schweizer Wirtschaft Rechnung.

Im Verkehr mit Abnehmern oder Lieferanten können Unternehmen die Norm ganz oder teilweise zum Bestandteil von Lieferbedingungen erheben. Eine konsequente Anwendung von normgerecht aufgebauten Qualitätssicherungssystemen schützt ein Unternehmen vor ungerechtfertigten Anforderungen aus Streitfällen der Produkthaftungspflicht. Sie vereinfacht auch die Beurteilung von Unterlieferanten bezüglich der zu erwartenden Lieferqualität, insbesondere seitens grösserer Unternehmen oder institutioneller Abnehmer.

Der «Leitfaden für die Ueberprüfung der Anwendung der QS-Norm», SAQ-Schrift 219, einschliesslich der Norm 029 100, kann zum Preis von Fr. 60.— bei der SAQ-Geschäftsstelle, Postfach 2613, 3001 Bern, Tel. 031/22 03 82, bezogen werden. **Leserdienst 36**

Chemie-Wirtschaft

Schott-Gruppe stärker im Auslandsgeschäft. Weltumsatz 1,28 Mrd. DM. Geringe Auslastung bei Farbfernsehglas.

Mit einer eindrucksvollen Leistung auf den Märkten konnte die Schott-Gruppe Inland das Geschäftsjahr 1981/1982 (30.9.) abschließen: Trotz der Absatzverluste im Farbfernsehglassektor der Muttergesellschaft Schott Glaswerke, Mainz, und stagnierender bis rückläufiger Konjunktur in wichtigen Märkten stieg der Umsatz um fünf Prozent auf 1,05 Milliarden DM. Im gleichen Mass erhöhte sich der Weltumsatz ebenfalls um fünf Prozent auf 1,28 Milliarden DM. Diese Steigerungsraten beinhalten ein - wenn auch nur geringes - reales Wachstum.

Zu diesem Erfolg haben bei unverändertem Inlandsumsatz wieder wesentlich die ausländischen Vertriebsgesellschaften beigetragen, die 128 Prozent mehr als im Vorjahr umsetzen konnten. An der Spitze lagen Grossbritannien, die Niederlande, Japan, die USA und Frankreich. Die Exportquote der inländischen Unternehmen stieg demzufolge um zwei auf insgesamt 51 Prozent. Die Schott-Gruppe hat damit erneut ihre Wettbewerbsfähigkeit auch im harten internationalen Geschäft für Spezialgläser deutlich gemacht.

Sorgen bereitete im abgelaufenen Geschäftsjahr die Ergebnisentwicklung, die negativ von den nur zum Teil ausgelasteten kostenintensiven Fertigungskapazitäten im Farbfernsehglassektor der Muttergesellschaft beeinflusst wurde. Dagegen war das Mainzer Hauptwerk bei Schwarzweiss-Fernsehkolben für den Monitorbereich noch gut beschäftigt.

Von den Branchenschwierigkeiten auf dem Hausgerätektor ist Schott mit seinen Glaskeramikkochflächen und Spezialgläsern nicht voll erfasst worden, doch waren die Absatzmöglichkeiten gegenüber dem Vorjahr eingeschränkt.

Bei optischen Gläsern wirkte sich bereits deutlich die beginnende Nachfrageschwäche der optischen und feinmechanischen Industrie aus. Mit Laborgläsern und korrosionsbeständigen Apparaten und Rohrleitungen für den Chemieanlagenbau hat sich Schott gut behauptet.

Der Personalstand ging im Inland leicht zurück auf 10.800 Mitarbeiter. Davon sind über 5.000 Personen bei den Schott Glaswerken mit Betrieben in Mainz, Wiesbaden-Schierstein und Landshut beschäftigt.

Die Auftragseingänge lagen im Geschäftsjahr 1981/82 etwa fünf Prozent über dem niedrigen Vorjahresniveau, waren aber in der Tendenz rückläufig. Da eine Belebung angesichts des ausbleibenden wirtschaftlichen Aufschwungs in naher Zukunft nicht zu

erwarten ist, hat in der Schott-Gruppe die Verbesserung der Rentabilität erste Priorität.

Borosilicatglas «Duran» gewinnt zunehmend Bedeutung als sicherer Konstruktionswerkstoff im chemischen Apparatebau. Auch in der Biotechnologie nutzt man die vielseitigen Vorteile von Glas - so z.B. seine Durchsichtigkeit - und setzt beispielsweise den neuen Schott-Schlaufenreaktor zur Vermehrung von Zellkulturen ein. Darüber hinaus eignet sich der Schlaufenreaktor als Universal-Reaktionsapparat für Glas-flüssig- und Flüssig-flüssig-Reaktionen für die verschiedensten kontinuierlich ablaufenden chemischen Produktionsverfahren.

BASF investiert im nächsten Jahr 1,8 Milliarden DM

Nach Beschlüssen von Vorstand und Aufsichtsrat beläuft sich der Investitionsplan der BASF nach Abschluss der Grossprojekte an den Standorten Ludwigshafen und Mannheim für 1983 weltweit auf 1,8 Milliarden DM (gegenüber 2,04 Milliarden DM 1982). Etwa 840 Millionen DM (47 % der Investitionssumme) sind im kommenden Jahr für die BASF Aktiengesellschaft vorgesehen. Ein besonderer Schwerpunkt ist hier der

Ausbau der Video-Cassetten-Herstellung an den Standorten Willstätt und Ettenheim. Auf die inländischen Tochter- und Beteiligungsgesellschaften entfallen 505 Millionen DM (28 %). Bei den europäischen Beteiligungen werden 90 Millionen DM (5%), bei den aussereuropäischen 365 Millionen DM (20%) investiert.

Verstärkte Zusammenarbeit zwischen Lonza und Takeda

Takeda Japan und das Schweizer Chemieunternehmen Lonza haben ein Lizenzabkommen betreffend Aminothiazolylessigsäure-Derivate abgeschlossen. Diese Verbindungen sind Zwischenprodukte für eine Reihe von wichtigen Cephalosporinen der dritten Generation. Durch dieses Abkommen, welches auf eigenen und Takeda-Schutzrechten basiert, besitzt Lonza die Rechte, diese Aminothiazolylessigsäure-Derivate herzustellen und zu verkaufen.

Damit wurde die Zusammenarbeit des führenden japanischen Pharmaunternehmens Takeda mit dem wichtigen Schweizer Feinchemikalien-Produzenten Lonza weiter gestärkt.

Dosierpumpen

ProMinent® Extronic Die Revolution im Ex-Bereich



- höchster Ex-Schutz, EEx d II CT 6 nach EN
- auch zur Förderung brennbarer Flüssigkeiten zugelassen
- für die prozeßabhängige Flüssigdosierung, an Meßgeräte mit Meßausgang 0-20 mA direkt anschließbar
- große Typenauswahl in 5 Materialversionen, Leistungsbereich von 9 µl pro Hub bis 56 l/h. Drücke bis 25 bar

Verlangen Sie Unterlagen.

**Chemie und Filter (Schweiz) AG, Trockenloostr. 85
CH-8105 Regensdorf, Tel. 01 / 8 40 53 80**

Forschung, Wissenschaft

Warum sind Enzyme Makromoleküle?*

P. L. Luisi

Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule
ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

Abstract

The paper is devoted to the question whether the macromolecular structure is really essential for the chemical and biological qualities of enzymes. Recognizing that high molecular weight compounds are relevant both in nature and in modern technology, the question is first approached by considering whether there are some common and quite general properties intrinsic to long chains which may explain the overall success of a polymer. It is pointed out that in the process of building polymers from low molecular weight monomers so many structural parameters (copolymerisation, branching, cross-linking, stereoisomerism, grafting, compounding, etc.) can be utilized and regulated, that the physical and chemical properties of the final products can be modulated almost at will. For functional proteins, the two most important of such structural parameters are the copolymerization (from twenty different amino acid residues) and the resultant rigid folding in solution. One cannot, however, easily dispell the doubt that enzymes are oversized, particularly if one considers the principles by which enzymes develop in the evolutionary process. Indeed, the products synthesized by nature do not correspond to the optimal structural efficiency; on the contrary, structures are built at random without a prefixed finality, and they assume a function that depends on the circumstances. As a consequence of this "molecular tinkering" all enzymes may be mostly oversized, at least in principle.

To analyze the question of whether the large structure of enzymes is really necessary or whether it is an unnecessary amount of molecular tinkering and fossil sequences, an enzyme can be ideally depicted as having three regions: the active site region, its overall folding, and the region in contact with its environment. Concerning the active site region, it is argued that the main structural feature is an ordered high atomic packing density (the meaning of the term order is also briefly discussed). This is a prerequisite for catalysis also in other types of chemistry, e.g. in inorganic catalysis by zeolites or other inorganic crystalline solids. In the case of enzymes the high molecular packing density is expressed in four main phenomenological properties: a good binding energy for the substrate, the stereochemical complementary of the active concavity, the obliged proximity of active amino acid residues, and the physical microenvironment of the

site where the reaction has to take place. It is shown that a long chain fulfills in the best way the chemical pre-requisites for providing these four properties.

After the active site region, the conformational properties of enzymes are discussed. It is argued that they are based on a compromise between two seemingly contradictory qualities, i.e. the conformational rigidity on the one hand, and the ability of undergoing conformational changes on the other. A few examples are discussed. It is shown that a long chain is the best and perhaps the only way to accommodate both conformational rigidity (via long series of intramolecular interactions) and flexibility upon ligand binding. This can give rise both to local conformational changes, very often quite important for catalysis, as well as to long-range channelled conformational changes, very often quite relevant for allostery and other biologically important mechanisms.

Concerning the external surface of the enzyme, it is recognized that a long chain permits a best fitting with the environment (e.g. solubilizing, with the help of hydrophilic residues, a largely insoluble water-active site region). But the macromolecular chain is also valuable for permitting the enzyme to go from one environment to another by selective conformational changes: in this way the enzyme body behaves like an elastic buffer which imparts the enzyme's chameleon-like properties. This can be put to use in biotechnology, and the particular case of enzymes solubilized in hydrocarbon solvents with the help of reverse micelles is used as illustration. Here enzymes like lysozyme or chymotrypsin undergo gross conformational changes, without loss of activity (which actually in some cases becomes even greater than in bulk water).

It is therefore concluded, on the basis of the analysis of the active site, of the protein folding and of the protein surface, that a macromolecular chain is indeed necessary for the chemical properties of an enzyme. The question however, as to what extent does a long chain help in decreasing the activation energy in catalysis, could be answered with the present analysis only in an indirect form.

Finally, some considerations are made as to the philosophical implications of the question "Why are Enzymes Macromolecules" and to its analysis. This is viewed within the general framework of molecular Darwinistic evolution which is dominated by strict reductionism, at least at the level of the molecular structures. The points of view of Jacob and Monod in this respect are cited, and also some conceptual difficulties perceived in the Darwinistic reductionism are presented.

1. Gemeinsame Prinzipien der makromolekularen Chemie

1.1. Polymere spielen in zwei Bereichen unseres Lebens eine wichtige Rolle: Auf der einen Seite haben wir die von

* Der Text entspricht dem Vortrag, den der Autor am 12. Januar 1983 vor der Chemischen Gesellschaft Zürich hielt. Es wurde nicht versucht, den Text in ein «Paper» zu verwandeln; d. h. mit Referenzen und detaillierten Angaben zu den Abbildungen zu versehen.

Die Redaktion hat sich für einmal mit diesem Vorgehen einverstanden erklärt und deshalb folgerichtig auch den Vortragsstil des Textes nicht verändert. Der Autor hat vor einigen Jahren ein kürzeres «Paper» mit dem gleichen Titel veröffentlicht (Naturwissenschaften 66, 1979, 498).

der Natur produzierten Polymere, die sogenannten Biopolymere, auf der anderen Seite gibt es die synthetischen Polymere, die sogenannten Kunststoffe. Letztere prägen unsere Zivilisation in einer solchen Masse, dass man sagen kann, wir befinden uns schlechthin im Kunststoffzeitalter. Das Steinzeitalter, die Bronzezeit, die Eisenzeit – alle diese Epochen haben ihren Namen von den natürlichen Grundstoffen der jeweiligen Technik erhalten. Es war also höchste Zeit, dass der Mensch die heutige Zeit nach ihren chemischen Artefakten benannte.

Der Mensch war aber bereits ausgestattet mit Polymeren, ehe er überhaupt realisierte, dass er Mensch war. Alle Lebensformen sind Träger von Proteinen, Nucleinsäuren und Polysacchariden. Im Wesentlichen bestehen wir aus Wasser und Biopolymeren. Die belebte Natur liebt also Polymere ganz besonders. Warum eigentlich? Ist das Auftreten von neuen Qualitäten allein in der Länge der Kette begründet? Oder sollte die Grösse dieser Moleküle der Ausdruck eines verschwenderischen Verhaltens der Natur sein?

Ich möchte Sie davon überzeugen, dass die hochmolekularen Verbindungen tatsächlich einige ganz spezifische Eigenschaften besitzen. Und weiter möchte ich Ihnen zeigen, dass die Relevanz der Polymere im Bereich der Natur wie im Bereich der Technologie auf gemeinsamen Konstruktions- und Anwendungsmustern basiert.

1.2. Welches sind nun diese gemeinsamen Konstruktionsprinzipien der makromolekularen Chemie? Diese Frage werde ich nun mit Ihnen besprechen – allerdings nur in Stichworten; so werde ich zu einer ersten Antwort auf meine Titelfrage: «Warum sind Enzyme Makromoleküle» kommen.

Das Grundprinzip, das eigentlich der ganzen Polymerchemie zugrundeliegt, kann konzeptuell anhand einer sehr einfachen Frage eingeführt werden, die ich meinen Studenten in der ersten Stunde der Vorlesung «Makromolekularchemie» stelle: «Warum ist Polyethylen fest, während n-Oktan flüssig und Butan gasförmig sind? Warum ist das Monomer Glukose leicht wasserlöslich, das Polymer Zellulose dagegen ganz unlöslich?» (Abb. 1). – Der Hauptteil der Antwort ist damit gegeben, dass Makromoleküle dank ihrer Länge stark zu intermolekularen Anziehungskräften neigen. Eine grosse Kettenlänge bedeutet in reinem Zustand eine grosse Festigkeit. Wenn auch der energetische Beitrag an einzelnen Stellen sehr bescheiden sein mag, resultiert doch eine grosse Bindungsenergie aus dem kumulativen Effekt der Kettenlänge. Die Art und Weise solcher Wechselwirkungen hängt primär von der Struktur des Polymers ab; durch sie werden v. a. die Kristallinität und entsprechend die mechanischen Eigenschaften geprägt. Bei den Biopolymeren sind solche nicht-kovalenten Wechselwirkungen zuständig für den Aufbau und die Stabilität von spezifischen makromolekularen Aggregaten wie etwa einer Membran, einer Doppelhelix, eines Actomyosin- oder Chromathinkomplexes, eines Virus usw. Wir brauchen uns hier nur zu merken, dass bei Biopolymeren

Einheit der Makromoleküle I.

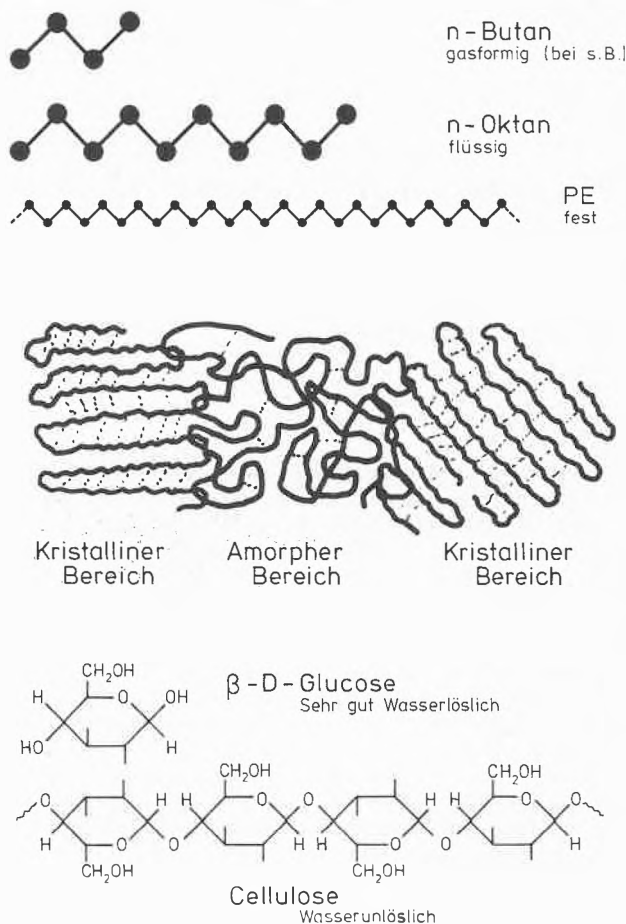


Abb. 1

solche Wechselwirkungen und die daraus resultierende Festigkeit auch intramolekularer Natur sein können, was zu spezifischen Faltungen führt, die auch in Lösung stabil sind.

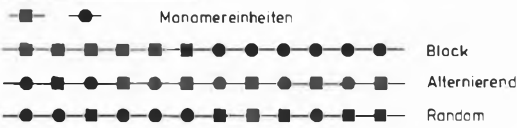
Zusätzlich zu dieser «Muttereigenschaft» der Festigkeit gibt es nun noch viele andere Aufbauprinzipien, die der gesamten makromolekularen Chemie gemeinsam sind. Einige davon werden die folgenden Bilder zeigen. Auf Abb. 1 sehen Sie z. B., wie dramatisch sich der Unterschied in der chemischen Natur der Ausgangsstoffe auf die Eigenschaften der Polymerisate überträgt; gleichzeitig ist das Prinzip der Vernetzung dargestellt, welches die Elastizität der Materialien ermöglicht; ebenso die Steuerung der Stereoregularität (Abb. 2 und 4).

1.3. Ein besonders wichtiges Aufbauprinzip, dessen Steuerung sowohl in der Natur wie auch in der synthetischen Chemie von fundamentaler Bedeutung ist, ist die Copolymerisation. Copolymerisation wird z. B. in der Gummi-Industrie verwendet, weil durch die Kombination von zwei oder mehreren Comonomeren die Eigenschaften der Polymerisate leicht geändert und gesteuert werden können.

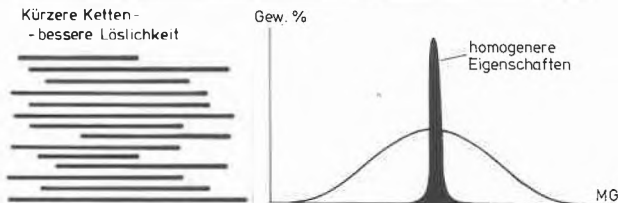
Einheit der Makromoleküle III.

Strukturelle Parameter für die Steuerung der Polymereigenschaften

Copolymerisation



Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung



Stereoisomerie

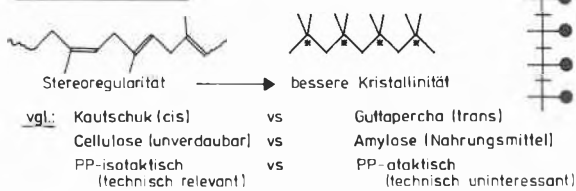
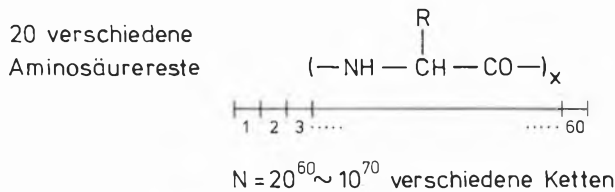


Abb. 2

Grundlagen der Proteinstruktur I.

Copolymerisation als eines der wichtigsten Prinzipien des Aufbaus von funktionellen Biopolymeren



In der Natur gibt es nur $10^9 - 10^{10}$ verschiedene Proteine. Ein sehr, sehr geringer Teil der theoretisch möglichen Zahl, ausgewählt mit strengsten Selektionsprinzipien.

Nukleinsäuren sind auch Copolymere mit aperiodischer Ordnung. Einfache Polymere, die in der Natur einfache Funktionen aufweisen, dürfen Homopolymere mit periodischer Ordnung sein: Cellulose, Polyisoprene

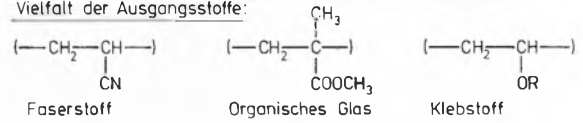
Abb. 3

Proteine sind Copolymere, da sie aus der Kondensation von 20 verschiedenen Aminosäuren hervorgehen. Dies bedeutet eine riesige Vielfalt an potentiellen Sequenzen (Abb. 3). Mit einem Polymerisationsgrad n bekommen wir 20^n Isomere, was für $n = 60$ bereits der Anzahl Atome im ganzen Universum entspricht. Von dieser ungeheuren Menge hat unsere Welt mit ihren $10^9 - 10^{10}$ verschiedenen Proteinen nur Spuren verwirklicht. Doch diese ganz

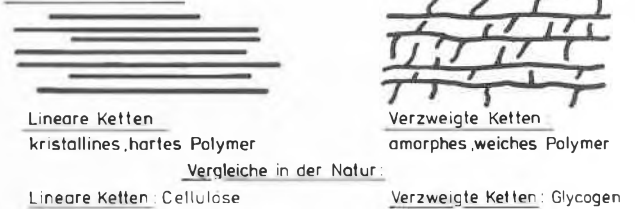
Einheit der Makromoleküle II.

Strukturelle Parameter für die Steuerung der Polymereigenschaften

Vielfalt der Ausgangsstoffe:



Verzweigung



Vernetzung

(die Basis der Elastizität und der Unlöslichkeit)

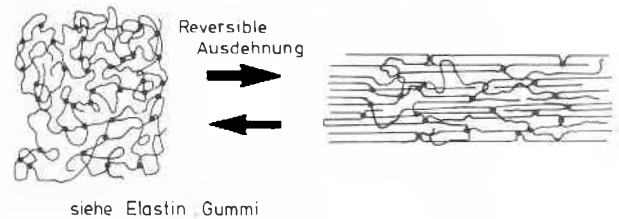
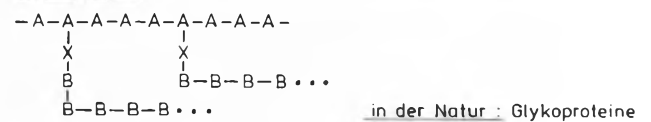


Abb. 4a

Einheit der Makromoleküle IV.

Strukturelle Parameter für die Steuerung der Polymereigenschaften

Pfropfen



Zusatzstoffe (und mechanische Mischungen)

- Weichmacher
- Pigmente
- Füllstoffe

Reaktionen an Polymeren

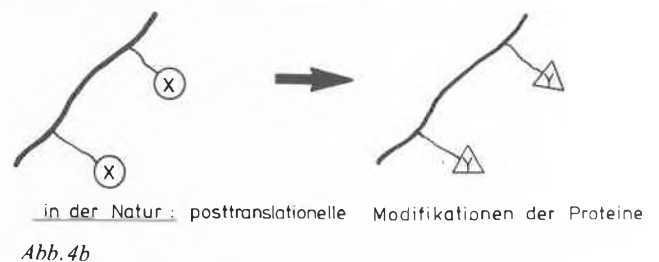
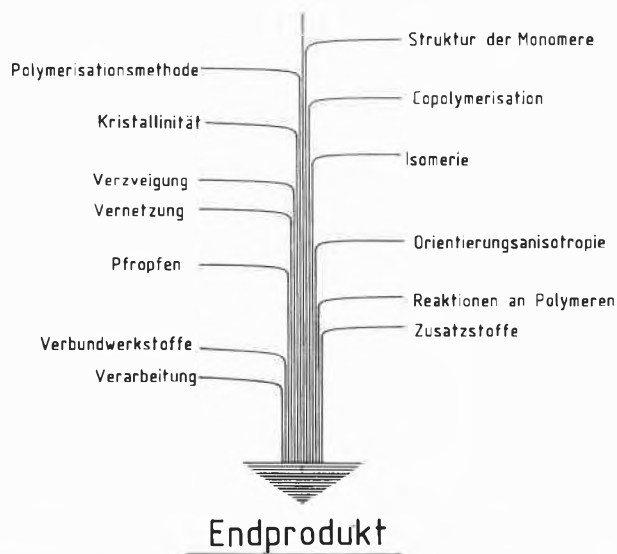


Abb. 4b

wenigen Repräsentanten wurden während Billionen von Evolutionsjahren «ausgewählt» – kein Wunder, dass sie so ausserordentlich sind! Es ist jedenfalls erstaunlich, dass so verschiedene Stoffe wie das Keratin des Haares, das Myoglobin des Blutes, Gliadin von Weizen und die verschiedensten Enzyme wie Urease, Katalase, Alkohol-Dehydrogenase, Glukose-Isomerase usw. alle der gleichen Familie der Proteine angehören, obwohl sie alle eine so ausgeprägte Individualität besitzen. – Der Name Protein ist deshalb durchaus treffend. Er wurde 1838 von Berzellius eingeführt, der ihn vom griechischen Gott Proteus herleitete, welcher sich in alle möglichen Erscheinungsformen zu verwandeln pflegte, von Wasser in Feuer, von Erde in Wolken usw.

Noch viele andere gemeinsame Prinzipien der makromolekularen Chemie wären aufzuzählen (siehe z. B. Abb. 4), doch schon diese wenigen Worte dürften Ihnen den Grundriss der gesamten makromolekularen Chemie klargemacht haben: Dank ihrer Länge können Polymere eine Festigkeit im weitesten Sinne aufweisen, die dadurch, dass man auf sie mit einer grossen Vielfalt von strukturellen Regulationsparametern einwirken kann, einen fast unbegrenzten Reichtum an hochspezifischen Endprodukten zulässt (Abb. 5). Wenn man überdies die vorteilhaften Eigenschaften wie etwa die kleine Dichte und die niedrigen Kosten vieler Ausgangsstoffe betrachtet, dann ist die Popularität der Polymere sehr wohl verständlich.



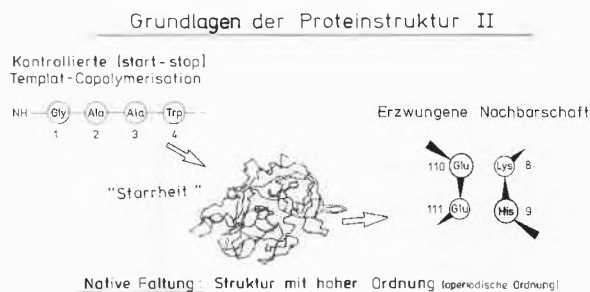
Strukturelle Basis für den Erfolg der Polymere:

Während der Umwandlung Monomer → Polymer stehen so viele strukturelle Parameter zur Verfügung, dass die Eigenschaften des Endproduktes fast beliebig steuerbar sind.

Abb. 5

Ich hoffe, dass Sie aufgrund dieser skizzenhaften Darstellungen mit meinem anfangs gemachten Statement auch einiggehen, dass in den Aufbau- und Anwendungsprinzipien der synthetischen und der natürlichen Polymere eine grundsätzliche Einheitlichkeit besteht.

1.4. Was nun speziell die Enzyme betrifft, wird ihre ausgeprägte Individualität durch die Kombination von zwei miteinander verbundenen Eigenschaften erzielt, und zwar durch die geordnete Copolymerisation einerseits, welche die Primärstruktur bestimmt und durch die daraus resultierende stabile Faltung andererseits (Abb. 6). Durch sie werden bestimmte Gruppen einander



Definition von Ordnung

In einer geordneten Struktur besitzt jedes Element genau die vom "Programm" vorgesehene Position und erfüllt die vorgesehene Funktion

Abb. 6

so angenähert, dass man geradezu von einer «erzwungenen Nachbarschaft» sprechen könnte, und eine solche ist die Voraussetzung für die Reaktivität der Enzyme. Eine solche spezielle dreidimensionale Faltung, die auch in Lösung stabil bleibt, ist ein Prärogativ der Biopolymere. Auf Abb. 7 sehen Sie, als Beispiel, die Hauptkette von α-Chymotrypsin. Nichts Derartiges lässt sich bei den syn-

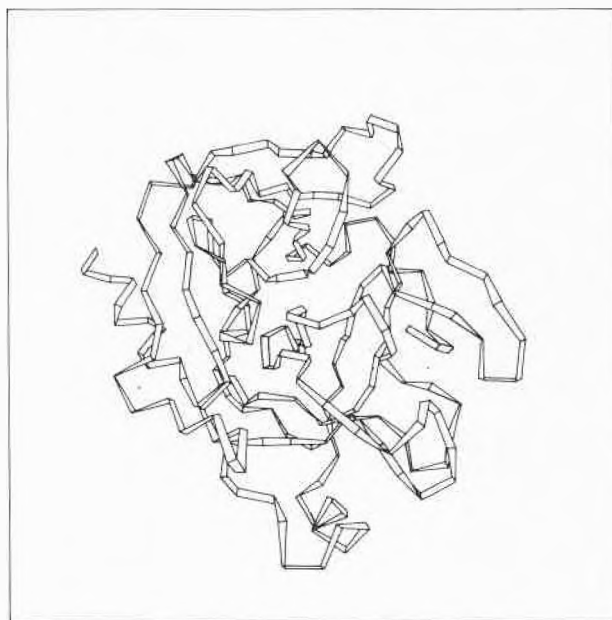


Abb. 7

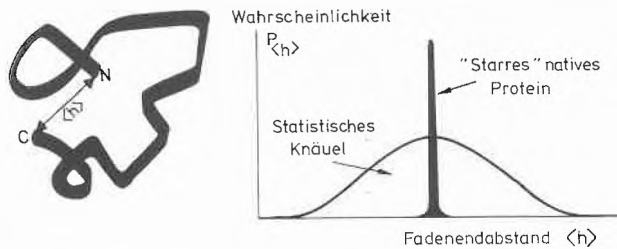
thetischen Polymeren finden. Da diese Eigenschaft so charakteristisch und wichtig ist, möchte ich dazu ein paar terminologische Bemerkungen machen: Im Hinblick auf die Konformationsstabilität wird im Fachjargon oft von «Starrheit» oder «konformationeller Starrheit» gespro-

chen. Dieser Ausdruck sollte aber nicht allzu wörtlich genommen werden. Es handelt sich hier einfach um eine mehr oder weniger geglückte Abkürzung für einen etwas längeren Satz, den ich für Sie habe aufschreiben lassen. Siehe Abb. 8.

Grundlagen der Proteinstruktur III.

Konformationsstarreheit

Abkürzung für: "Das konformationelle Gleichgewicht der Hauptkette ist stark zugunsten einer oder sehr wenigen Faltungen verschoben."



Der Fall eines statistischen Knäuels

z.B. Polyethylen in der Lösung:

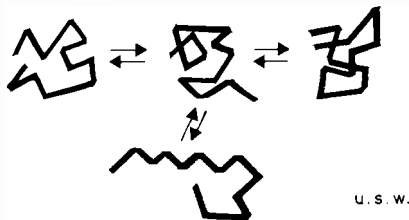


Abb. 8

Weiter bedarf die Tatsache einer Präzisierung, dass ich diese starre Faltung als eine *geordnete* bezeichnet habe. Das mag überraschen. Wie kann etwas, was so unregelmässig aussieht und weder Regularität noch Symmetrie besitzt, geordnet genannt werden? Diese Bezeichnung resultiert direkt aus der Definition von Ordnung als Zustand, in welchem jedes Element genau die Position einnimmt und die Funktion erfüllt, die vom «Programm» vorgesehen wurde. Eine solche starre Kette ist in dieser Hinsicht tatsächlich der Ausdruck von einer höchsten strukturellen Ordnung. Denn es handelt sich hier um eine Ordnung, die sich sowohl in der Primärstruktur (d. h. in der Position jedes Restes entlang der Kette) als auch in der Faltung (d. h. in der räumlichen Anordnung jeder Bindung) ausdrückt. Allerdings handelt es sich um eine Ordnung ohne Regularität oder, wie man sagen kann, um eine aperiodische Ordnung. Dennoch muss dies als eine Ordnung höchsten Grades bezeichnet werden. – Einfachere Polymere, die Homopolymere sind und die wie etwa eine Helix eine einfache Konformation annehmen, tun dies in Form einer periodischen Ordnung. Aber eine solche kann keine spezifische biologische Funktion ausüben.

1.5. Wir haben bis jetzt die einheitlichen Eigenschaften

der hochmolekularen Verbindungen besprochen und auch gesehen, wie die funktionellen Proteine, darunter die Enzyme, sich in diese grosse Familie strukturell einreihen lassen. Wenn wir nun das Argument akzeptieren, dass Polymere geeignete Konstruktionsmittel sind, weil man damit alle möglichen Endprodukte herstellen kann, dann haben wir schon eine erste Antwort auf die Frage gegeben, warum Enzyme Makromoleküle sind, und ich könnte hiermit eigentlich abschliessen. Es wäre schön, bei der Chemischen Gesellschaft einmal einen Vortrag zu halten, der nur eine Viertelstunde dauert – aber Sie wissen, dass das unmöglich ist. Ausserdem

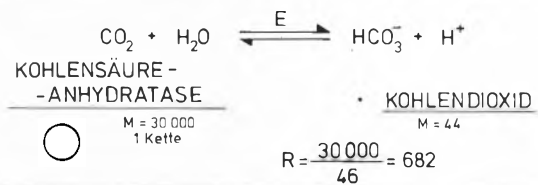
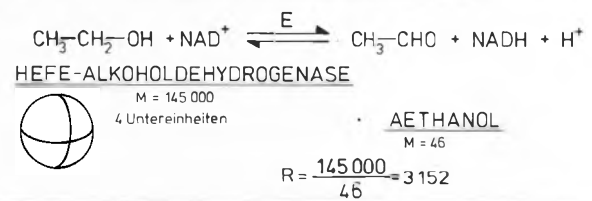
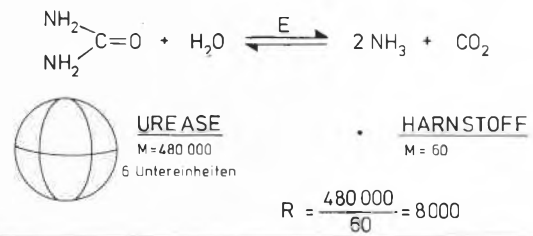


Abb. 9

veranlassen mich Daten wie die auf Abb. 9, etwas weiter zu gehen. Das Enzym Urease hat ein Molekulargewicht von rund einer halben Million, während das Substrat 8000 mal kleiner ist. Ähnliche Verhältnisse finden sich bei anderen Enzymen. Deshalb die Frage: Wenn Polymere doch so beliebte Konstruktionsmittel sind, sind dann solche Verhältnisse nicht etwas extravagant? Sollte es nicht möglich sein, ein Enzym mit einem vernünftigen Verhältnis, sagen wir 20:1 hervorbringen? (Unter «Enzymen» verstehe ich die klassischen, aus den natürlichen Quellen extrahierten Polypeptid-Katalysatoren, die von der «Enzyme Commission» anerkannt werden – «synthetische» Enzyme und Modellverbindungen jeder Art werden hier also nicht als Enzyme bezeichnet).

1.6. Der Verdacht, dass die Natur etwas verschwenderisch sei, ist an sich nicht unbegründet. Wenn man das Vorgehen der Natur darwinistisch betrachtet, dann wird man feststellen, dass ihr Aufbauweg ein ganz anderer ist als derjenige des Chemikers. Dieser wird bei der Konstruktion eines synthetischen Polymers zuerst das Ziel definieren, das er mit dem neuen Stoff erreichen möchte,

und dann wird er eine Struktur wählen, die so einfach als möglich die gewünschten Funktionen zweckmässig erfüllen kann. Die Natur hingegen kennt keine Konstruktionsziele, sondern sie entwickelt nur zufällig passende Funktionen. Auf dem nächsten Bild (Abb. 10) sehen Sie

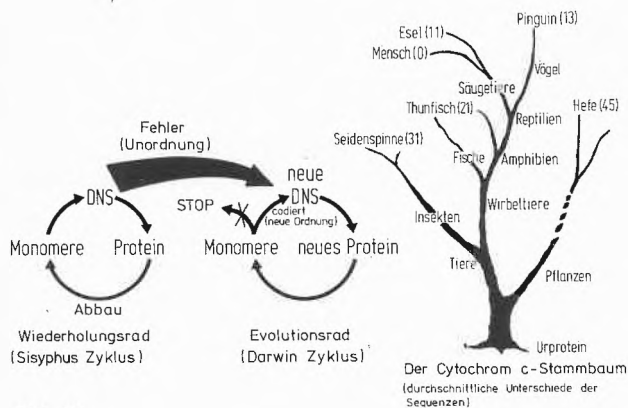


Abb. 10

den Zusammenhang zwischen dem Sisyphuszyklus der ewigen Ab- und Wiederaufbauvorgänge und dem darwinistischen Zyklus – vereinfacht dargestellt. Als Resultat dieser Zyklen sehen Sie am Beispiel des Cytochrom-C-Enzyms, wie man von einem regelrechten «Stammbaum» sprechen kann, der die evolutionäre Geschichte dieses Proteins widerspiegelt. Die Tatsache, dass die heutigen Proteine Produkte der Vergangenheit sind, dass es einen unsichtbaren Faden gibt, der uns durch unsere Proteine mit allen Vorfahren verbindet und die unauflösliche Verwandtschaft aller heutigen Spezies der Natur untereinander – all das unterscheidet die Proteine von den synthetischen Polymeren.

Wie Ihnen bekannt ist, steht das Stichwort Zufall ganz im Vordergrund der modernen molekularen Evolutionstheorie. Das folgende Zitat gibt den Zusammenhang zwischen Zufall und Notwendigkeit wider, wie er von Monod popularisiert wurde:

«Ist der einzelne und als solcher wesentlich unvorhersehbare Vorfall aber einmal in die DNS-Struktur eingetragen, dann wird er mechanisch getreu verdoppelt und übersetzt; er wird zugleich vervielfältigt und auf Millionen oder Milliarden Exemplare übertragen. Der Herrschaft des blossen Zufalls entzogen, tritt er unter die Herrschaft der Notwendigkeit, der unerschütterlichen Gewissheit.»

(J. Monod: Zufall und Notwendigkeit, Piper, München 1971)

Das Konzept des zufälligen Zusammenbastelns in der Evolution wurde von Monods Kollegen Jacob mit dem Stichwort des «molecular tinkering» erweitert:

“While the engineer’s work relies on his having the raw materials and the tools that exactly fit his project, the tinkerer manages with odds and ends. Often without even knowing what he is going to produce, he uses whatever he finds around him, old cardboards, pieces of strings, fragments of wood or metal, to make some kind of workable object... What can be said about of these objects is just that ‘it could be of some use’. For what? That depends on the circumstances.

(F. Jacob: The Possible and the actual, Pantheon Books, N. Y. 1982; vgl. auch Science, 196 [1977] 1161)

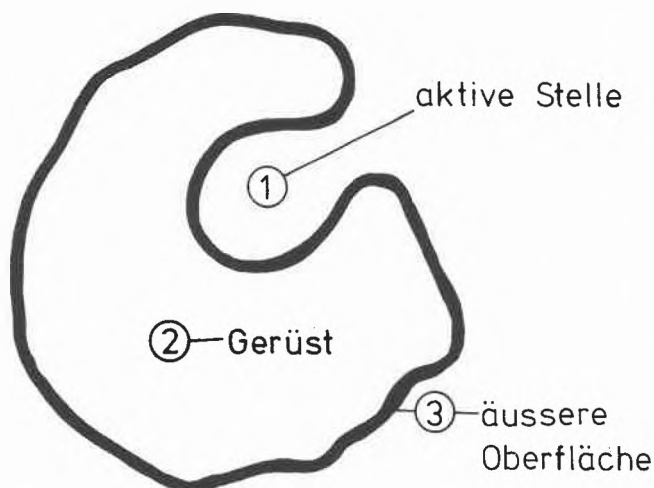
Dabei ist dies der springende Punkt: Solange das Ding nur funktioniert und sich mit der benachbarten Umgebung verträgt, solange wird der Tinkerer mit seinem Bastelwerk zufrieden sein, egal, wie rationell und elegant die Struktur desselben ist. Dieses Bild von Jacob zeigt, dass jedes Enzym einen gewissen Prozentsatz an überflüssigem Material enthalten kann, was zur Überdimensionierung seiner molekularen Struktur beitragen würde. Das «molecular tinkering» kann auch eine partielle Antwort auf die Frage geben, warum sich die Enzyme in ihren Dimensionen so stark voneinander unterscheiden. Wenn man die Idee akzeptiert, dass der Aufbau zufällig erfolge, dann muss man sich auch mit einer Verteilung der Länge zufrieden erklären. – Man sollte aber bedenken, dass das Molekulargewicht der funktionellen Proteine in einem sehr grossen Bereich schwankt, schon nur wegen der Möglichkeit oligomerer makromolekularer Aggregate, die aus 2, 4 oder mehr Ketten bestehen können. Die Verteilung der einzelnen monomeren Ketten ist, was die Verteilung der Genlänge widerspiegelt – in der Regel auf einen Bereich von nur 10 000–100 000 Dalton beschränkt.

Ein weiterer Grund für die Überdimensionierung der Enzyme als Folge der Aufbauprinzipien der Evolution kann mit dem Stichwort «Fossile Sequenzen» genannt werden:

Wie wir später noch sehen werden, sind Enzyme für ihre spezifische Arbeitsumgebung ausgerüstet. Nun ist es aber so, dass sich die Landschaft ja ständig ändert, oft sogar ziemlich abrupt – etwa wegen plötzlichen meteorologischen oder geologischen Einbrüchen. Diejenigen Proteine, welche einen solchen Wechsel überstehen, werden ihre ursprüngliche Ausrüstung für die bisherige alte Umgebung aber nicht verlieren. Mit anderen Worten: Einige Enzyme werden ihre alten Schleifen, Taschen und Sequenzen gewissermassen als Souvenir an die alte Heimat in die neue Umgebung mitnehmen. Branden und seine Mitarbeiter haben z. B. bei der Analyse der Struktur von Pferdeleber-Alkoholdehydrogenase von einer möglichen fossil-aktiven Stelle im Zusammenhang mit einer Tasche gesprochen, die ein Zink-Ion enthält, welches heute chemisch nicht mehr relevant zu sein scheint.

Was unsere Frage betrifft, warum Enzyme Makromoleküle sind, bringt uns aber ein zielloser, zufälliger Aufbauvorgang zu einem schwierigen Punkt: Denn auf der einen Seite haben wir gelernt, dass Polymere nützliche Moleküle sind – auf der anderen Seite wissen wir im Hinblick auf die darwinistische Molekularevolution auch, dass Enzyme nicht nach den zweckmässigsten Kriterien aufgebaut werden. Also taucht jetzt wieder die Frage auf (vielleicht auf einem etwas anderen Niveau): Gibt es dennoch Vorteile in der makromolekularen Natur der Enzyme? Gibt es tatsächlich chemische und biologische Eigenschaften, die eine grosse Länge der Peptidkette als unerlässlich scheinen lassen? – Den Rest meines Vortrages werde ich der Klärung dieser Frage widmen.

Aus didaktischen Gründen habe ich in Abb. 11 ein Enzym schematisch in drei Bereiche geteilt: der erste



FORMALE DREIGLIEDERUNG EINES ENZYMS

Abb. 11

Bereich umfasst die aktive Konkavität, wo Bindung und Katalyse stattfinden; der zweite Bereich umfasst den Körper des Enzyms; der dritte Bereich umfasst die Oberfläche, die für die Kontakte mit der Umgebung sorgt. Fangen wir mit dem ersten Bereich an:

2. Aktive Stelle

2.1. Die Wirksamkeit eines Enzyms beginnt mit einem Erkennungsakt, durch welchen ein bestimmtes Substratmolekül ausgewählt und selektiv gebunden wird. Auf Abb. 12 sehen wir die Bindung eines Substratinhibitors

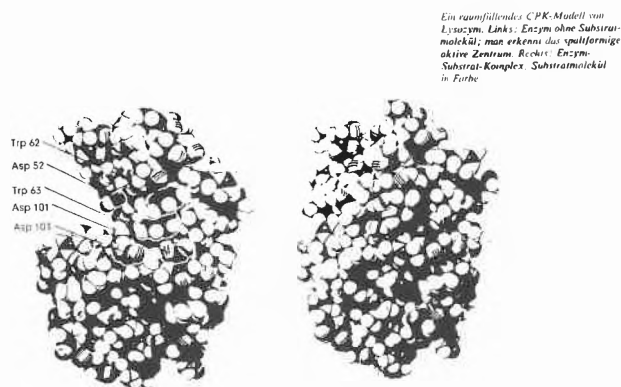


Abb. 12

an Lysozym. Dieses Bild ist sehr aussagekräftig. Man kann die ganze strukturelle Enzymologie daran erläutern. Was am meisten ins Auge springt, ist die hohe atomische Dichte. Das Enzym selbst und der Komplex mit dem Enzymsubstrat sehen beide fast wie Kristalle aus. Lassen Sie mich aus einem der jüngsten Lehrbücher der strukturellen Proteinchemie einige Daten nennen:

“The observed local packing densities of proteins vary between 0.68 and 0.82... In comparison, equal-sized hard spheres in closest packing have a packing density of 0.74. Crystals of small molecules that are held together by Van der Waals forces having values between 0.70 and 0.78. Glasses, oils... have values around 0.70 or even below 0.60. Therefore proteins are indeed as densely packed as small molecules in Van der Waals crystals.” (Schulz and Schirmer: Principles of Protein Structure, Springer-Verlag, 1979)

Diese hohe molekulare Packungsdichte ist nur ein Ausdruck der inneren Festigkeit, der Muttereigenschaft aller Polymere also, wie wir am Anfang gesehen haben. Aber dieses Bild gibt dem Chemiker sofort einen qualitativen Einblick in die katalytischen Möglichkeiten. Denn man erkennt, wie die dichte Packung zusammen mit dem Prinzip der aperiodischen Ordnung eine gefurchte Oberfläche mit vielen Vertiefungen, Löchern und Hügelchen schafft, in welcher sich das oben erwähnte Prinzip der erzwungenen Nachbarschaft von aktiven Resten verwirklichen kann. Die hohe Packungsdichte scheint mir ein fundamentales Prinzip der Spezifität und der Katalyse für alle Sparten der Chemie zu sein. Auch ist wohl der Misserfolg der Chemiker, synthetische Enzyme oder hochspezifische Katalysatoren herzustellen, in ihrer Unfähigkeit begründet, die Synthese von geordneten Regionen mit einer hohen Packungsdichte zu steuern.

Sogar bei einem einfachen Zeoliten können Sie die gleichen Prinzipien wie bei einem Enzym erkennen: Die gefurchte Spalte, eine hohe molekulare Packungsdichte, eine Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen. – Enzyme als Zeolite? Warum eigentlich nicht! Nur sind Enzyme fähig, ihre stabile «kristalline» Form in Lösung beizubehalten, und darüber hinaus besitzen sie viel mehr «Intelligenz» als Zeolite. Diese zusätzliche Intelligenz wollen wir nun näher charakterisieren:

2.2. Zuerst sollten wir das Prinzip der Bindungs-Spezifität erwähnen, mit der ein Enzym in der Lage ist, sein eigenes Substrat zu erkennen. Diese Spezifität beruht auf zwei Faktoren, nämlich auf der hohen Bindungsenergie und der stereochemischen Komplementarität. Wir wollen diese zwei Faktoren separat betrachten. Sie können der Abb. 12 entnehmen, wieviele Aminosäuren bei einer solchen Bindung beteiligt sind. Hier wirkt sich also wiederum aus, was wir die Muttereigenschaft der Polymere genannt haben, nämlich die Fähigkeit, beträchtliche Bindungsenergien zur Verfügung zu stellen.

Die hohe Anzahl von Wechselwirkungen ist ein Grund, weshalb es von Vorteil ist, dass Enzyme Makromoleküle sind. Ein zweiter Grund besteht in der Tatsache, dass bei der Bindung nicht nur viele Wechselwirkungen im Spiel sind, sondern auch, dass eine genaue stereochemische Komplementarität zustandekommen muss. (Vgl. Abb. 12). Die vielen Wechselwirkungen müssen an einer gefurchten Oberfläche stattfinden. Es leuchtet ein, dass eine solche Furchung der Oberfläche mit der aktiven Spalte am ehesten durch eine lange Kette gebildet werden kann, die flexibel ist und in komplizierter Weise dicht gefaltet werden kann: Ein weiterer Grund für die grossen Dimensionen der Enzyme.

2.3. Die stereochemische Komplementarität ist die Voraussetzung für die Katalyse. Denn in der aktiven Spalte befinden sich die sogenannten aktiven Reste, die für die chemische Reaktivität zuständig sind. Nun sind diese Reste aber nicht nur gezwungen, untereinander in unmittelbarer Nähe zu bleiben, sondern sie müssen darüberhinaus auch sehr genaue geometrische Formen, d.h. Abstände, Winkel und bestimmte Orientierungen wahren, wie das Abb. 13 zeigt. Zunächst erkennen Sie dort das Prinzip der sogenannten erzwungenen Nachbarschaft.

The three-dimensional structure of enzymes

19

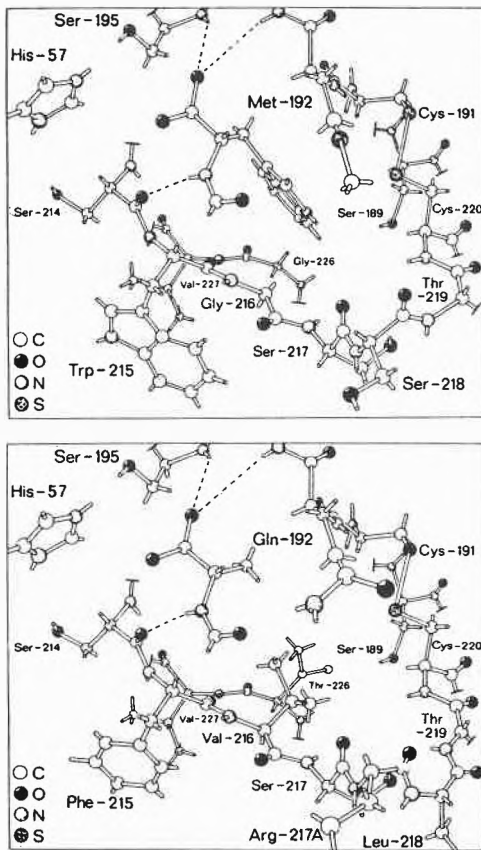


FIG. 1.12. Comparison of the binding pockets in chymotrypsin (top, with N-formyl-L-tryptophan bound) and elastase (bottom, with N-formyl-L-alanine bound). The binding pocket in trypsin is very similar to that in chymotrypsin except that residue 189 is an aspartate to bind positively charged side chains. Note the hydrogen bonds between the substrate and backbone of the enzyme

Abb. 13

Wären nun die drei relevanten Aminosäuren der aktiven Stelle von Alpha-Chymotrypsin Teil eines Tripeptides oder eines Hexapeptides, könnten sie all diese geometrischen Anordnungen nicht erfüllen, weil kurze Ketten eben nicht so viele Freiheitsgrade besitzen. Probieren Sie es selbst mit Molekülmodellen! – Sie sehen hier eines der interessantesten Prinzipien der funktionellen Makromolekular-Chemie: Die reaktiven Zentren sind in einer langen Kette zwar kovalent miteinander verbunden und befinden sich gezwungenermassen in einer hohen mole-

kularen Packungsdichte, aber dennoch haben sie gleichzeitig die Fähigkeit, komplizierte Figuren im Raum zu bilden. Ein weiterer guter Grund für die makromolekulare Natur von Enzymen.

2.4. Noch etwas Weiteres können wir aus Abb. 12 lernen, das ebenfalls eine verallgemeinernde Schlussfolgerung zulässt: Man hat schon vor längerer Zeit erkannt, dass die enzymatische Reaktion nicht notwendigerweise in Wasser stattfindet, selbst wenn das Enzym im Wasser tätig ist, sondern in einem ganz besonderen Milieu. Wie Perutz sagt, kreieren Enzyme ihr eigenes Reaktionsmilieu. Wenn man will, kann man auch sagen, dass Enzyme wie Phasentransfer agieren, indem sie das Substrat aus dem Wasser in ein besonderes organisches Milieu absaugen. Dazu wieder das Beispiel von Lysozym: An der aktiven Stelle gibt es zwei Carboxylgruppen, von Asp 52 und Glu 35; eine davon ist bei neutralem pH inonisiert, die andere aber protoniert. Dies ist unerlässlich für den Wirkungsmechanismus. Diese unterschiedliche Ionisation benötigt eine ganz spezielle Umgebung, und zwar eine Mikroumgebung, die innerhalb der aktiven Konkavität nicht homogen ist. Hierfür bedarf es weiterer Sequenzen und Vertiefungen, zusätzlich zu denjenigen, die man schon für eine bloss mechanische Komplementarität benötigt. Sicher ist dies ein weiterer Grund für die Überdimensionierung der Enzyme. Natürlich ist es schwierig, die einzelnen «Gründe» so

Tabelle 1: Zusammenfassung der Hauptgründe, weshalb Enzyme Makromoleküle sein müssen.

bei der aktiven Stelle	<ul style="list-style-type: none"> – viele Wechselwirkungen mit dem Substrat – «gute» Bindungsenergie – Konkavität mit zerfurchten Wänden, unerlässlich für die stereochemische Komplementarität – und für eine spezifische physikalische Mikroumgebung – Notwendigkeit der gezwungenen Nachbarschaft (grosszügige Gestalt innerhalb der hohen atomischen Packungsdichte)
bei der Faltung	<ul style="list-style-type: none"> – Konformationsstarrheit, nur möglich mit einem Molekül von gewisser kritischer Länge – mit vielen kleinen, lokalen konformationellen Umwandlungen (viele beteiligte Gruppen) – Übertragung von langreichenden Konformationsumwandlungen (Allosterie)
bei der Enzymoberfläche	<ul style="list-style-type: none"> – Anpassung an die Umgebung durch an der Oberfläche sitzende Reste – Möglichkeit der Änderungen der Umgebungsanpassung

Siehe auch Tabelle 3

Tabelle 2: Idioms in the field of rate acceleration in intramolecular and enzymic reactions

Entropy sink	<i>Westheimer, P. H.:</i> Adv. Enzym. 24 (1962) 456
Induced fit	<i>Koshland, D. E.:</i> P. N. A. S. – U. S. 44 (1958) 98
Orbital Steering	<i>Storm, D. R. and Koshland, D. E. jr.:</i> JACS 94 (1972) 5805
Rotamer Distribution	<i>Bruice, T. C.:</i> The Enzymes, Vol. II, Boyer, P. D. Edit., Acad. Press, N. Y. 1970, p. 217
Anchimeric Assistance	<i>Winstein et al.:</i> JACS 75 (1953) 147
Stereopopulation control	<i>Milstien, S. and Cohen, L. A.:</i> P. N. A. S. – U. S. 67 (1970) 1143
Distance Distribution function	<i>DeLisi, C. and Crothers, D. M.:</i> Biopolymers, 12 (1973) 1689
Freezing-at-Reactive-centers of enzymes	<i>Nowak, T. and Mildvan, A. S.:</i> Biochemistry 11 (1972) 2813
Entatic state	<i>Vallee, B. L. and Williams, R. J. P.:</i> P. N. A. S. – U. S. 59 (1968) 498
Proximity, orientation entropy loss-circe effect	<i>Jencks, W. P.:</i> Adv. Enzym., 43, 219
Enzyme stabilizing ionic transition states	<i>Warshel:</i> Acc. Chem. Res., 14 (1981) 284
Vibrational orientation (importance of viscosity)	<i>Firestone:</i> Tet. Letters, (1973) 389
Unstable electron pairing and the "energy loan" model	<i>Conrad J.:</i> Theor. Biol. 79 (1980) 645
Enzymes as chemical oscillators	Various Authors, 1970–1982
A mixture of many small effects	<i>Lipscomb:</i> Hoppe-Seyl. Z. Ph. Chem., 362 (1981) 389

voneinander getrennt zu betrachten, wie ich es hier aus didaktischen Gründen tue. Aber ich glaube, dass wir nun diesen ersten Bereich mit der abschliessenden Bemerkung verlassen können, dass wir im Zusammenhang mit der aktiven Stelle mindestens vier Gründe für das makromolekulare Wesen der Enzyme gefunden haben. Sie sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

2.5. Mit dieser Analyse der aktiven Stelle haben wir aber der Katalyse selbst noch nicht Genüge getan. Sie wissen, wie komplex diese Frage ist. Es gibt viele Theorien; einige davon sind in Tabelle 2 stichwortartig zusammengestellt. Einige Namen wie Westheimer, Koshland, Jencks und einige «Idioms» wie «orbital steering», «induced fit» usw. sind wohlbekannt. Die Tatsache jedoch, dass es so viele Ansätze zur Erklärung der enzymatischen Katalyse gibt, zeigt deutlich, dass sich bis jetzt keine Theorie überzeugend durchgesetzt hat. Wenn man jedoch in diesem komplexen Kaleidoskop nach einem gemeinsamen Nenner sucht, wird man feststellen, dass sich die verschiedenen Autoren und ihre Theorien grundsätzlich in zwei Hauptkategorien einteilen lassen, wie sie nachstehend schematisiert sind:

durch die *Summe* von quantitativ nicht vollumfänglich bestimmbar Faktoren

Verminderung der Aktivierungsenergie

durch eine *Ganzheitsqualität*, die weder die Summe der einzelnen Faktoren, noch aus deren Analyse ableitbar ist.

Auf der einen Seite gibt es Autoren, die behaupten, dass in einem Enzym keine besondere neue Qualität vorhanden ist, dass die Katalyse vielmehr aus der Summe von vielen kleinen Teileffekten resultiert; etwa aus pK-Verschiebungen, erhöhter Nukleophilizität, erniedrigter dielektrischer Konstante usw. Bei dieser Auffassung wird die Tatsache, dass wir die enzymatische Katalyse nicht verstehen, mit unserer Unfähigkeit begründet, all die vielen gleichzeitig mitspielenden Parameter quantitativ zu fassen. Eine solche Auffassung könnte als reduktionistisch bezeichnet werden.

Wie Sie wissen, gibt es daneben auch Auffassungen, die in diametralem Gegensatz zu den reduktionistischen stehen. So spricht man z. B. bei den holistischen Denkmodellen von Qualitäten, die nur in der Ganzheit eines Phänomens als solche begründet sind und nicht in den Eigenschaften seiner einzelnen Teile. Dieser Gesichtspunkt existiert auch auf dem Gebiet der enzymatischen Katalyse. Es gibt auch in unserer Liste (vgl. Tabelle 2) Autoren, die tatsächlich auf der Suche nach mehr oder weniger explizit holistischen Prinzipien sind. Es wäre gewiss sehr interessant, die Autoren der Tabelle 2 diesbezüglich zu analysieren. Letzten Endes lassen sich aber solche reduktionistischen oder holistischen Erklärungsmodelle nicht auf der Ebene der Makromoleküle selbst beurteilen, sondern sie sind grundsätzlich philosophischer Art und hängen von der eigenen Weltanschauung ab. Wir werden hierauf ganz zum Schluss andeutungsweise zurückkommen.

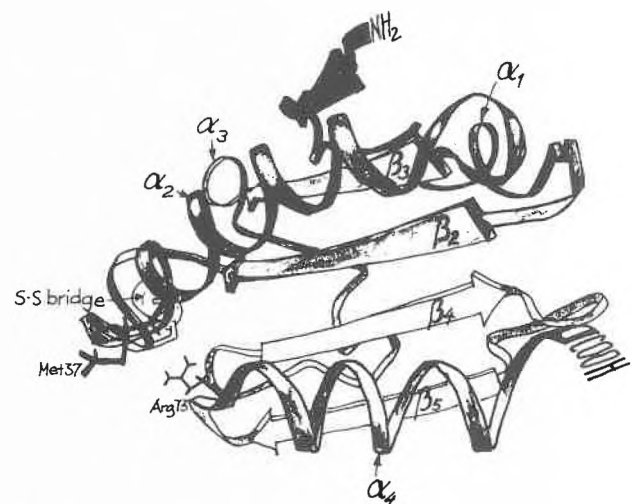


Abb. 14

3. Körper und Konformation

3.1. Verlassen wir also die aktive Stelle und betrachten wir den ganzen Körper des Enzyms. Die zwei Bereiche sind miteinander verbunden: Die aktive Konformation der Spalte wird dank eines sehr starren Gerüsts in Lösung beibehalten (Vgl. Abb. 8). Läge ein Enzym in Lösung in Form eines statistischen Knäuels vor, wobei ein Gleichgewicht zwischen 10^{20} Konformeren herrschte, so wäre es sicher ein sehr unwirksamer Katalysator. Protein-Moleküle müssen starr sein, und um starr zu sein, müssen sie viele intramolekulare Wechselwirkungen haben, d. h. sie müssen gross sein.

Eine interessante Frage in diesem Zusammenhang lautet nun: Welche minimale Länge eines offenkettigen Peptides ermöglicht es, die stabile starre Faltung in wässriger Lösung gerade noch beizubehalten? Aus unseren Daten über Thioredoxin geht hervor, dass eine solche minimale Länge etwa 35 AS-Reste umfasst. Thioredoxin (vgl. Abb. 14) kann chemisch – mit BrCN – und enzymatisch – mit Trypsin – sauber in jeweils zwei Fragmente gespalten werden. Wir konnten zeigen (Abb. 15), dass das 1–37 Fragment in Lösung ungefähr die starre Konformation beibehält, die es im nativen Protein besitzt – allerdings nur bei einem sehr niedrigen pH. Dasselbe gilt für das 1–73 Fragment.

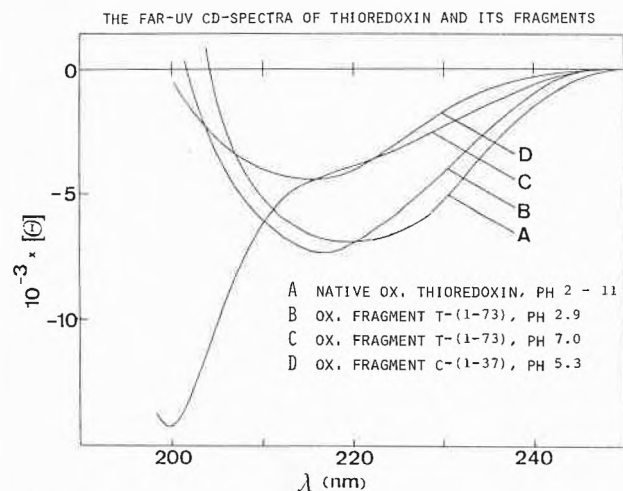


Abb. 15

Bei unserer Arbeit mit Thioredoxin haben wir auch eine Antwort auf die Frage erhalten, welches die längste offenkettige biologisch aktive Polypeptidkette ist, die in Lösung dank nur nicht-kovalenter Wechselwirkungen starr und sehr stabil bleibt. Es handelt sich um das reduzierte Thioredoxin. Thioredoxin hat 108 AS-Reste mit nur einer Disulfidbrücke und ist ebenso stabil in der oxidierten wie in der reduzierten Form (Abb. 16). Auch aus den Daten von anderen Autoren geht hervor, dass 100 bis 110 Reste etwa die obere Grenze bilden dürften. Wenn die Natur eine zusätzliche Starrheit benötigt, wendet sie das Prinzip der «innermolekularen Vulkanisation» an, d. h. es werden Disulfidbrücken gebildet.

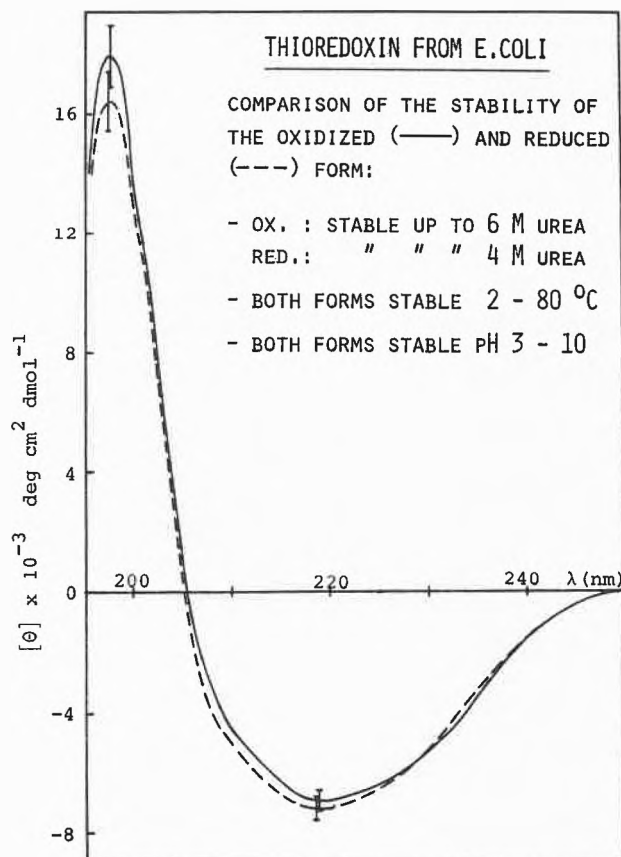


Abb. 16

3.2. Die starre Faltung ist also eine der wichtigsten Eigenschaften der Enzyme. Gleichzeitig spricht man aber auf diesem Gebiet auch oft von konformationellen Umwandlungen von Enzymen, die durch Störungen im System verursacht werden. Wie vertragen sich diese beiden Aussagen miteinander? Sind Enzyme nun starr oder sind sie beweglich?

Zu diesem Thema der konformationellen Änderungen von Enzymen liessen sich leicht Hunderte von Beispielen nennen. Das grosse Interesse an diesem Gebiet rührt hauptsächlich daher, dass solche konformationellen Bewegungen oft eine biologische Rolle spielen. Dies ist der Fall bei kleinen lokalisierten Änderungen, die für die Katalyse sehr relevant sein können, wie aus dem folgenden Zitat hervorgeht:

“Such studies for the most frequently quoted case of lysozyme have demonstrated quite conclusively that the proteins cannot impose sufficient strain to change the ground-state geometry of the substrate. Yet, it is still possible that the enzyme (rather than the substrate) is being deformed... It was found that the substrate geometry changes during the reaction involve shifts no greater than 0.4 Å for any atom. The protein can relax to accommodate such motions by small displacements of its many atoms; this increases the groundstate energy by no more than 1 kcal/mol and decreases the activation energy by the same amount...”

Thus, it seems that strain is unlikely to account for a significant part of the reduction of ΔG_{cal}^\ddagger .

(*Warshel*: Accounts of Chemical Research, Vol. 14, 1981)

Die biologische Relevanz zeigt sich vor allem bei Umwandlungsprozessen, die sich über die gesamte makromolekulare Struktur fortpflanzen. Die bekannteste Klasse dieser kanalisierten Signale findet man unter dem Stichwort «Allosterie». Dieses Phänomen gehört in das grosse Kapitel der Enzymregulation, auf welches wir hier nicht eingehen können. Wichtig für uns heute ist aber der Hinweis, dass Allosterie in der Regel nur bei oligomeren Proteinen stattfindet, d. h. bei Proteinen, die aus 2, 4 oder mehr Ketten bestehen, was bedeutend zur Erhöhung der Dimensionen beiträgt.

Kann man also ein Enzym mit einer so auffälligen Bewegungsfähigkeit noch starr nennen, wie wir das früher getan haben?

Tatsache ist, dass ein Enzym gewissermassen als dialektischer Widerspruch zwischen den zwei Extremen der Starrheit und der Beweglichkeit existiert. Es muss starr sein – es muss aber seinen starren Körper auf ein spezifisches Signal hin auch verändern können. Dieses stete Balancieren zwischen zwei Gegensätzen kann nur durch eine äusserst komplizierte Architektur garantiert werden. Auch darin sehe ich einen Grund für die Überdimensionierung der Enzyme.

Aufgrund dieser sehr rapiden Analyse der konformationellen Eigenschaften der Enzyme sehen wir also drei weitere gute Gründe dafür, weshalb Enzyme Makromoleküle sein müssen: Ein Makromolekül erlaubt eine grosse Festigkeit im Sinne einer «intrinsic conformational stability», es erlaubt weitreichende, kanalisierte Konformationsänderungen, und schliesslich erlaubt es eine Reihe von energiegünstigen lokalisierten konformationellen Anpassungen, die für die Katalyse besonders vorteilhaft sind.

4. Kontaktbereich

4.1. Nun ist es an der Zeit, den dritten Teil unserer schematischen Gliederung eines Enzyms (vgl. Abb. 11) zu besprechen, nämlich den Kontaktbereich mit der Umgebung. Ein Enzym muss in einem bestimmten Milieu wirken, und dafür muss es sich diesem Milieu anpassen. Für die vielen Enzyme, welche ihre Funktion in wässriger Lösung ausüben müssen, wird die Situation oft so dargestellt, dass eine grosse Anzahl von hydrophilen Aminosäureresten, die an der Oberfläche sitzen, dafür verantwortlich sind, dass ein an und für sich wasserunlöslicher Kern solubilisiert wird. Es ist offensichtlich, dass eine solche Anpassung an die Umgebung bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung der Stabilität einer der wesentlichsten Gründe dafür ist, weshalb Enzyme Makromoleküle sein müssen. Anders ausgedrückt: Dank einem makromolekularen Gerüst kann die aktive Stelle in einem oder mehreren fremden Milieus herumtransportiert werden.

4.2. Die Frage der Stabilität der Enzyme in verschiedenen Umgebungen ist auch noch in einer ganz anderen Hinsicht interessant, und zwar in bezug auf die Biotechnologie. Kann man ein Enzym z. B. dazu zwingen, in einem

unnatürlichen Milieu – etwa in einem aprotischen Lösungsmittel zu arbeiten?

Im Zusammenhang mit dieser Frage möchte ich einen kleinen Beitrag aus meiner eigenen Forschung beisteuern. Wir haben Bedingungen gefunden, unter welchen Enzyme in mizellaren Kohlenwasserstofflösungen solubilisiert werden können, und zwar ohne Aktivitätsverlust. Wir können aktive Enzyme in Iso-Okтанlösungen halten, in welchen nur 1% oder weniger Wasser vorhanden ist. Wir verwenden Tenside in Form von umgekehrten Mizellen. (Vgl. Abb. 17a, b). Solche Aggregate werden in apolaren Lösungsmitteln gebildet – im Gegensatz zu den normalen Mizellen in Wasser, und zwar geschieht

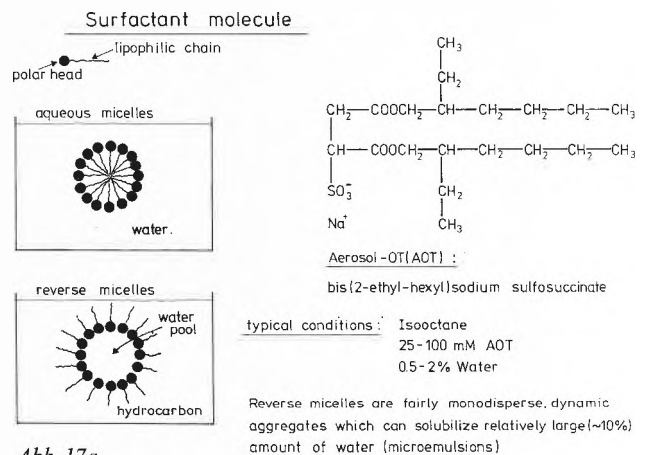


Abb. 17a

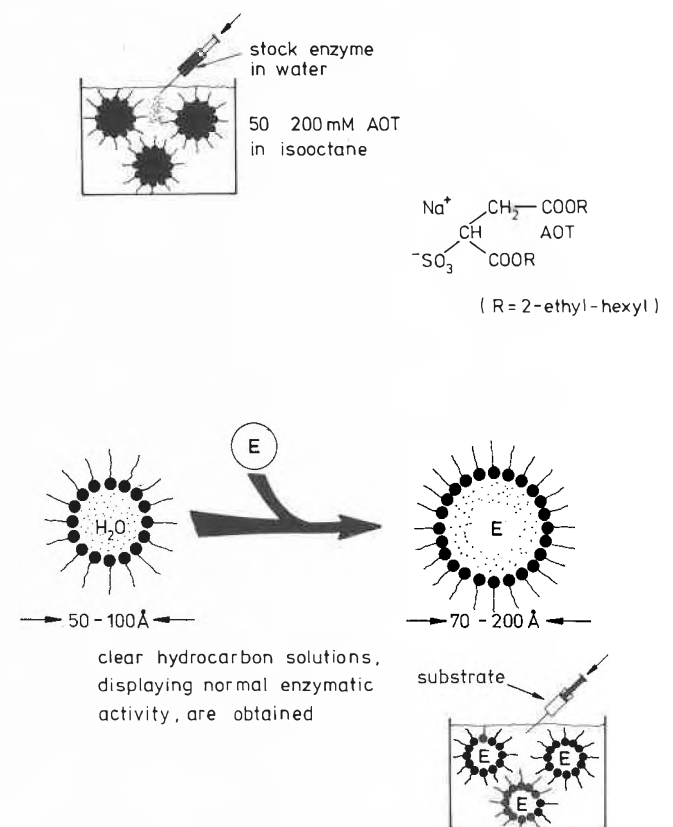


Abb. 17b

dies so, dass ein polarer Kern entsteht, der Wasser solubilisieren kann. Dieses Wasser seinerseits kann hydrophile Moleküle, unter anderem auch Enzyme, solubilisieren (vgl. Abb. 17b). Das Wasser des «Water Pool» ist aber bei kleinen Mizellen kein normales Wasser.

Es gibt interessante strukturelle und biotechnologische Fragen, die solche neuen biopolymeren Aggregate aufwerfen. Ich werde hier aber nur einen Punkt erwähnen, bei dem die Frage der Umgebung und der makromolekularen Stabilität im Vordergrund steht: Wie antwortet der Proteinkörper auf diese neue, fremde Umgebung, und was können wir aus seiner Antwort lernen?

Auf dem nächsten Bild (Abb. 18) sehen Sie α -chymotrypsin als Beispiel, welches auch bei geringem Wassergehalt in den umgekehrten mizellaren Lösungen aktiv bleibt.

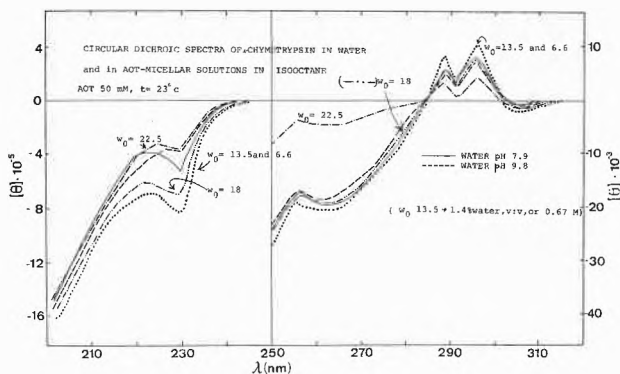


Abb. 18

Unter solchen Bedingungen zeigt das Enzym markante Konformationsstörungen. Der Helixanteil steigt an, was als eine Vermehrung der Wasserstoffbrücken und der sekundären Struktur interpretiert werden kann. Auch im Bereich der aromatischen Reste gibt es einige Änderungen. Dies zeigt, dass sich jeweils auch die Konformationen vieler Seitenketten ändern. Noch grössere Konformationsumwandlungen sind im Falle des Lysozyms in Mizellen festzustellen. Fast scheint es, als hätten Enzyme ihre Identität gewechselt!

Man kann diese Daten aber nicht verallgemeinern und behaupten, dass Enzyme Strapazen jeglicher Art überstehen. Manchmal sind sie nämlich sehr empfindlich und nicht-kollaborativ. Dennoch glaube ich, dass Enzyme ungeahnte Anpassungsreserven besitzen, was einen grossen Raum für unkonventionelle Biotechnologie eröffnet. Auch hierfür ist die grosse Dimensionierung der Molekularstruktur von Vorteil: Dank dem makromolekularen Gerüst kann sich der Katalysator an die verschiedensten Milieus anpassen – man könnte sagen, dass sich ein Enzym dank seiner Struktur wie ein Chamäleon gebärden kann.

4.3. Ich möchte diesen Abschnitt mit einer persönlichen Bemerkung abschliessen. Als ich das erste Mal eine

Enzym-enthaltende Mizelle mit voller Aktivität in Händen hatte, war ich der festen Überzeugung, dass es sich hier um eine konzeptuell neue Struktur handelte, die niemand anders je gesehen oder hergestellt hatte, die sogar nicht einmal die Natur kannte. Aber fast gleichzeitig mit unseren ersten Veröffentlichungen erschienen unabhängig von uns einige Arbeiten von Montal und seiner Gruppe und von der Krueff in Utrecht, die darauf hinwiesen, dass umgekehrte Mizellen in vivo existieren können. Natürlich freute ich mich – aber ich stellte mir auch die Frage, ob der Mensch je eine Struktur erfunden hat, die wirklich neu war. Stereoreguläre Polymere? Klathrate? Crwonether? Auf Träger gebundene Enzyme? – Ich kenne jedenfalls kein original vom Menschen entwickeltes Konstruktionsprinzip, das eine wirklich neue Aufbauidee enthält. Vielleicht sind Sie anderer Meinung?

4.4. Ein letzter Punkt zum Thema Stabilität. Ein Enzym wurde bis jetzt als ein sehr stabiles Wesen dargestellt, so dass man meinen könnte, es sei unsterblich. Dem ist aber nicht so. Vielmehr hat jedes Protein in vivo eine durchschnittliche Lebenszeit, die es charakterisiert. Die Lebenszeit von Hämoglobin beträgt im Menschen z. B. 120 Tage, während sie für RNA-Polymerase nur wenige Stunden dauert; bei Kollagen dagegen erstreckt sie sich über Jahrzehnte. Am Ende dieser Lebensdauer werden die Biopolymere von Proteasen abgebaut, und aus den abfallenden Stücken werden erneut Proteine aufgebaut. Dieser andauernde Vorgang von Sterben und Wiedergeburt trägt dazu bei, in vivo die Konzentration von Tausenden Metaboliten auf dem jeweils notwendigen und fließend wechselnden Niveau zu halten. Das alte Cliché: Sterben als Voraussetzung für Leben.

Mit viel weniger Würde «sterben» dagegen die synthetischen Polymere! Man verwünscht sie zuerst – das Problem der Abfälle von nicht biodegradablen Stoffen – und dann verbrennt oder vergräbt man sie, wütend oder gleichgültig. – Man könnte hierzu folgendes sagen: Die Kunststoffe sind heute noch naturfremd, und deshalb nehmen sie nicht an den Wiederaufbauzyklen der Natur teil. Ich wage aber zu sagen, dass sich diese Situation mit der Zeit ändern wird. In der Tat existieren schon Mikroorganismen, die einige Kunststoffe als «Leckerbissen» betrachten. In einer Zeitspanne, die in der Evolutionsskala als sehr kurz bezeichnet werden darf – in einigen hundert Jahren – werden schon die meisten Kunststoffe durch induzierte Enzyme leicht biodegradierbar sein.

Von Interesse für unsere heutige Fragestellung nach dem Grund für die Grösse der Enzyme sind die strukturellen Anforderungen, die eine solche spezifische durchschnittliche Lebenszeit an ein Makromolekül stellt. Es wäre verlockend, eine bestimmte Domäne des Enzyms für einen solchermassen regulierten Tod als zuständig zu erklären. Allein, es gibt keine Anhaltspunkte in der Literatur, die es zuliessen, die Sache so einfach zu verallgemeinern. Vielmehr handelt es sich hier um einen sehr subtilen Kompromiss zwischen Stabilität und Abbau-

barkeit, was zusätzlich einer grossen Dimensionierung der Enzym-Moleküle bedarf.

Tabelle 3: Verschiedenes

- Mehrere Funktionen (Multienzyme)
- Bindungsstellen für Cosubstrate (Coenzyme)
für prosthetische Gruppen (Häme)
für Metallionen
- Bindung an andere Biopolymere
- Fliesseigenschaften
- Sekretion aus der Zelle (spezifischer Vorgang)
- Proteinturnover (spezifischer Vorgang)
- Signalproteine
- Pre-, Pro-Proteine

5. Schlussbemerkungen

5.1. Ich könnte nun mit der Aufstellung von Eigenschaften fortfahren, die alle ein makromolekulares Gerüst verlangen, und ich habe auch eine separate Liste von

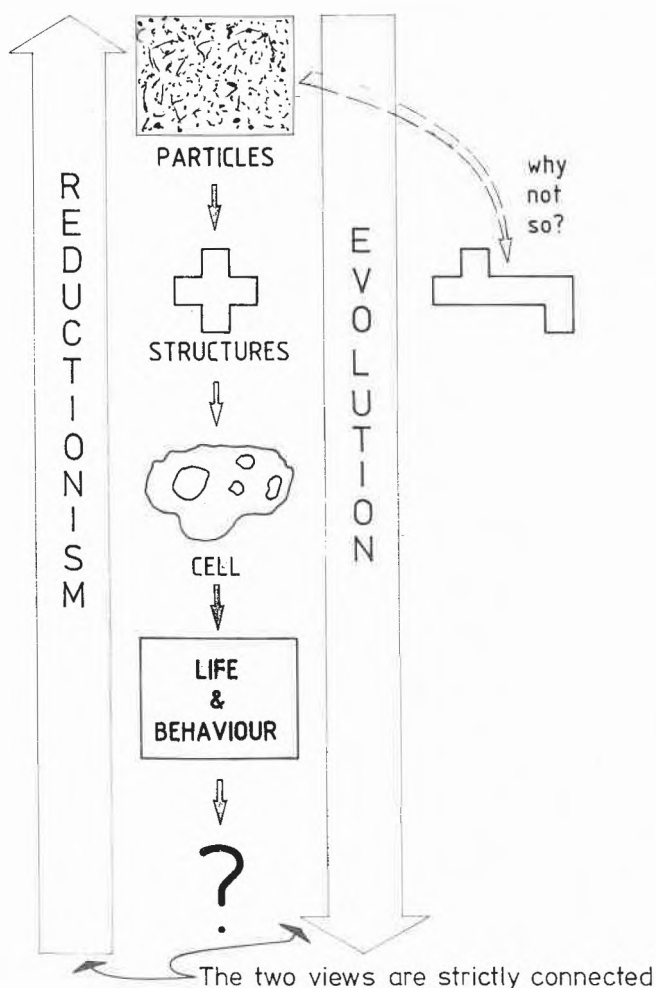


Abb. 19

Miszellanea mitgebracht. Aber so spät am Abend würde wohl eine Begründung mehr oder weniger kaum mehr das bisher skizzierte Gesamtbild verändern (Tabelle 3). Es ist deshalb wohl an der Zeit, dass ich meine beiden Schlussbemerkungen mache. Die erste betrifft die Qualität der Frage selbst, die ich gestellt habe: Warum ist es so und nicht anders!

Die philosophische Basis, die dieser Frage und auch der bisher gegebenen Antwort zugrundeliegt, ist auf den beiden folgenden Bildern skizziert (Abb. 19): Es ist die Vorstellung, dass die Stoffe der belebten Natur Produkte von zufälligen Vorgängen sind. Zuerst existierte eine chaotische Mischung kleinster Elementarteilchen, aus welchen dann irgendwo und irgendwann nach einer unabsehbaren Zahl von Zufallsversuchen die erste geordnete Struktur entstand, aus der dann alle höheren Ordnungen hervorgingen:

“...The darwinian view has, therefore, an inescapable conclusion: the actual living world... is just one among many possible ones. It might well have been very different; and it might even not have existed at all.”

(F. Jacob: The possible and the Actual, Pantheon books, N. Y., 1982)

Eine Konsequenz dieser Vorstellung ist eben die Frage: «Warum ist es gerade so und nicht anders?» (Abb. 19).

Eine weitere Konsequenz aus dieser Vorstellung ist auch die Methode des Reduktionismus, also des Vorgehens, das das Ganze, das wir in der Natur je vorfinden, als Summe seiner elementaren Bausteine zu erklären – gewissermassen als Umkehrung des Aufbauvorganges. Was ich also in diesem Vortrag gemacht habe, ist im Grunde eine kleine Übung in Reduktionismus. Ich habe das Wesen eines Enzyms als die Summe seiner Betriebseinheiten dargestellt. Die Frage sowie die Art und Weise, wie ich sie behandelt habe, scheint demnach in gutem Einklang mit der modernen molekular-evolutionistischen und reduktionistischen Vorstellung zu sein. Ich möchte diesbezüglich nur einen Punkt erwähnen, den ich als störend in diesem ganzen Bild empfinde. Er könnte so formuliert werden: Unsere Definition von Wissenschaftlichkeit beruht auf den harten Gesetzen der statistischen Wahrscheinlichkeit. Ein Vorgang, der mit einer Wahrscheinlichkeit um rund Null eintritt, bzw. ein Vorgang, welcher nicht reproduziert werden kann, wird als unwissenschaftlich zurückgewiesen. Aber unser ganzes Schema in Abb. 19 beruht auf dem Entstehen von geordneten Makromolekülen und darüber hinaus von Zellen aus der chaotischen Mischung von Partikeln – also auf einem Vorgang, den wir nie reproduzieren konnten und den unsere heutige statistische Methode mehrmals als ganz unwahrscheinlich bewiesen hat. Steht dann diese ganze Vorstellung wissenschaftlich nicht auf wackligen Füßen?* Diese Lösung des Rätsels überlasse ich Ihnen

* In Anlehnung an das Kapitel «Gespräch mit dem Wissenschaftler» aus dem unveröffentlichten Manuskript «Darlegung der [a(bcde)]-Lehre» von O. M. Hinze, Institut für Phänomenologie und Ganzheitswissenschaft, Rothenbergen, 1975.

gerne selbst und wende mich der letzten Bemerkung zu:

5.2. Wir kehren zum letzten Mal zurück zu unserer Frage, warum Enzyme Makromoleküle sind. Ist das makromolekulare Gerüst ein unnötiger Ballast, der aus der Irrationalität des «molecular tinkering» abfällt – oder gibt es dafür auch chemische Gründe?

Wir haben tatsächlich verschiedene gute chemische und biochemische Gründe für die makromolekulare Natur eines Enzyms gesehen. Man kann unsere Frage aber vielleicht auch anders beantworten. Man könnte z. B. sagen, dass ein Enzym ein ganzes Bündel von einzelnen Betriebseinheiten ist, die synchron funktionieren. Jede Betriebseinheit beansprucht an und für sich eine lange Sequenz, und da es so viele Betriebseinheiten gibt, brauchen wir, um in der Sprache der Computer zu reden, einen sehr langen Papierstreifen. Ausserdem müssen die einzelnen Domänen oder Betriebseinheiten miteinander verbunden sein. Um das zu ermöglichen, muss der Papierstreifen vielfach gefaltet sein und überdies auch Füllstoffregionen enthalten, was eine zusätzliche Verlängerung der linearen Dimensionen bedeutet.

Es ist klar, dass diese Analyse der makromolekularen Eigenschaften der Enzyme die spezifische Frage, wie die Aktivierungsenergie durch eine Polypeptidkette vermindert werden kann, nicht klären konnte. Eine solche Frage bleibt in der Problematik versteckt, die wir anhand der Tabelle 2 angedeutet haben.

Die Ansicht, dass Enzyme in ihrer Struktur blosses «Füllmaterial» enthalten könnten, lässt einen Chemiker auch die Frage stellen, wie weit ein Enzym verkleinert werden kann, so dass es doch noch funktionstüchtig bleibt. Man könnte z. B. auf die Idee kommen, aus der makromolekularen Struktur nicht nur den Ballast aus dem «molecular tinkering», sondern auch eine Reihe von Eigenschaften zu eliminieren, die für die Katalyse in vitro nicht nötig sind – z. B. die Allosterie oder einen Teil der Wasserkompatibilität, der Spezifität usw. Solche Gedankenexperimente können heutzutage mit einem Computer angestellt werden. Ich habe mit Karl Branden in Uppsala eine Zusammenarbeit in dieser Richtung begonnen und habe noch immer die Illusion, selbst Zeit für solche Experimente zu finden.

Die Frage, wie klein man ein Enzym machen kann, ist auch von technologischer Bedeutung. Eine Enzym-Peptidkette mit 100–150 Aminosäureresten lässt sich heute noch nicht synthetisieren, wogegen die Synthese einer halb so langen Kette im Rahmen des Möglichen liegt. Wie Sie wissen, hat z. B. Prof. Gutte an der Universität Zürich eine verkleinerte aktive Ribonuklease fabriziert, welche 64 Reste besitzt.

Die Quintessenz all unserer Aussagen könnte man so destillieren: Ein Makromolekül ist fähig, auch in Lösung Regionen von höchster und geordneter molekularer Dichte zu kreieren, und zwar in Form von gefurchten Oberflächen, die die Voraussetzungen für die chemische Mikroumgebung und die erzwungene Nachbarschaft be-

stimmter Atomgruppen und die stereochemische Komplementarität bilden. Gleichzeitig erlaubt das makromolekulare Gerüst die Stabilität solcher funktioneller Einheiten durch schützende Schichten, die auch für die Anpassung an die Umgebung sorgen (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Logische Reihenfolge des Aufbaues von Enzymen mit Makromolekülen.

- 1 Eine lange Kette mit geordneter Primärstruktur und geordneter Konformation. Faltungstarrheit dank vielen intramolekularen Wechselwirkungen (grundsätzliche Polymereigenschaft)
- 2 In Lösung können Regionen mit geordneter, hoher atomischer Packungsdichte nur durch eine lange, starre Kette aufgebaut werden.
- 3 Nur ein starres Polymer in Lösung kann gleichzeitig eine hohe konformationelle Stabilität und eine grosse konformationelle Umwandlungsfähigkeit aufweisen.
- 4 Ein Polymer, welches starr ist, kann diskontinuierlich sein, d. h. hydrophil ausserhalb und hydrophob innerhalb. Dies ermöglicht eine Anpassung an die Umgebung und eine Wanderung von einer Umgebung zu einer anderen.

Ich liebe es auch, ein Enzym als Kompromiss zwischen Gegensätzen darzustellen: Ein Enzym muss starr sein, aber auch bewegungsfähig. Es muss stabil sein, aber gut abbaubar, wenn seine Zeit fällig wird. Es darf einen sehr hydrophoben Kern haben, muss aber wasserlöslich sein. Es muss in wässriger Lösung oder an Lipid-Wasser-Phasengrenzen arbeiten, dabei aber eine fast kristalline Strukturfestigkeit bewahren.

Meine Damen und Herren, gilt nicht sehr oft, dass eine gute Balance zwischen Extremen der Grösse bedarf?

Abbildungen 7 und 13 sind aus dem Buch von A. Fehrst, *Enzyme, Structure and Mechanism*, Freeman, 1977; Abbildung 12 aus dem Buch von R. Dickerson und I. Geis, *The Structure and Action of Proteins*, Benjamin, 1969 und die Abbildungen 15, 16, und 18 aus Arbeiten der Gruppe des Autors (siehe z. B. J. Biol. Chem. 256 (1981) 6796; J. Biol. Chem. 256 (1981) 837 und Biopolymers 20 (1981) 373. Für nähere Auskünfte auf dem Gebiet der Enzyme in Mizellen siehe J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 4239, J. Biol. Chem. 256 (1981) 837.

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.

Experimental Evidence for Stable Ethane Dication in the Gas Phase*

D. Stahl** and F. Maquin

Department of Physical Chemistry, Swiss Federal Institute of Technology, 1015 Lausanne, Switzerland.

Abstract

The first experimental proof of the existence of stable ethane dication is reported. This $C_2H_6^{2+}$ species was generated by charge-stripping reaction in a mass spectrometer.

Ab initio calculations on $C_2H_6^{2+}$ have been reported recently [1, 2]. The authors pointed out that there was no experimental evidence so far for this species, but concluded that this ion might be observable under appropriate experimental conditions. Charge-stripping mass spectrometry [3] is a powerful technique for observing doubly charged ions and for measuring the energy needed to remove one electron from a singly charged ion (denoted as $Q_{min} = IE(m^+) - IE(m)$).

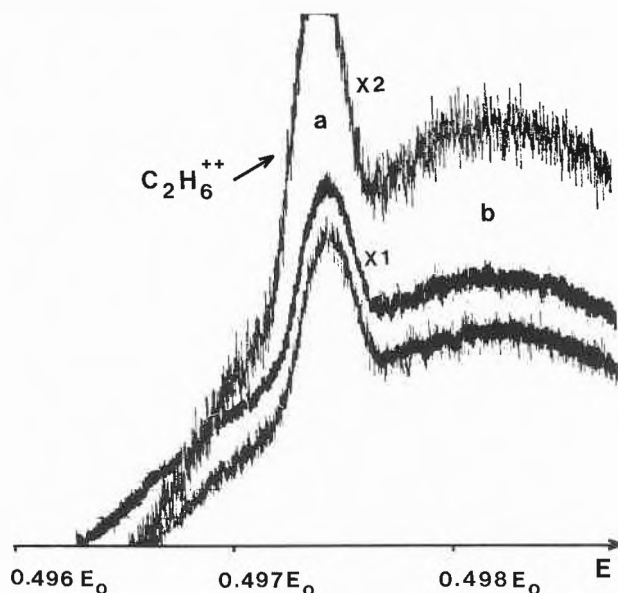


Fig. 1: Mass analyzed ion kinetic energy spectrum (MIKES) in the $E_0/2$ region.

A beam of $C_2H_6^+$ ions formed by electron impact of ethane in the ion source of a double focusing mass spectrometer of reverse geometry [4] was allowed to collide

* Received December 16, 1982.

** Dr. D. Stahl, author to whom correspondence may be addressed.

section of interest of the mass analyzed ion kinetic energy spectrum (MIKES) in the $E_0/2$ region [6]. The charge-stripping peak appears as a small bump (a) on the top of a large peak (b) corresponding to the collisional induced fragmentation of $C_2H_6^+$ into $CH_3^+ + CH_3$. In spite of the composite nature of this signal it is possible to estimate quite accurately the minimum energy required for the process $C_2H_6^+ \rightarrow C_2H_6^{2+} + e^-$. Taking $Q_{min} = 15.7$ eV for the toluene molecule as a reference value for the calibration of the energy scale, the difference between single and double ionisation energies is found to be 18.4 ± 0.2 eV for the ethane molecule. In a forth-coming paper this experimental value will be compared with results of theoretical calculations and the properties of this doubly charged ion will be discussed [7].

Acknowledgement

The financial support of the Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique is gratefully acknowledged.

References

- 1 Olah, George A. and Simonetta, Massimo: *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 330 (1982).
- 2 Schleyer, Paul v. R.; Kos, Alexander J., Pople, John A. and Balaban, Alexandru T.: *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3371–3773 (1982).
- 3 Ast, T., Porter, C.J., Proctor, C.J. and Beynon, J.H.: *Bull. Soc. Chim. Beograd* **46**, 135–151 (1981); *Chem. Phys. Lett.* **78**, 439–444 (1981). Proctor, C.J., Ast, T., Bolton, P.D. and Beynon, J.H.: *Org. Mass Spectrom.* **16**, 454–458 (1981).
- 4 Morgan, R.P., Beynon, J.H., Bateman, R.H. and Green, B.N.: *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **28**, 171–191 (1978).
- 5 The experiments have been carried out on a VG-Analytical ZAB-2F mass spectrometer. $C_2H_6^+$ ions are produced by 70 eV electrons. They are accelerated by a potential of 8 kV and selected by the magnetic sector before colliding with O_2 at a pressure of about 10^{-4} T. Products of collisional induced reactions are studied by scanning the electrostatic analyzer.
- 6 Kemp, D.L. and Cooks, R.G. in «Collision Spectroscopy», Cooks, R.G., Ed.; Plenum Press: New York (1978) p. 272–281.
- 7 Stahl, D., Maquin, F., Gäumann, T., Sawaryn, A. and Schleyer, P. v. R.: to be published.

Vortragsreferate

The Application of Computer Graphics to the Design of Novel Therapeutic Agents

Dr. W. A. Thomas, Roche Products Limited, Welwyn Garden City, Herts, England.

Berner Chemische Gesellschaft

1. Dezember 1982

With the decline in the rate of introduction of new agents for therapy in recent years, the escalating cost of pharmaceutical research and with the lengthening time taken to bring a drug from innovation to the market-place, there is a need for new, more rational approaches to drug design. Scientific advances have allowed the identification, isolation, purification and in some cases the crystallisation of enzymes with specific biological roles, such that the molecular characteristics of these "receptors" can be examined in detail. Molecular modelling of the nature of the substrate binding to the receptor allows in some cases the design of competitive inhibitors which may be useful in therapy. In order to model the enzyme substrate interactions effectively, conventional skeletal or space filling models are no longer tenable for several reasons: advances in computer and display processor technology have provided an alternative, more accurate method of studying inter- and intramolecular effects.

The equipment required to study molecular graphics interactively and dynamically includes a fast minicomputer coupled to a high resolution display processor. Colour, though not essential does make easier the study of macromolecular surfaces in particular and provides a better 3-D effect. Display and smooth rotation of large molecules with > 2000 atoms does require the built-in microprocessor control found only in the more sophisticated display devices. Software for molecular graphics, though established in many institutions throughout the world, is not readily transferable from one to another. In the Roche laboratories in England, where graphics has been in existence since 1975, programs were developed in-house for molecular display and rotation with numerous other facilities built-in and tailor-made for our own requirements. Programs for energy calculations are also included; in general Molecular Mechanics programs are more suitable for measuring intra and intermolecular interactions dynamically during rotation and translation.

Applications to Drug Design

In each of the three examples discussed, the goal has been to design and synthesise specific reversible enzyme inhibitors which directly compete with the natural substrate.

a. Inhibition of Elastase

The elastase enzymes 'which are serine proteases' degrade connective tissue (elastin). This activity is normally kept in balance by natural inhibitors, but when this balance is upset, the condition known as pulmonary emphysema can result, where the lungs lose their elasticity. The key enzyme in the elastase family is human granulocyte elastase (HGE) whose structure has not yet been determined. As a model, the porcine pancreatic enzyme (PPE) was used, since the crystal structure had been refined to 2.5 Å [1] and various inhibitors had been co-crystallised with PPE [2]. Using graphics the requirement for binding of a series of alanyl-proline derivatives was investigated. It was shown that the requirements for HGE were different from those in PPE, and that selective inhibitors of the human enzyme could be synthesised [3].

b. Inhibition of Dihydrofolate Reductase (DHFR).

The product of the action of this enzyme, tetrahydrofolic acid, is

vital for several important biochemical processes including the biosynthesis of nucleic acid bases. Specific inhibitors as potential antibacterial drugs should ideally bind strongly only to the bacterial enzyme and not to the mammalian counterpart. Non-selective inhibitors such as methotrexate have some utility as anti-tumour agents, but may well have accompanying toxicity against healthy cells. Selective inhibitors such as trimethoprim bind strongly to bacterial DHFR and very weakly to mammalian enzymes [4]. With the aid of the crystal structures of the *L. casei* and *E. coli* enzymes co-crystallised with methotrexate and the NADPH cofactor [5], molecular modelling of the active site of the bacterial enzyme using computer graphics led to the suggestion that replacement of one of the ortho methoxy groups in the trimethoxy benzene ring of TMP by a side chain $O(CH_2)_nCOOH$ ($n = 4$ to 6) should provide compounds binding more strongly to the active site. Accordingly such compounds were synthesised and indeed found to be up to 50 times more active in the *in vitro* assay against the bacterial enzyme, in agreement with results reported by other groups [6].

c. Inhibition of Angiotensin Converting Enzyme (ACE)

In many cases the enzyme of interest has not been crystallised and its structure determined. In such cases, molecular graphics is used to overlay the structures of inhibitors thought to bind at the same receptor, matching the groups which are common to both molecules, particularly those groups thought to be essential for activity (pharmacophores). From the results so obtained it is possible to design a third molecule with the pharmacophoric groups constrained in a rigid backbone. This technique was used to design a new class of compounds [7] able to inhibit the action of angiotensin converting enzyme, a zinc-containing protein which converts the decapeptide Angiotensin I to the powerful vasoconstrictor octapeptide Angiotensin II. Such inhibition with other compounds in the clinic is thought to result in an antihypertensive effect in certain patients with high blood pressure [8, 9].

Our experience with molecular graphics over several years has convinced us that the technique is a valuable aid to rational drug design, resulting in the prediction of novel compounds with superior binding properties which could not have been conceived otherwise. It should be recognised, however, that the degree of fit to a receptor is just one factor in the chain of events: computer graphics cannot at present predict tolerance, bioavailability, membrane transport or metabolism for potential therapeutic agents.

Summarized by the author

References

- 1 L. Sawyer, D. M. Shotton, J. W. Campbell, P. L. Wendell, H. Muirhead, H. Watson, R. Diamond and R. C. Ladner: *J. Mol. Biol.*, 118, 137 (1978).
- 2 C. H. Hassall, W. H. Johnson and N. A. Roberts: *Bioorganic Chem.*, 8, 299 (1979).
- 3 C. H. Hassall, W. H. Johnson and N. A. Roberts: "Enzyme Inhibitors", U. Brodbeck, Ed., Verlag Chemie, Weinheim, 1980, p. 259.
- 4 G. H. Hitchings and B. Roth: "Enzyme Inhibitors as Drugs", M. Sandler, Ed., Macmillan Press Ltd., London 1980, Chapt. 17.
- 5 D. A. Matthews, R. A. Alden, J. T. Bolin, S. T. Freer, R. Hamlin, N. Xuong, J. Kraut, M. Poe, M. Williams and K. Hoogsteen: *Science*, 197, 452 (1977).
- 6 L. F. Kuyper, B. Roth, D. P. Baccanari, R. Ferone, C. R. Beddell, J. N. Champness, D. K. Stammers, J. G. Dann, F. E. A.

- Norrington, D. J. Baker and P. J. Goodford: *J. Med. Chem.*, 25, 1122 (1982).
- 7 C. H. Hassall, A. Krohn, C. J. Moody and W. A. Thomas: *FEBS Letters*, 147, 175 (1982).
- 8 M. A. Ondetti, B. Rubin and D. W. Cushman: *Science* 196, 441 (1977).
- 9 A. A. Patchett, E. Harris, E. W. Tristram, M. J. Wyvratt, M. T. Wu, D. Taub, E. R. Peterson, T. J. Ikelar, J. ten Broeke, L. G. Payne, D. L. Ondeyka, E. D. Thorsett, W. J. Greenlee, N. S. Lohr, R. D. Hoffsommer, H. Joshua, W. V. Ruyle, J. W. Rothrock, S. D. Aster, A. L. Maycock, F. M. Robinson, R. Hirschmann, C. S. Sweet, E. H. Ulm, D. M. Gross, T. C. Vassil and C. A. Stone: *Nature* 288, 280 (1980).

Terpene Synthesis

Prof. Dr. Ernest Wenkert, Department of Chemistry (D-006), University of California-San Diego, La Jolla, California 92093, USA.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles 19. Januar 1983

The rearrangement of α -oxycyclopropylcarbinyl cations into cyclobutanones forms the basis of a general scheme of terpene synthesis. Cyclobutanone isomerizations and the homo-Favorskii rearrangement represent reaction types which involve the afore-mentioned cationic intermediates [1, 2, 3]. The C_3 - C_1 → C_4 rearrangement and a special Robinson annelation, first introduced in connection with a valeranone synthesis [4], underlie the total syntheses of grandisol [4] and isocomene [5].

Summarized by the author

Literature

- 1 Wenkert, E., Bakuzis, P., Baumgarten, R. J., Doddrell, D., Jeffs, P. W., Leicht, C. L., Mueller, R. A., and Yoshikoshi, A.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1617 (1970).
- 2 Erman, W. F., Treptow, R. S., Bakuzis, P., and Wenkert, E.: *Ibid.*, 93, 657 (1971).
- 3 Wenkert, E., Bakuzis, P., Baumgarten, R. J., Leicht, C. L. and Schenk, H. P.: *Ibid.*, 93, 3208 (1971).
- 4 Wenkert, E., Berges, D. A. and Golob, N. F.: *Ibid.*, 100, 1263 (1978).
- 5 Wenkert, E. and Arrhenius, T.: unpublished observations; Arrhenius, T.: Ph.D. dissertation (1981), Rice University, Houston, Texas 77001, USA.

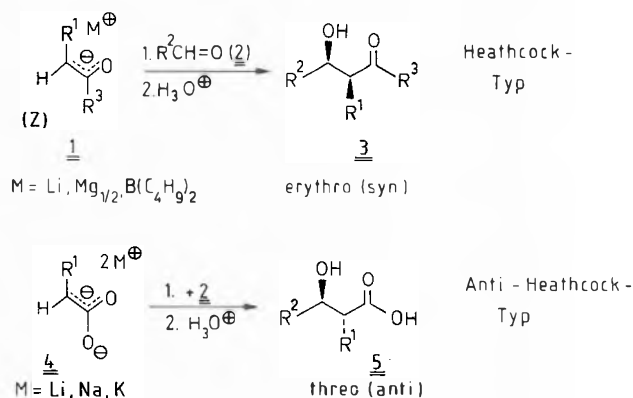
Stereoselektive Additionen an Carbonsäure- und β -Lacton-Enolate

Prof. Dr. J. Mulzer, Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstrasse 1, 4000-Düsseldorf

Chemische Gesellschaft Zürich 26. Januar 1983

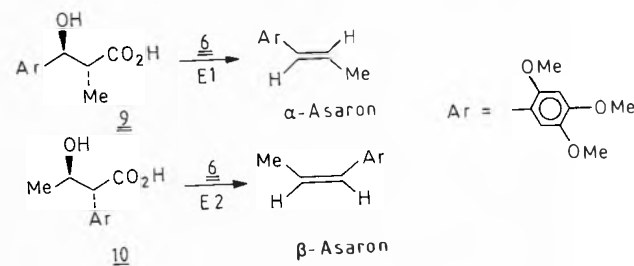
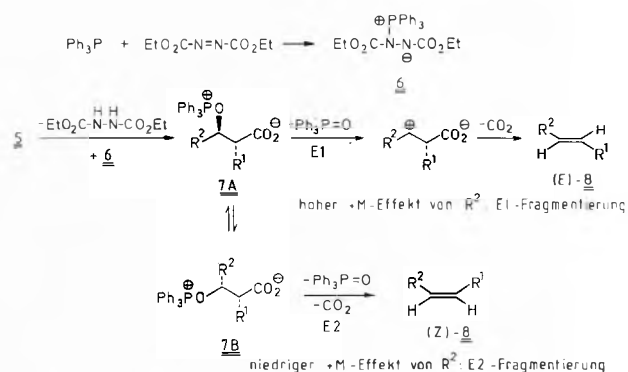
Die moderne Variante der Aldoladdition, bei der man «vorgeformte» Enolate bei tiefen Temperaturen im aprotischen Medium mit Aldehyden umsetzt, gehört wegen ihrer Stereoselektivität und ihres hohen präparativen Nutzens zu den aktuellsten Reaktionen der Gegenwart. Bezüglich des stereochemischen Ablaufes unterscheiden wir zwei Typen der Aldoladdition (Schema 1): A. den *Heathcock*-Typ [1], bei dem (Z)-konfigurierte Keton-Enolate (1) mit sperrigem R^3 an Aldehyde 2 addiert werden; mit hoher (oft > 95%) Selektivität entstehen die erythro- (syn)-Addukte 3 [2]. B. den *Anti-Heathcock*-Typ, der von den (symmetrischen) Carbonsäure-Dianionen 4 vertreten wird, die sich mit 2 vornehmlich zu den threo- (anti)- β -Hydroxycarbonsäure-Derivaten 5 vereinigen. Der bei beiden Typen stereochemisch unterschiedliche Additionsverlauf lässt sich mechanistisch rationalisieren.

Schema 1:



Heathcock- und Anti-Heathcock-Typ sind stereochemisch zueinander komplementär und gestatten es, ein gegebenes Substituenten-Paar R^1/R^2 nach Belieben erythro- oder threo-selektiv in das β -Hydroxycarbonyl-Strukturelement einzubauen. Die präparative Nutzenanwendung von 5 wird am Beispiel der stereokontrollierten Olefinsynthese durch dehydratisierende Decarboxylierung mit dem Azoester-Triphenylphosphan-Addukt 6 demonstriert (Schema 2). Diese Reaktion verläuft aller Wahrscheinlichkeit nach über ein Zwitterion 7, das nach Massgabe des +M-Effektes von R^2 über einen E1- bzw. E2-Mechanismus zu den Olefinen (E)-8 bzw. (Z)-8 fragmentiert. Unterscheiden sich R^1 und R^2 stark in ihrer Fähigkeit zur Carbeniumstabilisierung, lassen sich durch bloße R^1/R^2 -Vertauschung in der Ausgangssäure 5 beide Olefin-Isomeren mit hohen Selektivitäten gewinnen. Dieses Prinzip wurde zur Synthese der Insektizide α - und β -Asaron aus den Hydroxysäuren 9 bzw. 10 angewandt.

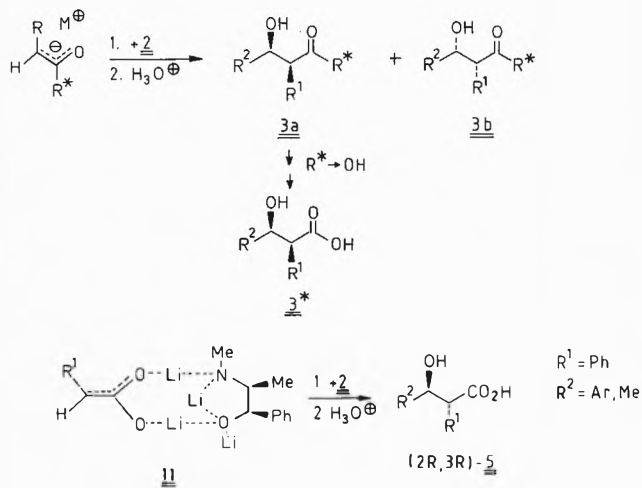
Schema 2:



Im Gegensatz zu den bislang beschriebenen «zweierdiastereoselektiven» (d.h. zwei Stereozentren kontrollierenden) Fällen wird eine Aldoladdition «dreierdiastereoselektiv», wenn sie im Additionsschritt die relative Konfiguration dreier Chiralitätszentren festlegt. Für den Heathcock-Typ wird diese Forderung

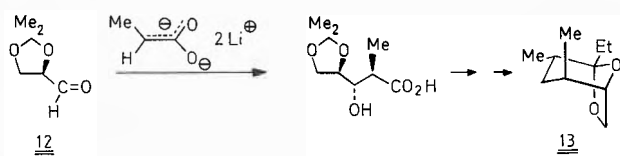
durch einen optisch aktiven Hilfssubstituenten R^* an der Enolatkomponente erfüllt. Bei geeigneter Wahl von R^* wird eines (z.B. **3a**) der beiden nun möglichen diastereomeren erythro-Addukte **3a/b** hochselektiv gebildet, sodass nach Abspaltung von R^* nahezu enantiomerenreines **3*** vorliegt [3]. Im Falle des Anti-Heathcock-Systems braucht R^* nicht kovalent an **4** angeheftet zu werden. Es genügt in günstigen Fällen eine bloße Assoziation über Lithiumbrücken, die man durch Verwendung von Ephedrin-analogen Alkoxid-Amid-Basen bei der Erzeugung von **4** aus den entsprechenden Carbonsäuren herstellt. Der resultierende Komplex **11**, über dessen Struktur man nur Mutmassungen anstellen kann, addiert **2** zu (2R, 3R)-**5** mit Enantiomerenüberschüssen von 20- > 95% (Schema 3).

Schema 3:

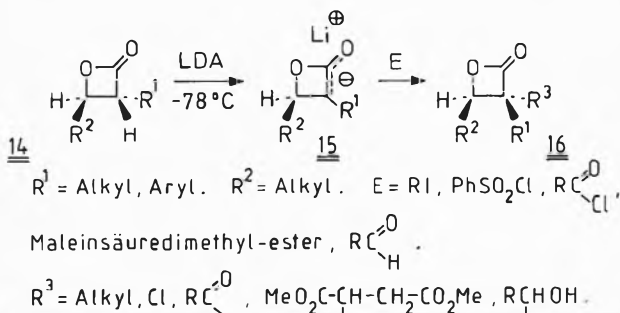


Man kann im System **4** + **2** die Steuerungseinheit R^* auch an der Aldehydkomponente **2** anbringen. Bei geeigneter Wahl von R^1 verläuft die Addition mit deutlicher CRAM-Selektivität [4] und erlaubt es, durch geeignete Umwandlung von R^* enantiomerenreine Derivate von **5** aufzubauen. Die Anwendung dieses Leitgedankens wird anhand der Synthese des Ulmenborkenkäfer-Pheromons δ -(-)-Multistriatin **13** aus dem wohlfeilen (R)-Glycerinaldehyd-acetonid **12** demonstriert (Schema 4).

Schema 4:



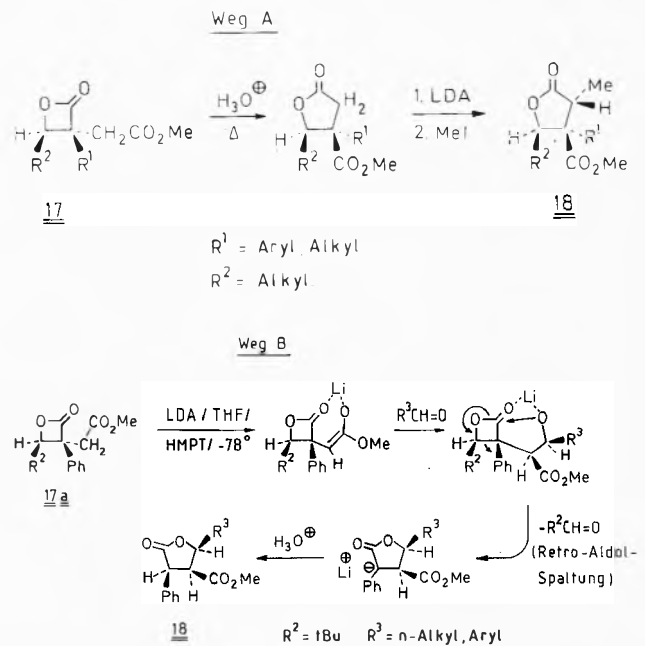
Schema 5:



Durch dehydratisierende Cyclisierung mit Benzolsulfochlorid wird **5** unter Konfigurationserhalt in das β -Lacton **14** überführt. Dessen Deprotonierung mit Lithium-diisopropylamid bei -78°C liefert das stabile β -Lacton-Enolat **15**, das von Elektrophilen der verschiedensten Art von der zu R^2 abgewandten Ringebene her abgefangen wird. Auf diese Weise ist eine Vielzahl nahezu diastereomerenreiner Trisubstitutions-Derivate **16** zugänglich (Schema 5).

Die aus der Addition von Bromessigester an **15** hervorgehenden β -Lactone **17** werden auf zweierlei Wegen in naturstoff-analoge Paraconsäure-Derivate **18** überführt (Schema 6). Bei Weg A handelt es sich um eine säurekatalysierte β -Lacton- γ -Lacton-Umcyklisierung; bei Weg B wird hingegen zuerst die Seitenkette deprotoniert (Lithium-diisopropylamid, THF, HMPT-Zusatz, -78°C); an das erhaltene Esterenolat addiert man die Aldehyde **2**, worauf sich eine Tandem- γ -Lactonisierung- β -Retro-Lactonisierung anschließt. Beide Wege, A und B, zeigen ein hohes Mass an Stereokontrolle.

Schema 6:



Autoreferat

Referenzen

- 1 W. A. Kleschick, C. T. Buse und C. H. Heathcock: J. Am. Chem. Soc. 99, 247 (1977).
- 2 Zur Problematik der Nomenklatur von Aldoladdukten s. D. Seebach und V. Prelog: Angew. Chem. 94, 696 (1982).
- 3 S. Masamune, S. Choy, A. Kerdersky und B. Imperiali: J. Am. Chem. Soc. 103, 1566 (1981); D. A. Evans, J. Baritoli und T. L. Shih: ibid. 103, 2127 (1981); D. A. Evans und L. R. McGee: ibid. 103, 2876 (1981).
- 4 D. J. Cram and F. A. Abd Elhafez: J. Am. Chem. Soc. 74, 5828 (1952).

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

Comparison of Electrochemical and Ultraviolet Detection in HPLC: Application to the Analysis of Catecholamines

Peter Grossmann

Spectrospinn AG, Industriestrasse 26, CH-8117 Fällanden

Abstract

The performances of electrochemical and variable wavelength ultraviolet detectors for HPLC are compared for the detection of catecholamines. The comparison is made with respect to linearity of response (calibration curve), precision of quantitative measurements and minimum detection limit. Both detectors show a good linearity over the measured concentration range ($2 \cdot 10^3$). The overall precision of the analysis is with both detectors better than 0.9% relative standard deviation ($n = 10$) for quantitative peak-height measurements ($< 1.4\%$ for peak-area measurements). With the electrochemical detector less than 5 pg noradrenaline can be detected which is about 100 times more sensitive than with ultraviolet detection.

1. Introduction

The function of the detection in high-performance liquid chromatography (HPLC) is to monitor the concentration or quantity of the sample compounds emerging from the column. It must perform this function with high precision, high sensitivity and high stability.

By far the most widely used detector in HPLC is the variable wavelength ultraviolet detector. It measures the change in the UV-absorption as the solute (dissolved in a UV-transparent solvent) passes through a flowthrough cell. The major reasons for this widespread use are:

- 1) Ability to choose specific wavelength, thus gaining increased sensitivity and/or selectivity as solutes can be monitored at their wavelength of maximum absorption.
- 2) Very reliable and easy to operate.
- 3) Compatible with a wide range of solvents and with gradient elution.
- 4) Wide linear range of the calibration curve.

Of course, not all molecules possess a sufficiently strong UV-chromophore for satisfactory UV-detection. Important examples include lipids, sugars, fatty acids and most amino acids. In such cases, one either forms UV-absorbing derivatives of the solutes or chooses another detector.

In the last year, a significant level of interest attracted the analysis of various biogenic amines in tissues and biological fluids. Catecholamines (neurotransmitters)

are an example of such compounds. Catecholamines play an important part in the central nervous system and in neurological diseases [1]. As these compounds are present at very low levels (usually lower than 10 nMol per gram of wet tissue [2]), the sensitivity of UV-detectors is no more sufficient. For this case, electrochemical detectors clearly indicate an advantage because they can provide the needed sensitivity to analyse these compounds in trace amounts in biological samples.

The electrochemical detector operates on the principle that an electroactive compound (e.g. phenols, aromatic amines, mercaptanes, a.s.o.) may be electrically oxidized or reduced [3,4,5]. The column effluent streams through a flowthrough-cell, containing the working-, reference- and counter-electrode. The working electrode is held (by a control unit) at a predetermined constant potential with respect to the reference electrode. The electro-active species reacts at the electrode surface causing a current to flow between the working- and the counter-electrode. This current is measured, amplified, converted and displayed on a chart recorder.

In this study, we want to compare the efficiency of ultraviolet and electrochemical detectors for the special case of catecholamine analysis. Comparison shall be made on the basis of detection limit, response (slope of calibration curve), linearity of response and reproducibility (precision) of quantitative measurements.

2. Experimental

2.1. Apparatus

The chromatographic hardware¹ consisted of a high performance liquid chromatograph, a Rheodyne 7125

¹ High performance liquid chromatograph: LC 31-B and LC 21-B; variable wavelength UV-detector: LC 313; electrochemical detector: model E 230; chromatography data system: model LC/9541; from Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Karlsruhe, W.-Germany.

sample injector fitted with a 10 microliter loop, a variable wavelength UV-detector and an electrochemical detector. The working- and auxiliary electrodes, housed in the electrochemical flowthrough cell, are glassy carbon electrodes, the reference electrode is a calomel electrode. Integration and data reduction were performed with a chromatography data system.

2.2. Materials

Adrenaline (puriss.), noradrenaline (purum), ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt (Na_2EDTA , puriss. p.a.) and sodium heptane sulfonic acid (HSA, purum) were obtained from Fluka², $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (p.a.) and Methanol (LiChrosolv, for chromatography) from Merck³, high purity water (for use in HPLC) from Baker⁴.

2.3. Separation methods

Many different procedures for the separation of catecholamines with HPLC have been described in the literature [6-17]. It is beyond the limits of this paper to enumerate all the published separations of catecholamines with HPLC. The various chromatographic procedures include ion-exchange [7,8], reversed-phase [9-11] and ion-pair chromatography on reversed [6,12-16] and normal phases [6,16,17]. For this study, an isocratic ion-pair reversed-phase chromatographic procedure was developed and optimized to fulfill the requirements:

Column: Stainless-steel column, 150×4.5 mm i.d., prepacked with Spherisorb S5 ODS⁵ ($5 \mu\text{m}$ spherical particles, reversed-phase C_{18}).

Mobile phases:

- A) For UV-detection: Methanol/buffer = 8/92 (v/v), the buffer being composed of 0.05 M NaH_2PO_4 and 2 mMol HSA in high purity water.
 B) For electrochemical detection: Methanol/buffer = 12/88 (v/v), the buffer being composed of 0.05 M NaH_2PO_4 , 2 mMol HSA and 0.4 mMol Na_2EDTA in high purity water.

Before being used, the mobile phases were degassed with helium.

3. Results and discussion

For all measurements, noradrenaline (Fig. 1) was used as a test compound. The ultraviolet spectra of the protonated noradrenaline (in this form it is present in acidic solutions) shows an absorption maximum between 280 and 285 nm with a molar absorptivity⁶ (ϵ) of 3110 [18]. (The free base, present in basic solutions,

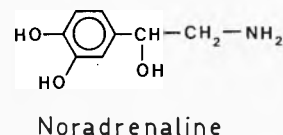


Fig. 1: Structure of noradrenaline

shows the absorption maximum at about 290 nm with a molar absorptivity⁶ of 4220). So the UV-detector was set at 285 nm.

In order to select an appropriate operating potential for the electrochemical detector, the electrochemical behaviour of noradrenaline and adrenaline was studied by recording a voltammogram (current versus voltage curve). While a solution of adrenaline and noradrenaline was flowing from a reservoir through the detector cell by gravitation, the potential was slowly increased and simultaneously the current was measured and recorded. Fig. 2 shows the resulting voltammogram, indicating that adrenaline/noradrenaline can be detected over a wide potential range. In this study the operating potential was set at 0,65 Volt (potential relative to the calomel reference electrode).

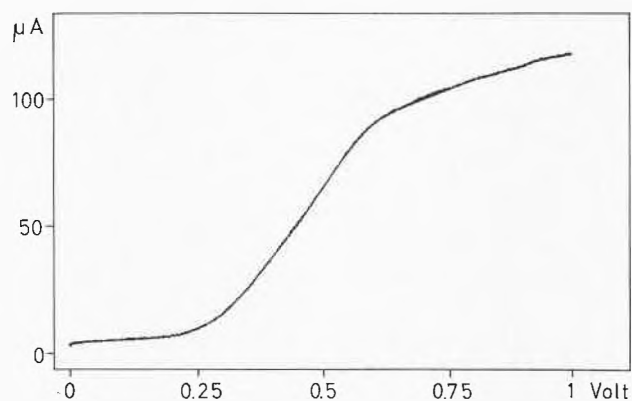


Fig. 2: Voltammogram.

A solution of each 0.5 mg/ml adrenaline and noradrenaline in (70 mMol NaH_2PO_4 , 2 mMol HSA and 0.5 mMol Na_2EDTA) in water, flowing from a reservoir through the detector cell by gravitation. Measuring mode: 2-electrode principle (no reference electrode). Sweep: 0.5 mVolt/sec, from 0 to 1 Volt.

3.1. Response

For both detectors the slope and the linearity of the response (calibration curve) was investigated. Because the measurements were made over a wide concentration range, a log/log-plot had to be chosen for the representation. Fig. 3 and 4 show the measured peak-area calibration curves. A comparison of the slopes (calculated by the least squares linear regression method) indicates that both detectors show a good linear

² Fluka AG, 9470 Buchs, Switzerland.

³ E. Merck, Darmstadt, W.-Germany.

⁴ J.T. Baker Chemicals B.V., Deventer, Holland.

⁵ Phase Separations Ltd., Clwyd, U.K..

⁶ Molar absorptivity (also known as molecular extinction coefficient): $\epsilon = A/(b \cdot c)$, where A = observed absorbance, b = cell thickness in cm and c = conc. in mol/l.

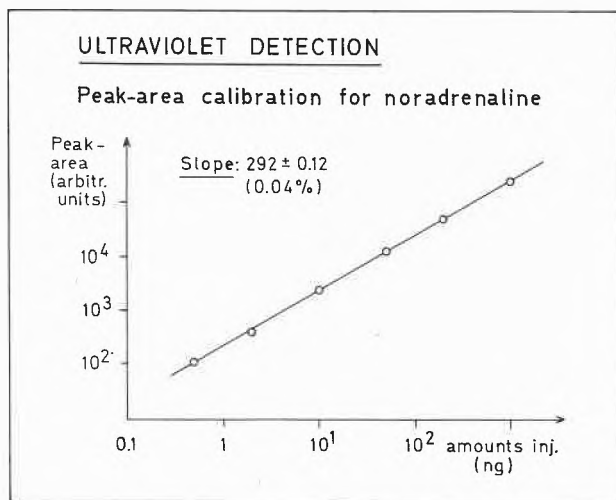


Fig. 3: Peak-area detector response. Column and mobile phase: See experimental part; flow rate: 0.8 ml/min. Injections: 10 μ l containing various amounts (0.5 to 10³ ng) of noradrenaline. Detection: UV at 285 nm.

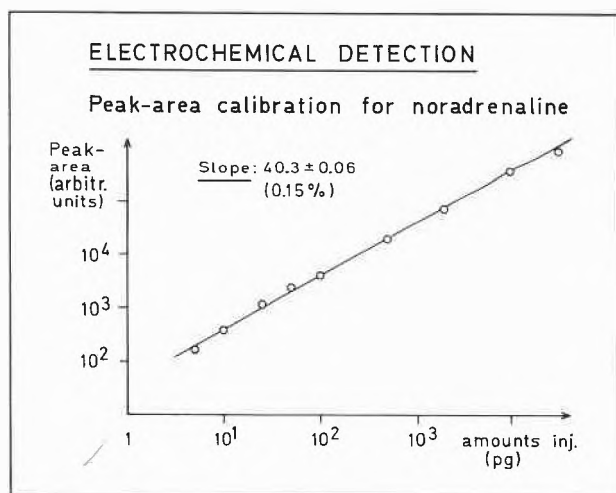


Fig. 4: Peak-area detector response. Column and mobile phase: See experimental part; flow rate: 0.8 ml/min. Injections: 10 μ l containing various amounts (5 to 10⁴ pg) of noradrenaline. Detection: Electrochemical detector, 0.65 Volt relative to the calomel reference electrode; background current: 7 nAmp.

response over the measured concentration range of about $2 \cdot 10^3$. The peak-height calibration curves show the same good linearity for this concentration range: Standard deviation of the calculated slope < 0.4%.

3.2. Precision (Reproducibility)

Beside a good linearity, a good precision in quantitative measurements is an important property of a detector. The precisions of the two detectors were determined by injecting ten times a «medium» concentration for both detectors. 200 ng noradrenaline for UV-detection, 1 ng for electrochemical detection. Fig. 5

and 6 illustrate the obtained chromatograms. The measured retention times, peak-areas and peak-heights are tabulated in Table 1 and 2. A statistical treatment of these data (summarized in Table 1 and 2) points out the good performance of both detectors. It is important to keep in mind that other parts of the liquid chromatograph (pump, injector, separation system) also contribute to the precision and that this determined precision is an overall precision. But as the

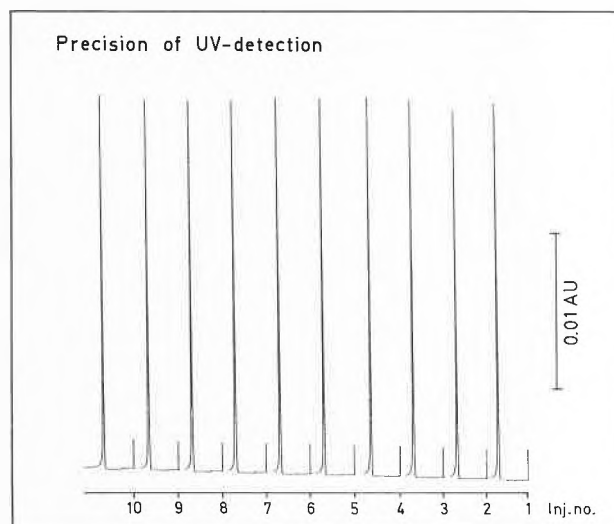


Fig. 5: Precision (reproducibility) of quantitative measurements with UV-detection. Column and mobile phase: See experimental part; flow rate: 1.0 ml/min. Injections: 10 μ l containing 200 ng noradrenaline. Detection: UV at 285 nm. Recordings were made from right to left.

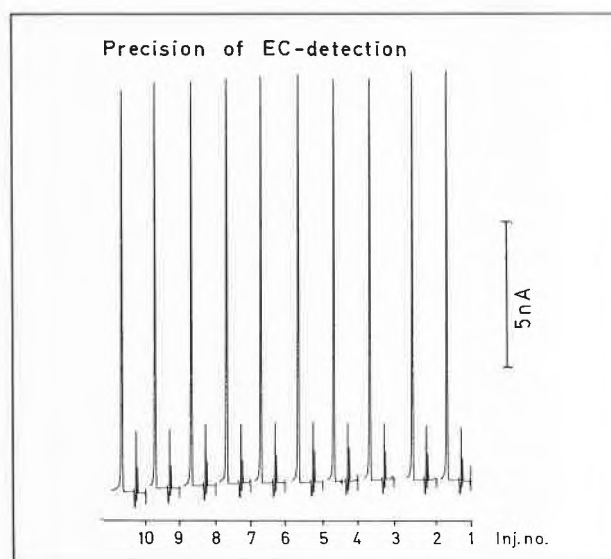


Fig. 6: Precision (reproducibility) of quantitative measurements with electrochemical detection. Column and mobile phase: See experimental part; flow rate: 1.0 ml/min. Injections: 10 μ l containing 1 ng noradrenaline. Detection: Electrochemical detector, 0.65 Volt relative to the calomel reference electrode; background current: 7 nAmp. Recordings were made from right to left.

Table 1: Precision (reproducibility) of quantitative measurements with UV-detection. Chromatographic conditions as in Figure 5.

Run	RT [min]	Area [arbitr. units]	Height [arbitr. units]
1	3.92	176522	6983
2	3.92	175030	6982
3	3.92	174410	6832
4	3.93	174370	6848
5	3.92	172446	6869
6	3.92	172601	6931
7	3.92	171588	6916
8	3.93	170694	6880
9	3.94	170872	6904
10	3.93	169141	6830
Mean	3.93	172767	6898
Std.dev.	0.007	2286	56
%Std.dev.	0.18%	1.32%	0.81%

Table 2: Precision (reproducibility) of quantitative measurements with electrochemical detection. Chromatographic conditions as in Figure 6.

Run	RT [min]	Area [arbitr. units]	Height [arbitr. units]
1	4.61	47729	2475
2	4.62	46736	2416
3	4.63	48684	2461
4	4.64	48624	2481
5	4.65	48796	2461
6	4.65	48423	2470
7	4.65	47953	2430
8	4.65	47836	2430
9	4.65	48237	2435
10	4.66	49065	2456
Mean	4.64	48208	2452
Std.dev.	0.016	677	22
%Std.dev.	0.34%	1.40%	0.90%

same system for both detectors was used, the results indicate that the two detectors have the same performance regarding precision.

3.3. Detection limit

The minimum detection limit for noradrenaline of both detectors was experimentally evaluated by injecting small amounts of noradrenaline. Fig. 7 and 8 show the obtained chromatograms with UV- and electrochemical detection, respectively. A comparison of the two Figures indicates that for the detection of noradrenaline the electrochemical detector is about 100 times more sensitive than the UV-detector. With electrochemical detection, less than 5 picogram noradrenaline can be detected, a quite respectable result. By using microbore columns and appropriate injectors

and connections, this minimum detection limit can further be improved to even lower amounts.

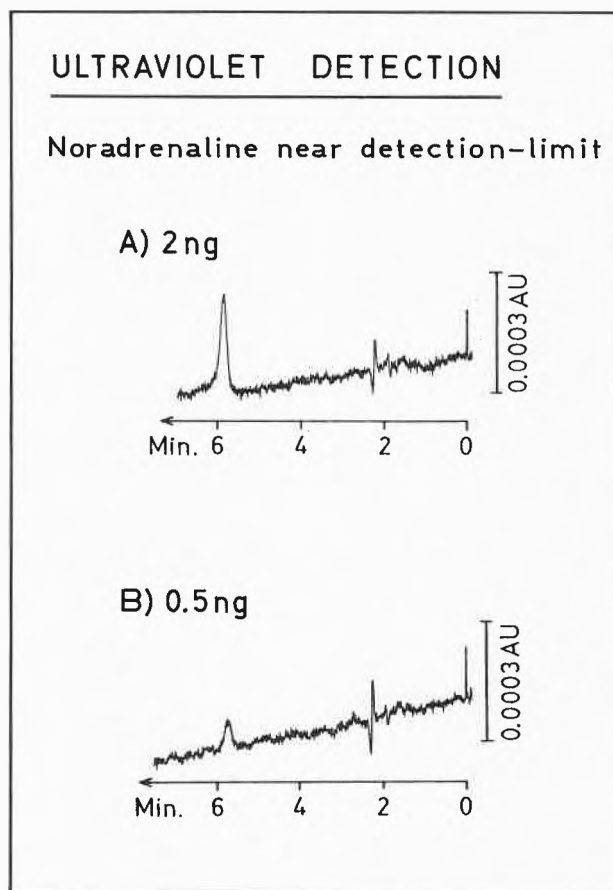


Fig. 7: Noradrenaline analysis near the limit of detection with UV-detection. Analytical conditions as in Figure 3. Injection: 10 μ l containing: A) 2 ng, B) 0.5 ng noradrenaline.

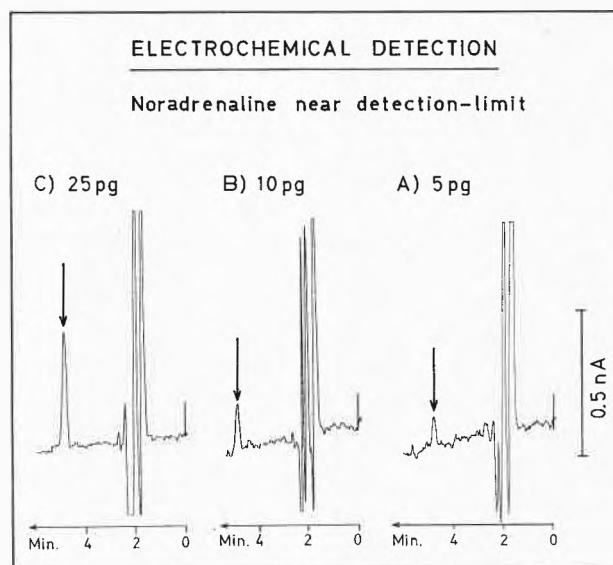


Fig. 8: Noradrenaline analysis near the limit of detection with electrochemical detection. Analytical conditions as in Figure 4. Injection: 10 μ l containing: A) 5 pg, B) 10 pg and C) 25 pg noradrenaline. Recordings were made from right to left.

4. Conclusions

Even with the extensive technological developments in liquid chromatography that have occurred over the last few years, detector limitations still exist. No universal detector with ideal characteristics in all properties is available at present time [19]. Therefore different chromatographic applications with different specific requirements (e.g. in some cases high sensitivity, in others high selectivity) demand the use of different detection systems. As is described in this study, the correct choice of a detector plays a vital role in the success of an HPLC analysis. However, a variety of LC-detectors are available today, each having his own advantages and disadvantages, thus ensuring that a correct choice is always possible.

In this study we compared ultraviolet and electrochemical detectors for catecholamine analysis. Table 3 summarizes some properties of the two detectors, based on the measurements described in this study. The two detectors are not competitive, but complementary. It is the nature of the compounds and the requirement of the analyses which will determine the choice between the two detectors.

Table 3: Comparison of ultraviolet and electrochemical detectors for catecholamine analysis

Parameter	UV-detector	EC-detector
Measured property	absorbance (AU)	current (nAmp)
Solvent limitations	solvent must be transparent at selected wavelength	electrically conducting mobile phases (addition of salts, buffers)
Temp. sensitivity	low	1.5% / °C
Detector cell volume	10 µl	2.5 µl
Linear range ¹⁾	> 2 · 10 ³	> 2 · 10 ³
Detection limit ²⁾	< 0,5 ng	< 5 pg
Precision	< 1%	< 1%
Useful with gradients	yes	no
Sensitivity to pump pulsations	no	yes
Selective	yes	yes
Ease of handling	very easy	requires some acquaintance
Price	twice the price of ECD	low

¹⁾ Measurements in this study were made only over this range of 2 · 10³.

²⁾ Determined for noradrenaline under the described analytical conditions. Signal: Noise: See Figure 7 and 8.



Peter Grossmann

(born 1950) received his B.S. degree in chemistry in 1974 from the «Eidgenössische Technische Hochschule Zürich» (ETHZ). His thesis work, carried out under the direction of Prof. Dr. W. Simon at the ETHZ, dealt with the development of new stationary phases for liquid chromatography. After receiving his Ph.D. (Dr. sc. techn.) in 1980, he assumed a position as a Research Associate at the ETHZ working in the field of glass capillary GC and GC/MS. Dr. Grossmann joined Spectrospin AG in May 1982 and is there in charge of the HPLC-application laboratory. The author is a member of the Association of Swiss Chemists.

References

- 1 J.R. Cooper, F.E. Bloom and R.H. Roth: The Biomedical Basis of Neuropharmacology, 2nd edition, Oxford University Press, New York, N.Y. 1974, Chap. 5 and 6.
- 2 N. Seiler: J. Chromatogr. 143, 221 (1977).
- 3 P. Gilgen and P. Rach: Chimia 32, 345 (1978).
- 4 J. Frank: Chimia 35, 24 (1981).
- 5 P.T. Kissinger, K. Bratin, W.P. King and J.R. Rice: Swiss Chem 3, 77 (1981).
- 6 A.M. Krstulovic: Advances in Chromatography (J.C. Giddings, E. Grushka, J. Cazes, P.R. Brown, editors); Marcel Dekker, 1979; Vol. 17, p. 279-309.
- 7 R.J. Fenn, S. Siggia and D.J. Curran: Anal. Chem. 50, 1067 (1978).
- 8 M. Patthy, R. Gyenge and J. Salat: J. Chromatogr. 241, 131 (1982).
- 9 G. Schwedt and H.H. Bussemas: Fres. Z. Anal. Chem. 283, 23 (1977).
- 10 L.D. Mell, Jr., A.R. Dasler and A.B. Gustafson: J. Liq. Chrom. 1, 261 (1978).
- 11 J.C. Gfeller, G. Frey, J.M. Huen and J.P. Thevenin: J. Chromatogr. 172, 141 (1979).
- 12 C. Horvath, W. Melander, I. Molnar and P. Molnar: Anal. Chem. 49, 2295 (1977).
- 13 I.M. Johansson, K.-G. Wahlund and G. Schill: J. Chromatogr. 149, 281 (1978).
- 14 T.P. Moyer and N.-S. Jiang: J. Chromatogr. 153, 365 (1978).
- 15 R.C. Causon and M.E. Carruthers: J. Chromatogr. 229, 301 (1982).
- 16 J.H. Knox and J. Jurand: J. Chromatogr. 125, 89 (1976).
- 17 B.-A. Persson and B.L. Karger: J. Chromatogr. Sci. 12, 521 (1974).
- 18 Sadtler Standard Spectra: Standard Ultraviolet Spectra Nr. 15736.
- 19 L.R. Snyder and J.J. Kirkland: Introduction to Modern Liquid Chromatography, second edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1979.

Les PCB (Biphényles Polychlorés) dans quelques produits de commerce en Suisse

Claude Ramseier

Laboratoire Cantonal de Bâle-Ville, Kannenfeldstrasse 2, CH-4012 Bâle

Abstract

This study presents an investigation of polychlorinated biphenyls in some commercial products in Switzerland, e.g. small condensers, lubricating oils, papers, insulation materials, dyestuffs, used oil and rubber. Important contamination was found only in some used oils (up to 130 ppm), the other products had lower levels (< 2,5 ppm). Compared with the annual use, these quantities showed clearly that one of the principal pollution sources for PCB is probably, apart from the still permitted fluorescent light starter condensers (about 7 tons of PCB yearly in Switzerland), the used oil. Almost 40'000 tons of used lubricating oil were collected in 1981. Most of it is burnt at temperatures which do not permit the PCB to be totally destroyed (650°-800°C). The small condensers are treated the same way, mainly in waste incinerators.

1. Introduction

Les PCB, produits en masse depuis 1930, n'ont été découverts dans la nature qu'en 1966 [1,2]. La production mondiale cumulée est difficile à estimer; elle correspondait, jusqu'en 1980, à plus de 1 million de tonnes [3].

En Europe il existe dans la CEE quelques usines qui produisent des biphényles chlorés. La Suisse, qui n'en fabrique pas, les importe. La quantité totale utilisée en Suisse en 1981 se montait à environ 18,5 tonnes, dont 4,5 tonnes de PCB lourds (> 3,5% de biphényles à 5 atomes de chlore, ou plus).

L'utilisation des PCB, compte tenu de leurs propriétés (inflammables, inoxydables, non dégradables par les acides, les bases et les microorganismes, toxiques) est multiple: diélectrique, isolant, plastifiant, ignifuge, bactéricide, etc.

Les produits contenant des PCB sont donc des condensateurs, transformateurs, isolants, colorants, matières plastiques, etc. D'autre part, certains produits industriels contiennent des PCB qui se sont formés durant la synthèse, par exemple à partir de benzènes chlorés utilisés comme solvants. Enfin, le vieux papier dont sont issus les journaux et le carton, l'huile usée, ainsi qu'un bon nombre d'autres produits, sont contaminés par des sources diffuses.

La législation [4] s'est adaptée: une réglementation très stricte en vue d'une diminution rapide de l'utilisation des PCB a été édictée par l'OCDE en 1973. En Suisse, l'ordonnance sur l'interdiction des substances toxiques (1971, basée sur la loi des toxiques) spécifie que «l'emploi des PCB dans les produits destinés au public et à l'artisanat est interdit».

La pollution par les PCB n'a été découverte qu'après 40 ans de production; il fut d'autant plus choquant de constater l'envergure de cette contamination de l'environnement qui dure malgré un emploi de plus en

plus limité. Voici quelques chiffres actuels suisses [5].

- 0.01 - 20 ppm (poids sec) PCB dans les sédiments des lacs et rivières
- 0.01 - 10 ppm (poids frais) PCB dans les poissons de lacs et rivières
- 4 - 30 ppt PCB dans l'eau des lacs et rivières
- 7 - 700 ppm (poids lipides) PCB dans la graisse des oiseaux des lacs et rivières
- 0.3 - 12 ppm (poids frais) PCB dans le foie des hérissons

Ce sont surtout les aliments contenant de la graisse qui sont contaminés, par exemple le lait, les produits laitiers et le poisson. Ainsi, l'homme absorbe en moyenne 7-38 μg PCB par jour [3].

Le lait maternel contient en moyenne 2.0 ppm PCB (par rapport à la graisse) [6] et le tissu adipeux humain 4.0 ppm (poids frais) [7]. La législation [8] précise que la concentration maximale de PCB dans la matière grasse des produits laitiers ne doit pas dépasser 0.5 ppm (poisson, part comestible: 1 ppm, oeufs entiers: 0.2 ppm, aliments pour nourrissons, préparation prête à la consommation: 0.1 ppm). La toxicité n'est pas entièrement définie [9], mais la bioaccumulation est évidente.

Le but de ce travail est un contrôle de quelques produits susceptibles de contenir encore des PCB (voir tableau 1). Les condensateurs de tube à luminescence n'ont pas été analysés, car on sait qu'ils peuvent en contenir, mais la substitution est en train de s'achever [10].

2. Méthode d'analyse [11, 12, 13]

Le choix des échantillons se fait au hasard. Les récipients sont décontaminés préalablement. Les échantillons solides sont extraits avec de l'n-hexane, les échantillons liquides sont extraits avec de l'n-hexane et traités à l'acide sulfurique concentré.

L'extrait, souvent coloré, est purifié sur une colonne Florisil (PR-Grade, 60-100 mesh), puis traité à nouveau avec suffisamment d'acide sulfurique concentré. La séparation se fait à la centrifugeuse.

L'extrait traité est injecté dans un chromatographe en phase gazeuse*. Longueur de la colonne: 2.74 m; gaz porteur: N_2 , 60 ml/min; détecteur à capture d'électrons (^{63}Ni); garnissage: Chromosorb WHP 100/120 mesh; phase stationnaire: OV-210 (5%); détecteur et injecteur: 250°C; colonne 190°C.

*Pye Unicam 104 GC-Series

Tableau 1: Echantillons analysés

Nom	Echantillons analysés	Echantillons contenant PCB	Concentration en PCB moyenne extrema (ppm)		Quantité totale en 1981 (to)	PCB annuels (kg)
Caoutchoucs divers	6	0		<0,004	13'000	<0,1
Colorants, laques, plastifiants	18	0		<0,2	?	?
Condensateurs (ap. électroniques)	41	21	0,9	0,1-2,0	140	0,3
Feux d'artifice	20	0		<0,3	500	<0,2
Graisses (lubrifiants)	7	0		<0,2	5	<0,1
Huiles (neuves)	13	1		2,3	50	0,1
Huiles usées	22	15	11,5	0,3-130	13'300	132,3
Journaux et revues	14	5	0,04	0,02-0,09	8'700	0,8
Matériel d'isolation	6	0		<0,02	300	<0,1
Nourriture pour animaux	7	1		0,06	300	<0,1
Papiers divers, cartons	16	8	0,1	0,01-0,4	6	<0,1
Transformateur (ap. TV)	1	1	0,004		200	<0,1
Total	171	58				

Les échantillons sont quantifiés par rapport à des standards de PCB commerciaux Aroclor 1232, 1242, 1248, 1254, 1260 et 1262: les hauteurs de 4 à 12 peaks caractéristiques sont comparés avec les chromatogrammes standards.

Une quantification comparative a été effectuée par une équipe de l'Institut du Génie de l'Environnement de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. L'erreur résultante était de 10 à 20%.

3. Résultats

Les résultats sont résumés dans le tableau 1.

- Les condensateurs d'appareils électroniques contiennent des PCB en petites quantités (< 2 ppm). L'importation se fait principalement depuis le Japon; elle était de 28 millions d'unités en 1980 [14], ce qui fait, pour un poids moyen de 5 g, une quantité totale maximale de 280 g de PCB pour une année, donc trop faible pour être prise en considération. Les condensateurs pour tube à luminescence contiennent 1 g et plus de PCB, mais le problème est connu; l'utilisation en PCB pour ces articles s'élève à environ 7 tonnes par année [10].

- Une seule des huiles neuves contenait des PCB; il s'avéra par la suite que le fût dans lequel elle était entreposée devait être contaminé.

- Les huiles usées (Tableau 2) présentent la plus grande concentration des produits analysés; la prise des échantillons a été faite en 18 points de collecte officiels de Suisse, couvrant un tiers des 40'000 tonnes [15] ramassées chaque année.

- Quelques journaux contiennent encore, par contamination, des PCB légers, mais en très faibles concentrations (< 0,1 ppm). Un journal suisse analysé contenait 0,09 ppm PCB et pesait 93 g. La vente annuelle est d'environ 94 millions d'exemplaires, ce que ferait une quantité de 780 g de PCB légers.

Tableau 2: les PCB dans les huiles usées

Collecteur	conc. PCB ppm	Huiles collectées approx. en 1981 tonnes	PCB annuels ¹ kg.
1.	3,4	30	0,1
2.	2,1	320	0,7
3.	2,6	150	0,4
4.	12,7	60	0,8
5.	<0,02	80	<0,01
6.	0,7	300	0,2
7.	1,2	1'700	2,0
8.	1,4	40	0,1
9.	<0,1	40	<0,01
10.	130	800	104
11.	1,7	1'000	1,7
12.	0,6	850	0,5
13.	<0,2	400	0,08
14.	0,3	300	0,1
15.	4,8	200	1,0
16.	<0,1	10	<0,001
17.	2,7	5'000	13,5
18.	3,6	2'000	7,2
Total		13'300	env.132,3
total sans 10.		12'500	28,3

¹ Ces valeurs sont obtenues par extrapolation, elles ne correspondent pas à une moyenne, mais à une quantité comprise entre le minimum et le maximum.

- La farine de poisson, un des aliments pour volailles et porcs, contenait un peu de PCB (0,06 ppm). Toutefois, cette nourriture n'étant plus guère utilisée, cette contamination ne joue plus un grand rôle. La terre à fouiller pour les porcs (fabriquée à partir de compost) contient 3 ppm PCB [16].

- Le papier-carboné contaminé présentait une concen-

tration de 0,39 ppm (production annuelle: 6 tonnes), ce qui est extrêmement faible (2,5 g par an).

4. Conclusions

Les principales voies d'entrée de PCB dans l'environnement, à part les importations atmosphériques, sont:

1. les condensateurs de tubes à luminescence finissant à la décharge ou dans une usine d'incinération; certains de ces condensateurs contiennent encore, légalement, des PCB, mais leur substitution est en voie d'achèvement;

2. les grands condensateurs et transformateurs ayant des fuites de liquide isolant (PCB);

3. les vieux condensateurs et transformateurs volumineux qui sont, par erreur, incinérés, au lieu d'être déposés dans une décharge appropriée.

4. les déchets ou restes de PCB que l'on retrouve entre autre dans l'huile usée; celle-ci, ainsi que les déchets solides, sont généralement brûlés dans les fours d'incinération d'ordures ménagères atteignant 650-800°C, alors qu'il faut 1100-1200°C pour détruire entièrement les biphenyles polychlorés [17]. De plus, à la température d'incinération (max. 800°C) on a des indications de formation de PCB à partir d'autres déchets [15].

A part les huiles usées, les produits de commerce analysés contenant des PCB (> 2 ppm) semblent peu contribuer à la pollution totale. Les huiles usées sont certainement contaminées par les liquides isolants de gros transformateurs et condensateurs encore en service et non étiquetés [15]. Cette contamination n'est sûrement pas énorme, mais les valeurs obtenues ne permettent pas de conclusion.

En définitive, aucun échantillon analysé contenait des PCB en quantité suffisante pour qu'on puisse en déduire une utilisation industrielle intentionnelle. Les fabricants semblent donc respecter les lois.

L'interprétation des résultats de ce travail demande toujours le rappel des faits suivants:

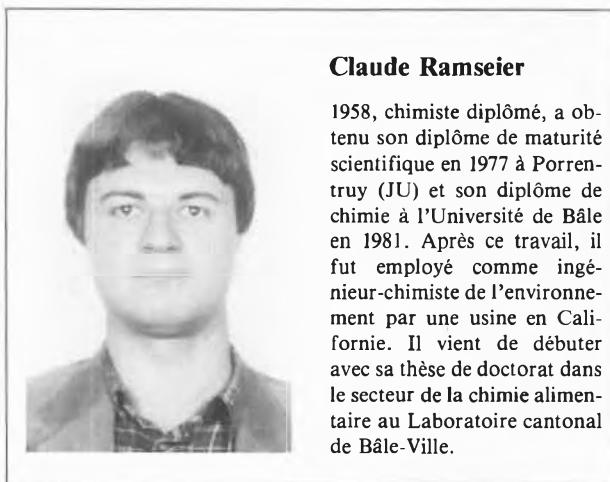
- le choix des échantillons s'est fait au hasard en tenant toutefois compte de la possibilité d'une utilisation industrielle. Néanmoins les produits choisis ne couvrent pas nécessairement l'éventail des possibilités.

- Les extrapolations faites nécessitent une interprétation prudente. En aucun cas les valeurs obtenues ne sauraient présenter des moyennes!

5. Remerciements

Les travaux, mandatés par l'Office fédéral de la protection de l'environnement, ont été dirigés par monsieur C. Rentsch, collaborateur de cet office, que je remercie.

Pour ma part, les analyses ont été réalisées au laboratoire cantonal de Bâle-Ville, dont je remercie vivement toute l'équipe, surtout monsieur M.R. Schüpbach, chimiste cantonal, sans lequel ce travail n'aurait pas été possible.



Claude Ramseier

1958, chimiste diplômé, a obtenu son diplôme de maturité scientifique en 1977 à Porrentruy (JU) et son diplôme de chimie à l'Université de Bâle en 1981. Après ce travail, il fut employé comme ingénieur-chimiste de l'environnement par une usine en Californie. Il vient de débiter avec sa thèse de doctorat dans le secteur de la chimie alimentaire au Laboratoire cantonal de Bâle-Ville.

D'autre part, je remercie monsieur J. Tarradellas et l'équipe de l'Institut de Génie de l'environnement de l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne qui m'a livré la quantification comparative, de leur aide précieuse.

Laboratoire cantonal Bâle-Ville, Kannenfeldstrasse 2, case postale, CH-4012 Bâle

Claude Ramseier, Vorbourg 67, CH-2800 Delémont.

Littérature

- 1 S. Jensen et al.: Nature 224, 247 (1969).
- 2 S. Jensen et al.: Ambio, Special report 1, 71 (1972).
- 3 J.H.J. Copius Peereboom et J.W. Copius Peereboom: Chemistry - Man - Environment, Proceedings of the International Conference, Gottlieb Duttweiler-Institute, Rueschlikon-Zuerich, p. 281 (1981).
- 4 J. Schärer: Wasser, Energie, Luft 72, 295 (1980).
- 5 C. Schweizer et J. Tarradellas: Chimia 34, 509 (1980).
- 6 M.R. Schüpbach et H. Egli: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, 70, 451 (1979).
- 7 M.R. Schüpbach: Laboratoire cantonal Bâle-Ville: communication personnelle.
- 8 Office fédéral de la santé publique, situation avril 1982.
- 9 H. Weber et C. Schlatter: bulletin de l'Office fédéral de la santé publique, 43, 537 BAG, Berne (1981).
- 10 J. Schärer: Office fédéral de la santé publique, communication personnelle.
- 11 Pesticide Analytical Manual (US Department of Health, Education & Welfare; Food & Drug Administration), chapitre 210, Washington, 1978.
- 12 Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists (AOAC), chapitre 29, Published by AOAC, Washington, 1975.
- 13 M. Hadorn et K. Zürcher: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene 64, 266 (1973).
- 14 Renseignements de l'Ambassade du Japon en Suisse.
- 15 C. Rentsch: Office fédéral de la protection de l'environnement: communication personnelle.
- 16 J. Tarradellas: Institut du Génie de l'environnement, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne: communication personnelle.
- 17 L. Ember: Chemical & Engineering News, p.29, 19 juillet 1982.

Neues aus Wissenschaft und Technik

Kernenergie-Perspektiven in China

Der Zeitschrift «Nuclear Europe» der European Nuclear Society (ENS) ist es in ihrem Dezember-Heft 1982 gelungen, erstmals einen Ueberblick über das Programm und die Zukunftspläne der Volksrepublik China auf dem Gebiet der Kernenergie aus erster Hand zu veröffentlichen. Wang Ganchang, der Präsident der Chinese Nuclear Society und Honorary Director des Institute of Atomic Energy in Beijing stellt in seinem Artikel die Rolle der Kernenergie für die künftige Elektrizitätsversorgung seines Landes dar und umreißt den gegenwärtigen Stand des Nuklearsektors und die Projekte der unmittelbaren Zukunft.

Die Atomenergie-Entwicklung setzte in China Mitte der fünfziger Jahre ein. Seither wurde ein industrielles System aufgebaut, das die Chinesen u.a. zur Uran-Prospektion, -Exploration und Extraktion sowie zur Herstellung von Brennelementen befähigt. Die festgestellten Uranvorkommen reichen laut Wang aus, um den Bedarf der unmittelbaren Zukunft zu decken. Zu 85% werde das Uranerz im Untertagebau und zu 15% im Tagebau gewonnen. Da grosse Teile des chinesischen Territoriums bei der Uransuche noch nicht erfasst worden seien, bestehe ein grosses Potential für neue Uranfunde. Neben seiner Uranproduktionsindustrie verfügt China auch über Anlagen für die Konversion und die Anreicherung, über Produktionsstätten für Brennelemente sowie über Einrichtungen zur Wiederaufarbeitung bestrahlter Brennelemente aus Plutonium-Produktionsreaktoren. In guter Qualität stehen in China auch Schweres Wasser, Zirkonium, Graphit, Edelstahl und weitere Materialien zur Verfügung.

Beim Bau und Betrieb mehrerer Plutoniumproduktions- und Forschungsreaktoren hat China vielschichtige Erfahrungen gesammelt. Als neueste Entwicklung chinesischer Reaktortechnologie nahm kürzlich der erste Hochfluss-Testreaktor des Landes in Sichuan den Betrieb auf.

Wang berichtet auch über chinesische Forschungsarbeiten und Erfahrungen auf dem Gebiet der Behandlung und Lagerung radioaktiver Abfälle. Hoch- und mittelaktive Abfälle werden gegenwärtig in Tanks gelagert. Schwachaktive Abfälle werden mit verschiedenen chemischen und physikalischen Verfahren behandelt. Im Gang befindliche Forschungsprojekte betreffen die Verglasung hochaktiver Flüssigkeiten, die Fixierung mittelaktiver Abfälle in Bitumen, Zement und Plastik, die Behandlung transuranhaltiger schwachaktiver Abfälle, die Veraschung brennbarer, fester Abfälle, die Rückhaltung von Krypton-85 sowie die Extraktion von Spaltprodukten und Aktiniden aus hochaktiven Abfällen.

China beurteilt die wissenschaftlich-technischen Gegebenheiten als angemessen für die weitgehend selbständige Entwicklung der zivilen Kernenergie. Bis 1990 sollen laut Wang Kernkraftwerke mit einer Gesamtleistung von 2000 bis 4000 MW den Betrieb aufnehmen. Mit den in dieser Phase gewonnenen Erfahrungen soll die installierte Nuklearkapazität bis zum Jahr 2000 auf 10'000 bis 15'000 MW gesteigert werden. Gleichzeitig soll die Forschung auf den Gebieten der Schnellen Brutreaktoren und der Fusionsenergie intensiviert werden. Nach dem Jahr 2000 könnten Kernkraftwerke dann in Serien gebaut werden.

Berufliche Möglichkeiten in der chemischen Industrie: eine Zusammenstellung für Schüler

Die chemische Industrie nimmt im Wirtschaftsgeschehen der Schweiz eine bedeutende Stellung ein, die sich sowohl aus ihrem weltmarktorientierten Aufbau als auch aus ihrer hohen Wertschöpfung ergibt. Die Chemie ist aber auch ein Wirtschaftszweig, wo der innovatorischen Aktivität erste Priorität zukommt. Die internationale Konkurrenzfähigkeit eines exportorientierten Landes hängt in der heutigen Welt mit ihrem intensiven Wettbewerb in

hohem Masse davon ab, wie der wissenschaftliche Erkenntnisstand erhöht werden kann.

Hier kommt es auf die Leistung und den persönlichen Einsatz eines jeden in der Chemie Beschäftigten an. Kein Wunder also, dass in der Chemie der sorgfältigen Aus- und Weiterbildung grösste Beachtung geschenkt wird. Für Schüler, die sich für eine berufliche Laufbahn in der Chemie interessieren, hat die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) soeben eine Zusammenstellung der beruflichen Möglichkeiten in diesem Industriezweig publiziert. Sie enthält Informationen über Anforderungen, Ausbildung, Aufstiegs- und Weiterbildungsmöglichkeiten, usw. in den verschiedenen Chemieberufen.

Diese Zusammenstellung kann gratis beim Herausgeber bezogen werden: Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI), Informationsdienst, Postfach 328, 8035 Zürich (Telefon 01 / 363 10 30). Erhältlich in deutscher und französischer Sprache.

IC

The Race for Bug-Based Chemicals

John F. Webb, London

Scientists hope to persuade microbes to make valuable chemicals that are at present oil-based.

Under a £ 140'000 Anglo US project, a team of 30 from the biotechnology unit at Cranfield Institute of Technology north of London will study microbiological production of aromatic chemicals for the American Genetics International company. This is a rare link-up because although US firms are keen to invest in British biotechnology they seldom directly fund university work outside the US.

Aromatic chemicals, so named because of the arrangement of their carbon atoms, are currently used in the production of anything from drugs, dyes and food flavourings to plastics. They face the problem, however, of being oil-based which makes them expensive and vulnerable to further price increases as oil becomes scarcer.

The Genetics International grant to Cranfield will therefore support two years work on ways of persuading microbes or bugs to make them both more efficiently and more cheaply. Processes are being developed in many parts of the world to use bugs to feed on different substances and so convert them to new sources of food or chemicals.

The Cranfield team, headed by Professor John Higgins, Britain's first professor of biotechnology, has already acquired important information in this field through research work carried out over the past 20 months. The team includes 16 students, most of whom are studying for their Doctor of Philosophy degrees (PhD).

Major Source

In its first year, the unit's contract research income was £ 100'000 but this year it is expected to be three times that figure. Funding for its research has come from not only Britain but a number of other countries with the US being the major source of overseas work.

Professor Higgins plans to set up a bioelectronics company to exploit the research the Cranfield unit has done with a team at Oxford University. Funding for the company will come from the UK and US, and Genetics International is expected to be linked with it.

Among the unit's projects is a glucose sensor which uses enzymes to measure the amount of glucose in the blood of diabetics. This biosensor, being developed in conjunction with a team of scientists at Oxford and London's Guys Hospital, will give warning to a diabetic that he needs an injection of insulin. It is nearly ready for the market and will eventually be coupled to an insulin injection system so that the patient is continuously monitored and supplied with insulin automatically.

Other projects include work on bio-sensors for medical, industrial and environmental use. The team is also working on the destruction of oil wastes by microbes as well as a project to use enzymes or microbes to generate useful currents of electricity from cheap low-grade fuels such as methane.

LPS

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Dietler Urs K., Dr.Chem.ETH, Voltastrasse 35, 8044 Zürich

Hansen Jesper, Dipl. Chem. (Universität Odense, Dänemark), Eidmattstrasse 57, 8032 Zürich

Herzog Hans, Dr. Chem. (Uni Basel), Emanuel Büchelstrasse 28, 4133 Pratteln

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

Chronik

Prof. Dr. Jack D. Dunitz, F.R.S., zu seinem 60. Geburtstag am 29.3.1983



Dear Jack,
Your friends, colleagues and students congratulate you on the occasion of your sixtieth birthday. We thank you for the privilege of innumerable scientific and personal contacts and interactions and we look forward to many more. For my part, I have learned what it can mean to be a scientist and an intellectual (i.e. a person engaged in activities requiring the creative use of the intellect, Webster's seventh new collegiate dictionary, 1970). There is more to say, but I know, you do not like

that a fuss is being made about you; thus, in the following paragraphs, I address the readers of CHIMIA - in German.

Jack D. Dunitz stammt aus Glasgow in Schottland, wo er 1947 bei Prof. J.M. Robertson doktorierte. Daran anschliessend folgten Aufenthalte bei Dorothy Hodgkin am Laboratorium für chemische Kristallographie in Oxford, im Arbeitskreis von Linus Pauling am Caltech in Pasadena, am National Institute of Health in Bethesda und am Davy-Faraday Research Laboratory der Royal Institution in London. Im Jahre 1957 wurde Jack Dunitz Professor für chemische Kristallographie am organisch-chemischen Laboratorium der ETH, Zürich; ihm und seinen dortigen Kollegen ist er seither treu geblieben.

Die rund 230 Arbeiten von Jack Dunitz bilden einen bunten Teppich, in dem Farben und Motive ineinander übergehen. Die Doktorarbeit über Oxal- und Acetylen-carbonsäuren stand am Ende jener Phase der Röntgenkristallographie während der die Dimensionen relativ komplexer organischer Molekeln bekannter Konstitution be-

stimmt werden konnten, sofern sie in hinlänglich einfachen Strukturen kristallisierten. Für die Strukturanalysen von Calciferol (Oxford) und Tetracyclin-Antibiotika (Pasadena) nahm Jack Dunitz die Schweratommethode zu Hilfe. Mit dieser Methode konnten nun auch die Strukturen komplexer Naturstoffe unbekannter Konstitution aufgeklärt werden. Die Konsequenz dieser Entwicklung war die Einsicht der frühen sechziger Jahre, dass nämlich Kristallstrukturanalysen schneller und direkter seien als Strukturbestimmungen mit Methoden des chemischen Abbaus. Zu dieser Zeit war Jack Dunitz bereits an der ETH Zürich, wo er mit Arbeiten an Corrinoiden, Chlorophylliden, natürlichen und synthetischen Ionophoren dieser Auffassung zum Durchbruch verhalf. Dies war umso eher möglich, als unterdessen elektronische Rechenautomaten und Diffraktometer zugänglich geworden waren.

Während des Aufenthaltes in Pasadena war die Konfrontation mit der Natur der chemischen Bindung unumgänglich. Auf einige Strukturbestimmungen an kleinen Molekeln in der Gasphase (z.B. Cyclobutan) folgte eine fruchtbare Zusammenarbeit mit L. Orgel: Kristallstruktur von Ferrocen, Elektronenstruktur von Bicyclopentadienylen (eine der ersten Anwendungen der MO-Theorie auf diese Molekeln), Stereochemie ionischer Festkörper, etc. In Zürich wandte sich Jack Dunitz den Konformationen von Cyclodecan sowie von anderen mittleren, kleinen und kondensierten Ringverbindungen zu. Aus diesen Arbeiten erwuchs ein Verständnis der manchmal ungewöhnlichen chemischen Reaktivität von Cyclodecanderivaten, es ergaben sich Anregungen für die Konformationsanalyse, besonders für die (konsistenten) Kraftfeldrechnungen, es entstanden mathematische Untersuchungen zur Geometrie von Ringen. Schliesslich dienten die mittleren Ringe, die ja meist gespannt sind, auch dazu, die Flexibilität der Peptidgruppe zu sondieren.

Standardbindungslängen und -Winkel waren in der Mitte der siebziger Jahre ebenso etabliert wie Abweichungen davon. Eine exponentiell anwachsende Bibliothek von Strukturdaten machte es möglich, Trends in den Abweichungen aufzuspüren und chemisch zu interpretieren. Daraus entstand, in Zusammenarbeit mit dem Schreibenden, eine Methode, die erlaubt, Reaktionswege aus Kristallstrukturdaten zu rekonstruieren. Stichworte: Nukleophile Addition an Carbonylgruppen, S_N1 , S_N2 und S_N3 Reaktionen, perizyklische Ringschlussreaktionen und Stereoisomerisierung von Triphenylphosphinoxid. In neuerer Zeit hat sich Jack Dunitz der experimentellen Bestimmung von Elektronendichteverteilungen in Kristallen zugewandt, insbesondere in Molekeln, in welchen Bindungselektronendichte nicht sichtbar ist.

Ich habe versucht, einige Stationen von Professor Dunitz mit Stichworten aus der rasanten Entwicklung der Röntgenkristallstrukturanalyse zu verbinden. Ich wollte damit andeuten, dass Jack einen entscheidenden und persönlichen Beitrag an das heutige Erscheinungsbild dieses Wissenschaftszweiges beigetragen hat. Die Übersicht bleibt aber unvollständig, es fehlen kristallographische, mathematische und chemische Gelegenheitsarbeiten, die meisten von ihnen bedeutsame Beiträge zu aktuellen Themen.

Die breite wissenschaftliche Tätigkeit trug Professor Dunitz eine grosse Zahl von Vorlesungsverpflichtungen in aller Welt ein. Speziell erwähnt sei nur die Baker non-resident lectureship in chemistry an der Cornell-University, aus der sein Buch «X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules» hervorgegangen ist (für neugierig gewordene Leser die beste Zusammenfassung seiner bisherigen Arbeit). Professor Dunitz ist Fellow of the Royal Society in London (1974), ausländisches Mitglied der königlich-niederländischen Akademie der Naturforscher Leopoldina (1979) und

Fellow of the American Association for the Advancement of Science (1981), um hier nur einige der ihm zuteil gewordenen Ehrungen zu erwähnen.

Meine Skizze von Jack Dunitz ist einseitig und unvollständig. Es wäre vom Laboratoriums- und Abteilungsvorstand, vom Redaktor, von der Familie, von einem weltumspannenden Freundeskreis, von Mozart und von Lewis Carroll zu erzählen. Ich habe mich auf einen Aspekt beschränkt, von dem ich weiss, dass er Jack besonders am Herzen liegt.

H.B. Bürgi

Prof. Dr. Rudolf Signer zum 80. Geburtstag

Am 17. März 1983 vollendete Prof. Dr. Rudolf Signer, langjähriger Direktor des Instituts für organische Chemie an der Universität Bern (1935-1973), sein 80. Lebensjahr. Sein Lebenslauf und seine Tätigkeit als Dozent und Forscher sind anlässlich seines 60. Geburtstages, seine Persönlichkeit und seine bedeutenden Fähigkeiten als Hochschullehrer an seinem 70. Geburtstag in der CHIMIA gewürdigt worden. (CHIMIA 17, März 1963 bzw. 27, März 1973).

Herr Signer konnte seinen 80. Geburtstag in Gümligen bei Bern ruhig und geistig regsam im Kreis seiner grossen Familie feiern. Seine physischen Kräfte verwendet er zur aufmerksamen Betreuung seiner Gattin. Sie reichen leider nicht mehr aus, um seinen grossen Garten, wo er die Pflanzen selber zu ziehen liebte, zu besorgen. Die makromolekulare Chemie, sein Forschungsgebiet, und die Lehre sind beiseite gelegt. Doch ist sein Interesse an den vielfältigen Problemen unserer Zeit wach und aktiv geblieben. Noch immer beschäftigen ihn die Psychologie aber auch die Verhaltensforschung und vermehrt die Fragen um den Sinn naturwissenschaftlicher Forschung sowie die Auswirkungen der Technik auf Natur und Menschheit. Wie einst zeigt er verständnisvolles, gütiges Interesse an seinen ehemaligen Kollegen, Mitarbeitern und früheren Studenten. Gerne trifft er sich monatlich mit einigen von ihnen zu Stunden angeregter Diskussion und der Erinnerung.

Prof. Signer's Erziehung der Studenten zu wohlüberlegter, exakter experimenteller Arbeit — er nannte sie «heilige Handlung» — aber auch zum Heranwachsen zu verantwortungsbewussten und aufgeschlossen bleibenden Akademikern ist einer grossen Zahl von Chemikern zugute gekommen, die ihm dafür tief verpflichtet sind. In seiner kollegialen Institutsführung kam sein bescheidenes Wesen zum Ausdruck. Für sich beanspruchte er wenig. Ehrgeiz lag ihm fern. Sein Forschen war durch die dem echten Naturforscher eigene Neugier motiviert.

In sein 9. Jahrzehnt begleiten Prof. Signer innige Wünsche seiner früheren Kollegen, dankbarer Mitarbeiter und Generationen von Ärzten und Naturwissenschaftlern, die sich gerne seiner temperamentvollen, eindringlichen Experimentalvorlesungen erinnern. Möge seine Persönlichkeit noch lange ungehemmt von Gebrechen des Alters ihre geistige Kraft ausstrahlen und so unter uns weiter wirken.

P. von Tavel

Ehrungen

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Prof. Dr. Oskar Jeger, Professor für Chemie organischer Naturstoffe, ist zum Ehrenmitglied der *Pharmaceutical Society of Japan* ernannt worden.

Hochschulnachrichten

Universität Basel

Prof. Dr. Joachim Seelig, Leiter der Abteilung Biophysikalische Chemie am Biozentrum wurde vom Extraordinarius zum Ordinarius für Strukturbiologie befördert.

Universität Bern

Dr. med. Marco Baggiolini (geb. 1936) ist auf den 1. April 1983 zum Ordinarius für Zellbiologie an der medizinischen Fakultät gewählt worden. Dr. Baggiolini war bisher nebenamtlicher a.o. Professor in Bern und Forschungsleiter bei der Sandoz AG, Basel. Prof. Baggiolini wird die Direktion des Theodor-Kocher Institutes übernehmen und damit den dieses Amt abgebenden Prof. E.F. Lüscher ersetzen.

Veranstaltungen

Inland

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

20. April 1983: Prof. Dr. E. Haselbach (Institut de chimie physique, Université de Fribourg, Pérolles, 1700 Fribourg), Organic Molecular Ions: Physical Properties and Chemical Reactivity. (Um 17.15 Uhr im Auditoire CE 5, Centre Est, 1er étage, EPFL-Ecublens).

1st Workshop on Carcinogenic and/or Mutagenic Metals

(Environmental Chemistry, Analytics, Biological Effects)

12-14 September 1983 Sciences II Geneva (Switzerland)
The International Association of Environmental Analytical Chemistry

Department of Inorganic, Analytical and Applied Chemistry,
30 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Geneva 4, Switzerland

Sixth International Conference on Nondestructive Evaluation in the Nuclear Industry

27 November-2 December 1983

Zurich, Switzerland

Call for Papers

A call for papers is issued for the Sixth International Conference on Nondestructive Evaluation in the Nuclear Industry. The Conference, to be held 27 November-2 December 1983 in Zurich, Switzerland, is sponsored by the American Society for Metals in cooperation with The Metals Society, the American Welding Society, the Australian Institute of Nondestructive Testing, the British Institute of NDT, The Welding Institute, the Swiss Society for NDT, COFREND (French Committee for Nondestructive Testing), and the Swiss Association for Materials Testing, in association with the American Society for Testing and Materials.

The deadline for abstracts (400-600 words) is 30 March 1983, and authors will be notified of acceptance by the review panel before 15 June 1983. Abstracts should be sent to:

Prof. Dr. T.H. Erismann, EMPA, CH-8600 Dübendorf, Switzerland, Telephone: (01) 823 55 11

Workshop Handling of Environmental and Biological Samples in Chromatography

24-25 November 1983 Palais de Beaulieu, Lausanne, Switzerland
International Association of Environmental Analytical Chemistry
Workshop Office, Dr. Alain Donzel, Case postale 130,
CH-1000 Lausanne 20, Switzerland

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 des Studiums ist die Weiterbildung von Akademikern verschiedener Fachdisziplinen, die im Bericht 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 1983 läuft am 31. Mai 1983 ab.

Eine detaillierte Broschüre kann bei folgenden Adressen verlangt werden:

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

Ausland

GVC-Vortragstagung «Filtertechnik»

28./29. April 1983 Wiesbaden
Am 28./29. April 1983 findet im Penta Hotel in Wiesbaden die Vortragstagung «Filtertechnik» statt. Veranstalter ist die GVC. VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen.

Mit dieser Tagung richtet sich die GVC an alle Fachkollegen, die in Entwicklung, Planung, Bau und Betrieb von Anlagen und Apparaten der Filtertechnik tätig sind. Es werden die neueren Ergebnisse des Fachgebietes in allgemeinverständlicher und praxisnaher Darstellung präsentiert. Angesprochen werden die beiden Gebiete: Filtration von Flüssigkeiten und Filtration von Gasen.

In 15 Vorträgen mit anschliessender Diskussion werden folgende Gebiete behandelt: Grundlagen der Filtration, Waschen und Entfeuchten von Filterkuchen, Filtrationshilfen, Filtrationsverfahren, Neuere Filterapparate, Filterzentrifugen, Gasfiltration.

Das Programm mit den Anmeldeunterlagen kann bei folgender Adresse angefordert werden:

GVC VDI-Verfahrenstechnik, Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf 1, Tel. (0211) 6214-257, Telex 8586525

The Roussel Prize 1984 - Announcement

In view of the ever growing importance of steroids in therapeutic medicine, the well-known French Pharmaceutical Company Roussel created in 1968 an international Prize intended to stimulate further new research in this particular area.

The Prize is given every two years to a chemist or a biochemist whose work has been chosen as the most outstanding by an International Committee of distinguished scientists in the field. (President: Sir Derek Barton).

The next Prize (\$ 20'000) which is scheduled for April 1984 will be concerned with outstanding work on Chemistry and Biochemistry of Steroids and other Squalenoids published before September 30th 1983.

Candidates for the Prize may be of any nationality and from any laboratory.

Nominations should be presented and supported by a personality of high scientific level, on the appropriate form with the names of two referees, to the President or the Secretary of the Jury, before October 1st, 1983.

Forms and additional information are available from the Secretary on request.

Professor J. Mathieu, Centre de Recherches, Roussel Uclaf, 102, route de Noisy, 93230 Romainville (France).

Buchbesprechungen

Stereospecificity in Organic Chemistry and Enzymology

Volume 13 of Monographs in Modern Chemistry.

By J. Rétey and J.A. Robinson. 1982. XII + 324 pages. Verlag Chemie, Weinheim/Deerfield Beach, Florida/Basel. Price: Hardcover DM 138.—.

Das vorliegende Buch von Rétey und Robinson sucht angesichts der explosionsartigen Entwicklung der letzten 15 Jahre auf dem Gebiet der Enzymreaktionen dem Leser die Zusammenhänge zwischen Stereospezifität und Reaktionsmechanismus zu vermitteln und anhand ausgewählter Beispiele einen repräsentativen Überblick über die wichtigsten Anwendungsfelder zu geben. Dabei wenden sich die Autoren nicht nur an den Spezialisten, für den das Buch als nützliche Zusammenstellung dienen kann, sondern auch an den fortgeschrittenen Studenten und an den Chemiker, der sich biochemischen Problemen zuwenden will. Für Wissenschaftler benachbarter Forschungsgebiete, die sich mit dieser Problematik und deren Nutzen vertraut machen wollen, wird dieses Buch ebenfalls nützlich sein.

Die Autoren haben sich in bemerkenswerter Weise darum bemüht, den in der Fachliteratur überhandnehmenden Jargon zu vermeiden und damit einen nennenswerten Beitrag gegen die heraufbeschworene «babylonische Sprachverwirrung» [cit. D. Seebach, V. Prelog, *Angew. 94*, 696 (1981)] geleistet. Erfreulich sind das Einhalten der IUPAC-Nomenklaturempfehlungen zur Schreibweise der isotopmarkierten Verbindungen, die klare Sprache und die konsequente Anwendung der stereochemischen Definitionen, Begriffe und Deskriptoren. Schon aus diesem Grund ist das Buch lesenswert. Dasselbe gilt auch für den Inhalt, der, in elf Kapiteln übersichtlich gegliedert, auch dem weniger Eingeweihten eine schnelle Einarbeitung ermöglicht.

In einem prägnanten, didaktisch geschickten Einführungskapitel kann sich der Leser das Rüstzeug zur Beschreibung der molekularen Chiralität und zur Spezifizierung der verschiedenen Stereotypen aneignen. Ein Kapitel über die Grundlagen der Spezifität von chemischen und enzymatischen Reaktionen schliesst sich an. Nach einem Ausblick auf die Bedeutung der nichtbindenden Wechselwirkungen werden die Auswirkungen der orbitalkontrollierten Effekte besprochen und zuletzt auch jene Faktoren beleuchtet, die zum Verlust der stereochemischen Information führen. Dabei handelt es sich notwendigerweise nur um kurze Einführungen, die dank umfassender Literaturangaben genügend Hinweise auf weiterführendes Schrifttum enthalten.

Danach wenden sich die Autoren der Beschreibung ausgewählter Enzymreaktionen zu, die, nach Reaktionstyp oder beteiligtem Coenzym geordnet, ein faszinierendes Feld biochemischen Geschehens eröffnen. Hier werden dem Leser die in den Originaltexten vorgezeichneten Gedankengänge, die Argumente und Gegenargumente in gut verständlicher Form präsentiert. Dieser Teil des Buches stellt keine Anhäufung von Ergebnissen dar, sondern bringt vor allem jene für den Chemiker entscheidenden Aspekte zur Geltung, die sich aus der Fülle der Veröffentlichungen auf diesem Gebiet aufzeichnen lassen.

Wer sich dafür interessiert, wie man den stereochemischen Verlauf enzymkatalysierter Reaktionen bestimmt und wie man dieses Wissen in der chemischen oder biochemischen Praxis anwendet, dem wird die Lektüre herzlich empfohlen.

B. Martinoni

Advances in Polymer Science

Vol. 45: Interactions Between Macromolecules in Solution and Intermacromolecular Complexes. By E. Tsuchida, K. Abe. 1982. 52 figs., V + 130 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price: DM 88.—

This volume of the continuing series «Advances in Polymer Science» contains a single monograph. It is a review by E. Tsuchida and K. Abe on the association phenomena that occur between synthetic macromolecules with complementary binding sites and which lead to the formation of polymer-polymer complexes with definite stoichiometries. These phenomena have received increasing attention in recent years especially because they mimic similar processes in biological systems, and the present review seems to be timely.

Based on the different natures of the forces that may be operative, the authors first classify these complexes into four major types, namely polyelectrolyte complexes, complexes formed through hydrogen bonding, stereocomplexes and charge-transfer complexes. Then, in the main chapter, they summarize the present knowledge about the formation, structure and physical and chemical properties of complexes belonging to each of these different types, and, subsequently, they discuss some important aspects of the complexation processes, including cooperativity. Finally, the authors suggest possible applications of the complexes.

There are many errors in this review and a general lack of rigourousness. In particular, one is often annoyed by awkward choices of English words and phrases that make little sense. For instance, the final sentence reads: «The authors believe that active works in this field in polymers science in the near future». These flaws might have been avoided if the text had been edited with greater care. On the other hand, the review is well organized and provides a detailed coverage of the existing literature (five hundred ninety-five references cited). For this reason it will certainly be a useful reference for research workers in the field.

Gian Paolo Lorenzi

Elektronenstruktur organischer Moleküle

Band 1. Grundbegriffe quantenchemischer Betrachtungsweisen. Von Martin Klessinger. 1982. XV + 331 Seiten, 120 Abb. + 28 Tab. Verlag Chemie Weinheim / Deerfield Beach / Florida / Basel Preis DM 78.—. Broschur.

Möchten Sie sich als organischer Chemiker in nützlicher Frist einen umfassenden, und doch mehr als oberflächlichen Überblick über quantenchemische Methoden verschaffen? Dann kaufen und lesen Sie dieses ausgezeichnete Lehrbuch, der Aufwand lohnt sich!

Der erste Blick auf Gleichung 1-1 ($H\psi = E\psi$) täuscht: Der Text ist von unten nach oben aufgebaut und führt den Leser von der vertrauten Orbital-Näherung (Atomorbitale, HMO) schrittweise bis zum aktuellen Stand der Künste in Sachen 1-1. Die von andern Texten gefürchtete Hürde der «einführenden Kapitel» wird hier in verdauliche Brocken zerlegt, und jeder mühevollen Schritt wird durch eine gelungene Auswahl von Anwendungsbeispielen und mit ansprechenden Figuren belohnt. Es ist unvermeidlich, dass bei diesem pragmatischen Aufbau einige anfänglich offene Fragen durch Hinweise auf spätere Kapitel abgetan werden müssen.

Dies ist kein Kochbuch für (angehende) Quantenchemiker! Dennoch wird auch der Spezialist viele, insbesondere didaktisch nützliche Hinweise finden. Auf strenge Herleitung wird hie und da (unter Hinweis auf die einschlägige Literatur) verzichtet. Formal mathematische Passagen sind immer knapp gehalten, aber ausführlich kommentiert, so dass selbst der Leser, der die Formeln überfliegt, den Zweck der Übung qualitativ erfassen kann. Der Absolvent dieses Lehrbuchs wird gerüstet sein, anwendungsorientierte quantenchemische Originalarbeiten mit kritischer Sachkenntnis zu verfolgen.

Das Literaturverzeichnis (ca. 400 Referenzen) verweist vorwiegend auf ausgewählte, lehrreiche «Klassiker» (bis 1981).

Möge dieses Buch dazu beitragen, den Graben zwischen dem organisch-chemischen Labor und der theoretischen Chemie aufzufüllen! Wir warten gespannt auf die angekündigten Folgebände dieser Serie, in denen der Autor die Themenkreise «geometrische Struktur, Energetik und Wechselwirkungen, Reaktionsdynamik, Reaktionsmechanismen sowie Lichtabsorption organischer Moleküle» jeweils in abgeschlossener Form behandeln will.

H.J. Wirz

The Chemistry of Pesticides

Their Metabolism, Mode of Action and Uses in Crop Protection. By Kenneth A. Hassell. 1982. XIV + 372 pages with numerous figures and illustrations. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel. Price DM 148.—

Beim chemischen Pflanzenschutz handelt es sich um ein multidisziplinäres Fachgebiet, bei dem u.a. folgenden Wissensgebieten eine Bedeutung zukommt: Chemie (und chemische Analytik), Biochemie, Physiologie, Biologie, Toxikologie, Physik, Entomologie, Agronomie und Oekologie. Im vorliegenden Werk hat es der Autor in verdienstvoller Weise unternommen, auf nur etwa 300 Seiten ausgewählte wichtige Erkenntnisse, Informationen und gewisse allgemeine Grundprinzipien des chemischen Pflanzenschutzes in übersichtlicher Art darzustellen.

In den ersten allgemeinen Kapiteln (ca. 60 Seiten) werden u.a. behandelt: physikochemische Aspekte der Wirkstoffformulierung und Applikation sowie Prinzipien des Wirkstoffmetabolismus in Pflanzen und Tieren. Die folgenden Kapitel, die gegliedert sind nach chemischer Struktur der Wirkstoffe und deren Wirkung (Insektizide, Herbizide, Fungizide), behandeln eine Reihe einzelner Wirkstoffe. Dabei wird in der Regel die Anwendungsart, die Wirksamkeit gegenüber den Schädlingen, der betreffende Wirkungsmechanismus, der Metabolismus, die akute Toxizität, die Persistenz in Boden und Umwelt, gewisse Restitizenscheinungen und die jeweiligen Zusammenhänge mit der chemischen Struktur dargestellt. Jedem der insgesamt 13 Kapitel ist ein Literaturverzeichnis beigelegt, das im Mittel je etwa 40 Zitate aufweist. Auf die Bedeutung einzelner Wirkstoffrückstände in Lebensmitteln, deren Analytik sowie deren Signifikanz für die menschliche Gesundheit (chronische Toxizität, ADI-Werte) wird leider praktisch nicht eingegangen.

Studenten, die sich mit verschiedensten Aspekten des Pflanzenschutzes befassen, sowie Fachleuten anderer Disziplinen - z.B. auch spezialisierten Lebensmittelchemikern - die sich einen Ueberblick über das vielschichtige Gebiet des chemischen Pflanzenschutzes verschaffen wollen, kann das vorliegende Buch zur Anschaffung empfohlen werden. Das relativ detaillierte Stichwortverzeichnis erlaubt innerhalb der durch den Umfang des Werkes bedingten Grenzen auch die spätere Verwendung als Nachschlagewerk.

B. Zimmerli

Neue Zeitschrift

Journal of Toxicology-Toxin Reviews. Editor: W. T. Shier. Volume 1, 1982 (2 issues). \$ 55.50 per volume (institutional rate), \$ 27.75 per volume (individual rate).

Toxin Reviews unites the latest findings on toxins and venoms, toxin-induced diseases, toxin-producing organisms, new knowledge about characteristics and mechanisms of familiar toxins and toxin treatment and management.

This multidisciplinary journal — featuring a distinguished, international Editorial Board — presents conceptual as well as experimental results, offering the perfect blend of up-to-date information and bold new ideas.

Mailing address: Marcel Dekker, INC., 270 Madison Avenue, New York, N.Y. 10016 / USA.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Neue Beckman-Ultrazentrifuge zur Analyse von Gesteinsproben aus Erdöllagern

Beckman stellt ein neues Ultrazentrifugensystem, Modell L5-50P, vor, das die Analyse von Gesteinsproben zur Schätzung von Erdölreserven ermöglicht. Dieses System, das bei Firmen, die Erdölbohrungen durchführen, sowie in Erdölforschungs- und entwicklungsabteilungen im Einsatz ist, besteht aus einer Ultrazentrifuge und einer Auswahl von drei Rotoren.

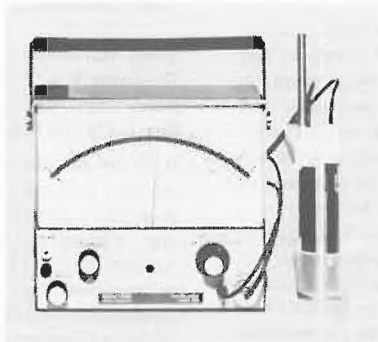


Die L5-50P Ultrazentrifuge, die speziell zur Zentrifugation von Gesteinsproben entwickelt wurde, ist ein komplettes Analysensystem, das keine Modifikation durch den Anwender benötigt. Sie ist mit einer Sichtöffnung im Kammerdeckel und einer Stroboskop-Lichtquelle in der Rotorkammer ausgestattet. Während der Zentrifugation kann die Probe daher zur genauen Messung des von gesättigten Bohrkernen verdrängten Flüssigkeitsvolumens beobachtet werden. Aus der Korrelation des angewandten Kapillardrucks mit der gemessenen Durchschnittssättigung werden vollständige Kapillardruckkurven erhalten. Diese Kurven können auf drei verschiedene Arten ermittelt werden: Verdrängung durch Luft, Öl oder Wasser.

Leserdienst 10

Portables Fluorid-Meter

Die Firma Orion Research stellt ein portables Fluorid-Meter her. Das Modell 409 ist ein preisgünstiges Messgerät zur Bestimmung



von Fluorid in den verschiedensten Anwendungsgebieten. Es ist netzunabhängig und die übersichtliche Analoganzeige lässt sich auch bei schwierigen Messbedingungen gut ablesen. Mit einem ähnlichen Gerät, dem portablen Ionenmeter Modell 407 können sogar über 24 Elemente gemessen werden. Weitere Angaben erhältlich mit:

Leserdienst 11

Andersen Niederdruck-Kaskadenimpaktor

Zur aerodynamischen Grössenklassifizierung ultrafeiner Aerosolpartikel, z.B. in Dieselabgasen oder Rauch, hat Andersen einen Low-Pressure Impaktor entwickelt. Er klassifiziert Partikeln bis zu $0,08 \mu\text{m}$ aerodynamischer Durchmesser. Er besitzt 14 Stufen, davon 6 Stufen im Bereich $< 1,0 \mu\text{m}$. Die bekannten Standardimpaktoren können Partikel $< 0,4 \mu\text{m}$ nicht mehr effektiv klassifizieren. Dies gelingt erst durch Reduzierung des Drucks in den Impaktordüsen. Die geringere Gasdichte lässt die Impaktion der Partikel zu. Im Andersen Low-Pressure Impaktor (LPI) begrenzt eine kritische Düse den Durchfluss auf 3 l/m . Auf diese Durchsatzrate ist der Impaktor ausgelegt. Der Druck hinter der kritischen Düse wird mit einem Absolut-Druck-Messgerät (oder einem U-Rohr-Manometer) gemessen. Die Pumpe ist so einzustellen, dass im Unterdruckteil des Impaktors ein Druck von $150 \pm 5 \text{ mbar}$ (ca. 115 mm Hg oder $0,15 \text{ atm}$) herrscht. Die direkte Messung des Absolutdrucks ermöglicht die präzise Kontrolle der Cut-off-Durchmesser im Submikronbereich. Dadurch, dass der Unterdruck mit Hilfe einer kritischen Düse erzeugt wird und nicht den Impaktordüsen, kann die Geschwindigkeit in den Düsen der einzelnen Stufen klein gehalten werden. Bounce- und Blow-off-Effekte verfälschen somit nicht mehr die Grössenverteilung.

Leserdienst 12

Die externe Integrationskugel von Perkin-Elmer ist ein neues UV-VIS-Spektrophotometer-Zubehör für externe Farbmessungen

Perkin-Elmer hat eine neue Integrationskugel auf den Markt gebracht, die sich zum Sammeln und Messen des Lichtes von Proben eignet, die sich in einem gewissen Abstand vom UV-VIS-Spektrophotometer befinden.

Schon vor langer Zeit hat man erkannt, dass die UV-VIS-Spektroskopie eine Analysetechnik ist, die sich ausgezeichnet für genaue Farbmessungen eignet. Leider blieb sie aber auf Anwendungen beschränkt, bei denen man die Proben ohne grossen Aufwand in einem Probenhalter oder Instrumentenfach unterbringen konnte.

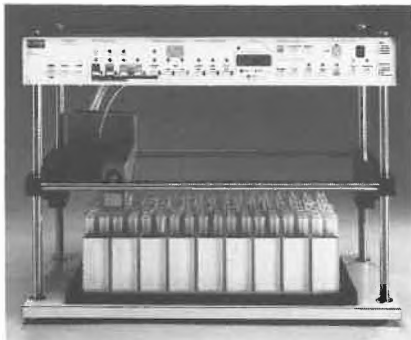


Das neue Zubehör findet unmittelbar Anwendung in der Automobilindustrie, wo die Farbqualität von frischgespritzten Automobilen sofort nach dem Verlassen des Montagebandes gemessen werden sowie für die Qualitätskontrolle von Farbstoffen für die Textilindustrie. Ausserdem kann die Wirksamkeit von Medikamenten, Kosmetika und Sonnenbrillen bestimmt werden, indem man nach der Anwendung die Hautfarbe der menschlichen Haut misst. Auch für Farbmessungen an Pflanzenblättern und Früchten vor der Ernte kann es eingesetzt werden. Für die Durchführung derart schwieriger Messungen gelangen in diesem Zubehör modernste Komponenten der Glasfasertechnik mit integriertem Photomultiplikator zur Anwendung.

Mit dem externen Integrationskugel-Zubehör ausgerüstet, können nun mit den UV-VIS-Spektrophotometern Modell 550SE, 551S, Lambda 3 und Lambda 5 auch Farbproben zerstörungsfrei gemessen werden, die sich entfernt vom Instrument befinden. Für weitere Informationen wenden Sie sich bitte an: **Leserdienst 13**

SuperRac der Fraktionensammler für HPLC und LC

Mit dem HPLC-Fraktionensammler LKB 2211 SuperRac können Sie erstmals im Forschungs- und Industrielabor alle Möglichkeiten Ihres Chromatographie-Systems zum Erreichen höchster Auflösung optimal ausnutzen. Angefangen bei der Beständigkeit gegen aggressive Lösungsmittel über den schnellen Fraktionenwechsel von nur 250 ms bis hin zur Möglichkeit der externen Aussteuerung.



Mit dem fortschrittlichsten Peak-Slope-Detektor sammelt der SuperRac nicht nur nach Zeit, Tropfen und Volumen, sondern zusätzlich auch nach Peaks; das bedeutet: fraktionieren von isolierten Proben unabhängig von Basisliniendrift.

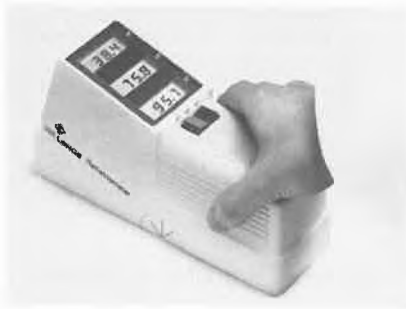
Programmierbare Zeitfenster ermöglichen das Fraktionieren ausschliesslich von interessantem Eluat. *Sie sparen also Zeit, reduzieren die Anzahl der benötigten Gefässe — und Sie senken somit die Kosten.*

Alle Fraktionierparameter sind aufgrund des flexiblen und leistungsfähigen Mikroprozessors über Drucktasten programmierbar. Mit der Möglichkeit fünf komplette Programme zu speichern, sowie durch ein grosses und übersichtliches Anzeigefeld bietet der LKB 2211 SuperRac einen Bedienungskomfort, den Sie bei anderen Fraktionensammlern vergeblich suchen. **Leserdienst 14**

Vier neue Reflektometer von Dr. Lange

Die Dr. Bruno Lange GmbH, eine der führenden Photometer-Herstellerinnen Europas und auch auf dem Gebiet der Werkstoff-Prüfung erfolgreich tätig, hat vier neue Reflektometer entwickelt.

Reflektometer dienen zur Glanzmessung an technischen Oberflächen. Wie schon die bisherigen Geräte von Dr. Lange fassen auch



die neuen Geräte auf den einschlägigen Normen, so DIN 67530, ASTM D 523 und ISO 2813.

Die neuen Geräte sind Kompaktgeräte. Sie sind sehr handlich, arbeiten mit einem Akku und haben nur eine Bedienungstaste.

Die Entwicklungsingenieure bei Dr. Lange haben viel für die Anwender getan und ein netzunabhängiges 3-Winkel-Reflektometer entwickelt, das eine Marktneuheit darstellt. Es enthält die für verschiedenen Glanz erforderlichen Messgeometrien von 20, 60 und 85 Grad in einem Gerät. Die gewünschte Messgeometrie wird durch Umschalten gewählt; die Messwerte werden an 3 1/2-stelligen Digitalanzeigen angezeigt. Dieses Reflektometer RB3 bietet also einen bisher nicht gekannten Bedienungskomfort.

Für die Anwender, die es immer entweder mit hochglänzenden, glänzenden oder matten Oberflächen zu tun haben, wurden weitere drei Reflektometer geschaffen, die ebenso wie das RB3 gehandhabt werden, aber eben nur eine Messgeometrie haben. Das Reflektometer RB20 mit einer Messgeometrie von 20 Grad ist für hochglänzende Oberflächen bestimmt. Mit den beiden anderen Geräten — RB60 mit einer Messgeometrie von 60 Grad und RB85 mit 85 Grad — können normalglänzende bzw. matte Oberflächen gemessen werden.

Die neuen netzunabhängigen Digital-Reflektometer von Dr. Lange können als Laborprüfgeräte, zur Überwachung der Produktion und zur Qualitätskontrolle eingesetzt werden. Vor allem das 3-Winkel-Reflektometer erlaubt Messungen an jedem Ort unter den gleichen Voraussetzungen wie es bisher nur im Labor möglich war.

Leserdienst 15

Neues UV-VIS-Spektralphotometer von Varian

Das neue Doppelstrahl-Spektralphotometer DMS 100 von Varian zeichnet sich durch fortschrittliche Benutzerfreundlichkeit aus. Es arbeitet im sichtbaren UV-Bereich und bietet eine vielseitige Auswahl von Anzeigeformaten auf einem Videomonitor.

Spektren können im «Echtzeitbetrieb» generiert und gleichzeitig gespeichert werden. Sie lassen sich auf diese Weise auf dem Bildschirm umformatieren, in einer anderen photometrischen Messart betrachten, oder zur Steigerung der Aussagekraft überlagern (z.B. Kombination von Extinktion und zwei-

ter Ableitung). Die Bedienungsperson kann mit dem optischen Zoom interessante Stellen vergrössern, die Kurvenamplitude expandieren oder die photometrische Skala durch Variation von Expansion und des Offset verändern. Die Ergebnisse der Analysen lassen sich an einen Bildschirmdrucker und/oder einen digitalen Printer/Plotter übermitteln.



Das DMS 100 bietet dem Bediener eine Reihe weiterer Möglichkeiten. Mit der «Safe Memory»-Option können Methoden für rasche Erstellung der Betriebsbereitschaft gespeichert werden. Die Kapazität dieses Moduls reicht für 15 vollständige Methoden mit Tastaturbelegung, Parametern und programmierten Basislinien.

Wird die Varian DS 15 Command Station anstelle des Videomonitors eingesetzt, lassen sich Spektren in einer Diskettenstation speichern und jederzeit in das Spektralphotometer zurückrufen. **Leserdienst 16**

Reine Luft mit PureAir

PureAir ist ein Gerät zur kontinuierlichen Reinigung der Kompressorluft. Wie sie in der Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektoren (FID) und als «Null-Luft» bei der Bestimmung der gesamten Kohlenwasserstoffe in der Luft benötigt wird.

PureAir entfernt Dampfverunreinigungen von Wasser und Kohlenwasserstoff aus der Kompressorluft. PureAir besteht aus einer Reihe von Filterschichten, in welchen die Sorption und Auflösung stattfindet. Die Anordnung von Parallelfilterschichten erlaubt eine kontinuierliche und sichere Quelle reiner Luft.

Während eine Filtereinheit im Einsatz ist, wird die zweite Filtereinheit im «backflush»



regeneriert. Die Umschaltung erfolgt automatisch in den vom Hersteller optimierten Zyklen.

PureAir ist deshalb ein reversibles Filtersystem, welches konstante Luftqualität ohne Unterbrechung im geschlossenen Leitungssystem gewährleistet.

Die Ventilposition ändert sich bei Stromausfall nicht. Die im Frontpanel integrierten Lämpchen zeigen den Arbeitsmodus des Gerätes an und die Visualekontrolle des Durchflusses ist ein zusätzlicher Faktor der Betriebssicherheit.

PureAir ist leicht zu bedienen. Für den Betrieb sind lediglich ein Anschluss ans Stromnetz und an eine Luftleitung erforderlich. Nach 24 Stunden der Aktivierung ist PureAir einsatzbereit. Die Filterlebensdauer beträgt zwei Jahre — die Filter sind ersetzbar.

Die Restkohlenwasserstoff-Verunreinigungen liegen unter 1 ppm.

Detaillierte technische Unterlagen durch:

Leserdienst 17

Quarkapillarsäulen

Die Quarkapillarsäulen „VS.“ von SGE zeichnen sich durch Reinheit und Flexibilität aus. Im Gegensatz zu Borosilicate — oder Weichglas ist das geschmolzene Silicon extrem inert und benötigt keine Behandlung der Einlass- und Auslassenden.

Dadurch finden die VS-Kapillaren ihre Anwendung nicht nur in der Gaschromatographie, sondern auch in der Flüssigchromatographie oder sogar als Interface zwischen Gaschromatograph und Spektrometer.



Standard-Innendurchmesser von 25, 50, 100, 120, 170, 200, und 350 μm sind ab Lager per 10 m Länge (zur Erprobung auch meterweise) erhältlich.

SGE-Quarkapillarsäulen mit chemisch gebundenen Phasen zeigen eine extrem niedere Restaktivität und können in einem höheren Temperaturbereich als Säulen mit Standard-Flüssigphasen gefahren werden.

Höhere Temperaturlimits ermöglichen dem Anwender hochsiedende Komponenten zu trennen.

Sie sind nicht extrahierbar. Dies ermöglicht, grosse Volumina Lösungsmittel einzuspritzen ohne die Phase zu zerstören, was für die Grob-Splitlos — und die On-Column-Technik sehr wichtig ist. Diese Eigenschaft ermöglicht auch ein Spülen der Kapillarsäule.

Durch geringeres Säulenbleeding wird die Kontamination des Detektors mit Phasenkomponenten vermieden.

Die höhere Temperaturbeständigkeit und die Unlöslichkeit der gebundenen Phase tragen zu einer grösseren Stabilität und damit zu einer wesentlich längeren Lebensdauer der Kapillarsäule bei.

Leserdienst 18

Dilatometer Typ 804 automatisch

Um das umfangreiche Dilatometer-Programm abzurufen ist nun ein sehr preisgünstiges Dilatometer entwickelt worden, welches für Qualitäts- und Routinekontrollen sowie zur Einführung in die Dilatometrie in Lehre und Ausbildung eingesetzt werden kann.



Das Gerät ist bewusst so aufgebaut, dass eine einfache Bedienung gewährleistet ist.

Der Probenhalter ist für Proben von 0-50 mm Länge und max. 11 mm ausgelegt.

Eine aus feuerfestem Material bestehende Stange überträgt die Längenänderung (max. ± 2 mm) vom Ofen in den Messkopf.

Dort wird die Längenänderung in ein elektrisches Signal umgeformt.

Der angeschlossene Messverstärker hat ein Normsignal von 1V pro 1 mm Längenänderung.

Die Digitalanzeige zeigt die Längenänderung mit einer max. Auflösung von 0,1 μm an. Gleichzeitig kann an den Messverstärker ein handelsüblicher x-y bzw. Linienschreiber angeschlossen werden, mit welchem das Meßsignal analog dargestellt werden kann.

Die Temperatur der Probe wird mit Thermoelement gemessen. Das Thermoelementsignal wird linearisiert und mit der Raumtemperatur korrigiert.

An der Digital-Anzeige liest man die augenblickliche Probenentemperatur ab.

Frontseitige Buchsen gestatten den Anschluss des Schreibers. Das Ausgangssignal beträgt 1mV pro 1°C.

Die Temperatur-Steuerung übernimmt ein mikroprozessor gesteuerter Programmgeber mit PID Regelverhalten.

Die maximale Temperatur beträgt je nach Ofentyp 1100°C bzw. 1550°C. **Leserdienst 19**

Neuentwickeltes Präzisions-Glanzmessgerät Zehntner ZGM 1020

Die Ermittlung des Glanzes, der Glanzveränderungen oder Glanzdifferenzen an Filmoberflächen aller Art stellt nach wie vor eine der wichtigsten Prüfungen dar.

Der grosse technische Fortschritt auf dem

Gebiet der Elektronik sowie das zunehmende Preis/Leistungsbewusstsein der Anwender von Prüfgeräten haben zur Entwicklung dieses neuen Glanzmessgerätes geführt. Das Zehntner-Präzisionsglanzmessgerät basiert auf den DIN-, ISO- und ASTM-Normen. Durch die geringen Abmessungen des Gerätes mit 192 x 53 x 110 mm sowie die 6 integrierten Nickel-Cadmium-Akkumulatoren mit Sinterelektroden ist es für den ortsunabhängigen Einsatz, zum Beispiel auf dem Bewitterungsstand besonders gut geeignet. Bedingt durch das ebenfalls zum Lieferumfang gehörende Netzgerät kann es jedoch auch stationär im Labor am Netz betrieben werden. Bei Netzbetrieb werden die Nickel-Cadmium-Akkumulatoren automatisch nachgeladen. Die digitale Anzeige weist einen Messbereich von 0,0-199,9 Skalenteilen auf. Jeder gemessene Glanzwert wird bis zur nächsten Messung, resp. bis zur Ausschaltung des Gerätes in der Anzeige gespeichert. Die Beendigung des Messvorganges wird durch ein Dreieck auf der Anzeige angezeigt.

Ein zusätzlicher Ausgang am Glanzmessgerät ermöglicht den Anschluss des Gerätes an einen Rechner oder Drucker, um vor allem die Handhabung bei Serienmessungen zu vereinfachen und somit auch die Fehlerquelle beim Übertragen der Werte zu eliminieren. Zum Kalibrieren des Messkopfes stehen drei Eichnormalien zur Verfügung:

1. Nullwert-Kalibrierung
 2. Mittelwert-Kalibrierung
 3. Hochglänzender Präzisionsstandard
- Bei netzunabhängiger Arbeitsweise mit dem Glanzmessgerät, also über die eingebauten Batterien, zeigt die eingebaute Batterie-Überwachungselektronik durch Aufblinken von «Batt» auf der Anzeige, dass der Akku nachgeladen werden muss.



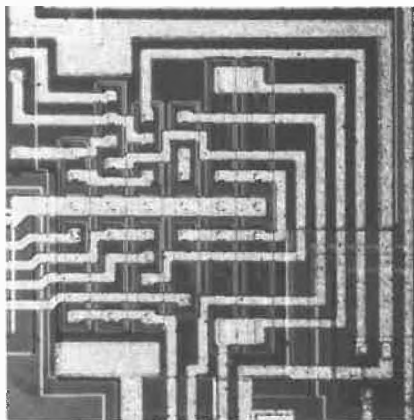
Um das Gerät einfach und geschützt transportieren zu können, gehört zum Lieferumfang ein Koffer mit Schaumstoff ausgelegt, indem der Glanzmesser, die Standards und das Netzgerät samt Zubehör, geschützt deponiert sind. Der Zehntner-Glanzmesser, Typ ZGM 1020 ist in den Winkeln von 20, 60 und 85° sowie auch in Zweiwinkel-Ausführung lieferbar.

Mit dieser Neuentwicklung steht jedem Praktiker ein auf dem technisch neusten Stand befindliches Präzisionsinstrument zu einem interessanten Preis zur Verfügung.

Leserdienst 20

SX 70 Sofortbild Mikrofotografie-System

Das Original des beigefügten Mikrofotos ist ein Polaroid Sofortbild und war eine Minute nach der Aufnahme fertig — direkt am Arbeitsplatz. Es wurde mit einem revolutionären Mikrofotografie-System von Polaroid gemacht.



Vollautomatisch auf Knopfdruck erfolgen:

- die Belichtung
- die motorische Bildausgabe
- die Bildentwicklung
- die Kontrolle des Bildentstehungs- und Stabilisierungsprozesses.

Auch mit Ihrem Mikroskop können Sie auf diesem einfachsten und bequemsten Weg farbige Mikrofotos herstellen. Eine Vorführung in Ihrem Hause wird Sie überzeugen.

Leserdienst 21

Neue Firmenschriften

LKB Quality Chemicals Catalogue

In dem neuen Katalog beschreibt LKB auf 60 Seiten mehr als 300 spezielle Qualitäts-Chemikalien für die elektrophoretischen Trenntechniken, Zellbiologie, Flüssigkeits-Chromatographie, Biolumineszenz- und Flüssigkeits-Szintillations-Messungen. Alle Produkte sind ausführlich dargestellt und mit umfassenden Applikationshinweisen versehen. Der neue «LKB Quality Chemicals Catalogue» bietet somit in ausführlicher Form wichtige Ergänzungen zu dem LKB-Geräteprogramm für die hochauflösenden analytischen Methoden in der Biochemie und Nuklear-Analytik.

Neben den bereits im Einsatz bewährten Produkten enthält der «LKB Quality Chemicals Catalogue» darüber hinaus auch interessante Neuheiten; u.a.

Das revolutionierende Immobilin-System mit dem immobilisierten pH-Gradienten für die Elektrofokussierung, die in die Gel-Matrix Polyacrylamid einpolymerisiert werden. Mit diesem neuen LKB-Trennmedium werden Auflösungswerte von kleiner als 0,1-pH-Einheiten erreicht. Weitere Vorteile sind die Unempfindlichkeit gegen Salze und die problemlose Eluierung der Proben.

Im Bereich der Chromatographie werden neben dem neuen synthetischen Trennmedium Trisacryl für die Gelfiltrations- und Ionenaustauscher-Chromatographen ausserdem die neuen Affinitätsgele erstmals in dieser Ausführlichkeit beschrieben.

Die HPLC-Säulen, speziell für hochauflösende Proteintrennungen in der sterischen Ausschluss-Ionenaustausch- oder «Reversed-Phase»-Chromatographie entwickelt, ermöglichen neue Dimensionen in der Trennkapazität komplexer Probengemische.

Für die Bestimmung kleinster Spuren von ATP, NAD(P)H sowie ATP-Metaboliten bietet LKB neue Reagenziensätze für die Lumineszenz und für Untersuchungen in der Zellbiologie wurde das Sortiment um Lectine, Mitogene, glykosylierte Zellmarker, Protein A, Calmodulin usw. erweitert.

Leserdienst 22

Neuer Katalog für die Dünnschicht-Chromatographie

Der von der Desaga GmbH, Heidelberg, vor kurzem neu konzipierte Katalog für Geräte und Zubehör zur Dünnschicht-Chromatographie steht jetzt in überarbeiteter Auflage zusammen mit der Preisliste 1983 Interessenten zur Verfügung.

Der Katalog zeigt und beschreibt ein komplettes Apparateprogramm für die qualitative und quantitative Dünnschicht-Chromatographie. Besonderen Stellenwert hat dabei der Substanzauftrag, der manuell, halbautomatisch oder thermisch erfolgen kann. Fließmittelsparende Trennkammern sind ebenso zu finden wie Geräte zur quantitativen Auswertung, zum Sprühen und Tauchen. UV-Lampen und moderne apparative Ausrüstungen runden das DC-Geräteprogramm des Unternehmens ab. Leserdienst 23

Berichte, Informationen

Sicherheit beim Transport gefährlicher Güter

Unfälle im Zusammenhang mit dem Transport sogenannter «gefährlicher Güter» lenken die Aufmerksamkeit der Öffentlichkeit jeweils vermehrt auf die Gefahren, die sich aus dem Transport solcher Substanzen ergeben können. Solche glücklicherweise eher seltenen Unfälle entfachen die Diskussion über die Zulässigkeit dieser Transporte immer von neuem. Dies geschieht aber leider oft in Unkenntnis der Tatsache, dass der Transport gefährlicher Güter streng reglementiert ist und dass die chemische Industrie auf diesem Gebiet einen wesentlichen Beitrag leistet.

Durch Mitarbeit in internationalen und nationalen Gremien sorgt die Schweizer Chemie dafür, dass die Vorschriften für den Transport gefährlicher Güter laufend den neuesten Erkenntnissen auf dem Gebiet der Sicherheit angepasst werden. Dadurch werden die gefährlichen Eigenschaften der trans-

portierten Substanzen unter Kontrolle gehalten, so dass, sofern die Vorschriften eingehalten werden, der Transport gefährlicher Güter grundsätzlich keine grössere Gefahr als jeder Transport beinhaltet.

Die Gefährlichkeit einer Substanz ist abhängig von ihren physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften. Für den Transport werden sie deshalb in 8 Klassen (z.B. explosiv, selbstentzündlich, ätzend, etc.) und zusätzlich in Ziffern unterteilt. Die genannten Sicherheitsvorschriften schreiben nun z.B. vor, wie eine bestimmte Substanz verpackt und anhand sogenannter Gefahrenzettel gekennzeichnet werden muss. Bei einem Unfall ermöglichen diese Gefahrenzettel der Feuerwehr, die von der Substanz ausgehende Gefahr zu erkennen und entsprechend zu handeln. Zusätzlich werden die transportierten Kesselfahrzeuge mit orangen Tafeln gekennzeichnet. Diese warnen einerseits die Verkehrsteilnehmer, sind aber v.a. für die Feuerwehr von zentraler Bedeutung. Diese Tafeln sind nämlich im unteren Teil mit einer vierstelligen Nummer versehen, welche von der UNO stammt und den Stoff identifiziert. Ferner unterliegen die Transportfahrzeuge auch speziellen Bauvorschriften. Schliesslich müssen die Chauffeure von Gesetzes wegen speziell instruiert werden.

Als weiteren wesentlichen Beitrag hat die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) in Zusammenarbeit mit Spezialisten der Feuerwehr ein System von sogenannten Gruppen-Merkblättern ausgearbeitet. Diese beinhalten für 150 Gruppen von Substanzen eine Kurzbeschreibung der Gefahr, die empfohlene Schutzausrüstung, Massnahmen, die bei Leck und/oder Feuer zu ergreifen sind, und schliesslich auch Angaben über Erste-Hilfe-Massnahmen. Dank diesen Einsatzakten, die unterdessen an die zuständige Feuerwehrkommandos und Polizeihauptwachen verteilt wurden, wird das richtige Verhalten in den entscheidenden ersten 30 bis 40 Minuten nach einem Unfall sichergestellt. Dieses System wurde ergänzt durch eine Liste der Chemiefirmen und der dort zuständigen Personen im Sicherheitsdienst, so dass die Feuerwehr bei einem Unfall von der verantwortlichen Firma direkt weitere Informationen erhalten kann, um die möglichen Auswirkungen auf Mensch, Tier und Umwelt so gering wie möglich zu halten. Ferner können in Zusammenarbeit mit der beteiligten Firma die geeignetsten Massnahmen für die Aufräumungsarbeiten und die Entsorgung der Stoffe getroffen werden.

Der grosse Vorteil dieses Konzeptes liegt sicher in seiner Einfachheit und Übersichtlichkeit. Es beruht auf der Tatsache, dass die bei einem Unfall zu ergreifenden Massnahmen von den gefahrenbestimmenden Eigenschaften der Substanzen diktiert werden und dass Stoffe mit gleichen physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften dieselben Notmassnahmen verlangen. Somit können in Zukunft neue Substanzen mit UNO-Nummern solchen Stoffgruppen zugeteilt werden, ohne dass das System erweitert werden muss.

IC

Chemie-Wirtschaft

Hewlett-Packard (Schweiz) AG erzielt 1982 114 Mio Franken Umsatz

Hewlett-Packard konnte ihr kontinuierliches Wachstum in der Schweiz, Europa und weltweit trotz der wirtschaftlichen Unstabilitäten fortsetzen. Der weltweite HP-Umsatz erhöhte sich in dem am 31. Oktober 1982 abgeschlossenen Geschäftsjahr auf 4,25 Milliarden Dollar gegenüber 3,58 Milliarden Dollar im Geschäftsjahr 1981. In der Schweiz konnte der Umsatz von 98 Mio Franken auf 114 Mio Franken gesteigert werden.

Neue Produkte und die fortlaufenden hohen Investitionen in Forschung und Entwicklung — 1982 waren es 424 Mio Dollar — sind der Schlüssel für HP's Wachstum. Gleichzeitig wurde der Kostenkontrolle sowie der Entwicklung der Mitarbeiterzahl besondere Aufmerksamkeit gewidmet, so dass in der zweiten Jahreshälfte eine höhere Gewinnmarge resultierte.

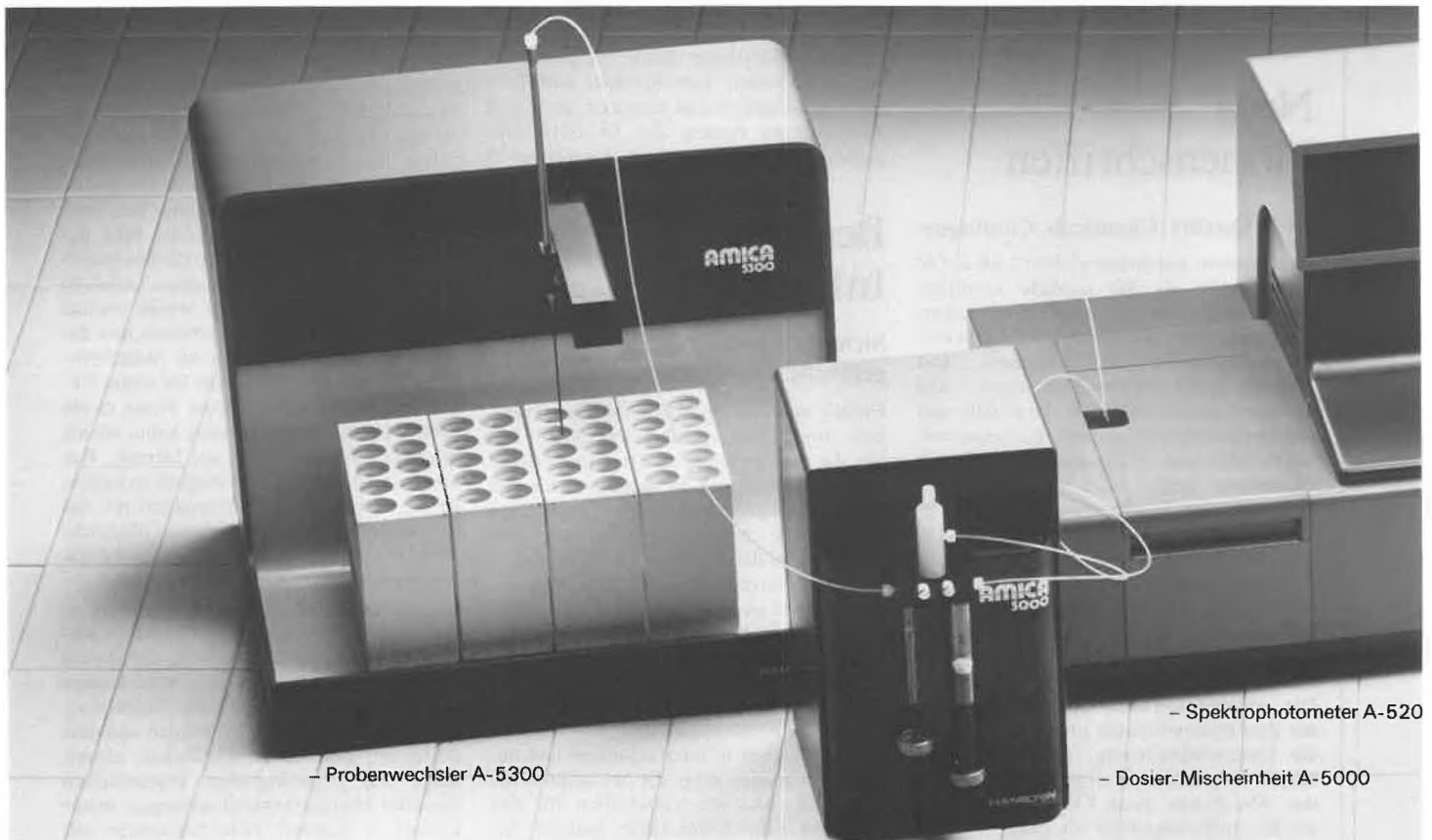
Diese Geschäftspolitik und die kontinuierli-

che Einführung von zahlreichen technisch innovativen Produkten waren die Eckpfeiler des Erfolgs der letzten Jahre. Besonders hervorzuheben sind dabei das neue Supermodell 64 der kommerziellen Computerfamilie HP 3000, das «intelligente» Laserdrucksystem sowie die neuen Bürokleincomputer. Daneben haben aber auch neue, technologisch hochstehende Produkte in den Bereichen Elektronische Mess- und Analysentechnik sowie Medizinelektronik zum guten Ergebnis beigetragen.

Die Erweiterung des vielseitigen Produktespektrums im Computerbereich, dem MPN-Konzept (Manufacturing Productivity Network) für die Industrie, der Ausbau der Büroautomation sowie die anfangs Dezember vorgestellten Lösungskonzepte für Bereich Personal-Computer werden mithelfen, HP's Stellung im kommerziellen und technisch-wissenschaftlichen Computermarkt zu untermauern. Ferner bedeutet die Einführung eines neuen 32-Bit-Tischcomputers auf der Basis der von HP entwickelten revolutionären NMOS/III-Technologie für Hewlett-

Packard einen weiteren Grund, der Zukunft optimistisch entgegenzusehen. Auch in den anderen Unternehmensbereichen wird die technologische Innovation fortgeführt gemäss einer der HP-Zielsetzungen: «Unsere Produkte und Dienstleistungen sollen den hohen Ansprüchen unserer Kunden an Qualität und Nutzen voll gerecht werden.»

Hewlett-Packard ist seit über drei Jahrzehnten eines der bedeutendsten Unternehmen für kommerzielle und technisch-wissenschaftliche Computersysteme, Taschen- und Kleinrechner, Personal-Computer, Elektronische Messgeräte, Analytische Messtechnik, Medizinelektronik und Elektronische Bauelemente. Mit weltweit rund 67'000 Mitarbeitern steht Hewlett-Packard heute bereits an 7. Stelle unter den grossen Herstellern von Computersystemen. Hewlett-Packard gehört auch in der Schweiz zu den wichtigsten Anbietern hochentwickelter Datenverarbeitung und Elektronik und unterhält Verkaufsniederlassungen in Widen, Basel, Genf sowie Kundendienstniederlassungen in Bern, Lugano und Vevey.



— Probenwechsler A-5300

— Spektrophotometer A-520

— Dosier-Mischeinheit A-5000

AMICA Kontroll-Analytik mit System

Exklusiv-Vertretung Schweiz:

KONTRON
ANALYTIK

8048 Zurich
Bernstr. -Sud 169
Tel. 01 4 35 41 11

3007 Bern
Eigerplatz 5
Tel. 031 45 96 25

4127 Birsfelden
Hauptstrasse 28
Tel. 061 42 88 66

1052 Le Mont-sur-Lausan
Z.I. Budron A
Tel. 021 33 38 11

Forschung, Wissenschaft

L'Obtention et le Raffinage du Silicium par Voie Electrochimique

Robert Monnier

Laboratoire de chimie et d'électrochimie appliquées Université de Genève, Sciences II,
30 quai Ansermet, CH 1211 Genève 4

Abstract

After a brief recall starting from the discovery of silicon and pursuing up to the finding of its semiconductor properties, different methods leading to the extraction of this element are mentioned. Various processes for silicon electrowinning and most particularly those using molten salts are then described in more detail. Special reference is given to an unpublished work, regarding the solutions of silicon oxide in cryolite, carried out in this laboratory and later continued on a pilot plant.

Thermodynamic and electrochemical characteristics of the solutions of different oxides in cryolite are then examined and it is shown that in almost all cases the overall electrochemical reaction consists of a decomposition of the oxide having, at a given temperature, the less negative value of the Gibbs free energy of formation. Finally, the mechanisms of the cathodic reactions taking place during electrolysis of different molten salts are discussed.

1. Historique

Le silicium, pratiquement toujours uni à l'oxygène, constitue plus du quart de la croûte terrestre. La connaissance de ses composés se perd dans la nuit des temps; Lavoisier dans la seconde moitié du XVIII^e siècle et Davy, au début du XIX^e ont été les premiers à pressentir que la silice était un composé avec l'oxygène d'un certain élément alors inconnu. Ce dernier auteur [1] obtient, un peu plus tard, en réduisant de la silice par du potassium, une masse d'un produit impur qu'il propose d'appeler silicium. Berzelius [2], à peu près à la même époque, prépare un alliage de Fe et de Si en réduisant la silice par un mélange de carbone et de fer. En 1811 Gay-Lussac et Thénard [3] en traitant du tétrafluorure de silicium par du potassium obtiennent un solide brun rougeâtre constitué sans doute de silicium impur. Mais c'est à Berzelius [4] que revient le mérite d'avoir préparé, par réaction entre le silicofluorure de sodium et le potassium, du Si suffisamment pur pour pouvoir en étudier quelques-unes de ses propriétés. Un peu plus tard, Sainte-Claire Deville [5], au cours de ses remarquables travaux de recherche sur l'aluminium, obtient du Si «graphitoïde» (cristallisé) en électrolysant, à l'aide d'une pile, un chlorure double de Al et de Na, le silicium provenant alors de l'argile contenu dans les électrodes de charbon de cornue utilisées. Il poursuit ses travaux en électrolysant une solution de silice dans un mélange fondu de NaF et de KF; de l'oxygène se dégage à l'anode et du silicium se forme à la cathode, lorsque celle-ci est en Pt, il y a formation de siliciure de Pt qui fond et disparaît dans le bain. Il s'agit sans doute là de la première obtention de Si pur par voie électrochimique. Peu de temps après, Wöhler [6] utilisant les propriétés dissolvantes de l'aluminium pour le

silicium, extrait ce dernier en attaquant par HCl les alliages obtenus par réduction aluminothermique du silicofluorure de potassium. Lors d'une autre étude cet auteur [7] obtient du Si par décomposition thermique de monosilane SiH₄ formé sur une anode d'alliage Al-Si par électrolyse d'une solution aqueuse de NaCl. Par la suite, de très nombreuses études ont été effectuées sur l'obtention du Si par réduction de composés en contenant, suivie ou non de recristallisation dans des métaux dissolvant le Si, tels que Al, Zn, Ag etc. On trouvera à ce sujet une bibliographie assez complète dans la thèse de Pastor [8] qui a lui-même étudié et mis au point une méthode utilisant un métal réduisant le silicofluorure de K et un métal solvant pour la recristallisation. Parmi les chercheurs ayant travaillé dans cette voie, on peut encore mentionner Deville, Carron, Robbins, Vigouroux, Buffet, etc. Nous nous limiterons dans la suite de cet exposé à résumer les seuls travaux ayant utilisé la voie électrochimique.

En 1854, Gore [9] mentionne la préparation de Si par électrolyse de solutions aqueuses de silicates de sodium, ce qui, cependant a été contesté par plusieurs auteurs. Ullik [10] obtient de son côté du K métallique et du Si, en opérant avec un mélange fondu de silicofluorure de potassium et de fluorure de potassium. Gore [11] reprenant plus tard ses travaux sur le Si obtient cet élément mais en utilisant cette fois un électrolyte fondu composé de K₂CO₃ et de K₂SiF₆. Hampe [12] électrolyse du silicate de sodium fondu dans un creuset de charbon de cornue et obtient autour d'une cathode de C une masse contenant du Si qu'il extrait par traitement à l'eau et à l'acide et observe un dégagement d'oxygène sur une anode de Pt. Minet [13] opérant avec un mélange fondu de cryolithe, de NaCl, de SiO₂ et de Al₂O₃ entre 700 et 1000 °C dans un creuset de fonte revêtu de charbon servant de cathode reçoit sur celle-ci du Si et note un dégagement d'oxygène sur une anode constituée de charbon aggloméré. Warren [14] électrolyse une solution alcoolique de SiF₄ sur une cathode de mercure et récupère le Si de l'amalgame ainsi formé par distillation du mercure. On peut encore signaler, quoique ces résultats, comme ceux de Gore, soient douteux, les travaux de Gross [15] qui électrolyse une solution aqueuse de silicate de sodium. Batashev et Zhuridin [16] obtiennent des alliages Al-Si contenant jusqu'à 27% de Si en opérant dans un milieu de bauxite, de silice ou de kaolin et de cryolithe. Fortunatow [17] lors de travaux destinés à obtenir Al, utilise un électrolyte constitué de SiO₂, Al₂O₃ et de NaHCO₃ en proportion molaire 1:2:12 et retrouve à la cathode du Si et cela jusqu'à épuisement de la silice. Il faut encore signaler dans cet historique, faisant suite aux différents travaux de Andrieux et al. [18] sur l'électrolyse de sels fondus, les études de Doderio [19] sur un certain nombre de silicates. L'auteur, en électrolysant

des masses fondues de SiO_2 et d'oxydes alcalins ou alcalino-terreux à des températures pouvant aller jusqu'à 1250°C , a obtenu soit du Si soit un mélange de Si et de siliciures selon le métal de l'oxyde. Cette température et la viscosité de ces bains rendaient très malaisées ces opérations. Pour pallier, en partie tout au moins, ces inconvénients, l'auteur a par la suite ajouté à ces bains de fluorures alcalins ou/et alcalino-terreux.

Ainsi se termine, très résumée, une première période de l'histoire du Si où cet élément par suite de l'absence de caractéristiques mécaniques intéressantes n'avait pratiquement trouvé d'utilisations qu'en tant que constituants d'alliages ou d'agents désoxydants en métallurgie. Deux grandes inventions vont dès lors changer complètement les choses:

1) celle de *Rochow* aux USA et de *Müller* en Allemagne en 1940, faites indépendamment l'un de l'autre, d'une nouvelle synthèse des méthylchlorosilanes à partir de Si, de préférence allié à Cu, notamment du SiH_2Cl_2 qui va dès lors constituer la base de l'importante industrie des silicones.

2) celle du transistor, faite en 1948 au laboratoire de Bell que va compléter peu de temps après celle de *Pfann* sur l'ultrapurification par zone melting de substances simples, en particulier du Ge et du Si.

Ces inventions ont naturellement incité, un peu partout dans le monde des équipes de chercheurs à concevoir, développer et mettre au point des procédés de préparation et de purification du silicium.

2. Les méthodes d'obtention du silicium

On peut classer ces méthodes en 3 grands groupes

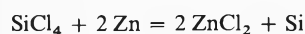
2.1 Les méthodes métallurgiques

Il s'agit principalement de réduire la silice, en présence ou non de fer, par le coke au four électrique. Cette méthode d'abord utilisée pour la préparation des ferrosiliciums a été par la suite adaptée pour l'obtention de Si dont la teneur ne dépasse malheureusement jamais 99%; les tentatives de purification de ce Si ont jusqu'ici, à notre connaissance, échouées (voir cependant à ce sujet [25, 48 et 49]).

2.2 Les méthodes chimiques

2.2.1 Réduction de composés siliciés par des métaux

On a généralement affaire à des halogénures. Le procédé qui est apparu le plus prometteur est basé sur la réaction,



il a, semble-t-il, été abandonné pour des raisons économiques.

Dans ce groupe, il faut encore mentionner l'étude récente de *Sanjurjo* [20] de préparation de Si pour cellules solaires par réduction de SiF_4 par le sodium.

2.2.2 Réduction de composés siliciés par l'hydrogène

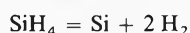
Il s'agit principalement de procédés basés sur les 2 réactions suivantes



Cette dernière réaction est actuellement la plus utilisée dans l'industrie pour la préparation du Si semiconducteur.

2.2.3 Thermolyse de composés siliciés

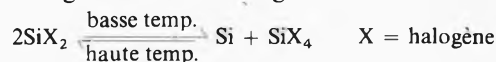
Par exemple, le monosilane SiH_4 qui commence à se décomposer vers 400°C



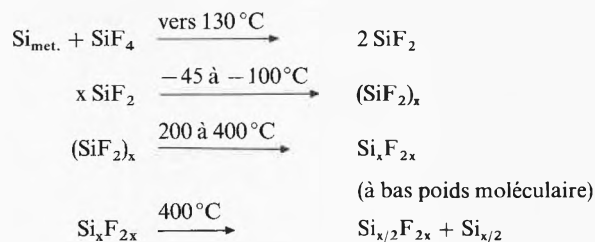
A ce sujet, on peut encore signaler les travaux d'obtention de SiH_4 par voie électrochimique de *Wöhler* [7] et de *A. Monnier* [21], ce dernier par synthèse directe. D'autres méthodes électrochimiques ont été proposées [22, 23, 24] mais elles procèdent de manière indirecte. D'autres composés ont été utilisés, tels que SiI_4 , qui donne Si et I_2 , mais ces méthodes n'ont pas abouti jusqu'ici à des réalisations industrielles.

2.2.4 Dismutation de composés du Si à basse valence

Il s'agit surtout des halogénures



Comme exemple de procédé élaboré, on peut donner celui proposé par *Ingle* [25] qui par réaction du Si métallurgique avec SiF_4 fournit SiF_2 que l'on dismute après polymérisation en Si et SiF_4 selon les réactions,



2.3 Les méthodes électrochimiques

Elles comprennent tous les dépôts cathodiques que ce soit par électrolyse directe ou par raffinage et quel que soit le but recherché.

Remarquons d'abord que la situation du Si dans la série de noblesse des éléments rend impossible son dépôt en solution aqueuse; il reste donc 2 voies possibles.

2.3.1 En milieu organique

Warren [14] déjà cité est probablement le premier chercheur à avoir obtenu du Si dans ce milieu. Plus récemment *Szekely* [26] a repris cette étude en l'améliorant. Différentes recherches sont actuellement en cours principalement pour l'obtention de Si destiné aux piles photovoltaïques. Il est généralement obtenu un Si contenant de l'hydrogène, appelé a-Si ou a-Si:H, qui posséderait des propriétés semiconductrices inté-

ressantes. Parmi les auteurs qui ont effectué des essais dans ce domaine, on peut citer *Zyazev et Ezrielev* [27] qui électrolysent des halogénures de Si dans différents solvants organiques, notamment dans le propylène glycol et reçoivent cet élément sur cathode de Pt, et *Austin* [28] qui revendique dans un brevet l'obtention de a-Si:H à partir d'halogénures dans divers solvants organiques. Enfin récemment des équipes de chercheurs de l'université de Mie au Japon et de l'université de Southern California [29] obtiennent un film bleu de a-Si d'une épaisseur de $0,1 \mu$ sur une cathode de Ni par électrolyse d'une solution de tétraéthylorthosilicate dans l'acide acétique. Enfin, *Bucker et al.* [30] revendiquent une préparation de Si amorphe par électrolyse d'une solution de silane, du type H_nSiX_z , où X est Cl, Br ou I, dans des solvants à base de tétrahydrofurane ou de dioxolane contenant un sel de tétrabutylammonium. Cependant ce domaine sortant de l'objet de cet exposé ne sera pas traité davantage ici.

2.3.2 En milieu de sels fondus

Il s'agit certainement de la voie électrolytique actuelle la plus importante. Comme il n'existe pas à notre connaissance de définition véritablement satisfaisante des sels fondus nous proposons la suivante, en nous plaçant du point de vue des applications de l'électrochimie.

«composés ou mélanges de composés ioniques liquides partiellement ou totalement dissociés en ions, ne contenant pas simultanément des ions H^+ et OH^- ou de particules susceptibles d'en fournir».

C'est dire que le domaine d'électroactivité des sels fondus est beaucoup plus vaste que celui des solutions aqueuses, ce qui permet de décharger des ions respectivement moins nobles que H^+ et CH^- tels que par exemple, Mg^{2+} ou F^- . En réalité, malgré les analogies entre ces 2 types d'électrolytes, il existe d'importantes différences. Lorsqu'on fond un composé ionique,

1) le volume s'accroît notablement et va donc présenter des lacunes ou des trous et ce sont ceux-ci qui vont permettre d'expliquer les migrations électrochimiques des ions dans les sels fondus par des processus tout à fait différents de ceux se passant en solution aqueuse.

2) la conductivité augmente énormément par libération des forces qui retiennent les ions entre eux à l'état solide. Il ne s'agit pas comme dans les solutions aqueuses de phénomènes de solvation ou de diminution des interactions électrostatiques due à la forte constante diélectrique de l'eau. Ainsi la désignation d'un solvant dans les sels fondus, souvent faite par commodité, est purement arbitraire. Il faut encore relever que les systèmes constitués d'oxydes acides tels que par ex. B_2O_3 et surtout SiO_2 forment une classe à part dans les sels fondus. La silice fondue a une viscosité élevée et une très faible conductivité. Cela est dû aux fortes énergies de liaison Si-O-Si et aux longues chaînes tétraédriques de SiO_4 . Par addition d'oxydes métalliques à caractère alcalin, il se passe des phénomènes de transfert d'oxygène entre ces 2 oxydes et rupture des chaînes de SiO_4 avec formation de silicates. Il en résulte une forte diminution de la viscosité et une importante augmentation de la conductivité. Les ions qui se forment ainsi sont vraisemblablement SiO_4^{4-} (ou autres ions silicates) Me^{x+} (Me métal de l'oxyde) et éventuellement O^{2-} (v. *Bockris and Reddy* [31]). La différence essentielle entre les sels fondus ordinaires

et les silicates liquides réside dans l'énergie d'activation des processus de transport; dans le premier cas elle correspond au ΔH de formation des trous et dans le second au ΔH de rupture des liaisons.

On peut classer en 3 groupes les sels fondus destinés à déposer Si par électrolyse:

2.3.2.1 Mélanges d'oxydes sans halogénure

On a toujours affaire dans ce groupe à des milieux contenant de la silice; pour les raisons mentionnées ci-dessus elle n'est cependant jamais utilisée seule. Dans cette catégorie, on peut rappeler les travaux de *Gore* [11], de *Hampe* [12], de *Gross* [15] et aussi peut-être ceux de *Fortunatow* [17]. Mais il faut surtout retenir les études d'*Andrieux et Dodéro* [18] qui obtiennent du Si amorphe par électrolyse de mélanges de Na_2O et de SiO_2 . Enfin dans un travail très récent *Mattei et al.* [32], pour obtenir le Si à l'état liquide, électrolysent à une température au dessus de son point de fusion ($1415^\circ C$) des bains constitués de SiO_2 et d'oxydes alcalins ou alcalino-terreux, et obtiennent en résumé les résultats suivants:

Pas de Si avec les systèmes Rb_2O-SiO_2 et $CaO-SiO_2$, du K avec le système K_2O-SiO_2 et du Si avec les systèmes Li_2O-SiO_2 et $BaO-SiO_2-BaF_2$. Il est intéressant de signaler encore l'article de *Jørgensen* [33] qui électrolyse des couches solides minces de SiO_2 déposées sur du Si polycristallin et forme ainsi sur celui-ci une fine couche de Si. Enfin, *Lyakovich et al.* [34] par électrolyse de mélanges fondus de Na_2O et de SiO_2 entre 1050 et $1150^\circ C$ déposent sur des cathodes de fer Armco ou d'acier, en vue de les protéger de la corrosion, du Si qui forme des siliciures à la surface de ces métaux. Il ressort de ces travaux que les mélanges d'oxydes sont peu favorables à l'obtention de Si pur, les conditions d'opération étant toujours très sévères. C'est pourquoi d'ailleurs les chercheurs ajoutent souvent des fluorures pour les rendre moins malaisées; mais dès lors elles entrent dans le 3^e groupe.

2.3.2.2 Mélanges d'halogénures, sans oxyde

Les halogénures à considérer ici sont principalement des fluorures car les autres, notamment les chlorures sont des composés à caractère covalent très prononcé, généralement incompatibles avec les autres composés entrant dans cette catégorie. Il s'agit donc principalement de mélanges pouvant contenir des fluorures alcalins ou alcalino-terreux, des cryolithes et du SiF_4 . En fait, suite aux réactions se passant dans ces milieux, on a pratiquement toujours affaire à des silicofluorures généralement alcalins du type Me_2SiF_6 , composés présentant une assez bonne stabilité dans les conditions d'électrolyse. La caractéristique principale de cette catégorie est l'absence complète d'oxygène en particulier d'oxydes. Le premier travail dans ce domaine est celui de *Ullik* [10] déjà cité. Plus tard, *Wartenberg* [35] électrolyse un mélange de K_2SiF_6 et de $NaCl$ dans un creuset

de graphite à 600°C et obtient à la cathode une boule contenant le Si et à l'anode un dégagement de chlore. Il observe au dessus du bain, une pression de vapeur de SiF_4 assez élevée; cependant le Si obtenu dans ces conditions n'est pas pur. Stern et al. [36] opèrent avec des bains du même type que Wartenberg, mais en employant une anode constituée de granules de SiC et obtiennent du Si à 99,3%. Olstowski [37] avec un bain de LiF, NaF et de Na_2SiF_6 obtient sur cathode de Cu ou de Fe du Si et des siliciures; le gaz se dégageant à l'anode de C contient des fluorocarbones saturés et non saturés, du SiF_4 et du CO_2 . Cook [38] lors d'une importante étude sur la protection des métaux réfractaires revendique entre autres un procédé de revêtement de métaux par électrolyse d'un mélange de fluorures et de silicofluorures alcalins dans un système constitué d'une anode de Si (raffinage) et d'une cathode en métal à protéger. A la surface de ces métaux, il se forme une couche de siliciures recouvert parfois encore de Si. C'est un peu plus tard que dans notre laboratoire J. C. Giacometti [39] et R. Monnier et J. C. Giacometti [40] lors d'une étude sur le raffinage du Si, obtiennent cet élément à l'état très pur à partir de bains formés de NaF, KF ou LiF et K_2SiF_6 avec des anodes liquides d'alliages Cu-Si. Plus récemment, le Center for Materials Research de l'université de Stanford a entrepris diverses études d'obtention de Si, plus particulièrement destiné aux cellules solaires, à partir de mélanges de fluorures sans oxydes. Il y a tout d'abord un brevet de Cohen [41] sur un procédé de croissance épitaxiale de Si monocristallin par électrolyse de bains constitués de K_2SiF_6 et de fluorures alcalins sur une cathode de Si monocristallin, à des températures de 600 à 850°C et à des densités de courant de 0,2 à 1 A/dm². Un article de Cohen et de Huggins [42] décrit une méthode utilisant le même type d'électrolyte dans une atmosphère de He en absence totale d'oxygène permettant d'obtenir des films de Si de 2 à 10 μ d'épaisseur. Dans un 2e brevet Cohen [43] revendique un procédé de préparation de Si dans les mêmes conditions que ci-dessus mais avec des cathodes de métaux ne s'alliant pas avec Si dans les conditions d'opération, tels que Ag, W, Nb. Le Si polycristallin ainsi déposé se présente sous forme d'un film continu, cohérent et adhérent bien sur le support. Ces études se poursuivent dans ce centre [44, 45, 46 et 47] notamment avec une solution de K_2SiF_6 dans le flinak (eutectique ternaire LiF-NaF-KF) avec une cellule en carbone vitreux comprenant une anode de Pt et une cathode de Ag ou de C. Enfin très récemment, Olson et Carleton [48] utilisant un mélange de K_2SiF_6 et de KF ou/et de LiF procèdent à un raffinage de Si avec une anode constituée d'un alliage Cu-Si à 30% de Si métallurgique (préparé au four électrique) entièrement solide à 750°C, température de l'opération. Ils obtiennent une très bonne élimination des éléments à électronégativité plus élevée que celle du Si, mais aussi de ceux à électronégativité plus faible ce qu'ils attribuent aux propriétés semiperméables de l'anode. Ces mêmes auteurs plus

Kibbler [49] poursuivant ces études montrent que les traces d'impuretés retrouvées proviennent non de l'anode mais de l'électrolyte et des matériaux constitutifs de la cellule d'électrolyse.

2.3.2.3 Mélanges à base d'halogénures et de silice

C'est probablement dans l'état actuel de la situation le milieu le plus intéressant pour l'obtention du Si pur par voie électrochimique. La matière première la silice se trouve abondamment dans la nature, souvent dans un bon état de pureté. Les fluorures notamment la cryolithe, dont il existe d'importants gisements au Groenland et dont la synthèse industrielle est actuellement une opération courante, sont de bons solvants des oxydes en général et de la silice en particulier. En outre la présence d'oxydes dans ces milieux permet d'éviter l'effet d'anode et le dégagement à cette électrode de fluor ou de composés fluorés, ce qui est très important du point de vue industriel. Comme on dispose en plus de la technologie très élaborée du procédé Hall-Héroult d'obtention de Al pour la mise en oeuvre de la cryolithe, on voit que les conditions de base pour une réalisation industrielle de préparation du Si sont réunies. Comme on l'a vu, c'est à Minet [13] que l'on doit la première utilisation de la cryolithe à cette fin quoiqu'il n'ait obtenu que des alliages Al-Si; les travaux déjà cités de Batashev et al. [16] et de Beck [50] entrent dans cette catégorie.

Dès 1957, dans notre laboratoire nous avons entrepris une étude générale sur les solutions cryolithiques d'oxydes et tout d'abord de silice. L'électrolyse et le raffinage électrochimique de solutions de silice dans ce solvant ont fourni du Si très pur [39, 40, 51]. Ce procédé a été développé d'abord au laboratoire puis ensuite dans une installation-pilote; nous y reviendrons plus loin en détail. Mais notons cependant encore ici que Mergault [52] dans son travail de thèse sur les tensions de décomposition de quelques solutions d'oxydes dans la cryolithe obtient, d'ailleurs à son grand étonnement, du Si par électrolyse prolongée de ces solutions. En effet les idées en cours à cette époque étaient que le métal des oxydes en solution dans la cryolithe qui ne présentaient pas de dissociation par mesure cryométrique, ce qui est le cas de SiO_2 (v. Rolin [53]) ne se formait pas à la cathode. En outre, Mergault avait classé par erreur SiO_2 dans les oxydes plus électropositifs que Al_2O_3 , c'est-à-dire dont l'élément engagé dans l'oxyde dissous dans la cryolithe ne se dépose pas avant Al. Pour expliquer ce résultat, l'auteur envisage la présence dans ces solutions de quelques ions Si^{4+} qui ne seraient pas perceptibles par cryométrie. Shchetnikov [54] reprenant le travail de Beck sur le dépôt de Si sur Mo lui apporte des améliorations notables. En 1971 commence une étude importante de Grjotheim (Technical University of Trondheim) et de Matiasovsky (Institut de chimie inorganique de Bratislava) sur l'électrochimie des bains à base de cryolithe et de silice avec ou sans alumine. Tout d'abord une étude physico-chimique [55] sur ces milieux comprenant des mesures de densité et de conductivité dans l'angle cryolithe du diagramme ternaire $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dans un second article, les auteurs [56] ont déterminé,

dans ce même système, les tensions de décomposition de SiO_2 et de Al_2O_3 et calculé les rendements en courant. Dans le 3^e exposé [57], les tensions de décomposition sont données en fonction de la concentration de Al_2O_3 pour une cathode de Cu. Jusqu'à 20 A/dm^2 , seul le Si se dépose, au dessus des alliages Cu-Al-Si sont obtenus. Ces auteurs, dont le but principal est la préparation d'alliages binaires ou ternaires de Si publient encore plusieurs articles sur ce sujet [58 à 62]. Olson [63] opère lui avec une cathode de Sn liquide dans lequel on le sait le Si n'est pratiquement pas soluble et un électrolyte constitué de Na_3AlF_6 , LiF et de SiO_2 . Il obtient ainsi des cristaux bien formés de Si de 1 à 3 mm de dimension, facilement séparables de l'étain. Enfin, Elwell [64] par électrolyse de solutions de SiO_2 dans des eutectiques binaires fluorures alcalins et fluorures alcalino-terreux, plus spécialement NaF-CaF_2 , reçoit une boule cathodique contenant du Si cristallisé en grains fins dispersés dans la masse. On peut encore mentionner une récente demande de brevet français de Extramet, inv. : *Bienvenu* [65] qui revendique la production de films de Si de haute pureté par électrolyse ou par raffinage de solutions de nitrures alcalins et/ou alcalino-terreux dans un mélange d'halogénures alcalins et/ou alcalino-terreux dans lesquelles le Si est ionisé. L'intérêt de ce procédé par rapport aux précédents ne ressort cependant pas de la description du brevet. L'inventeur ne fournit malheureusement aucune information sur la nature des composés et des ions présents et ne propose aucun processus électrochimique, en particulier sur les phénomènes anodiques en électrolyse directe.

3. Travaux effectués en installation-pilote [67-70] *

Faisant suite aux études effectuées dans notre laboratoire déjà citées [39, 40, 51] nous avons entrepris des travaux en installation-pilote entre 1960 et 1966 sur le procédé d'obtention de Si, à partir de solutions cryolithiques de SiO_2 . Des essais ont été poursuivis simultanément au laboratoire afin de résoudre les problèmes posés par le pilote [67]; nous reviendrons plus loin sur les plus importantes de ces études. En pilote, nous avons toujours opéré avec des solutions cryolithiques de SiO_2 avec ou sans addition de Al_2O_3 , mais plus généralement sans. Les anodes étaient soit en carbone (électrolyse directe) soit en alliages Cu-Si liquides (raffinage); les cathodes étaient préférentiellement en C, mais aussi en d'autres matériaux tels que Si, SiC ou WC.

Deux types de fours ont été utilisés

1) Four à creuset de graphite avec des électrodes de C pour le démarrage à l'aide de courant triphasé [70], la température d'opération étant maintenue ensuite par le courant continu d'électrolyse. Les parois intérieures du

creuset étaient protégées par un revêtement solide de cryolithe et de silice. L'intensité maximum utilisée fut de 300 A.

2) Four à chauffage direct par le courant continu d'électrolyse (type four Al) avec une intensité allant jusqu'à 3000 A.

Dans ces travaux, les densités de courant cathodiques ont été poussées jusqu'à 80 A/dm^2 . Toutes les opérations menées dans des conditions normales jusqu'à cette densité de courant ont produit du Si en cristaux de 1 à 3 mm d'une teneur de 99,8 à 99,99%. Une légère perte de Si, tout à fait supportable d'ailleurs, sous forme de SiF_4 était observée. Nous n'avons jamais obtenu de films cohérents sur la cathode ce que d'ailleurs nous ne recherchions pas. Il se formait autour de celle-ci une masse épaisse contenant tout le Si. Sa séparation des autres constituants de la boule s'effectuait par distillation sous vide ou par dissolution sélective, suivie d'attaques par des réactifs convenables. Les traces de B et de P que contenait encore ce Si étaient éliminées par des traitements spéciaux sous vide sur le Si fondu. Ce produit après ultrapurification par zone fondue présentait toutes les qualités requises pour un bon semiconducteur. Il est particulièrement intéressant de relever ici que les traces d'impuretés retrouvées dans ce Si ne proviennent pas des processus normaux d'électrolyse mais des impuretés de l'électrolyte et des matériaux de la cellule. On ne retrouve en particulier ni Al ni Na qui sont des constituants même de l'électrolyte. Ce point très important pour ce procédé a été récemment confirmé par Olson [48, 49]. Pour diverses raisons, notamment économiques, ces travaux ont dû être abandonnés.

4. Les solutions cryolithiques d'oxydes: aspect électrochimique, thermodynamique et résultats d'électrolyses

4.1 Généralités

Les remarquables propriétés dissolvantes de la cryolithe, observées déjà par *Sainte-Claire Deville*, ont suscité de très nombreuses études physicochimiques sur les solutions cryolithiques d'oxydes et plus particulièrement sur celle d'alumine. Parmi ces travaux, sans chercher à en établir une liste exhaustive, on peut signaler la thèse de *Rolin* [53] qui classe les oxydes en 2 groupes principaux selon que les mesures cryométriques qu'il a effectuées dans la cryolithe les ont montré dissociés ou non; les oxydes dissociés devant donner par électrolyse le métal engagé dans l'oxyde, alors que ceux non dissociés devaient fournir Al. Comme on le verra plus loin et sans vouloir approfondir davantage ce problème, ce point de vue ne joue pas dans tous les cas. Parmi les travaux effectués dans ce domaine qui ne traitent cependant pas de la silice, on peut signaler encore ceux de *Hayakawa* et al. [72] sur la solubilité des divers oxydes dans la cryolithe et l'établissement des eutectiques binaires, de *Kido* [73] sur le système $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{ZrO}_2$, de *Yamaguchi* et al. [74] sur le système $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{TiO}_2$, de *Rolin* [75] sur la solubilité de quelques oxydes et sur leur structure dans ce solvant et enfin de *Matsushima* et al. [76] sur la nature de MgO, CaO et BaO dissous dans ce même milieu.

* Nous tenons à mentionner ici les principaux participants à ces importants travaux: *D. Barakat*, *J. C. Giacometti*, *H. Keller*, *P. Tissot* et *P. Grandjean*

4.2 Aspect thermodynamique et résultats d'électrolyse

Nous allons résumer les études effectuées au laboratoire sur les propriétés physico- et électrochimiques des solutions cryolithiques d'oxydes et en tirer quelques conclusions générales. Tout d'abord, à l'aide des valeurs thermodynamiques disponibles (notamment des tables de Barin et de Janaf) il a été établi le diagramme d'Ellingham des oxydes considérés, énergie libre de formation des oxydes ΔG_f° exprimée en kJ, resp. leurs tensions normales de décomposition en fonction de la température, déterminées par la relation $E^\circ = \frac{\Delta G_f^\circ}{n \cdot 5,5113}$

(fig. 1). Il s'agit là naturellement de valeurs pour les

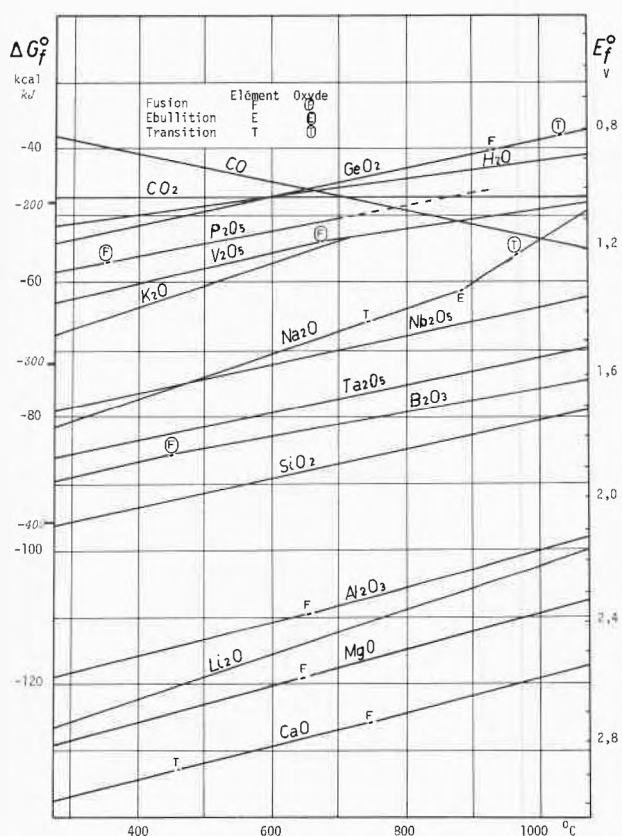


Fig. 1: Variation de l'énergie libre standard de formation ΔG_f° et des tensions normales de décomposition E_f° de quelques oxydes en fonction de la température par atome-gramme d'oxygène.

oxydes purs dans leur état d'équilibre à la température considérée ou des oxydes en solution saturée. En tout cas, les déterminations de tension que nous avons effectuées sont en bon accord avec ce point de vue. Ces mesures de tensions de décomposition (tdd) E_d ont été effectuées par extrapolation à courant nul des courbes des tensions pratiques de décomposition E_b et des tensions effectives d'électrolyse E_{eff} [77] (fig. 2). Ces valeurs sont définies par les relations

$$E_b = e_a + \eta_a + e_c + \eta_c + RI \text{ et } E_{eff} = e_a + \eta_a + e_c + \eta_c$$

dans lesquelles e_a et e_c sont resp. les potentiels de l'anode

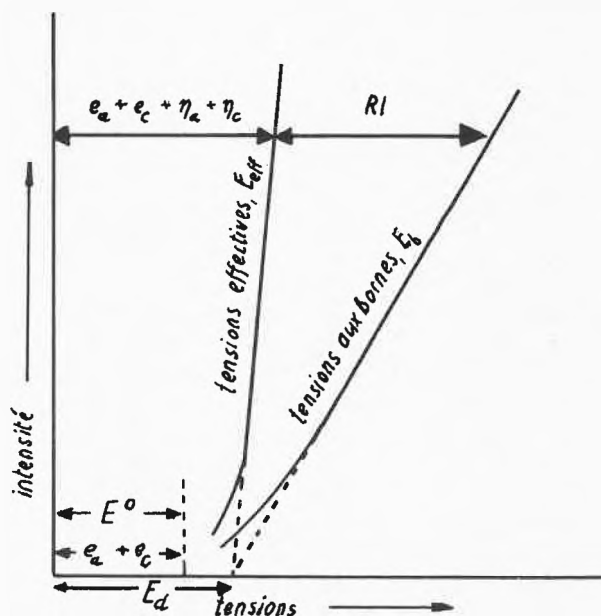


Fig. 2: Schéma général des différentes tensions d'électrolyse.

et de la cathode, η_a et η_c les surtensions anodiques et cathodiques, R la résistance de la cellule et I l'intensité.

Les tensions effectives d'électrolyse (quelquefois appelées aussi tensions de polarisation) E_{eff} sont les tensions mesurées aux bornes de la cellule immédiatement après coupure du courant; en principe ce doit être la tension aux bornes, diminuée de RI puisque $E_{eff} = E_b - RI$.

Voici résumés les travaux effectués:

Tout d'abord, une série des oxydes de la colonne Vb du tableau périodique, Ta_2O_5 , Nb_2O_5 et V_2O_5 [78, 79, 80] sur lesquels, on a déterminé les t.d.d. et obtenu régulièrement par électrolyse les métaux correspondants. Il a en outre été montré que malgré la faible différence de tension entre le Ta et le Nb, il était possible de séparer ces métaux par électrolyse de la solution cryolithique des 2 oxydes. Sur le système $Na_3AlF_6 - Ta_2O_5$, on a effectué des analyses thermiques et étudié les réactions entre ces 2 composés [81, 82]. Enfin sur ce même système le dépôt du Ta a été l'objet d'une étude chronopotentiométrique. L'électrolyse des solutions de GeO_2 [83, 84], de B_2O_3 [85] et de P_2O_5 [86, 87] a également fait l'objet d'études. Le tableau 1 résume les résultats obtenus avec les différents oxydes mis en oeuvre. La remarque d'une très grande importance qui en ressort tout d'abord c'est que le métal dont l'énergie libre standard de formation de son oxyde à 1273 °K est moins négative que celle de Al_2O_3 , c.à.d. dont la tension théorique de décomposition est moins électropositive, se dépose avant Al. alors que ceux dont les tensions sont plus électropositives donnent toujours Al. Ces résultats sont d'ailleurs en assez bon accord avec ceux de Rolin [53] et ceux de Mergault [52, 71] si on fait abstraction de quelques uns de leurs résultats certainement erronés. En effet, parmi les oxydes dont la t.d.d. est moins électropositive que celle de

Tableau 1: Différentes tensions et résultats d'électrolyse de quelques oxydes

oxydes	$\Delta G_{f,1273}^{\circ}$ pour $\frac{1}{2}$ mole d'O ₂ [kJ]	Tensions théoriques de décomposition		Tensions exp. de dé- composition $E_{d,c}$ [V]	Différence de tension avec Al ₂ O ₃ [V]	Electrolyses	Raffinages	
		E° [V]	E_c° [V]					
GeO ₂	-163,2	0,85	-0,25	-0,14	1,59	+ [83, 84]	+ [83, 84]	
H ₂ O	-173,7	0,90	-0,20			+		
P ₂ O ₅	-194,6	1,01	-0,09	+0,60	0,85	+ [86, 87]	pas d'essai	valeurs extrapolées
V ₂ O ₅	-205,0	1,06	-0,04	+0,60	0,85	+ [78]	id.	
Na ₂ O	-234,3	1,21	+0,11			Al		
Nb ₂ O ₅	-272,0	1,40	+0,30	+0,64	0,81	+ [78]	id.	
Ta ₂ O ₅	-299,2	1,55	+0,45	+0,91	0,54	+ [78]	id.	
B ₂ O ₃	-322,1	1,68	+0,58	+1,0	0,45	+ [85]	id.	
SiO ₂	-326,4	1,70	+0,60	+0,95	0,50	+ [51]	+ [39, 40]	
Al ₂ O ₃	-420,6	2,18	+1,08	+1,45	0	+	+	
Li ₂ O	-428,9	2,22	+1,12			Al	pas d'essai	
MgO	-460,3	2,4	+1,3			Al	id.	
CaO	-498,0	2,6	+1,5			Al	id.	

$\Delta G_{f,1273}^{\circ}$ Energies libres standards de formation des oxydes par atome-gramme d'oxygène, à 1000°C

$$E^{\circ} \quad \text{Tensions normales de décomposition, calculées selon } E^{\circ} = \frac{-\Delta G^{\circ} (\text{réaction chimique})}{n \cdot 5,511} = \frac{-\Delta G_{f,1273}^{\circ}}{11,023}$$

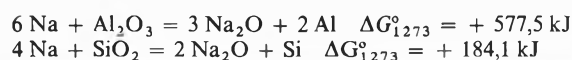
$E_c^{\circ} = E^{\circ} - 1,1$ v, tension tenu compte des processus anodiques sur le carbone

$E_{d,c}$ Tensions expérimentales de décomposition [77] avec anode de carbone

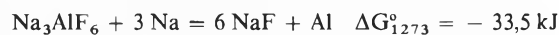
Différence de tension expérimentale entre l'oxyde et l'alumine $E_{d,c} - E_{d,c \text{ Al}_2\text{O}_3}$

+ Obtention électrolytique du métal

Al₂O₃ et qui donne le métal engagé, on peut noter Si, Mn, Cr, W, Fe, Co, Ni et Mo. En revanche, c'est Al qui se dépose quand les t.d.d. des oxydes sont plus électro-positives tels que BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZrO₂. Signalons cependant que les quelques essais faits avec TiO₂ n'ont pas fourni Ti mais des oxydes à basse valence. En conclusion, il faut relever la remarquable concordance entre la noblesse des métaux engagés dans les oxydes et l'ordre de leur décharge. Il y a cependant une importante exception à cette règle c'est celle du sodium qui devrait se former avant le Si et à fortiori avant Al et cela n'est le cas ni pour les solutions cryolithiques de Si ni pour celles de Al. On observe même que Si obtenu dans ces solutions ne contient que de faibles traces de Na. Quoique ce problème ait été l'objet de nombreuses études, aucune hypothèse n'est encore tout à fait satisfaisante. Sans vouloir ouvrir ici une discussion sur les solutions cryolithiques de Al₂O₃ nous devons les prendre en considération vu les évidentes analogies avec celles de SiO₂. Dans les cuves d'électrolyse de Al fonctionnant normalement, on ne retrouve jamais de Na à la cathode sinon à l'état de trace dans Al. En effet les réactions suivantes sont thermodynamiquement impossibles et si le Na se formait primordialement, comme certains auteurs le prétendaient dans d'anciennes publications, il ne pourrait réduire ni Al₂O₃ ni SiO₂:

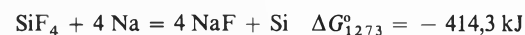


En ce qui concerne plus particulièrement les bains comprenant des fluorures sans oxyde; les équations à considérer sont



Grjotheim [88] a confirmé expérimentalement que cette réaction se passait bien; en traitant de la cryolithe par des vapeurs de Na, il a effectivement obtenu des globules de Al, ce qui est en bon accord avec l'équation ci-dessus, mais ce qui ne signifie pas pour autant qu'en présence d'oxydes, le sodium soit moins noble que l'aluminium.

En ce qui concerne le Si, la réaction est encore plus favorable thermodynamiquement



Cette réaction a d'ailleurs fait l'objet de l'étude déjà citée de Sanjurjo [20]. On peut encore noter que si SiF₄ est lié avec NaF en donnant Na₂SiF₆, l'équation correspondante reste encore fortement exergonique.



Dans le tableau ci-dessous sont données les valeurs d'énergie libre de formation des fluorures intéressant ce

	$\Delta G_{f,1273}^{\circ}$ [kJ]	E° [V]
$\frac{1}{4} \text{ Si} + \frac{1}{2} \text{ F}_2 = \frac{1}{4} \text{ SiF}_4$	- 360	3,7
$\frac{1}{3} \text{ Al} + \frac{1}{2} \text{ F}_2 = \frac{1}{3} \text{ AlF}_3$	- 397,5	4,1
$\text{Na} + \frac{1}{2} \text{ F}_2 = \text{ NaF}$	- 447,8	4,7

problème pour $\frac{1}{2}$ mole de F_2 et les tensions normales de décomposition de ces composés.

Les différents procédés électrochimiques d'obtention du Si mentionnés dans le 2e groupe des électrolytes sont donc en bon accord avec la thermodynamique même en ce qui concerne Na. Dans les systèmes constitués uniquement d'oxydes les résultats ne sont pas toujours en bon accord avec la thermodynamique, mais on est en droit de faire à leur endroit quelques réserves, considérant les grandes difficultés de ces opérations.

En résumé, on constate qu'avec les électrolytes comprenant uniquement des fluorures ou uniquement des oxydes les résultats sont en règle générale en bon accord avec la thermodynamique. L'importante question qui se pose est de savoir pourquoi cela ne joue plus pour les solutions mixtes fluorures/oxydes où l'on obtient régulièrement Al et Si à l'état pur et cela en dépit de la présence certaine de nombreux ions Na^+ . Ce problème est très complexe et aucune hypothèse proposée jusqu'ici n'est pleinement satisfaisante. Ces milieux sont certainement le lieu d'équilibres nombreux; on peut dès lors admettre que Na_2O est lié de telle sorte que l'énergie nécessaire à sa libération ajoutée à celle de sa dissociation en ses éléments est plus grande que l'énergie de dissociation des oxydes Al_2O_3 et SiO_2 . Le sodium se comporte donc comme s'il était lié au fluor et non à l'oxygène et sa décharge suit alors l'ordre des systèmes à fluorures purs.

Quoique nous ne disposions actuellement d'aucun argument bien fondé pour supporter une telle interprétation, il apparaît cependant raisonnable de rechercher les raisons de ces résultats expérimentaux dans cette voie.

5. Le système $Na_3AlF_6 - SiO_2 - Al_2O_3$

5.1 Les diagrammes d'équilibre

Il s'agit de faire à ce sujet quelques remarques générales préliminaires. Les températures élevées auxquelles les systèmes à base de cryolithe sont liquides et leur agressivité rendent leurs mesures physico- et électrochimiques toujours très délicates. Et cela d'autant plus que l'équilibre de certaines réactions se passant dans ces milieux est lent à s'établir et que l'identification des composés se formant reste souvent incertaine. Il faut encore rappeler ici que les systèmes à plusieurs composants ne se comportent comme tels que si les seules réactions possibles sont celles d'addition entre eux. Le nombre des espèces moléculaires ne doit pas dépasser celui des composants; cela concerne entre autres les systèmes à base de cryolithe. Dans les systèmes cryolithe/silice, il y a en fait 5 éléments: Al, Si, Na, O et F ce qui permet d'envisager un grand nombre de réactions, bien sûr pas toutes d'addition, entre les composants. Si la thermodynamique permet dans une certaine mesure de faire un tri parmi celles-ci, il faut reconnaître qu'il reste encore de nombreuses lacunes.

Il ressort de ces remarques que les systèmes $Na_3AlF_6 - SiO_2$ et $Na_3AlF_6 - Al_2O_3 - SiO_2$ ne peuvent être considérés resp. comme véritablement binaire et ternaire; il s'agit de systèmes certainement plus complexes. Ce problème général a d'ailleurs déjà fait l'objet d'une étude dans notre laboratoire avec le système $Na_3AlF_6 - Ta_2O_5$ [80, 81] dont l'analyse thermique différentielle a montré qu'il ne se comportait pas comme un véritable binaire. Des essais de distillation sous vide de ce mélange à 2 composants ont effectivement donné un composé non constitué par addition de ces 2 corps. Il s'agit du tantalate de sodium $NaTaO_3$, dont l'équation de formation proposée est



Il a alors été possible d'établir le diagramme du système $Na_3AlF_6 - NaTaO_3$ dont le comportement se rapproche davantage d'un binaire.

Le plupart des auteurs ayant opéré avec des solutions cryolithiques de silice ont observé, comme nous-mêmes, une réaction lente entre ces 2 composés avec un léger dégagement de SiF_4 . Cela signifie que le système ne peut trouver un équilibre stable à une température donnée que dans un récipient fermé à une pression déterminée de ce gaz. Ces réserves ne signifient cependant pas l'impossibilité d'établir des diagrammes pour de tels systèmes; il faut garder à l'esprit qu'il ne s'agit pas de diagrammes thermodynamiquement stables mais que leur évolution est suffisamment lente pour qu'ils présentent un intérêt pratique certain.

Le système $Na_3AlF_6 - SiO_2 - Al_2O_3$ comprend 3 bi-

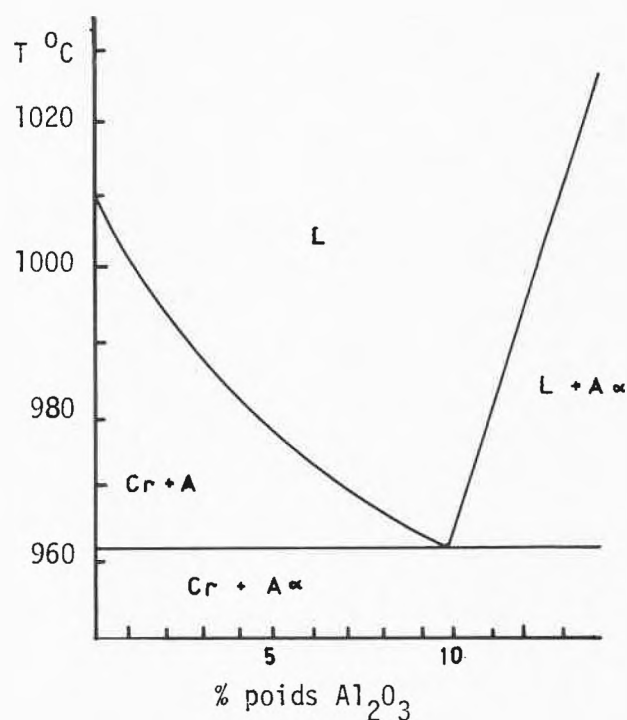


Fig. 3: Système $Na_3AlF_6 - Al_2O_3$ [89]; L: liquide; A: alumine; Cr: cryolithe.

naires représentés dans le diagramme par les 3 côtés du triangle.

a) Le système $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (diagramme simplifié, Fig. 3 [89])

De par son grand intérêt industriel, ce système a fait l'objet de très nombreux travaux et son diagramme peut être considéré actuellement comme bien établi dans la partie riche en cryolithe: il ne comprend ni composés, ni solutions solides de Al_2O_3 dans la cryolithe; son eutectique se situe vers 960°C pour 10,5% de Al_2O_3 .

b) Le système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (Fig. 4 [90])

C'est un système bien connu dans le domaine des réfractaires. Il présente un composé à fusion incongruente la mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ et un eutectique proche de SiO_2 à 1595°C . Au dessous de cette température, il est donc toujours solide.

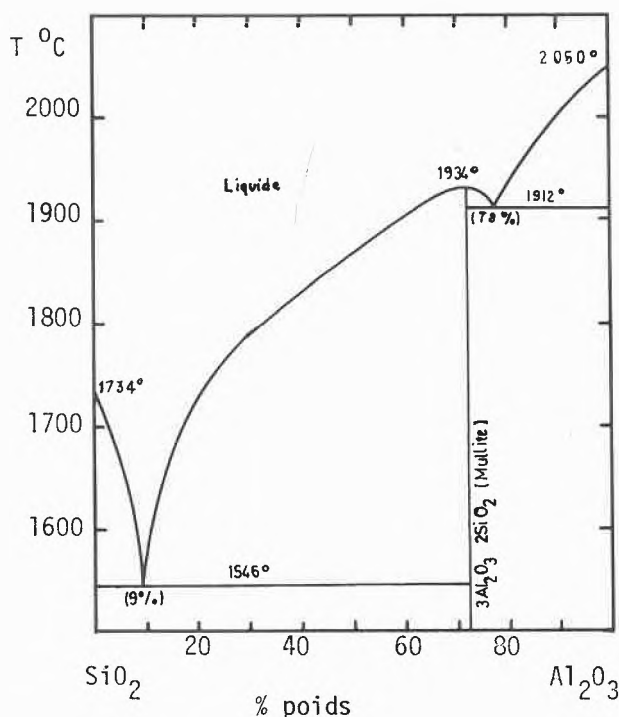


Fig. 4: Système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [90].

c) Le système $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{SiO}_2$ et $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 6)

Vu les liens étroits entre ces 2 systèmes et le fait que le système binaire n'a jamais été établi séparément, ils seront traités ensemble. Grjotheim et al. [55] ont déterminé les densités et les conductivités à 1000°C des systèmes binaires avec la cryolithe (Fig. 5 et 7). On relève une légère diminution de la densité et de la conductivité avec l'augmentation de la teneur de ces oxydes. Les auteurs attribuent le désaccord avec les travaux antérieurs de Belyaev [91] à la technique insuffisamment précise utilisée par ce dernier. C'est Batashev et al. [16] qui ont les premiers procédé à la détermination de la

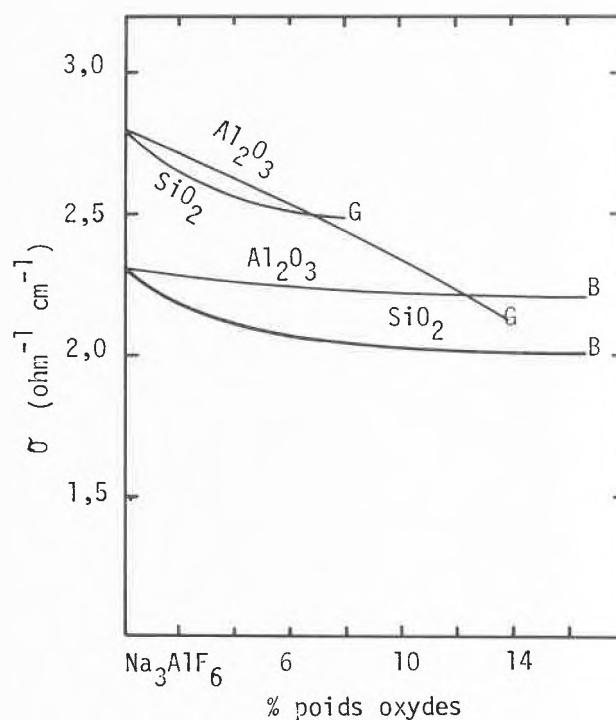


Fig. 5: Conductivité spécifique des systèmes binaires $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-SiO}_2$; B: Belyaev, G: Grjotheim [55].

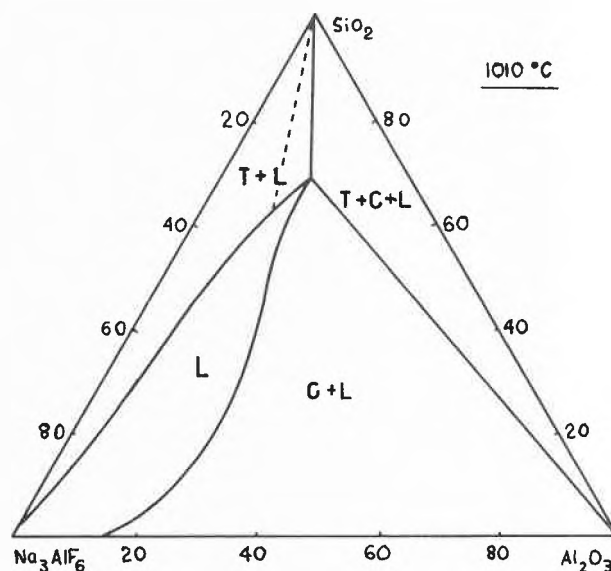


Fig. 6: Système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en % poids [79]; L: liquide; T: tridymite; C: corindon.

partie du diagramme ternaire jusqu'à 20% de chacun des oxydes. Plus tard Weill et al. [92] (Fig. 6) ont établi, par l'examen d'échantillons fortement trempés au microscope polarisant et par diffraction des rayons x, des sections isothermes à 800 et 1010°C de ce diagramme. A cette température, on peut remarquer que la solubilité de SiO_2 est un peu moins de 5% mais augmente

fortement avec la teneur en Al₂O₃. Il est intéressant de relever la composition du point invariant à 1010 °C; elle est de 69 % de SiO₂ et de 14 % de Al₂O₃. Du point de vue appliqué, on se trouve cependant dans un domaine vitreux inutilisable pour les électrolyses par suite de leur viscosité et résistivité très élevées.

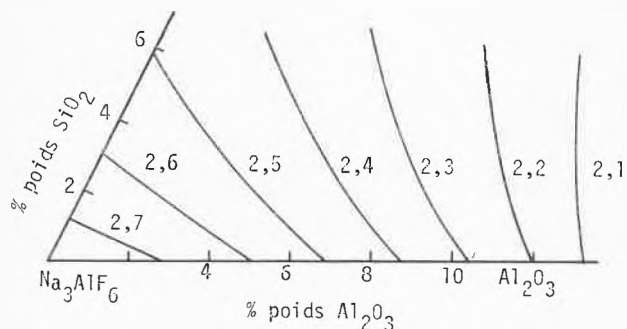


Fig. 7: Conductivité spécifique dans le système Na₃AlF₆-Al₂O₃-SiO₂ [46].

5.2 Les réactions de la silice avec la cryolithe

On a vu que vers 1000 °C selon Weill [92] (Fig. 6) et nos propres observations, la solubilité de la silice dans la cryolithe est d'env. 5 % et qu'elle augmente fortement avec la teneur en alumine. Une valeur susceptible de fournir des informations intéressantes sur les réactions dans ces milieux est l'enthalpie de dissolution des oxydes, dans notre cas de la silice dans la cryolithe. Plusieurs auteurs ont étudié et mis au point des méthodes pour ces déterminations dans les sels fondus, en particulier pour les enthalpies de dissolution d'oxydes dans la cryolithe. [93 à 98]. Ils ont montré que pour tous les oxydes étudiés cette enthalpie est positive. La valeur pour la silice n'a malheureusement pas pu être mesurée à cause de sa trop lente vitesse de dissolution dans ce solvant [97]. On peut cependant déduire de ces travaux, pour diverses bonnes raisons, que cette dissolution est également endothermique. Cette curieuse variation positive d'enthalpie de dissolution des oxydes dans la cryolithe signifie que vers 1000 °C le ΔH de dissolution comprenant l'ensemble des phénomènes physiques et chimiques entre ces 2 composés est positif. L'opération de dissolution étant spontanée, sa variation d'énergie libre ΔG est négative; il faut donc que la variation d'entropie ΔS soit positive et suffisamment importante pour que, en valeur absolue TΔS > ΔH puisque ΔH = ΔG + TΔS. On peut écrire globalement que ΣΔH réactions chimiques + ΣΔH effets physiques > 0.

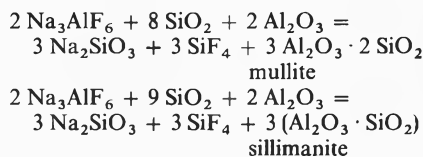
Le 2e terme étant sans doute faible, il est nécessaire que la somme des effets chimiques soit fortement positive. Ce problème très important pour une meilleure connaissance de la constitution de ces solutions justifierait une étude plus approfondie. Nos travaux [48] ont montré que lors de la dissolution de SiO₂ dans Na₃AlF₆, il y a toujours

un faible dégagement de SiF₄; une étude effectuée dans notre laboratoire [66] par la méthode de transport, en faisant barboter de l'argon dans le bain à une vitesse telle que l'équilibre soit toujours atteint, a donné les résultats suivants exprimés en pression de vapeur.

après 2 h. de barbotage 40 mbars SiF₄
 après 24 h. de barbotage 4 mbars SiF₄

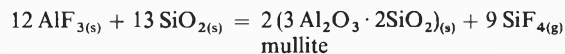
Ces résultats concordent mal avec ceux de Grjotheim et al. [104] qui montrent un fort dégagement de SiF₄; cela peut provenir de conditions différentes de travail, notamment de traces d'eau qui favorisent la formation de SiF₄ comme nous l'avons observé lors de nos essais.

Diverses études ont été effectuées sur les réactions entre la silice et la cryolithe. La première publication est due à Ivanova [99] qui a opéré en creuset ouvert sur le ternaire Na₃AlF₆ - SiO₂ - Al₂O₃; ces résultats, assez différents de ceux de Weill [92] sont concrétisés par les réactions suivantes:

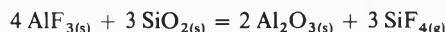


cette dernière réaction apparaissant peu vraisemblable, l'auteur en conclut que les silicates de Na et ceux de Al réagissent entre eux pour donner des aluminosilicates de sodium, notamment la néphéline Na₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂, (les ΔG_{1300°C} de ces réactions étant selon elle resp. de -567,0 et -295,4 kJ ce qui est en accord avec notre étude sur la distillation sous vide de ce système (voir plus loin).

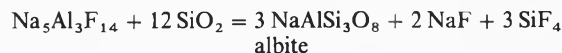
Locsei [100] dans une étude sur les réactions entre AlF₃ et SiO₂ conclut à la réaction suivante:



La formation de SiF₄ commence à 600 °C et devient intense entre 800 et 1000 °C avec à cette dernière température formation de mullite. La réaction à basse température proposée par l'auteur est

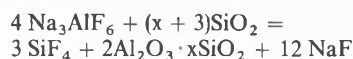


Lors d'une étude sur le traitement thermique du béryl par Na₂SiF₆, Everest et al. [101] montrent que dans les conditions où les pertes en SiF₄ sont faibles, le seul composé identifiable est la chiolithe, Na₅Al₃F₁₄ alors que lorsqu'elles sont appréciables, ils retrouvent seulement la cryolithe et l'albite ce qui peut s'expliquer par la réaction,

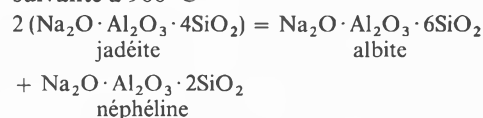


Une étude plus complète des réactions entre la cryolithe et la silice a été effectuée par Snow et al. [102]; ils placent un petit récipient contenant 80 g de Na₃AlF₆ et 15 g de SiO₂ dans un tube chauffé à 1010 °C à travers lequel

circule de l'azote sec. Au cours de l'opération, ils analysent, en fonction du temps, les gaz dégagés et les résidus de la nacelle trempés. Ils observent sur ceux-ci durant les 150 premières minutes une forte chute de la teneur en SiO_2 simultanément à une importante augmentation en Al_2O_3 et en Na_2O ; en prolongeant le chauffage, la teneur totale des oxydes simples tombe à zéro, par suite de formation de silicates d'aluminium, tel que l'albite. Les auteurs proposent un processus en 2 étapes, dans une première période de 30 minutes il y a formation de Al_2O_3 et de silicate d'aluminium selon



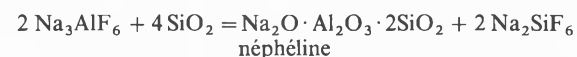
Après ce temps dans une 2e période, il y a une réaction lente entre les oxydes et les fluorures accompagnée d'un léger dégagement de SiF_4 et formation de composés constitués des 3 oxydes, tels que la jadéite. Celle-ci selon Schairer et al. [103] se dismute de la manière suivante à 900°C



Selon Snow et al. [102] la réaction globale est



Pour notre part [66], nous avons effectué des essais d'évaporation sous vide de mélanges $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{SiO}_2$ et cela pour 3 teneurs en SiO_2 (2, 4 et 6% en poids) avec le dispositif déjà décrit par Hinden et al. [81] pour le système $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Ta}_2\text{O}_5$. Il a été ajouté, afin de retenir SiF_4 , un piège à azote liquide entre le tube et la pompe à vide. Ces opérations se sont passées à 1010°C avec un vide de 10^{-2} mbar. On a obtenu ainsi 3 fractions: le résidu, le condensat sur le doigt refroidi et le condensat retenu dans le piège à azote liquide. Dans le résidu le seul composé identifié par les rayons x est la néphéline. On en a déduit l'équation suivante



Ces résultats sont donc d'une façon générale en bon accord avec ceux de Ivanova [99] et de Snow et al. [102]. Il est cependant bien évident que les composés retrouvés dans le résidu ne sont pas nécessairement les mêmes que ceux contenus dans la solution cryolithique de départ; mais cela montre tout de même la forte tendance dans ces milieux à la formation de composés à 3 oxydes.

Quoique l'ensemble de ces résultats ne permettent pas de se faire une image précise de la structure des solutions cryolithiques de silice, on peut cependant en tirer quelques conclusions utiles;

1) Ces milieux sont l'objet de nombreuses réactions dont les vitesses sont sans doute assez différentes et qui aboutissent ou non à des équilibres stables.

2) Au début, on a certainement une réaction avec dégagement de SiF_4 qui est retenu dans une mesure importante par NaF qui a été produit en même temps, selon



équilibre qui à 1000°C tend encore fortement vers la droite.

3) Les premières réactions fournissent probablement des silicates de Al et des silicates de Na qui par la suite réagissent entre eux pour donner des composés à 3 oxydes du type de la néphéline.

4) On doit donc retrouver des anions silicates, des anions O^{2-} ou contenant O, des cations Na^+ principaux transporteurs du courant et des cations Si^{4+} ou contenant Si.

6. Les mécanismes

Nous rassemblons tout d'abord, dans les différents cas, les résultats les plus significatifs et examinons s'ils sont en accord ou non avec la thermodynamique du point de vue où nous nous sommes placés dans le chap.4. Nous indiquons ensuite les hypothèses sur les mécanismes des auteurs qui en ont formulées et proposons quelques conclusions avec les réserves nécessitées par les difficultés techniques des mesures, plus particulièrement en milieu d'oxydes purs et l'incertitude de leur interprétation.

6.1 Systèmes d'oxydes purs

Les premiers travaux importants dans ce domaine sont ceux de Dodero [18, 19] qui a effectué une étude poussée sur les systèmes oxydes-silice. Pour rendre les opérations plus aisées, l'auteur a souvent ajouté des fluorures, mais seuls les essais sans ces halogénures seront pris en considération ci-dessous. Comme on l'a vu, on peut déduire des valeurs de $\Delta G_{f, \text{temp. oper.}}$ des oxydes l'ordre de décharge des cations des métaux engagés dans ces oxydes; ainsi se déposent avant Si: Na, K, Rb et la plupart des métaux communs et après: Li, Ba, Ca, Al, etc. Les résultats de Dodero sont les suivants: les systèmes $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ déposent par électrolyse du Si amorphe en bains acides (excès de SiO_2) et en bains neutres, mais pas en bains alcalins (excès d'oxydes métalliques) ce qui est partiellement en désaccord avec la thermodynamique. Avec le mélange SiO_2/MnO , il obtient conformément cette fois à la thermodynamique du Mn faiblement allié avec Si. L'hypothèse proposée par Dodero pour expliquer ces résultats est la suivante:

- 1) formation primaire du métal de l'oxyde accompagnant
- 2) réduction de SiO_2 par le métal ainsi formé
- 3) combinaison du Si avec le métal (dans le cas des alliages).

L'auteur suggère pour le mécanisme anodique la décharge primaire des ions O^{2-} . *Mattei* et al. [32] électrolysent à des températures au dessus du P.F. du Si, des mélanges SiO_2 /oxydes métalliques et obtiennent, en accord avec la thermodynamique, du Si avec le système SiO_2/Li_2O , du K avec SiO_2/K_2O et pas de Si avec le système SiO_2/Rb_2O . En revanche, en opposition avec la thermodynamique, ils ne reçoivent pas de Si du système SiO_2/CaO . Ces auteurs ne proposent aucun mécanisme.

Jörgensen [33] en appliquant une tension externe à un système solide: Pt poreux | SiO_2 pur | Si semiconducteur (type p), de telle sorte que l'interface Si | SiO_2 soit négative, provoque une électrolyse avec diminution de l'épaisseur de la couche de SiO_2 , dépôt de Si polycristallin sur le support de Si et dégagement d'oxygène sur l'électrode de Pt. Le SiO_2 - électrolyte était formé en oxydant le Si du support par de l'oxygène vers $850^\circ C$. La mesure de la tension d'arrêt (ni électrolyse ni oxydation) lui permet, à l'aide de l'équation $E_{stop} = \frac{\Delta G_f^\circ}{n \cdot F}$ dans laquelle E_{stop} est la tension d'arrêt, ΔG_f° l'énergie libre de formation de SiO_2 et F la constante de Faraday, de calculer n le nombre d'électrons mis en oeuvre. La valeur ainsi trouvée est de 4 ce qui signifie qu'il faut 4 électrons pour déposer un atome de Si et former 2 atomes d'oxygène. L'auteur en déduit la présence d'ions Si^{4+} ou de cations contenant du Si et d'anions O^{2-} et que seuls ces derniers transportent le courant. Cela est en accord avec *Deville* [5] mais s'oppose à *Hampe* [12] et à *Dodero* [19]. *Lyakhovich* et al. [34] en électrolysant entre 1050 et $1150^\circ C$ un bain constitué de SiO_2 et de Na_2O obtiennent des siliciures sur des cathodes de fer Armco et d'acier; ils observent que la teneur en SiO_2 du bain joue un rôle important dans ces opérations. Quoiqu'il en soit si l'on tient compte de l'énergie libre de formation des siliciures, la décharge du Si dans ce cas se justifie bien. Très peu d'études ont été réalisées sur les processus anodiques dans ces milieux. Il ressort cependant des travaux de *Dodero* et de *Jörgensen* que la formation de l'oxygène à l'anode est primaire; fait qui paraît bien établi aujourd'hui. Les métaux alcalins Na, K et Rb ne pouvant réduire SiO_2 et pour d'autres raisons encore, l'hypothèse de *Dodero* sur leur formation primaire est à rejeter. Il n'en reste pas moins que l'obtention de Si dans ces milieux reste difficile à expliquer. Il faut se rappeler cependant que les mélanges d'oxydes forment une classe à part dans les sels fondus tant par leur structure que par leur comportement. Les ions pouvant être présents dans ces bains contenant SiO_2 sont des anions silicates tels que SiO_3^{2-} , SiO_4^{4-} etc. et peut-être aussi O^{2-} et les cations du métal de l'oxyde ajouté. On peut d'ailleurs penser que la silice lorsqu'elle est en excès dispose d'une certaine liberté et qu'elle peut être dissociée comme d'ailleurs les anions silicates et fournir en très faible quantité des ions Si^{4+} ou des cations contenant cet élément qui lors de l'électrolyse se

décharge à la cathode. Cette hypothèse est en bon accord avec la plupart des résultats obtenus avec ces bains.

6.2 Systèmes d'halogénures purs

On a pratiquement toujours affaire à des mélanges de fluorures généralement alcalins et/ou alcalino-terreux et de SiF_4 . Ce dernier, normalement gazeux aux températures d'opération, est retenu dans ce bain, par formation avec ces fluorures, de silicofluorures alcalins ou alcalino-terreux. Tous les auteurs ayant effectué des électrolyses avec ce type de bains, ont obtenu sans difficulté du Si pur. Cela joue bien avec la thermodynamique, puisque contrairement aux oxydes l'énergie libre de formation de SiF_4 à la température d'opération $\Delta G_f^\circ_{temp., oper.}$ est moins négative que celles de NaF et KF. Une étude de mécanisme a été effectuée récemment par *Rose* et al. [105] sur le système $K_2SiF_6 - LiF-NaF-KF$ par voltammétrie cyclique. A peu près en même temps *Elwell* et al. [106] entreprennent d'une façon plus approfondie une étude similaire sur le même système avec des cathodes stationnaires et tournantes. Ils en déduisent que le transfert d'électrons à l'interface électrolyte-cathode est l'étape déterminante de vitesse et que ce mécanisme est précédé par une réaction chimique qui serait pour les auteurs la dissociation de complexes polynucléaires du type Si_nF_{2n+2} . Cependant la formation de ce complexe apparaît impossible dans les conditions où les auteurs ont opéré; en effet, l'équation $SiF_4 + Si = 2 SiF_2$ suivie de $SiF_4 + n SiF_2 = Si_{n+1}F_{2(n+2)}$ capable de donner des composés de ce type est thermodynamiquement inacceptable. L'interprétation du mécanisme de cette réaction par les auteurs est malheureusement fondée sur une présentation erronée des résultats (les maximums de courant cathodique sont donnés comme décroissants avec l'augmentation de la vitesse de balayage). Néanmoins, les voltammogrammes présentés par *Elwell* et *Rao* font apparaître clairement que le courant anodique, mesuré lors du balayage de retour est nettement (jusqu'à plusieurs fois) plus grand que le courant cathodique correspondant. Une situation de ce genre ne peut s'expliquer que par la formation d'un alliage ou d'un composé entre le Si et le matériau de l'électrode (l'argent ou le graphite selon les indications des auteurs). Dans un tel cas le rapport entre les maximums des courants anodiques et cathodiques plus grand que 1 serait justifié par une attaque du matériau de l'électrode parallèlement à la redissolution anodique du Si. Il s'ensuit que dans ces conditions, toute considération à propos du mécanisme du dépôt cathodique et de la nature de l'espèce électroactive devient sans fondement. Quoiqu'il en soit, il semble raisonnable d'admettre aujourd'hui que le processus cathodique consiste en la décharge d'un cation contenant Si produit par la dissociation d'une particule chargée ou non et formant un atome de Si par un transfert de 4 électrons.

L'étude des processus anodiques dans ces milieux a généralement été délaissée, en dépit de l'intérêt évident qu'ils présentent pour une compréhension globale des phénomènes. *Olstowski* [37] cependant par électrolyse d'un mélange de LiF, NaF, KF et Na_2SiF_6 obtient des siliciures et du Si amorphe sur cathode de Cu ou de Fe et détecte dans les gaz anodiques des fluorocarbones saturés et non saturés, du SiF_4 et du CO_2 . Ces 2 derniers composés n'étant cependant certainement pas de formation anodiques. *Watanabe* [108] dans une étude de milieux fluorés sans Si ni O, propose une décharge de l'ion F^- sur le carbone avec formation de fluorure de graphite qui se décompose thermiquement en C et CF_4 , ce qui est en bon accord avec l'étude sur l'effet d'anode de *Calandra* et al. [109] dans du NaF pur fondu avec une anode de carbone.

6.3 Systèmes de fluorures et d'oxydes dont la silice

Lors de nos travaux dans ce domaine [51] nous avons proposé des mécanismes simples pour les électrolyses de solutions cryolithiques de silice, basés essentiellement sur des observations faites au cours des opérations et sur des mesures de tensions.

1) Obtention de Si de bonne pureté (de 99,9 et 99,99 %) même à densité de courant élevée. Les traces d'impuretés décelées proviennent d'éléments plus nobles que Si contenus dans les matériaux ou dans l'électrolyte. En particulier, Na qui pourrait faire l'objet d'une décharge primaire ne se retrouve en tout cas pas en quantité plus importante que les autres impuretés. Cela est en bon accord avec les travaux ultérieurs de *Olson* et al. [48, 49].

2) Les mesures de tensions de décomposition à courant nul sont toujours en bon accord soit en électrolyse directe soit en raffinage avec les tensions théoriques calculées à partir des valeurs thermodynamiques des réactions globales.

3) Les processus anodiques aboutissent à l'obtention d'oxygène sur anode inerte et d'un mélange de CO et de CO_2 sur électrode de graphite, ce dernier phénomène faisant partie intégrante de la réaction électrochimique globale.

4) Les opérations de raffinage fonctionnent très bien selon ses principes de base; E_d mesuré avec une anode de Si est de 0,03 V et de 0,3 V pour une anode d'alliage Cu-Si.

5) Tenu compte des dispositifs électrochimiques utilisés, les rendements en courant sont bons.

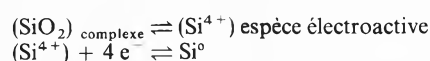
Nous proposons un processus cathodique consistant en une décharge d'ion Si^{4+} (certainement en très faible concentration) ou de cations contenant du Si et se déchargeant avec 4 électrons pour un atome de Si. A ce sujet, on peut faire les remarques suivantes; dans la

mesure ou la formule de *Nernst* $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log a$ (conc. ou activité du cation considéré) est applicable dans ce cas, on constate que même pour des concentrations faibles ou très faibles, l'espèce électroactive qui fournit le Si peut encore se décharger.

De son côté le processus anodique comprenait la décharge d'anions O^{2-} ou d'anions contenant de l'oxygène et formant un atome de cet élément pour un échange de 2 électrons.

Tous les auteurs qui à notre connaissance ont opéré avec des solutions de SiO_2 dans des fluorures alcalins ou alcalino-terreux ont obtenu du Si à la cathode et de l'oxygène à l'anode inerte. Dans une série de travaux *Grjotheim* et al. dont nous avons déjà mentionné les principales publications ont montré que pour des mélanges ternaires $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ le Si se dépose seul jusqu'à une densité de courant de 20 A/dm² [57]. Selon ces auteurs les tensions de décomposition pratiques se rapprochent l'une de l'autre avec l'augmentation de la concentration en Al_2O_3 de telle sorte que ces 2 éléments finissent par se déposer simultanément. Il serait intéressant de connaître les tensions de décomposition de ces 2 oxydes en fonction de la composition du ternaire. De notre côté, nous avons obtenu du Si très pur dans ce milieu mais sans addition de Al_2O_3 en tout cas jusqu'à 50 A/dm².

Enfin une importante étude a été effectuée par *Frazer* et al. [107] sur les solutions cryolithiques de silice par chronopotentiométrie avec une cathode de Ni dans un large domaine de concentration de SiO_2 et de densité de courant. A basse concentration et faible densité de courant les courbes obtenues sont mal définies ce que les auteurs attribuent à la proximité des potentiels de dépôt de Si et de Al. Pour des concentrations plus élevées, l'interprétation des chronopotentiogrammes aboutit à un mécanisme consistant en une première étape à lente prédissofiation d'un complexe de la silice produisant une espèce électroactive qui en 2e étape se décharge avec un jeu de 4 électrons pour un atome de Si.



La lente réaction chimique et l'interaction Si-Ni provoquent une courbure anormale de la courbe $E = \ln(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}$ et une déviation de la valeur de n qui aurait dû être trouvée égale à 4. Par analogie avec des conclusions faites dans diverses études sur la formation de complexes dans les solutions cryolithiques de Al_2O_3 notamment de *Thonstad* [110] en particulier d'anions comprenant Al, O et F tels que $\text{AlO}_x\text{F}_y^{(3-2x-y)}$, les auteurs proposent que le complexe qui va fournir par dissociation l'espèce électroactive pourrait être un anion contenant Si, O et F. Cependant, hors l'analogie avec les solutions d'alumine, aucun argument, à notre connaissance, vient soutenir cette hypothèse qui est d'ailleurs en désaccord avec *Snow* et al. [102] qui ne mentionnent pas ce type de

composés et dont l'étude permet d'expliquer par ailleurs d'une façon satisfaisante le comportement de ces solutions.

D'ailleurs, SiO_2 étant un oxyde à caractère notablement plus acide que Al_2O_3 , son comportement dans les milieux cryolithiques est certainement très différent. En résumé, dans l'état actuel de nos connaissances, tant en ce qui concerne les systèmes à fluorures purs que ceux à base de cryolithe et de SiO_2 , nous sommes en faveur de mécanismes relativement simples. Dans les 2 cas, on aurait à la cathode décharge d'espèces électroactives formées par dissociation dans une première étape d'un composé ou d'un ion. Les espèces électroactives les plus probables sont Si^{4+} ou un cation contenant Si, à l'exclusion de complexes comprenant les 3 éléments Si, O et F. Il semble raisonnable de proposer pour les processus anodiques des mécanismes du même type avec décharge de O^{2-} ou d'anions contenant O, sans pour autant exclure totalement l'oxydation d'une particule neutre.

Il est bien évident que pour voir plus clair dans ces problèmes, des études plus approfondies dans les domaines chimiques, physicochimiques, thermodynamiques et électrochimiques sont indispensables. Un effort tout particulier doit être fait en cinétique électrochimique.

Mais pour pouvoir accéder aux mécanismes du dépôt cathodique des métaux (et notamment du Si) à partir des mélanges de sels fondus il est nécessaire de disposer simultanément des informations sur la nature de l'espèce électroactive et sur la cinétique des réactions cathodiques. Il faut rappeler à ce propos que les mesures électrochimiques ne permettent pas en elles-mêmes la détermination de l'espèce électroactive, mais tout au plus peuvent faciliter le choix entre différentes espèces décelées, par exemple, par des méthodes spectroscopiques. D'importants progrès réalisés au cours des 10 dernières années en ce qui concerne l'étude des sels fondus par la spectroscopie *Raman* en ont fait un outil efficace pour l'identification d'ions complexes. Parmi les méthodes de mesure électrochimiques ce sont la voltammétrie à balayage linéaire de potentiel (la voltammétrie cyclique) et la chronopotentiométrie qui ont fourni le plus grand nombre d'informations sur les mécanismes réactionnels dans les sels fondus. La première de ces méthodes s'avère très utile surtout au stade initial d'une étude électrochimique permettant de mettre en évidence différentes réactions cathodiques (et aussi anodiques) et d'évaluer leur degré de réversibilité. La chronopotentiométrie semble par contre offrir des possibilités supérieures pour une étude quantitative des mécanismes de dépôt des métaux plus complexes faisant intervenir des réactions chimiques associées aux processus de transfert de charge à l'interface électrode/solution. Dans le cas des réactions chimiques, préalables ou successives à l'étape de transfert de charge, lentes ou moyennement rapides, la chronopotentiométrie rend

possible la détermination de leur constante de vitesse. Nous avons montré précédemment en citant quelques exemples de travaux récents que l'interprétation des courbes voltammétriques ou chronopotentiométriques se complique très fortement lorsque le métal formé à la cathode réagit avec le matériau de celle-ci. Pour éviter ce genre de difficultés, il semble préférable d'utiliser la cathode de même métal, sauf évidemment, dans le cas où celui-ci est attaqué par le sel fondu.

Pour terminer, nous voulons mentionner un article paru en 1982 de *Elwell et Feigelson* [111] intitulé «Electrodeposition of solar silicon» dont nous avons eu connaissance en fin de rédaction et dans lequel les auteurs font une revue des principaux travaux dans ce domaine en mettant l'accent sur les plus récents. Dans cet exposé, les aspects physicochimiques et mécanistiques ne sont cependant pas abordés.

7. Conclusions

L'extraction du silicium par voie électrochimique, directement ou par raffinage, montre depuis quelques années un net regain d'intérêt. Cela est principalement dû aux possibilités qu'elle présente d'obtenir par ces procédés des films de Si polycristallins et cohérents directement utilisables dans les piles photovoltaïques. En effet, le silicium reste actuellement le meilleur matériau pour la fabrication de ces cellules solaires, seul le coût élevé a empêché jusqu'ici son développement pour la production économique de l'énergie électrique. Or, la voie électrochimique si elle permettait, comme on peut l'espérer, la préparation directe de films convenables de Si, serait incontestablement d'un très grand intérêt. Le problème dès lors qui se pose aux chercheurs est celui de la morphologie, c'est-à-dire de la recherche des meilleurs paramètres pour obtenir des films d'épaisseur et de structure désirées. Dans cet exposé, nous avons fait une revue assez complète des différents procédés électrochimiques d'obtention du silicium. Il en ressort que les plus intéressants sont ceux utilisant des systèmes à halogénures seuls et peut-être davantage encore ceux à base de cryolithe et de silice.

L'auteur remercie le Dr. *J. Augustynski*, du Département de chimie minérale analytique et appliquée pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et notamment pour la part importante qu'il a prise à l'élaboration du chapitre sur les mécanismes électrochimiques.

Bibliographie

- 1 *H. Davy*: Phil. Trans. 98, 333 (1808); 99, 86 (1809) et 100, 16 (1810) Gilb. Ann. 37, 186 (1811).
- 2 *J. J. Berzelius*: Gilb. Ann. 36, 89 (1810).
- 3 *J. Gay-Lussac et J. Thenard*: Rech. Physicochimiques 2, 55 (1811; Ann. Chim. Phys. 69, 20 (1809); Gilb. Ann. 32, 11 (1809).

- 4 *J. J. Berzelius*: Ann. Chim. Phys. (2) 27, 327 (1824); Pogg. Ann. 1, 222 (1824) et 26, 20 (1824).
- 5 *H. Sainte-Claire Deville C. R.*: Séances Acad. Sci. 39, 323 (1854) Ann. Chim. Phys. (3) 43, 31 (1856) et (3) 49, 69 (1857).
- 6 *F. Wöhler*: C. R. Séances Acad. Sci. 42, 323 (1856); Ann. Chim. Phys. (3) 47, 116 (1856); Pogg. Ann. 97, 484 (1856); Ann. Chem. Pharm. 97, 21, 267 (1856).
- 7 *F. Wöhler et H. Buff*: Ann. 103, 218 (1857); Nachr. Ges. Wiss., Göttingen; 18, 21 (1857) (cité par *W. Sundermeyer* Angew. Chem. 4, 233 (1965); Liebigs Ann. Chem. 125, 255 (1863).
- 8 *H. Pastor*: Sur une préparation de Si de haute pureté, Thèse Grenoble (1963).
- 9 *G. Gore*: Phil. Mag. (4) 7, 227 (1854); J. Pr. Chem. 61, 447 (1854).
- 10 *F. Ullik*: Ber. Wien Acad. 52, 115 (1865).
- 11 *G. Gore*: Chem. News 50, 113 (1884); Chem. Soc. Journ. 48, 110 (1885).
- 12 *W. Hampe*: Chem. Zeit. 12, 115 (1888).
- 13 *A. Minet*: C. R. Séances Acad. Sci. 112, 1215 (1891).
- 14 *H. N. Warren*: Chem. News 67, 303 (1893).
- 15 *T. Gross*: Elektrochem. Zeit. 10, 70 (1903).
- 16 *K. P. Batashev et A. Y. Zhurdin*: Metallurg. 2, 66 (1933); C. A. 27, 5250 (1933).
- 17 *M. S. Fortunatow*: Men. Inst. Chem. Ukrain Acad. Sci. 2, 257 (1935); C. A. 31, 4599 (1937).
- 18 *L. Andrieux et M. Dodero*: C. R. Séances Acad. Sci. 198, 753 (1934).
- 19 *M. Dodero*: Thèse Grenoble 1937; Bull. Soc. Chim. Fr. (5) 6, 209 (1939); C. R. Séances Acad. Sci. 208, 799 (1939); Colloque I.U.P.A.C. Münster (1954).
- 20 *A. Sanjurjo, L. Nanis, K. Saucier, R. Bartlett et V. Kapur*: J. Electrochem. Soc. 128, 179 (1981).
- 21 *A. Monnier*: Thèse Genève No 1573 (1971).
- 22 *W. Sundermeyer*: Thèse Göttingen (1957); Angew. Chem. 4, 232 (1965).
- 23 *W. Sundermeyer et L. M. Litz*: Chem.-Ing.-Techn. 65, 14 (1965).
- 24 *E. Enk et J. Nickl*: Brevet Allemand 1.092.890 (1959).
- 25 *W. M. Ingle*: Proc. 2nd E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf. Berlin 702, (1979).
- 26 *G. Szekely*: Chem. News 98, 318 (1951).
- 27 *Y. A. Zyazev et A. I. Ezrielev*: Sib. Trudy Agron. Fyz. 13, 32 (1966).
- 28 *A. E. Austin*: U. S. Patent 3.990.953 (1976).
- 29 *Y. Takeda, R. Kanna, O. Yamamoto et T. R. Rama Mohan, C. H. Lee et F. A. Kröger*: J. Electrochem. Soc. 128, 1221 (1981).
- 30 *E. R. Bucker and J. A. Amick*: U. S. Pat. 4.192.720 (1980).
- 31 *J. O'M Bockris and A. K. Reddy*: Modern Electrochemistry V. 1 Chap. 6 (1970).
- 32 *R. C. de Mattei, D. Elwell et R. S. Feigelson*: J. Electrochem. Soc. 128, 1712 (1981).
- 33 *P. J. Jorgensen*: J. Chem. Phys. 49, 1594 (1968).
- 34 *E. N. Lyakhovich, E. D. Shcherbakov, L. G. Voroshim et G. G. Panich*: Vestsi Akad. Navuk, Belarus S.S.R., Ser. Fiz-Tekh Navuk 3, 43 (1971) C. A. 75, 157554 (1971).
- 35 *H. V. Wartenberg*: Z. Anorg. Allg. Chem. 265, 186 (1951).
- 36 *D. R. Stern and Q. H. McKenna*: U. S. Pat. 2.892.763 (1959).
- 37 *F. Olstowski*: U. S. Patent 3.022.233 (1959); C. A. 56, 15291 (1962).
- 38 *N. C. Cook*: U. S. Patent 3.024.177 (1959); U.S.P. Re 25 630 (1964).
- 39 *J. C. Giacometti*: Thèse Genève No 1379 (1964).
- 40 *R. Monnier et J. C. Giacometti*: Helv. Chim. Acta 47, 345 (1964).
- 41 *U. Cohen*: U. S. Patent 3.983.012 (1975).
- 42 *U. Cohen et R. A. Huggins*: J. Electrochem. Soc. 123, 381 (1976).
- 43 *U. Cohen*: U. S. Patent 4.142.946 (1977).
- 44 *R. C. de Mattei, D. Elwell et R. S. Feigelson*: J. Cryst. Growth 44, 545 (1978).
- 45 *G. M. Rao, D. Elwell et R. S. Feigelson*: The Electrochem. Soc. Extended Abstract Los Angeles Meeting (oct. 1979) Abstr. 451, 125.
- 46 *G. M. Rao, D. Elwell et R. S. Feigelson*: J. Electrochem. Soc. 127, 1940 (1979).
- 47 *G. M. Rao, D. Elwell et R. S. Feigelson*: J. Electrochem. Soc. 128, 1708 (1981).
- 48 *J. M. Olson et K. L. Carleton*: J. Electrochem. Soc. 128, 2698 (1981).
- 49 *A. Kibbler, K. L. Carleton and J. M. Olson*: Spring Meeting Montréal Canada may 9-14, 1982, Extended Abstract, Abstr. No 53, 88.
- 50 *W. Beck*: Metal Industry 86 (3) 43 (1955).
- 51 *R. Monnier et D. Barakat*: Helv. Chim. Acta 40, 204 (1957); C. R. XXXI^e Congrès Ind. Chim., Liège (1958).
- 52 *P. Mergault*: Thèse Paris (1958) p. 28.
- 53 *M. Rolin*: Thèse Paris (1950); Bull. Soc. Chim. Fr. 2, 35, 56 (1952).
- 54 *E. N. Shchetnikov, G. I. Belyaeva, N. G. Ilyushchenko et I. L. Shchetnikova*: Zh. Prikl. Khim 38 (1) 197 (1965); C. A. 62, 8672 (1965).
- 55 *K. Grjotheim, K. Matiasovsky, P. Fellner et A. Silny*: Can. Met. Quart. 10 (2) 79 (1971).
- 56 *G. Boe, K. Grjotheim, K. Matiasovsky et P. Fellner*: Can. Met. Quart. 10 (3) 179 (1971).
- 57 *G. Boe, K. Grjotheim, K. Matiasovsky et P. Fellner*: Can. Met. Quart. 10 (4) 281 (1971).
- 58 *G. Boe, K. Grjotheim, K. Matiasovsky et P. Fellner*: Can. Met. Quart. 11 (3) 463 (1972).
- 59 *K. Grjotheim et K. Matiasovsky*: Hutn. LISTY 25 (12) 876 (1970); C. A. 74, 89944 (1971).
- 60 *K. Grjotheim*: Rev. Roum. Chim. 17(5) 812 (1972); C. A. 77, 82885 (1972).
- 61 *K. Grjotheim, K. Matiasovsky et P. Fellner*: Chem. Zvesti 27 (2) 165 (1973); C. A. 79, 111 116 (1973).
- 62 *K. Grjotheim et K. Matiasovsky*: Electrodeposition Surf. Treat. 3 (4) 235 (1975).
- 63 *J. M. Olson*: Proc. Spring Meeting Electrochem. Soc. (St. Louis) 128, 74 (1978), Abstr. No 28.
- 64 *D. Elwell*: Solar Energy Mat. 5, 205 (1981).
- 65 *G. Bienvenu*: (EXTRAMET) Demande de brevet d'invention (France) No 800890 (1980).
- 66 Travaux effectués dans notre laboratoire (1960 à 1966), non publiés.
- 67 Travaux effectués en pilote (1960 à 1966), non publiés.
- 68 *R. Monnier et D. Barakat*: U. S. Patent 3.219.561 (1965).
- 69 *R. Monnier, D. Barakat et J. C. Giacometti*: U. S. Patent 3.254.010 (1966).
- 70 *D. Barakat et H. Keller*: U. S. Patent 3.405.043 (1968).
- 71 *P. Mergault*: Bull. Soc. Chim. Electr. 70, 1 (1956).
- 72 *Y. Hayakawa et H. Kido*: J. Electrochem. Soc. Japan 20, 263 (1952); C. A. 47, 25 (1953); Sciences Repts. Saitama Univ. 1, 37; C. A. 48, 11170 (1954).
- 73 *H. Kido*: Sciences Repts. Saitama Univ. 1A, 165 (1954); C. A. 49, 13747 (1955).
- 74 *T. Yamaguchi et T. Takei*: Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) 53, 284 (1959); C. A. 54, 17026 (1960).
- 75 *M. Rolin*: Bull. Soc. Chim. Fr. 939 (1962) et 1035 (1963).
- 76 *T. Matsushima et K. Ono*: Keikisoku 15, 37 (1965); C. A. 68, 6942 (1968).
- 77 *R. Monnier et P. Grandjean*: Helv. Chim. Acta 43, 2163 (1960).
- 78 *R. Monnier, P. Grandjean, P. Zahler, J. L. Blanc et T. Toia*: Helv. Chim. Acta 44, 1862 (1961).
- 79 *R. Monnier, P. Grandjean et J. Zahler*: Helv. Chim. Acta 46, 2966 (1963).

- 80 *J. Hinden*: Thèse Genève No 1684 (1974).
 81 *J. Hinden, J. Augustynski et R. Monnier*: *Electrochim. Acta* 20, 629 (1975).
 82 *J. Hinden, J. Augustynski et R. Monnier*: *Electrochim. Acta* 21, 459 (1976).
 83 *P. Tissot*: Thèse Genève No 1378 (1964).
 84 *R. Monnier et P. Tissot*: *Helv. Chim. Acta* 47, 2203 (1964).
 85 *R. Monnier, P. Tissot et P. Pearson*: *Helv. Chim. Acta* 49, 67 (1966).
 86 *D. Tzanos*: Thèse Genève No 1502 (1969).
 87 *R. Monnier, P. Tissot et D. Tzanos*: *Helv. Chim. Acta* 52, 596 (1969).
 88 *K. Grjotheim*: Contribution to the Theory of the Aluminium Electrolysis Thèse Trondheim (1956).
 89 *M. Rolin*: La physicochimie des bains d'électrolyse de l'aluminium Inst. National des Sciences appliquées de Lyon (1975) p. 15.
 90 *A. Staronka, H. Pham et M. Rolin*: *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 5 (2) 112 (1968).
 91 *A. I. Belyaev*: *Fiz. Khim., Osnovy Electrometallurgii Alyuminiya Moscow* (1947).
 92 *D. F. Weill and W. S. Fyfe*: *J. Electrochem. Soc.* 111, 582 (1964).
 93 *C. Nicollin*: Enthalpie de dissolution Thèse Lyon (1965).
 94 *C. Eyraud*: *C. R. Séances Acad. Sci.* 238, 1511 (1954).
 95 *C. Nicollin, J. Lenoir, L. Sicard et C. Eyraud*: *J. Chim. Phys.* 60, 1372 (1963).
 96 *G. Gross et M. Rolin*: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 568 (1966).
 97 *C. Nicollin, J. Lenoir et C. Eyraud*: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 550 (1967).
 98 *C. Nicollin, J. Lenoir et C. Eyraud*: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4184 (1967).
 99 *L. I. Ivanova*: *Izv. Vyssh. Ucheb. Zavedenii, Khim. i Khim. Teknol.* 3970 (1960); *C. A.* 55, 12 132 (1961).
 100 *B. Locsei*: *Acta Chim. Acad. Sc. Hung.* 33, 197 (1962) et 54, 1 (1967).
 101 *D. A. Everest, E. Napier et R. A. Wells*: *High Temp. Refract. Metals* Ed. W. A. Krivsky 34, 113 (1965).
 102 *R. J. Snow et B. J. Welch*: *Proc. Aust. Inst. Min. Met.* 241, 81 (1972).
 103 *N. L. Schairer et J. F. Bowen*: *Am. J. Sci.* 25, 129 (1956); *C. A.* 50, 9127 (1956).
 104 *K. Grjotheim et K. Matiasovskiy*: *Hutn. LISTY* 25 (12) 876 (1970).
 105 *T. L. Rose, T. O. Hoover, R. A. Boudreau, S. H. White et R. D. Rauh*: *Proceeding of the third Symp. on Molten Salts, G. Mantov, M. P. Blander and G. P. Smith*: Editors p. 550 (1981).
 106 *D. Elwell and G. M. Rao*: *Electrochim. Acta* 27, 673 (1982).
 107 *E. J. Frazer et B. J. Welch*: *Electrochim. Acta* 22, 1179 (1977).
 108 *N. Watanabe*: *Int. Soc. Electrochem. (ISE) 30th Meeting Trondheim*, 162 (1979).
 109 *A. J. Calanda, C. M. Ferro and C. E. Castellano*: *Int. Soc. Electrochem. (ISE) 30th Meeting Trondheim*, 164 (1979).
 110 *J. Thonstad*: *Electrochim. Acta* 14, 127 (1969).
 111 *E. D. Elwell and R. S. Feigelson*: *Solar Energy Materials* 6, 123 (1982).

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigstens am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Synthese neuer Nonafulvene*

Gabriele Sabbioni**, Albin Otter und Markus Neuenschwander***

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

Prof. Dr. Rudolf Signer zum 80. Geburtstag gewidmet.

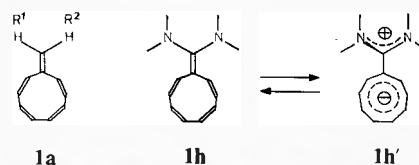
Abstract

A series of new nonafulvenes **1b–1g** have been prepared by means of 3 synthetic procedures. The ¹H-NMR-spectra of compounds **1b–1g** have been analysed and assigned at 400 Mc.

1. Einleitung

Nonafulven **1a** [3] und 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven **1h** [4] zeichnen sich durch ein unterschiedliches spektroskopisches Verhalten aus. Während die ¹H- und

¹³C-NMR-Spektren des Grundkörpers keine Solvens- und Temperaturabhängigkeit aufweisen, wird das spektroskopische Verhalten von **1h** sehr ausgeprägt durch Lösungsmittel und Temperatur beeinflusst [4]. Zur Erklärung dieses Phänomens wurde – in Analogie zum Verhalten von Nonafulvenolaten [5] – ein Gleichgewicht zwischen olefinischem Nonafulven **1h** und ladungsgetrenntem Dipol **1h'** in Betracht gezogen [6].



* Eingegangen am 15. Februar 1983 – Vorläufige Mitteilung = 39. Mitt. über Fulvene und Fulvalene, 38. Mitt. [1].

** Teil der Dissertation [2].

*** Korrespondenzautor: Prof. Dr. M. Neuenschwander.

Verbindung	R ¹	R ²
1i [7]	SMe	SMe
1k [6]	OSiMe ₃	Me
1l [6]	OSiMe ₃	C ₆ H ₅
1m [6]	OSiMe ₃	OSiMe ₃
1n [6]	OSiMe ₃	OMe
1o [6]	NMe ₂	H
1p [6]	OEt	NMe ₂

Zur eingehenden Untersuchung des Phänomens wären Verbindungen von Interesse, die einen sukzessiven Übergang von **1a** zu **1h** ermöglichen. Die in den letzten Jahren hergestellten Nonafulvene **1i-1p** [6, 7] zeigen jedoch keine signifikante Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit der Spektren an.

2. Synthese von Nonafulvenen über Carbeniumionen*

In Analogie zu vielen erfolgreichen Synthesen von Pentafulvenen [8] bietet sich die Umsetzung von Cyclononatetraenid (CNT) mit entsprechend substituierten Carbeniumionen an. Wider Erwarten gelingt jedoch nur die Synthese von **1g** im Eintopfverfahren mit ansprechenden Ausbeuten. Die andern Carbeniumionen reagieren mit CNT zu den in Tabelle 1 aufgeführten Nonafulven-Vorstufen. Die Weiterreaktion zu Fulvenen erfolgt nur im Falle des 10-Methoxy-nonafulvens **1e** unter basischen Bedingungen. Mit den handelsüblichen Basen allein entstehen aus **3**, **4** oder **5** keine Nonafulvene. Wird jedoch eine Methoxygruppe vorgängig mit einer geeigneten Lewis-Säure komplexiert, so führt die anschließende basische Eliminierung oft zum Austritt der Abgangsgruppe. Auf diese Weise können die Nonafulvene **1e** und **1f** isoliert werden.

Tabelle 1: Reaktion von Carbeniumionen mit CNT (THF, -20°C)^a

Elektrophil	subst. Cyclononatetraen	Ausbeute
(CH ₃ O) ₂ CH ⁺ ^b	2	64 %
(CH ₃ O) ₃ C ⁺ ^b	3	62 %
CH ₃ O(OCH ₂ CH ₂ O)C ⁺ ^b	4	54 %
CH ₃ S(SCH=CH)C ⁺ ^c	5	70 %

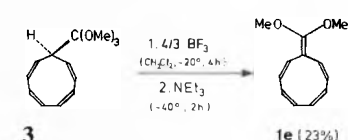
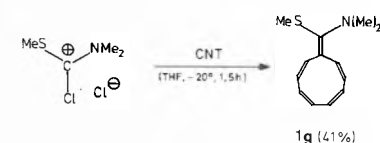
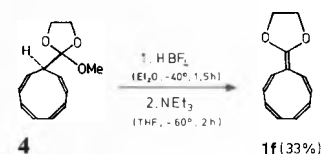
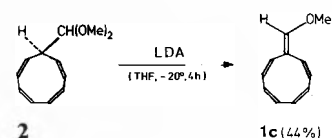
a) CNT = Cyclononatetraenid; ccct-CNT = cis,cis,cis,trans-Cyclononatetraenid, THF = Tetrahydrofuran; Gegenion der Carbeniumionen ist meist BF₄⁻.

b) Nucleophil: all-cis-Li-CNT

c) Nucleophil: ccct-Na-CNT

Dieses Verfahren weist folgende Vorteile auf: Einmal sind die Carbeniumionen leicht zugänglich. Ferner lassen sich die Cyclononatetraen-Vorstufen mit guten Ausbeuten darstellen. Bei der Umsetzung chlorhaltiger Carbeniumionen bildet sich zudem glatt das Fulven (vgl. auch: [4]). Problematisch ist dagegen die Eliminierung von Methanol, insbesondere bei Cyclononatetraenen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten.

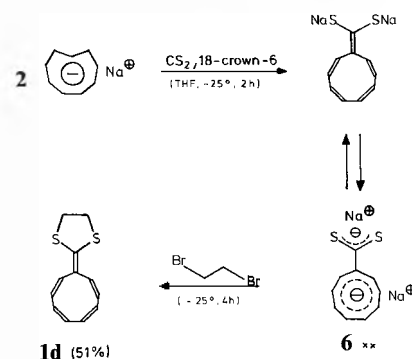
* Zahlreiche weitere Versuche zur Synthese von Nonafulvenen, u. a. von Verbindungen des Typs **1d** und **5**, sind bereits von K. Hafner und H. Tappe unternommen worden. (H. Tappe, Dissertation Darmstadt 1972).



niumionen bildet sich zudem glatt das Fulven (vgl. auch: [4]). Problematisch ist dagegen die Eliminierung von Methanol, insbesondere bei Cyclononatetraenen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten.

3. Umsetzung von Cyclononatetraenid mit elektrophilen Neutralkmolekülen

Die erfolgreiche Synthese von 10,10-Bis(methylthio)nonafulven **1i** [7] zeigt, dass sich genügend elektrophile Neutralkmoleküle mit CNT umsetzen lassen. Analog wird 10,10-(1,2-Ethylendithio)nonafulven **1d** ausgehend von ccct-Na-CNT, CS₂ und 1,2-Dibromethan dargestellt. Die Reaktion mit Schwefelkohlenstoff führt zum Dinatriumsalz **6**, welches ohne Isolierung alkyliert wird.

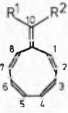


4. Synthese von Nonafulvenen aus Acetoxy-halogen-alkanen

Acetoxy-halogen-alkane haben sich als reaktive Elektrophile zur Synthese vieler Pentafulvene [9] sowie der Grundkörper Heptafulven [10], Sesquifulven [10] und

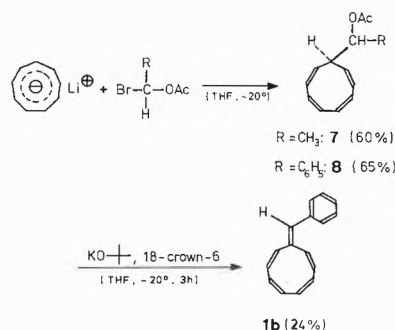
** Die Zwischenstufe wurde nicht isoliert.

Tabelle 2: $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ in ppm) der Nonafulvene **1b–1g** bei 400 MHz

			H ¹⁰	H ¹	H ⁸	H ³	H ⁶	H ⁴	H ⁵	H ²	H ⁷
H	C ₆ H ₅	1b ^{a)}	6,58	6,31	6,11	6,00	5,63	6,19	6,00	6,04	5,77
H	OMe	1c ^{b)}	6,22	6,19	5,73	5,73	5,39	6,08	5,98	5,91	5,73
S-CH ₂ -CH ₂ -S		1d ^{c)}	–	6,05		5,99		5,81		5,58	
OMe	OMe	1e ^{a)}	–	6,08		6,01		5,78		5,49	
O-CH ₂ -CH ₂ -O		1f ^{a)}	–	6,04		5,99		5,73		5,32	
SMe	NMe ₂	1g ^{a)}	–	6,17		6,03		5,76		5,48	

a) d₆-Aceton, –40°; b) CD₂Cl₂, –30°; c) d₆-Aceton, –30°.

Nonafulven [3] sehr bewährt. Bei Versuchen zur Synthese von sterisch anspruchsvollen Nonafulvenen werden jedoch die Grenzen des Verfahrens aufgezeigt: Wohl lassen sich die Vorstufen **7** und **8** mit zufriedenstellenden Ausbeuten isolieren, doch erweist sich die Elimination von Essigsäure als sehr schwierig. Dieser Reaktionsschritt ist bei 10-Phenyl-nonafulven **1b** noch möglich, das ausgehend von **8** mittels Kalium-t-butylat/Kronenether mit 24 % Ausbeute zugänglich ist. Alle Versuche, 10-Methylnonafulven herzustellen, sind bisher gescheitert.



5. Erste spektroskopische Ergebnisse

Die spektroskopischen Daten ($^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$, UV, MS) bestätigen die Struktur der neuen Nonafulvene **1b–1g**. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind bei 100 MHz sehr komplex und lassen sich erst bei 400 MHz analysieren (Tabelle 2). Dabei fällt auf, dass die Ringprotonen H¹–H⁸ aller Nonafulvene im engen Bereich von 6,3–5,3 ppm absorbieren, wobei H²/H⁷ meist bei höchstem Feld zu finden sind. Elektronendonator-Gruppen R¹, R² beeinflussen vor allem H²/H⁷ und H⁴/H⁵ und führen beim Übergang von **1b** zu **1f** zu Hochfeld-Verschiebungen von 0,6 bzw. 0,4 ppm. Dieser Effekt könnte auf Ladungsdichteunterschiede der entsprechenden Zentren zurückgehen. Im Gegensatz zu **1h** werden die Signallagen von **1b–1g** bei Variation der Temperatur oder Solvenspolarität jedoch nur wenig beeinflusst. In derselben Richtung

weisen die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **1c–1g**, wo die Ring-C-Atome C¹–C⁸ aller Nonafulvene im engen Intervall von 129,2–120,8 ppm liegen. Im Vergleich zum Grundkörper **1a** [3] (130,6–126,6 ppm) treten nur geringe Verschiebungen nach hohem Feld auf.

Überraschenderweise sind in den NMR-Spektren von **1g** bei –40° für H¹–H⁸ und C¹–C⁸ nur vier Signale zu erkennen. Beim Abkühlen auf –85° tritt im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum eine Verdoppelung bzw. Verbreiterung dieser Signale ein. Dieser Effekt weist darauf hin, dass ΔG^{\ddagger} für die Rotation um C⁹–C¹⁰ bereits recht klein ist. Somit ist 10-Methylthio-10-dimethylamino-nonafulven **1g** bisher die erste Verbindung, die ihre Mittelstellung zwischen **1a** und **1h** zu erkennen gibt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekte 2.621–0.80 und 2.009–0.78) für die grosszügige Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 C. Keller und M. Neuenschwander: *Chimia* 36, 119 (1982).
- 2 G. Sabbioni: Dissertation, Bern (1982).
- 3 M. Neuenschwander und A. Frey: *Chimia* 29, 212 (1975); *ibid.* 28, 117, 119 (1974).
- 4 K. Hafner und H. Tappe: *Angew. Chem.* 81, 564 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 593 (1969); H. Tappe: Dissertation, TH Darmstadt (1972).
- 5 F. Heidenhain: Dissertation, München (1979); G. Boche, F. Heidenhain, W. Thiel und R. Eiben: *Chem. Ber.* 115, 3167 (1982).
- 6 G. Boche, F. Heidenhain und B. Staudigl: *Tetrahedron Letters* 1979, 4201; *Chem. Ber.* 115, 3191 (1982).
- 7 R. W. Millar und M. Neuenschwander: *Chimia* 33, 54 (1979).
- 8 P. Yates: *Fulvenes*, in *Advances in Alicyclic Chem.*, Academic Press (1968), dort weitere Zitate; K. Hartke und G. Salomon: *Chem. Ber.* 103, 133 (1970).
- 9 R. Kyburz, H. Schaltegger und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 54, 1037 (1971); M. Neuenschwander und R. Iseli: *ibid.* 60, 1061 (1977).
- 10 W. K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenschwander: *Helv.* 58, 1099 (1975).

Vortragsreferate

Le couplage en ligne d'un chromatographe en phase liquide et d'un spectromètre de masse.

Prof. Dr. G. Guiochon et P. Arpino (Conférence présentée par professeur G. Guiochon), Ecole Polytechnique, Laboratoire CAP, 91128 Palaiseau Cedex, France.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles 16 février 1983

Le couplage en ligne d'un chromatographe en phase liquide et d'un spectromètre de masse (LC/MS) fait depuis dix ans l'objet d'études technologiques qui conduisent lentement à une solution satisfaisante: le nombre d'articles publiés concernant les problèmes technologiques et leur solution est toujours notable mais il devient plus faible que celui des articles décrivant des applications ou discutant de l'interprétation des résultats. On peut donc considérer que la technique est devenue majeure. D'ailleurs toutes les compagnies fabricant un spectromètre de masse offrent un accessoire de couplage LC/MS. La technique est cependant encore et restera longtemps plus difficile que le couplage d'un chromatographe en phase gazeuse à un spectromètre de masse (GC/MS).

Les difficultés essentielles viennent de la difficulté à concilier l'effluent de la colonne de chromatographie, une solution diluée dans un solvant certes volatil, avec l'atmosphère régnant dans les sources de spectromètre de masse, le plus souvent à une pression bien inférieure à 1 torr. Le débit de la colonne est souvent très supérieur à la capacité des installations de pompage qui n'excède pas quelques dizaines de $\mu\text{l}/\text{min}$. Un exposé des principales solutions (interface direct et transport sur fil ou courroie) permettra de faire apparaître les avantages et inconvénients des principales variantes. La chromatographie étant une méthode de séparation par dilution, la chromatographie en phase liquide utilisant fréquemment des additifs variés pour ajuster la rétention des produits à séparer, il s'ensuit un certain

nombre de contraintes pour le chromatographe qui ne doit utiliser que des substances volatiles (sauf dans l'échantillon), et pour le spectrométriste qui doit rechercher une détection aussi sensible que possible et ne pas apporter de contribution à l'élargissement des bandes chromatographiques. Les pics élués d'une colonne de LC ont souvent moins de 10 secondes de large et la concentration maximale descend bien en-dessous de 1 ppm. Si le balayage du spectromètre est assez rapide on peut obtenir de précieuses indications concernant la pureté des bandes à leur sortie de la colonne.

L'interface que nous utilisons est du type direct, le transport de l'échantillon de la sortie de la colonne à la source se faisant sous forme de gouttelettes, obtenues par nébulisation. L'emploi d'une chambre de désolvation, dont la paroi est polarisée positivement et repousse les gouttelettes, permet d'assurer avec un excellent rendement la formation d'ions quasi-moléculaires ou d'agrégats de ces ions avec des molécules de solvant. De nombreux exemples seront donnés, en particulier la vitamine B12, l'érythromycine, la trinitroglycérine, la dipénylnitrosamine... La méthode donne d'excellents résultats, en particulier dans l'extraction d'ions préformés.

De même que la chromatographie en phase liquide s'applique à des échantillons de nature très différente de ceux analysés par chromatographie en phase gazeuse, de même les questions qui se posent à la LC/MS et les réponses qu'elle peut apporter sont différentes des questions que l'on pose à la GC/MS et des réponses qu'elle donne. On ne peut donc tirer de parallèle trop poussé entre ces deux techniques. Si la LC/MS est dès présent utilisable pour résoudre de difficiles problèmes analytiques, elle ne peut que rarement apporter sur une molécule lourde et complexe des renseignements aussi détaillés que la GC/MS et elle reste plus difficile d'emploi.

Autoréférent

Corrigendum

CHIMIA 37 (Nr. 3) 87 (1983):

Experimental Evidence for Stable Ethane Dication in the Gas Phase

by D. Stahl and F. Maquin

In the printing process a whole line at the beginning of the second column has been omitted.

The two sentences thus made incomprehensible must read correctly (bottom of first and top of second column):

A beam of C_2H_2^+ ions formed by electron impact of ethane in the ion source of a double focusing mass spectrometer of reverse geometry [4] was allowed to collide

with a neutral oxygen target gas [5]. Fig. 1 represents the section of interest of the mass analyzed ion kinetic energy spectrum (MIKES) in the $E_0/2$ region [6].

Im Institut für Organische Chemie der Universität Fribourg ist die Stelle eines

OBERASSISTENTEN

möglichst bald zu besetzen.

Der Bewerber soll in der Lage sein, die instrumentalanalytische Abteilung des Instituts (hauptsächlich Hochmagnetfeld-FT-NMR-Spektroskopie) selbständig zu betreuen.

Bewerbungen mit den üblichen Unterlagen sind an das Institut de Chimie Organique de l'Université de Fribourg, Pérolles, 1700 Fribourg, zu senden.

L'institut de Chimie Organique de l'Université de Fribourg met au concours un poste de

CHEF DE TRAVAUX

Le candidat doit être qualifié pour s'occuper de la section d'analyse instrumentale de l'Institut (notamment de la spectroscopie de FT-RMN d'haute résolution).

Les offres doivent être adressés, accompagnés des qualifications, au Directeur de l'Institut de Chimie Organique de l'Université de Fribourg, Pérolles, 1700 Fribourg.

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

Das UV/VIS-Spektrum in der Reaktionskinetik

S. Fallab

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel, Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel

Abstract

Reaction kinetics is commonly regarded as the most important method for elucidating a reaction mechanism. Although measuring the rate of a chemical process furnishes intimate information about the way products are formed there is inherent ambiguity in the interpretation of kinetic observations. Problems posed in the analysis of spectrophotometric measurements are discussed in detail, and on the basis of model reactions the relationship between a hypothetical reaction scheme and the observable spectral changes is outlined. Multiwavelength-measurements clearly offer advantages over conventional reaction kinetics. Using matrix notation the analysis of kinetic data allows the calculation of spectra of unknown intermediates and on the other hand different mechanistic reaction schemes can be tested by comparing calculated and observed multiwavelength amplitudes. The modern type of spectrophotometer which can «scan» quickly with a diode array and can store spectra, and the cheap microcomputer present the kineticist with new and powerful tools. Yet a certain ambiguity in the kinetics-mechanism game still remains and a successful application of reaction kinetics to the problem of establishing a reaction mechanism will always demand additional non-kinetic chemical information.

In der Reaktionskinetik wird die möglichst präzise Beschreibung der in einem chemischen Prozess beobachteten stofflichen Veränderungen als Funktion der Zeit angestrebt. Edukte verschwinden, labile Zwischenprodukte tauchen auf und verwandeln sich zu stabilen Endprodukten. Für Prozesse in homogener Lösung müssen im Idealfall sämtliche Konzentrationszeitkurven von Reaktionsbeginn bis nahe an die durch thermodynamische Parameter bestimmte Gleichgewichtslage ermittelt werden. Von solchen messenden Beobachtungen erhofft sich der Reaktionskinetiker eine quantitative Charakterisierung der Reaktivität seiner Moleküle, vertieftes, auf strukturellen Vergleichen beruhendes Verständnis für ihre «chemische Dynamik» und Einblick in den schrittweisen Ablauf des gesamten Prozesses. Das alles fasst er unter dem Begriff des «Reaktionsmechanismus» zusammen. Obwohl Kinetik und Mechanismus häufig in einem Atemzug genannt werden, darf man nicht übersehen, dass ersteres auf makroskopischer Beobachtung beruhendes objektives Messresultat, letzteres dagegen immer nur Hypothese, Interpretation auf der mikroskopischen, der molekularen Ebene ist.

Reaktionskinetische Studien werden mancherorts als zweitrangig belächelt, andererseits aber bezüglich des eigentlichen Forschungsziels, nämlich der Ermittlung des Reaktionsmechanismus, häufig auch überschätzt.

Anstelle einer detaillierten Beschreibung des Konzentrationszeitverlaufs sämtlicher im Prozess auftretender Stoffe muss sich der Kinetiker meistens mit der Verfolgung einer globalen Konzentrations-linearen Messgrösse, z.B. einer Extinktion, begnügen und dies schränkt selbstverständlich seine Schlussfolgerungen ein. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den Beziehungen zwischen beobachtbarer Kinetik und hypothetischem Mechanismus. Sie erörtert die Ambivalenz spektralphotometrisch ermittelter reaktionskinetischer Messresultate und zeigt zugleich, welche weiterreichenden Informationen die Verfolgung des ganzen Spektrums der Reaktionslösung gestattet.

Das Amplitudenspektrum

Der Erörterung des Begriffs «Amplitudenspektrum» soll das folgende mechanistisch einfache Modellbeispiel dienen: Ein Edukt A_1 reagiert zu einem Zwischenprodukt A_2 , aus welchem schliesslich das stabile Endprodukt A_3 entsteht. Beide konsekutiven Schritte sollen Reaktionen erster Ordnung mit bekannten Geschwindigkeitskonstanten sein. Ebenso sind die Spektren der drei Stoffe als bekannt vorausgesetzt (Abb. 1).

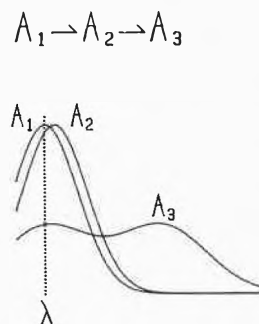


Abb. 1: Modellbeispiel einer spektralphotometrisch verfolgten Reaktion mit zwei konsekutiven Schritten.

Die spektralphotometrische Verfolgung der Reaktion muss offensichtlich einen zweiphasigen Extinktionszeitverlauf ergeben, der sich durch eine zweitermige Exponentialfunktion (1) beschreiben lässt. Das kon-

$$E(\lambda) = x_0 + x_1 \exp(-m_1 t) + x_2 \exp(-m_2 t) \quad (1)^*$$

stante, zeitunabhängige Glied x_0 entspricht der bei $t = \infty$ erreichten Endabsorption und die gesamte bei der Wellenlänge λ beobachtbare Extinktionsänderung a (Abb. 2a) ergibt sich als Summe der beiden Koeffizienten x_1 und x_2 . Der zweiphasige Verlauf lässt sich als additive Überlagerung einer grösseren absteigenden (positives x_1) und einer kleineren aufsteigenden (negatives x_2) Komponente darstellen (Abb. 2b). In der Folge werden alle Koeffizienten x als Amplituden bezeichnet.

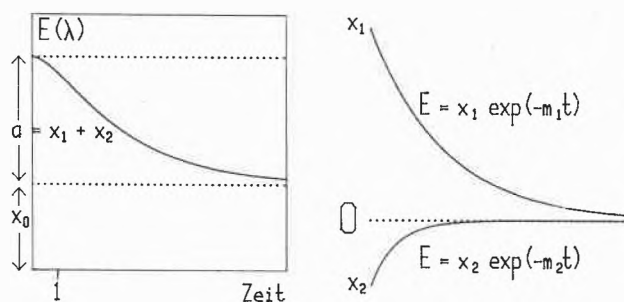


Abb. 2: (a) Extinktions/Zeit-Kurve einer Reaktion mit zwei konsekutiven Schritten; (b) Zerlegung in eine absteigende Komponente mit positiver und in eine aufsteigende Komponente mit negativer Amplitude ($m_1 = 0,35, m_2 = 1$).

Egal wie kompliziert das Reaktionsgeschehen ist, sofern nur die einzelnen Reaktionsschritte erster Ordnung sind, stets muss sich die observale Grösse durch eine Funktion vom Typ (1) darstellen lassen. Bei p Reaktionsphasen ergeben sich $2p+1$ Parameter ($p+1$ Amplituden x und p Geschwindigkeitskonstanten m). Ein kinetisches Experiment auswerten, heisst zunächst eine Funktion mit den optimal angepassten Parametern finden. In den vergangenen Jahrzehnten sind hierfür zahlreiche Verfahren entwickelt worden [1]. Eine von Kaden und Zuberbühler beschriebene Methode [2] eignet sich speziell gut für Exponentialfunktionen und kann leicht für kleinere Microcomputer adaptiert werden. Die Zahl der Phasen wird im allgemeinen nicht von vornherein feststehen, sondern erfordert einen Entscheid bei der Auswertung, wobei vor allem die Messgenauigkeit zu berücksichtigen ist. Unter Umständen werden infolge Messfehler zusätzliche Phasen vorgetäuscht. Bei der Auswertung solcher Artefakte müssen dann sowohl statistische Kriterien als auch chemische Plausibilitätsüberlegungen zur Anwendung kommen. Im folgenden gehen wir davon aus, dass die rohen, aus Extinktions/Zeit-Messwerte-

* Zur Unterscheidung von den mikroskopischen, für die Elementarschritte des Reaktionsschemas geltenden Geschwindigkeitskonstanten k werden die experimentell beobachtbaren, die makroskopischen Konstanten mit m bezeichnet. Im vorliegenden einfachen Modellbeispiel stimmen die beiden Parameterpaare numerisch überein. Die Zuordnung ist jedoch nicht eindeutig. Im allgemeinen Fall sind $m \neq k$.

paaren bestehenden experimentellen Daten bereits auf diese Art verarbeitet worden sind.

Eine neue Generation von Spektralphotometern ermöglicht die gleichzeitige kinetische Verfolgung einer Reaktion bei mehreren Wellenlängen. Die Resultate einer solchen mehrdimensionalen Datenanalyse enthalten zusätzliche Informationen, von denen bisher in der Reaktionskinetik wenig Gebrauch gemacht wurde. Die Auswertung der Messungen bei q Wellenlängen erzeugt q Funktionen vom Typ (1), die in ihren Geschwindigkeitsparametern m_j übereinstimmen müssen. Sie unterscheiden sich jedoch in ihren Amplituden x_j , deren Gesamtheit in einer Matrix \mathbf{X} übersichtlich dargestellt werden kann. Entsprechend den q Wellenlängen und den im Modellbeispiel oben angenommenen zwei Reaktionsphasen ist \mathbf{X} eine Rechteckmatrix von der Dimension $q \times 3$.

$$\begin{matrix} \lambda_1: \\ \lambda_2: \\ \vdots \\ \lambda_q: \end{matrix} \begin{bmatrix} \vec{x}_0 & \vec{x}_1 & \vec{x}_2 \\ x_{10} & x_{11} & x_{12} \\ x_{20} & x_{21} & x_{22} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{q0} & x_{q1} & x_{q2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{e}(t) \\ \exp(-m_0 t) \\ \exp(-m_1 t) \\ \exp(-m_2 t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E(\lambda_1) \\ E(\lambda_2) \\ \vdots \\ E(\lambda_q) \end{bmatrix} \quad (2)$$

Die erste, die Amplituden x_0 enthaltende Spalte der Matrix \mathbf{X} stellt das Endspektrum der Reaktionslösung (= Spektrum von A_3) dar. Die übrigen beiden Spalten enthalten die beobachtbaren Extinktionsänderungen und repräsentieren somit Amplitudenspektren. Die graphische Darstellung der drei Spektrenvektoren \vec{x}_0, \vec{x}_1 und \vec{x}_2 (Abb. 3a) enthält die gesamte zeitunabhängige Information des kinetischen Experiments.

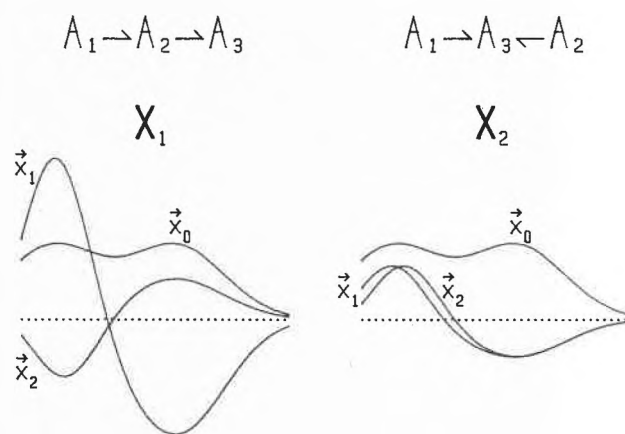


Abb. 3: Unterschiedliche Reaktionsamplituden in Abhängigkeit vom Reaktionsschema; (a) konsekutive Reaktionsschritte; (b) parallele Reaktionsschritte.

Die als Exponenten auftretenden Geschwindigkeitsparameter m können im zeitabhängigen Vektor $\vec{e}(t)$ zusammengefasst werden, wobei stets $m_0 = 0$ ist. Das Produkt $\mathbf{X}\vec{e}(t)$ erzeugt die bei q Wellenlängen ver-

folgten Extinktionen $E(\lambda_j)$, die, im zeitabhängigen Vektor $\vec{y}(t)$ zusammengefasst, das sich mit der Zeit verändernde Mischspektrum der Reaktionslösung darstellen. Die Auswertung reaktionskinetischer Daten kann als Aufspaltung des Vektors $\vec{y}(t)$, der das rohe experimentelle Resultat repräsentiert, in eine Amplitudenmatrix \mathbf{X} und einen die makroskopischen Geschwindigkeitskonstanten m_j enthaltenden Vektor \vec{e} gesehen werden.

Konsequente und parallele Reaktionsschritte

Die Bedeutung der in \mathbf{X} vereinigten Amplitudenspektren für die Interpretation reaktionskinetischer Resultate wird sofort klar, wenn man sich vergegenwärtigt, dass \mathbf{X} nicht nur durch die drei Spektren der am Prozess beteiligten Stoffe (Abb. 1) bestimmt wird, sondern auch durch die Art ihrer mechanistischen Verknüpfung. Im ersten Modellbeispiel hatten wir konsequente Schritte angenommen und eine naheliegende chemische Interpretation wäre z.B. die Isomerisierung von A_1 zu einem reaktiveren Isomeren A_2 und darauf die die optischen Eigenschaften grundsätzlich verändernde Reaktion zum stabilen A_3 .

Eine ganz andere, aber ebenso plausible mechanistische Verknüpfung der drei Stoffe wäre ein System paralleler Reaktionsschritte der beiden Isomeren A_1 und A_2 zum gleichen oder zu spektral sehr ähnlichen Endprodukten A_3 . Die in diesem Fall beobachtbaren Extinktionsänderungen (Abb. 3b) unterscheiden sich bei gleichen Geschwindigkeitskonstanten sehr deutlich von jenen des konsequenten Systems (Abb. 3a). Da die Spektren von A_1 und A_2 sich fast decken, versteht man unmittelbar, dass bei parallelen Reaktionsschritten auch die entsprechenden Amplitudenspektren sehr ähnlich sein müssen. In der Praxis des Reaktionskinetikers stellt sich nun meist das umgekehrte Problem: er möchte ausgehend vom experimentellen Resultat, das Amplituden \vec{x}_j und Geschwindigkeitskonstanten m_j beinhaltet, auf den Reaktionsmechanismus und/oder auf die Spektren evtl. unbekannter Zwischenprodukte zurückschliessen.

Mathematische Definition des Reaktionsmechanismus

Vom Begriff «Reaktionsmechanismus» wird heute unter Chemikern unterschiedlicher Gebrauch gemacht. Der eine versteht darunter die Art und Weise, wie sich ein Molekül, vibrations- oder stossangeregt, verwandelt und der andere denkt an die Zerlegung eines komplexen Prozesses in einzelne Elementarschritte. Im folgenden soll unter Mechanismus ein System von postulierten Reaktionsschritten $A_u \rightarrow A_v^*$ verstanden werden, das den beobachtbaren chemischen Vorgang qualitativ und quantitativ erklären, d.h. den zeitlichen Verlauf der Messgrößen reproduzieren kann. Jede der n Partikeln A unterliegt wäh-

* Beschränkt auf Elementarprozesse erster oder pseudoerster Ordnung.

$$\begin{array}{l} A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} A_3 \quad \mathbf{K} \quad \vec{a} \\ \begin{array}{l} da_1/dt = -k_1 a_1 \quad 0 \quad 0 \\ da_2/dt = k_1 a_1 \quad -k_2 a_2 \quad 0 \\ da_3/dt = 0 \quad +k_2 a_2 \quad 0 \end{array} \quad \begin{bmatrix} -k_1 & 0 & 0 \\ k_1 & -k_2 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} \end{array}$$

rend der Reaktion einer Konzentrationsänderung entweder vom Typ $da_u/dt = -ka_u$ und/oder $da_v/dt = +ka_u^*$. Am einfachen konsekutiven Modellbeispiel exemplifiziert, erhält man unter Berücksichtigung aller dieser Konzentrationsänderungen drei Differentialgleichungen, die zur Vektorgleichung (3) zusammengefasst werden können.

$$d\vec{a}/dt = \mathbf{K} \vec{a} \quad (3)$$

In der 3×3 Matrix \mathbf{K} ist nun die gesamte Information über den hypothetischen Mechanismus in eine knappe, mathematisch traktable Form gebracht. \vec{a} ist ein zeitabhängiger Stoffvektor, der das Konzentrationsverhältnis der reagierenden Stoffe zur Zeit t wieder spiegelt. Eine geometrisch anschauliche Beschreibung des Vorgangs wäre die Transformation des Stoffvektors aus einer den Anfangskonzentrationen entsprechenden Ausgangslage \vec{a}_0 in Richtung einer Gleichgewichtslage \vec{a}_g . Falls im oben definierten Beispiel die Reaktion mit reinem A_1 ($a_1 = 1$) beginnt, dreht sich \vec{a} im Vektorraum, der durch drei Konzentrationsachsen aufgespannt ist, von $[1,0,0]$ zu $[0,0,1]**$.

Es kann gezeigt werden [3], dass zum Gleichungssystem (3) im allgemeinen ein Satz von Differentialgleichungen (4) existiert, in denen die Variablen separiert sind. Die Koeffizienten m können daher zu einer Diagonalmatrix \mathbf{M} zusammengefasst werden:

$$\begin{array}{l} db_0/dt = m_0 b_0 \\ db_1/dt = -m_1 b_1 \\ db_2/dt = -m_2 b_2 \end{array} \quad d\vec{b}/dt = \mathbf{M} \vec{b} \quad (4)$$

\vec{b} , ein virtueller Stoffvektor, wird durch eine 3×3 Matrix \mathbf{C} in den die reellen Konzentrationen enthaltenden Stoffvektor \vec{a} transformiert. Für die Beziehungen zwischen den hypothetischen Elementarschritten mit mikroskopischen Geschwindigkeitskonstanten k und den observablen Grössen, Amplituden und makroskopischen Geschwindigkeitskonstanten m , gilt die klassische Eigenvektor/Eigenwert-Gleichung (5). Das für den Reaktionskinetiker wichtige

$$\mathbf{K}\mathbf{C} = \mathbf{M}\mathbf{C} \quad (5)$$

Resultat dieser Betrachtung*** lässt sich folgendermassen zusammenfassen:

(i) Für jedes aus Schritten erster Ordnung zusammengesetzte Reaktionsschema, in dem insgesamt n chemi-

* Es müssen nur chemisch plausible Schritte in Betracht gezogen werden. Einem chemisch «verbotenen» Schritt wird $k = 0$ zugeordnet.

** Kolonnenvektoren

*** Zu einer ausführlichen Darstellung siehe [3].

sche Partikeln auftreten, lässt sich eine $n \times n$ Matrix \mathbf{K} aufstellen, die den gesamten postulierten Mechanismus enthält.

(ii) \mathbf{K} hat im allgemeinen n Eigenkonvektoren und $n-1$ von Null verschiedene Eigenwerte. Einer der Eigenvektoren ist immer der Gleichgewichtsvektor \vec{a}_g des chemischen Systems. Ihm ist naturgemäss der Eigenwert $m_0 = 0$ zugeordnet.

(iii) Die Eigenvektoren, wenn passend normiert [4], d.h. den Randbedingungen des Experiments, den Anfangskonzentrationen, angepasst, stellen Reaktionsamplituden dar. Sie bilden als Kolonnen die $n \times n$ Matrix \mathbf{C} .

(iv) Die in der Diagonalmatrix \mathbf{M} zusammengefassten Eigenwerte sind stets negativ und ihrem Betrag nach gleich den makroskopischen Geschwindigkeitskonstante m .

(v) Bei der spektralphotometrischen Verfolgung der Reaktion müssen die in der Matrix \mathbf{C} vereinigten Amplituden mit dem Vektor der molaren Extinktion multipliziert werden !6). Der daraus resultierende Zeilen-

$$[\varepsilon_1 \ \varepsilon_2 \ \varepsilon_3 \ \dots \ \varepsilon_n] \ \mathbf{C} = [x_0 \ x_1 \ x_2 \ \dots \ x_n] \quad (6)$$

vektor enthält die eingangs erläuterten Extinktionsamplituden x_j (1). In der Multiwellenlängenkinetik tritt anstelle der Beziehung (6) eine entsprechende Matrixgleichung (7), worin die sämtliche ε -Werte enthaltende Matrix \mathbf{E}

$$\mathbf{E}\mathbf{C} = \mathbf{X} \quad (7)$$

die Dimension $q \times n$ hat, entsprechend der Zahl q der ausgewählten Wellenlängen.

Test des hypothetischen Reaktionsmechanismus

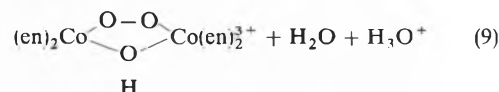
Die Matrixgleichungen (5) und (7) vermitteln die exakte Beziehung zwischen einer reaktionsmechanistischen Hypothese und dem tatsächlichen Messresultat. Bei bekannten Stoffspektren E können für jeden denkbaren Mechanismus die zu beobachtenden Extinktionsänderungen berechnet und so mit dem experimentellen Resultat verglichen werden. Auch eine Berechnung der mikroskopischen Geschwindigkeitskonstanten eines unbekanntes Mechanismus aus \mathbf{X} und \mathbf{M} würde die volle Kenntnis von \mathbf{E} bedingen, eine Voraussetzung, die in der Praxis meistens nicht erfüllt ist. Es führt also kein eindeutiger Weg zurück vom reaktionskinetischen Experiment zum Mechanismus. Diese grundsätzliche Ambivalenz kann darauf zurückgeführt werden, dass die die makroskopischen Konstanten enthaltende Diagonalmatrix \mathbf{M} einen geringeren Informationsgehalt hat als die den Mechanismus implizierende Matrix \mathbf{K} . Manchmal jedoch hat man genügend spektroskopische Anhaltspunkte, um die Plausibilität oder grundsätzliche Möglichkeit eines postulierten Mechanismus zu testen. Geht man z.B. von den in Abb. 3 dargestellten Amplituden aus und

legt den beobachteten Reaktionsphasen versuchsweise einen der beiden einfachen Zwischrittmeehanismen zugrunde, so erhält man aus den mit Hilfe von (8) berechneten Spektren eine klare Auskunft über die Zugehörigkeit $\mathbf{E} = \mathbf{X} \mathbf{C}^{-1}$ (8)

lässigkeit der Hypothesen. Sowohl \mathbf{X}_1 als auch \mathbf{X}_2 führt zu Spektren \mathbf{E} mit teilweise negativen Extinktionen, falls die in (8) verwendete Matrix \mathbf{C} auf dem «falschen» Reaktionsschema beruht. Auf diese Weise können bestimmte Mechanismen eindeutig ausgeschlossen werden.

Zur weiteren Illustration eines solchen Tests soll noch ein konkretes chemisches Beispiel beschrieben werden:

Kobalt(II)-Aminkomplexe haben ausgeprägte «Sauerstoffträger»-Eigenschaften; in sauerstoffhaltiger wässriger Lösung vermögen sie O_2 reversibel zu binden. Die O_2 -Aufnahme erfolgt unter Substitution eines labilen Liganden, z.B. H_2O , im hexakoordinierten Kobalt(II)-Ion und meistens bilden sich binucleare Komplexe, die je nach der Zusammensetzung der Koordinationssphären noch zusätzlich OH-verbrückt sein können. Z.B. reagiert $\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ in schwach basischem Milieu zu einem doppelt verbrückten μ -Peroxo- μ -hydroxodikobalt(III)-Kation (9). Solche primären Oxy-



genierungsprodukte haben charakteristische und intensive Ladungstransferbanden, die die Spektralphotometrie zur idealen Untersuchungsmethode machen. Wir verwendeten das Spektralphotometer Hewlett-Packard 8450, welches mit 400 Messdioden ausgestattet ist und in einem kinetischen Experiment die Aufnahme eines vollen Spektrums (200-800 nm) mit dem minimalen Zeitintervall von 2,1 s erlaubt. Die numerische Auswertung der kinetischen Daten erfolgte auf einem on-line mit dem Messgerät arbeitenden Microcomputer (Hewlett-Packard 9826).

en = Ethylendiamin

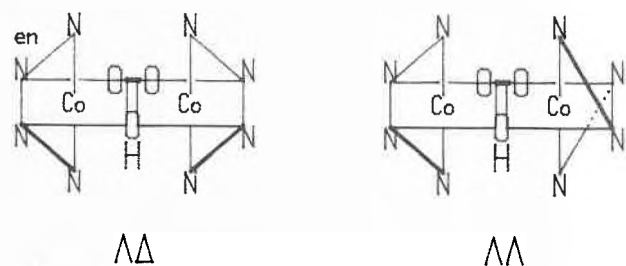
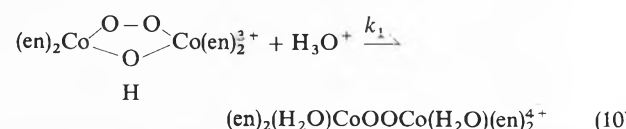
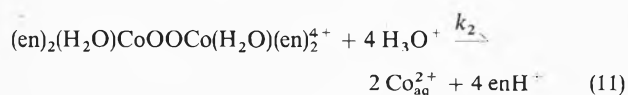


Abb. 4: Schematische Darstellung der diastereomeren binuclearen Komplex-Ionen $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2,\text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$.



Bringt man das nach (9) gebildete Komplex-Ion in ein saures Medium, so zerfällt es unter Rückgabe von elementarem Sauerstoff. Bildung und Zerfall sind formal als Redoxprozesse aufzufassen: oxidative Addition bzw. reduktive Elimination. Bei der kinetischen Untersuchung der Zerfallsreaktion beobachtet man einen zweiphasigen Verlauf der Extinktionsabnahme, und es stellt sich die Frage nach dem Reaktionsmechanismus. Es wäre denkbar, dass isomere O₂-Addukte vorliegen (Abb. 4), die mit unterschiedlicher Geschwindigkeit zerfallen. Grundsätzlich ist aber auch die Möglichkeit eines Zerfalls in konsekutiven Schritten (10, 11) zu berücksichtigen, wobei sich zuerst die OH-Brücke öffnet (10).



Bei pH 2 ermittelt man die Geschwindigkeitskonstanten $m_1 = 0.01 s^{-1}$ und $m_2 = 0.04 s^{-1}$ (25° C, 0.1M KCl).

Da in dieser Reaktion die Endprodukte im Vergleich zum Edukt praktisch farblos sind, müssen bei parallelen Reaktionsschritten die Spektren der zerfallenden Komplexe mit den experimentell erhaltenen Reaktionsamplituden (Abb. 5) übereinstimmen. Die den Amplituden

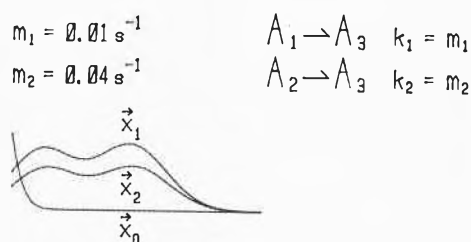


Abb. 5: Amplitudenspektren des zweiphasigen Zerfalls von Oxygenierungsprodukten $[(en)_2Co(O_2,OH)Co(en)]^{3+}$ bei pH 2.

tuden \vec{x}_1 und \vec{x}_2 zugeordneten makroskopischen Geschwindigkeitskonstanten sind also unter diesen Umständen direkt mit den Spektren der Stoffe A₁ und A₂ verknüpft. Unbekannt aber bleibt das Konzentrationsverhältnis der beiden isomeren Stoffe A₁ und A₂. Die mit Hilfe von (8) berechneten Spektren sind nur qualitativ bewertbar, denn die Glieder von E sind Produkte ϵc , deren faktorielle Aufspaltung aufgrund des kinetischen Experiments nicht möglich ist.

Falls das konsekutive Reaktionsschema (10,11) zutrifft, sind zwei Varianten (a) und (b) zu testen,

(a) $k_1 = m_1 \quad k_2 = m_1$

(b) $k_1 = m_2 \quad k_1 = m_1$

welche zu numerisch unterschiedlichen Matrizen K_a und K_b führen. Zur Bestimmung ihrer Eigenvektoren kann nach [3] so verfahren werden, dass zuerst der Gleichgewichtsvektor des chemischen Systems \vec{g} bestimmt wird. \vec{g} als Diagonalmatrix G geschrieben, kann alsdann zur Symmetrisierung von K benutzt werden (12). Aus S erhält man ohne grossen Aufwand die orthogonalen Eigenvektoren

$$S = G^{-1/2} K G^{1/2} \quad (12)$$

\vec{o} und die Rücktransformation (13) liefert die gesuchten

$$\vec{v} = G^{1/2} \vec{o} \quad (13)$$

restlichen Eigenvektoren \vec{v} von K . Da das Verfahren aber ein reversibles Gleichgewichtssystem voraussetzt,

müssen die als praktisch irreversibel geltenden Reaktionsschemata leicht modifiziert werden. Für jeden Reaktionsschritt mit Geschwindigkeitskonstante k_+ wird eine Rückreaktion mit $k_- = \alpha k_+$ zugelassen, wobei z.B. $\alpha = 10^{-4}$ gewählt werden kann. Die dadurch entstehenden Abweichungen in den berechneten Extinktionswerten liegen innerhalb der Messfehlergrenze.

Die Normierung der Eigenvektoren berücksichtigt bestimmte Anfangskonzentrationen. Für das hier zu testende konsekutive Schema $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$ wird $\vec{a}_0 = [1,0,0]$ gewählt. Aus den so erhaltenen Matrizen C_a und C_b lassen sich nach (8) die Spektren der drei Stoffe berechnen (Abb. 6).

Die Variante (a) des konsekutiven Mechanismus, in welcher die Öffnung des Brückenrings (10) vergleichsweise langsam und der darauffolgende Zerfall (11) rasch ist, kann ohne weiteres verworfen werden, denn sie impliziert ein negatives Spektrum für das Zwischenprodukt A₂ (Abb. 6a). Die Variante (b) dagegen ist grundsätzlich möglich, weil alle berechneten Spektren im positiven Bereich liegen. Für das einfach verbrückte Kation A₂ würde man aber aufgrund der in dieser Klasse von Komplexverbindungen gemachten Erfahrungen ein einbandiges Ladungstransferspektrum mit Maximum im unteren Wellenlängenbereich erwarten (Abb. 6b). Das Reaktionsschema mit parallelen Reaktionsschritten (Abb. 5) erscheint daher weitaus plausibler.

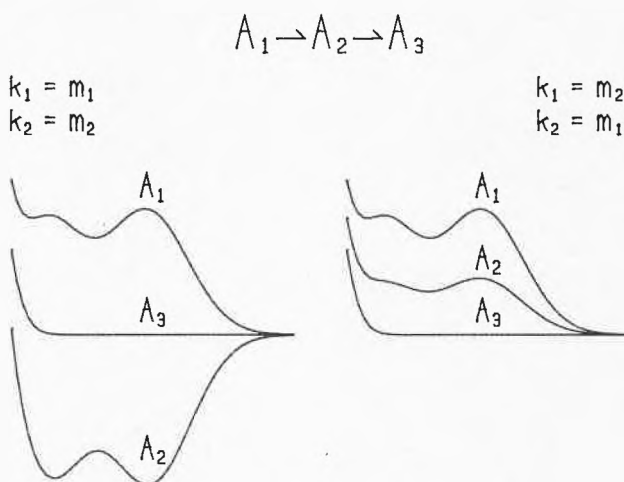


Abb. 6: Berechnete Stoffspektren auf der Basis eines konsekutiven Reaktionsschemas.

Das einfache Beispiel illustriert die Ambivalenz reaktionskinetischer Resultate. Sie reichen nicht aus, um einen bestimmten Reaktionsmechanismus sicherzustellen. Die hier beschriebene Methode gestattet aber, gewisse mechanistische Varianten als unmöglich oder — aufgrund zusätzlicher chemischer Information — als unwahrscheinlich zu entlarven. Der endgültige Beweis für die Alternative mit parallelen Reaktionsschritten konnte im vorliegenden Beispiel mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse erbracht werden [5], in-

dem es gelang, die beiden in Abb. 4 schematisch dargestellten Diastereomeren rein zu erhalten. Bei der oben beschriebenen Oxygenierung werden ca. 60% Racemat $\wedge\wedge/\Delta\Delta$ und 40% der Mesoform $\wedge\Delta$ gebildet. Der simultane Zerfall der beiden Diastereomeren erfolgt zwar in den konsekutiven Reaktionsschritten (10, 11), aber (11) ist vergleichsweise rasch und wird in der spektralphotometrischen Verfolgung der Reaktion nicht registriert.

Kompliziertere Mechanismen

Kompliziertere, mehr als 3 Reaktanden umfassende Systeme können einen einfachen Mechanismus mit nur zwei konsekutiven oder parallelen Reaktionsschritten vortäuschen, wenn gewisse Teilreaktionen unmessbar rasch sind und für gewisse Zwischenprodukte steady-state Bedingungen gelten. Die folgende Diskussion eines komplizierteren Mechanismus geht wieder davon aus, dass in spektralphotometrischen Versuchen eine zweiphasige Reaktion gefunden wird. Abb. 7a zeigt das rohe Messresultat, die zeitliche Veränderung eines Absorptionsspektrums. Die Auswertung der Spektrenserie führt zu den in Abb. 7b dargestellten Amplitudenspektren. Die ermittelten makroskopischen Geschwindigkeitskonstanten betragen: $m_1 = 0.042 \text{ s}^{-1}$ $m_2 = 0.158 \text{ s}^{-1}$.

Beim gewählten Beispiel handelt es sich um die Reaktion eines einfach verbrückten μ -Peroxodikobalt(III)-Komplexes. **1** (Abb. 8) entsteht durch Oxygenierung von Kobalt(II)-Salzen in wässriger Lösung in Gegenwart von Ethylendiamin und NH_3 . Komplexe von diesem Typ haben eine limitierte Lösungsstabilität; in schwach alkalischen Milieu reagieren sie zu μ -Peroxo- μ -hydroxo-Komplexen **2** unter Substitution der beiden cis zur Peroxobrücke stehenden NH_3 . Solche Reaktionen verlaufen praktisch einphasig [6], wobei das Absorptionsspektrum sich in ähnlicher Weise ändert wie im ersten Modellbeispiel: eine starke Ladungstransferbande mit Maximum bei ca. 300 nm verschwindet und das Endspektrum hat zwei weniger intensive Banden, vergleichbar mit den Spektren von Abb. 6b. Verschiedene Beobachtungen zwingen zur Annahme, dass die Reaktion über eine reaktive Kobalt(II)-Stufe führt [7]. **1** zerfällt zunächst zu Co^{II} und O_2 und **2** entsteht durch Reoxygenierung von $\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2^+$.

Wird nun der Reaktionslösung noch NH_3 zugefügt, so verlangsamt sich die Reaktion **1** \rightarrow **2** und man beobachtet eine zweite Reaktionsphase, welche durch die intermediäre Bildung eines trans- $[(\text{NH}_3)(\text{en})_2\text{CoOOC}(\text{en})_2(\text{NH}_3)]^{4+}$ erklärt werden kann. Beide isomeren, einfachverbrückten μ -Peroxodikobalt(III)-Kationen haben sehr ähnliche Spektren, sie zerfallen jedoch mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Da die Zuordnung der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten m nicht eindeutig ist, kann die interessante Frage, welches der beiden Isomeren kinetisch labiler ist, nicht ohne weiteres beantwortet werden. In der folgenden grundsätzlichen Diskussion des geschilderten Mechanismus werden fiktive Geschwindigkeitskonstanten verwendet.

Das postulierte Reaktionsschema umfasst 4 Reaktanden. A_1 zerfällt zu einem reaktiven Zwischenprodukt R , welches, in Abhängigkeit vom Reaktionsmilieu das Edukt A_1 zurückbilden kann. Gleichzeitig aber bilden sich ein isomeres A_2 und praktisch irreversibel das Endprodukt A_3 . A_2 unterliegt einer analogen Zerfallsreaktion wie A_1 . Alle drei von R wegführenden Reaktionen sind vergleichsweise rasch ($k \geq 1 \text{ s}^{-1}$), so dass im zugänglichen Messbereich ($k < 1 \text{ s}^{-1}$) nur zwei Re-

aktionsphasen beobachtet werden können. Eine solche Reaktionsfolge muss also zunächst als völlig gleichberechtigte Möglichkeit neben die beiden eingangs diskutierten einfacheren Mechanismen gestellt werden. Überdies gibt es wieder zwei Varianten, die sich in der relativen Reaktivität der beiden Isomeren A_1 und A_2 unterscheiden. Das oben geschilderte Verfahren erlaubt eine Entscheidung zwischen den beiden Varianten, falls für das Isomere A_2 begründete Voraussagen über dessen Absorptionsspektrum gemacht werden können. Fünf mikroskopische Geschwindigkeitskonstanten sind in diesem Fall notwendig, um den postulierten Mechanismus eindeutig zu definieren und K ist eine 4×4 Matrix, für welche 4 Eigenvektoren gefunden werden. Da aber R stets nur in geringer Gleichgewichtskonzentration vorliegt, verschwindet eine der Amplituden und unter diesen Bedingungen kann das von Bergson [4] vorgeschlagene Verfahren der Matrixreduktion angewendet werden. Die so erhaltene 3×3 Matrix erzeugt nur die relevanten drei Amplituden.

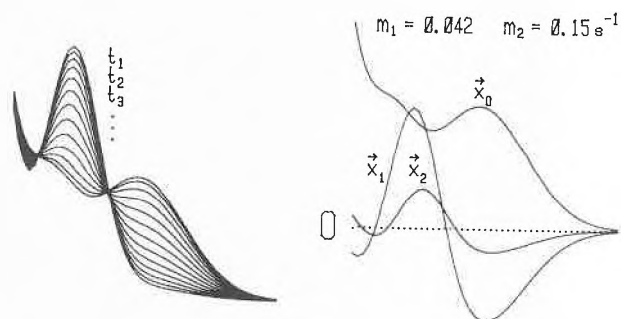


Abb. 7: (a) Experimentell erhaltene Spektrenfolge der Reaktion **1** \rightarrow **2**; (b) durch Auswertung der Spektrenfolge erhaltene Reaktionssamplituden.

en = Ethylendiamin

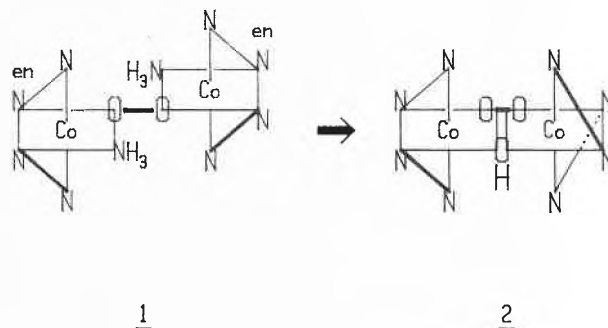


Abb. 8: Schematische Darstellung der Reaktion eines einfach verbrückten μ -Peroxodikobalt(III)-Komplexes zum entsprechenden μ -Peroxo- μ -hydroxo-Kation.

Wir gehen jetzt umgekehrt vom ausgewerteten experimentellen Resultat aus (Abb. 7b) und berechnen aus den Amplitudenspektren die Spektren der drei Stoff A_1, A_2 und A_3 , wobei ein Satz mikroskopischer Geschwindigkeitskonstanten k verwendet werden muss, der die beiden makroskopischen Parameter m_1 und

m_2 erzeugt. Unter der Annahme, dass $k_1 = 0.1 \text{ s}^{-1}$ und $k_2 = 0.2 \text{ s}^{-1}$ und dass alle drei von R weg-führenden Reaktionsschritte $k_r = 10 \text{ s}^{-1}$ haben, liefert K die zwei Eigenwerte -0.042 und -0.015^* . Die Vertauschung von k_1 und k_2 (Schema 2) führt zu denselben Eigenwerten. Die mit Hilfe von (5) und (7) berechneten Matrizen E aber sind nicht identisch. Sie unterscheiden sich im Spektrum des postulierten Zwischenproduktes A_2 (Abb. 9). Ausgedehnte Studien über die UV/VIS-Spektren von μ -Peroxodikobalt(III)-Komplexen haben gezeigt, dass bei fünf N-Donorliganden in der Koordinationssphäre der beiden Metallzentren stets nur eine intensive Bande bei ca. 300 nm vorliegt. Die aufgrund von Schema 2 berechneten Spektren (Abb. 9b) stimmen mit dieser Beobachtung überein und demnach hätte das intermediär gebildete trans-Isomere A_2 die kleinere Zerfallsgeschwindigkeit als das Edukt A_1 mit cis-Geometrie.

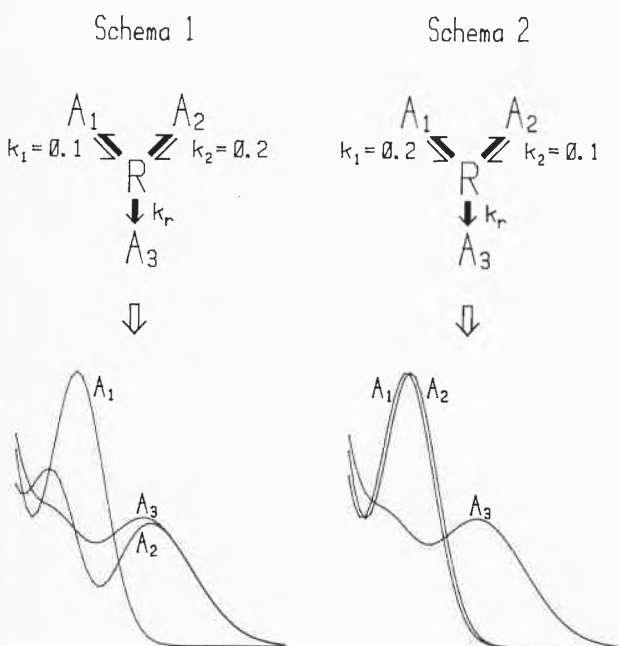


Abb. 9: Test zweier reaktionsmechanistischer Varianten durch Berechnung hypothetischer Stoffspektren.

Das auf der Basis von Schema 1 erzeugte Spektrum hingegen entspricht diesen von kinetischen Resultaten unabhängigen Informationen nicht und die Variante 1 muss daher verworfen werden.

* Für die Berechnung der Stoffspektren aus den Amplitudenspektren und *vice versa* ist nur das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten relevant.



Silvio Fallab

geboren 1925, studierte an der Universität Basel und doktorte unter Prof. Hans Erlenmeyer auf organisch synthetischem Gebiet. Nach der Promotion 1950 pendelt er zunächst zwischen zwei weit auseinander liegenden Interessensgebieten: die Synthese biologisch aktiver Verbindungen und die Untersuchung von Komplexbildungsreaktionen in Lösung. 1952/53 arbeitet er in der Forschungsgruppe von

Prof. J.C. Sheehan am M.I.T., Cambridge, USA, die sich damals mit der Penicillinsynthese befasste. Zurück an der Universität Basel habilitierte er sich 1955 für das Fach Anorganische und Analytische Chemie. 1960 wird er zum a.o. Professor und 1962 zum Abteilungsvorsteher ernannt. In diesen Jahren hält er wiederholt Gastvorlesungen an der Universität Istanbul. Nach dem Tod von Hans Erlenmeyer erfolgt 1968 die Berufung auf den Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Universität Basel. Seine Forschungstätigkeit heute konzentriert sich auf Reaktionen mit molekularem Sauerstoff. Insbesondere interessiert ihn die reversible Addition von O_2 an Metallchelate und die Struktur und die Reaktivität dieser Additionsverbindungen. Die bevorzugten Arbeitsmethoden sind Röntgenbeugungsanalyse, UV/VIS-Spektroskopie und Reaktionskinetik.

Falls man nur das kinetische Versuchsergebnis in Betracht zieht, sind die beiden in Abb. 3 dargestellten Mechanismen, konsekutive und parallele Reaktionsschritte, gleichberechtigte Interpretationsmöglichkeiten. Sie scheiden aber in diesem Fall aus, weil (i) ein direkter Isomerisierungsschritt chemisch unwahrscheinlich und (ii) das Edukt isomerenrein ist.

Der Autor dankt dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung seiner Studien über μ -Peroxodikobalt(III)-Komplexe (Projekt-Nr. 2.432-0.79) und der CIBA-GEIGY AG für die ermöglichte Anschaffung eines Spektrophotometers Hewlett Packard 8450 und eines Microcomputers Hewlett-Packard 9826.

Literaturverzeichnis

- 1 (a) P.R. Bevington: «Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences», New York 1969; (b) P.R. Aaby and M.A.H. Dempster: «Introduction to Optimization Methods», London 1974; (c) P. Gans, Coord. Chem. Rev. 19, 99 (1976).
- 2 A.D. Zuberbühler und Th. Kaden: Chimia 31, 442 (1977).
- 3 J. Wei und C.D. Prater: Adv. Catalysis 13, 203 (1962).
- 4 G. Bergson: Chemica Scripta 8, 145 (1975).
- 5 S. Fallab, M. Zehnder und U. Thewalt: Helv. Chim. Acta 63, 1491 (1980).
- 6 U. Thewalt, M. Zehnder und S. Fallab: Helv. Chim. Acta 60, 867 (1977).
- 7 S. Fallab, H.P. Hunold, M. Maeder und P.R. Mitchell: Chem. Comm. 1981, 469.

Feldmessungen zur Bestimmung der Belastung von Spritzpersonal mit Pflanzenschutzmitteln*

M. Hagmann, Ch. Schlatter

Institut für Toxikologie der Eidg. Technischen Hochschule Zürich, Schorenstrasse 16, CH-8603 Schwerzenbach

Abstract

Measurements of pesticide applicator exposure during routine application with airblast units under field conditions were carried out. A commercial fungicide combination of Zineb and Captan was examined. Exposure pads were used to indicate dermal exposure potential and glass fiber filter type air samplers were used to check respiratory exposure potential. Meteorological data and experimenter observations serve to show the important influences of wind conditions and careful handling by applicators. The mean respiratory exposure was 910 $\mu\text{g}/\text{h}$ of zineb and 390 $\mu\text{g}/\text{h}$ of captan. Corresponding dermal exposure of zineb was 25 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$. Based on the toxicology of the compounds the measured intake is considered safe for the applicator.

1. Einführung

Beim Anblick von Spritzarbeiten, besonders mit Gebläsespritzen in Obstkulturen drängt sich, neben dem Gedanken an Rückstände auf Nahrungsmitteln, unwillkürlich die Frage auf: Wie ergeht es wohl dem Mann auf dem Traktor? Ist seine Gesundheit gefährdet?

Um diese Frage zu beantworten, können theoretische Überlegungen zur Exposition des Personals beim Ausbringen von Pflanzenschutzmitteln beigezogen werden. So lassen Labormessungen über die Verteilung von Spritzbrühen hinter einem Spritzfahrzeug mit Spritzbalken gewisse Rückschlüsse in Abhängigkeit z.B. von Fahrgeschwindigkeit, Windgeschwindigkeit und Windrichtung zu [1]. Dabei können jedoch verschiedene Einflüsse, wie das spezifische Verhalten der verwendeten Chemikalien und die kontinuierlich ändernden Umweltbedingungen nicht mit einbezogen werden. Weiterhin dürften solche Abschätzungen für die im Obstbau verwendeten Gebläsespritzen bedeutend schwieriger sein.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Belastung möglichst unmittelbar während der Pflanzenschutzarbeit im Feld zu bestimmen. Dabei sollen möglichst differenziert Daten aufgenommen werden, um viele Aspekte der aufgeworfenen Fragestellung betrachten zu können. Die untersuchte Fungizidkombination besteht aus dem [1,2-ethanediylbis[carbamo-dithioato]-2]-zink complex, einem oligomeren Zink Aethylenbis-

dithiocarbamat mit dem generischen Namen Zineb und 3a,4,7,7a-tetrahydro-2-[(trichlormethylthio)-1H-isoindol-1,3 (2H)-dion, einem Phtalimid mit der generischen Bezeichnung Captan. Die handelsüblichen wasserdispergierbaren Pulver enthalten die Wirkstoffe Zineb und Captan im Mischungsverhältnis 37% + 25%.

2. Probenahme auf dem Feld

Ein Arbeitszyklus bei der Anwendung von Pflanzenschutzchemikalien kann in folgende Abschnitte unterteilt werden:

- 1) Abwägen respektive Abmessen des Präparates
- 2) Anrühren der Primär-Suspension oder Emulsion
- 3) Zumischen des Konzentrates zur endgültigen Spritzbrühe
- 4) Ausbringen des Pflanzenschutzmittels
- 5) Reinigung des Spritzmittel tanks und der Spritzvorrichtung

Bei Lösungs- und bestimmten Emulsionskonzentraten fällt Punkt 2) weg. Die Punkte 1) bis 3) werden im Text auch zusammenfassend «Mischen» genannt.

2.1 Probensammlung beim Spritzer

Zur Luftprobenahme wird dem Spritzer eine tragbare, batteriegetriebene Luft-Membranpumpe mit Pulsationsdämpfer (Casella personal air sampler MK1 T 13180) an einem eigens angefertigten Traggurt umgehängt. Das Gewicht der gesamten Ausrüstung beträgt 1.0 kg, und der Spritzer wird in keiner Weise behindert. Der Filter und dessen Halter werden über dem linken Schlüsselbein befestigt. Das durchgesaugte Luftvolumen wird unabhängig von der Beladung des Filters automatisch auf 2.0 l/min. konstant gehalten. Als Filtermedium werden Glasfaserfilter (Spectro grade Gelman) verwendet. Dieser «Glasfaser-Tiefenfilter» ist 450 μm dick und weist einen Durchmesser von 25 mm auf. Der dem Luftstrom im Filterhalter ausgesetzte Teil hat einen Durchmesser von 20 mm. Partikel von $> 0.3 \mu\text{m}$ werden nach Herstellerangabe vollständig (99.9%) zurückgehalten. Für die systemische Belastung sind sämtliche Partikelgrößen von Bedeutung. In Bezug auf die Lungengängigkeit interessieren sämtliche Teilchen, die $< 5 \mu\text{m}$ sind. Da beim Spritzen der erwähnten Fungizide Suspensionstropfen zwischen 1 und 400 μm mit einem statistischen Mittelwert von 280 μm zu erwarten sind, fallen die Teilchen unter 0.3 μm quantitativ auch in der Abtrift nicht ins Gewicht. Dies, obwohl die Tropfengrös-

* Vortrag anlässlich des Symposiums «Analytische Chemie im Dienste der Volksgesundheit» der Schweizerischen Gesellschaft für Instrumentalanalytik & Mikrochemie und der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie an der 162. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft (SNG) in Basel, 7.-10. Oktober 1982. Erweiterte Fassung.

se mit dem Abstand zur Düse abnimmt [2]. Zudem wird der Filter durch die Wasserphase benetzt und kleine Partikel können dadurch besser adsorbiert werden.

In Recovery-Versuchen mit zwei direkt hintereinander geschalteten Filtern wurde Zineb zu mehr als 96 % auf dem ersten Filter zurückgehalten, Captan zu 98.9%. Die Menge auf dem 2ten Filter lag für Zineb unter, für Captan knapp über der Nachweisgrenze.

Für die Messung der dermalen Belastung wird die bei solchen Erhebungen gängige Methode mit Gazeplätzchen, den sogenannten «exposure pads», angewendet. Die Fixationsstellen werden auf Handfläche und Handrücken als meistexponierte Stellen beschränkt. Dass die Hände am meisten kontaminiert werden, kann aus verschiedenen Publikationen anderer Autoren entnommen werden [3,4,5].

Als Gazematerial wird ein reines Baumwollvlies auf einer Kunststoffolie verwendet. Dieses wird mit Klebeband den Rändern entlang, die saugfähige Seite aussen, auf Wegwerfplastikhandschuhe aufgeklebt. Die Gazefläche auf der Handinnenseite misst ca. 30 x 30 mm, auf dem Handrücken ca. 30 x 50 mm.

2.2 Dauer der Probenahme

Die Probenahmezeit wird flexibel gehandhabt, umfasst jedoch grundsätzlich mindestens einen Arbeitsablauf (Arbeitsgänge 1 bis 4). Die Handschuhe werden jeweils eine Stunde getragen, wobei mindestens ein Wäge- und Mischvorgang eingeschlossen ist.

Eine günstige Messperiode erstreckt sich über einen Arbeitszyklus, der in der Regel ca. 1 Stunde dauert. Längere Probenahmeabschnitte ergeben einen besseren Ausgleich der äusseren Einflüsse. Kürzere Messintervalle sind ungünstig, weil Teileinflüssen ein zu grosser Stellenwert zufällt.

3. Chemische Analytik

Zineb und Captan weisen derart verschiedene physikalisch-chemische Eigenschaften auf, dass die Probenaufbereitung nach grundsätzlich verschiedenen Methoden ausgeführt werden musste. Das Analysengut bestand aus den Luftprobefiltern und den Gazeplätzchen. Da die aufgefangenen Substanzen nicht sehr stark hafteten und homogen verteilt auf der Filtermatrix lagen, wurde darauf verzichtet, zuerst das Captan mit einem organischen Lösungsmittel zu extrahieren und anschliessend das Zineb als Rückstand auf dem Filter zu bestimmen. Die Glasfaserfilter der Luftpumpen wurden halbiert und je eine Hälfte auf Zineb und die andere auf Captan untersucht. Die Halbierung der Filter war insofern unproblematisch, als eine weitgehend homogene Verteilung der Substanzen angenommen werden konnte und auch die optische Inspektion der Oberfläche diesen Befund ergab. Bei einigen Filtern wurden die Hälften deshalb auch mit der gleichen Analysenmethode aufgearbeitet und dabei die obige Annahme bestätigt.

Die Gazeplätzchen wurden bei den ersten Bestimmungen ebenfalls halbiert, doch erwies sich die Substanzverteilung hier als zu inhomogen, verursacht z.B. durch den Kontakt der Hände mit Flüssigkeit beim Mischen. Deshalb und da problemlos auf Captan zurückgeschlossen werden kann, wurde bei den Gazen nur noch Zineb bestimmt.

3.1 Methodik für die Bestimmung von Zineb

Die quantitative Bestimmung wurde mittels einer adaptierten Schwefelkohlenstoff-Freisetzungsmethode von Keppel [6] ausgeführt, wie sie auch bei der Rückstandsanalytik bei Lebensmitteln angewendet wird. Die Nachweisgrenze lag bei 5 µg Schwefelkohlenstoff CS₂ entsprechend 9 µg Zineb pro Analysenprobe. Das Verfahren war vorteilhaft, weil die Proben nicht aufbereitet werden mussten. Die Proben konnten direkt in den Reaktionskolben gegeben werden. Das Probengut musste gut benetzt werden, damit die hydrolytische Spaltung quantitativ ablaufen konnte. Die Nachweisgrenze war der Fragestellung angemessen.

3.2 Methodik für die Bestimmung von Captan

Das Phtalimidderivat Captan wurde aus den Glasfaserfiltern von der Luftprobenahme wie folgt extrahiert: Die Proben wurden 3mal mit je 5 ml Aethylacetat während ca. 10 Minuten geschüttelt [7]. Die vereinigten Extrakte wurden am Vakuum zur Trockne eingengt und der Rückstand wurde in 1.00 ml Aethylacetat aufgenommen. Von dieser Lösung wurde mit Chlorpyrifos als Standard 3mal je 1 µl in den Gaschromatographen eingespritzt.

GC-Bedingungen:

Glaskapillarsäule: 20m x 0.3 mm, stat. Phase SE-54 (Filmdicke 0.15 µm)

Injektion: 1.0 µl on column bei 85°C

Trägergas: Wasserstoff, lineare Strömungsgeschwindigkeit 50 cm s⁻¹

Detektortemperatur 260°C

Temperaturprogramm: 85°C, ballistisch Aufheizen auf 185°C (4 Minuten)

185°C isotherm während 6 Minuten

Aufheizen auf 240°C, 3 Minuten isotherm 240°C.

Gaschromatograph: Carlo Erba 4160 mit FID und Temperaturprogrammer LT 430.

Bei mindestens um den Faktor 5 grösseren Substanzmengen kann die Bestimmung durch Injektion mit Split und isothermer Temperatur bei 185°C wesentlich vereinfacht werden, da sich auch die Temperaturerhöhung auf 240°C vermeiden lässt.

Das Verfahren würde mittels EC-Detektor ca. um den Faktor 100 empfindlicher. Da ursprünglich höhere Werte angenommen worden waren und da bei hoher Verdünnung von Captan Säuleneffekte in Erscheinung treten können, welche eine quantitative Bestimmung verunmöglichen, wurde der FI-Detektor vorge-

zogen. Die Nachweisgrenze betrug ca. 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ und damit pro Probe.

Die Identität von Captan wurde zusätzlich mittels Dünnschichtchromatographie abgesichert [8].

stationäre Phase: Kieselgel GF 254

mobile Phase: CHCl_3

Detektion: Besprühen mit 25% Resorcin in Eisessig. Erhitzen der feuchten Platte bei 100°C.

Laufstrecke 120 mm, Erfassungsgrenze ca. 0.25 μg , gelber Fleck $R_f = 0.49$

4. Resultate

Die Untersuchungen wurden in der Vegetationsperiode 1982 durchgeführt (Tabellen 1 und 2). Das Präparat wurde meist in einer Konzentration von 0.4% («doppelt konzentriert») mit einer Aufwandmenge von 4 kg/ha mit angebauten oder gezogenen Gebläsespritzen ausgebracht. Die Substanzen wurden in der Regel mit weiteren Pflanzenschutzmitteln, wie Netzschwefel oder Dinocap zusammen versprüht. Die Angaben zur respiratorischen Belastung beziehen sich auf ein angenommenes Atemvolumen von ca. 30 l/Min.

Tabelle 1: Zusammenfassung der respiratorischen Belastung durch die Fungizidkombination Zineb 37% + Captan 25%

Spritzer	Datum	Zineb $\mu\text{g}/\text{h}$	Captan $\mu\text{g}/\text{h}$
A	14.6.82	2290	1146
		1620	870
B	14.6.82	1070	218
		2440	508
C	16.6.82	310 ^a	95 ^a
D	18.6.82	280 ^b	145 ^b
E	18.6.82	1290	551
F	30.6.82	2730 ^d	
		310 ^{b,c}	22 ^{b,c}
E	30.6.82	1090	392
A	2.7.82	1420	812
		900 ^e	
B	2.7.82	460 ^c	188 ^c
		860	377
A	20.7.82	410	131
		510	566
B	20.7.82	310	116
		870	392
A	9.8.82	480	319
B	9.8.82	360	196
Mittelwert n = 19 ohne ^d		910	391
Standardabweichung		658	306

^a Abwägen und Anrühren mit Schutzmaske

^b Traktor mit Kabine

^c Messung ohne Mischen

^d Ausschliesslich Abwägen und Anrühren in 15 Minuten

^e Spritzen und anschliessend Reinigen des Tanks

Tabelle 2: Zusammenfassung der dermalen Belastung durch die Fungizidkombination Zineb 37% + Captan 25%

Spritzer	Datum	Belastung in μg Zineb pro cm^2 und h HF = Handfläche, HR = Handrücken			
		rechts		links	
		HF	HR	HF	HR
A	14.6.82 ^a	24	49	72	103
B	14.6.82	7	77	68	92
E	18.6.82 ^b	44	11	11	3
F	30.6.82	13	3	9	3
E	30.6.82	7	7	9	4
A	2.7.82	13	5	40	2
		1	10	8	6
A	20.7.82	21	5	8	6
		10	20	8	4
A	9.8.82	10	5	15	6
		24	50	119	7
Mittelwerte n = 11		16	22	33	21
Standardabweichung		12	25	37	38
Mittelwerte HF/HR		24.6		21.7	
Standardabweichung		28.6		31.2	

^a Kirschbaumkultur

^b Messung ohne Mischen

Wie die Messungen zeigen, taucht der Spritzer nicht dauernd in eine Spritzwolke, sondern wird nur hie und da von der Abtrift getroffen. Der Anblick trügt somit. Welche Gründe hat dieser vom optischen Eindruck ausgehende Fehlschluss?

Die Konzentration der Wirkstoffe im Verhältnis zur Menge der ausgebrachten Spritzbrühe ist meist gering. So ist bei den meisten vorliegenden Messungen 0.4% Fungizidgemisch bezogen auf die Spritzbrühe, angewendet worden. Der Spritzer atmet somit ca. die 500-fache Menge Wasser bezogen auf die gemessene Belastung mit Reinsubstanzen ein.

Den grössten Zeitanteil bei der Messung nimmt das Ausbringen der Spritzbrühe ein. Wie einige Messungen zeigen, liegen die Spitzenbelastungen aber hauptsächlich beim Mischen. Diese Spitze kann zum Beispiel durch das Tragen einer Schutzmaske während dieser kurzen Arbeit leicht gebrochen werden.

Der meistens getragene Overall bietet offensichtlich für den Körper einen angemessenen Schutz.

4.1 Gründe für die unterschiedliche Belastung

Es war zu erwarten, dass Wetter und insbesondere Windverhältnisse einen wesentlichen Effekt auf die Belastung haben würden. Deshalb wurden bei den Messungen die entsprechenden Daten erhoben. Die Wetter-Daten stammen von der meteorologischen Anstalt in Zürich. Die ASTA Messstellen lagen in unmittelbarer Nachbarschaft zum Spritzgebiet. Die Angaben sind Stundenmittel, welche mit der Probenahmezeit am besten überlappen.

Beispiel a) Messungen vom 14.6.82

Aeusserere Bedingungen:

Temperatur 10,9°C

Feuchtigkeit 78,7%

Wind [m/s] 3,3/6,8 (mittlere Geschwindigkeit/
Spitzengeschwindigkeit in der Messperiode)

Aus dem böigen, mittelstarken Wind resultierte eine schlecht kontrollierbare Ausbreitung des Spritznebels. Bei hoher Luftfeuchtigkeit dürften die Tropfen auch besser in der Schwebe gehalten worden sein. Während der Fahrt mit dem Wind bewegte sich der Spritzer ständig im Nebelbereich. Der Himmel war bewölkt und gegen Ende der Spritzung begann tropfenweiser Regen. Wie vermutet werden kann, ist die Belastung verhältnismässig hoch vgl. A und B 14.6.82. Ein Wachsanzug als Schutzmassnahme, wie er von beiden Spritzern getragen wurde, ist angemessen. Der Messwert A liegt besonders auch bei der dermalen Belastung hoch, weil in der Kirschenkultur die Aeste beim Durchfahren zurückschlugen.

Beispiel b) Messung vom 16.6.82

Aeusserere Bedingungen:

Temperatur 13,2°C

Feuchtigkeit 83,1%

Wind [m/s] 0.8/2.0

Trotz hoher Luftfeuchtigkeit bei bedecktem Himmel und Regen gegen Ende der Spritzung ergab sich eine niedrigere Belastung, welche sich zum Teil durch die geringere Windstärke, zum Teil aber auch durch weitere einfache Schutzmassnahmen erklären lässt.

Beim Wenden der Spritze wurde jeweils die entsprechende Hälfte des Düsenkranzes im richtigen Moment an- resp. abgeschaltet, was eine weitere wesentliche Belastungsspitze brach.

Der Spritzer trug zudem Lederhandschuhe. Die Messung mittels exposure pads wurde deshalb weggelassen.

Beim Mischen trug der Spritzer eine Schutzmaske, deshalb wurde die Probensammlung während dieser Zeit unterbrochen.

Beispiel c) Messung vom 20.7.82

Aeusserere Bedingungen:

	erster Wert	zweiter Wert
Temperatur	17.5°C	18.4°C
Feuchtigkeit	81.0 %	76.9 %
Wind [m/s]	0.5/1.8	0.9/3.0

Die Bedingungen am Morgen waren um 8 Uhr bei Hochnebel (Sonnenscheindauer 0) und vor allem wegen der Windstille gut. Das Spritzen unter Hagelnetzen während der halben ersten Probenahmezeit von etwas über 1 h bei B hatte keinen negativen Einfluss, wie die Parallelmessung A verdeutlicht. Die dermale Belastung liegt im Bereich des Durchschnittswerts. Die Werte der zweiten Probenahme weisen auf den eminenten Einfluss der Windverhältnisse hin.

5. Diskussion

Bei Belastungsmessungen am Arbeitsplatz im Freien kommt der genauen Interpretation der Einzelmessung zusammen mit den Einflussfaktoren wie Wetter, Anwendungstechnik etc. grosse Bedeutung zu. Da viele der Einflussparameter in keiner Weise einer Normalverteilung unterzuordnen sind, können statistische Auswertungsverfahren nur sehr beschränkt eingesetzt werden (vgl. dazu z.B. die Diskussion in [9]).

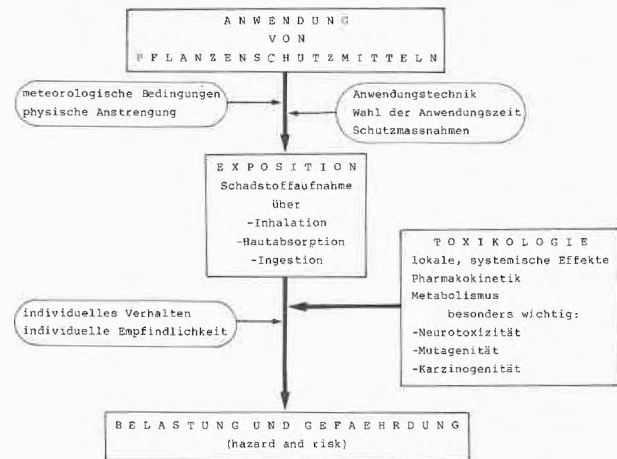


Abb. 1: Faktoren für die Belastung von Spritzpersonal mit Pflanzenschutzmitteln

Eine ausgezeichnete Spurenanalytik ist für solche Erhebungen unerlässlich. In der Abb. 1 sind die wesentlichen Einflüsse dargestellt. Wichtige Ansatzpunkte für die chemische Analytik, wie Exposition respektive Schadstoffaufnahme sowie Pharmakokinetik und Metabolismus, lassen sich erkennen. In der Mitte ist die komplexe Kausalkette, welche von der Anwendung über die Exposition zur Belastung und Gefährdung führt, dargestellt. «Belastung und Gefährdung» werden als Gesamtbegriff aufgefasst und entsprechen in etwa dem englischen «hazard and risk».

Als «hazard» wird in der Risikobeurteilung von Chemikalien die mögliche Gefahrensituation bezeichnet, welche durch die Ermittlung der Bedingungen und quantitativen Verhältnisse einer Exposition beschrieben wird. Unter «risk» versteht man die Ermittlung sowohl der Anzahl Exponierter als auch der Häufigkeit der Expositionen. Die Möglichkeiten der Einflussnahme auf Belastung und Gefährdung werden aufgezeigt. So bringt zum Beispiel eine optimale Wahl der Anwendungstechnik die Voraussetzungen, dass die Expositions-kaskade mit günstigen Bedingungen für die übrigen Faktoren durchlaufen wird.

Die Mengen von Zineb und Captan verlaufen bei den Messwerten nicht parallel dem Formulierungsverhältnis 37% + 25%. Dafür kommen verschiedene Gründe in Betracht. Von der analytischen Seite her ist zu beachten, dass einige Werte im Bereich der Nachweisgrenze liegen und damit die zufälligen Fehler grösser

werden. Zudem ist das Ausbreitungsverhalten, sowohl der konzentrierten Pulverformulierung beim Abwägen und Mischen, als auch der Fungizidsuspension beim Sprühen von sehr vielen Parametern abhängig. Die Ungewissheit über das konkrete Verhalten von Einzelsubstanzen, allein oder im Gemisch mit anderen Stoffen, lässt eine Uebertragung von Resultaten und abgeleiteten Folgerungen auf andere Wirksubstanzen nur sehr beschränkt zu.

Die Anwesenheit des Versuchsleiters erscheint in der Praxis bei Feldmessungen unerlässlich, da sonst keine Sicherheit z.B. darüber besteht, dass die Luftpumpe die ganze angegebene Zeit in Betrieb bleibt oder ob alle Teile eines Arbeitszyklus ausgeführt worden sind. So schützt denn eine Kabine nicht, wenn die Frontscheibe z.B. wegen der Hitze geöffnet wird. Die Messwerte, welche die abschirmende Wirkung einer Kabine erfassen sollen, sind damit in Frage gestellt.

Bei den meteorologischen Bedingungen spielen die Windeinflüsse wie erwartet die massgeblichste Rolle. Was die Anwendungstechnik betrifft, so wäre ein direkter Vergleich zum Beispiel mit dem Spritzbalken im Feldbau interessant. Da jedoch weder die gleichen Präparate verwendet werden, noch die eine Technik mit der anderen zu ersetzen wäre, kann ein solcher Vergleich allerdings wenig aussagen.

Die Sorgfalt des einzelnen Anwenders bei der Handhabung von Pflanzenschutzmitteln hat wesentliche Einflüsse. Die Belastung kann durch einfache Massnahmen vermindert werden, wie in den Erläuterungen zur Messung vom 16.6.82 (4.1 Beispiel b) angegeben ist (siehe Unterschiede zwischen C und F durch Tragen der Schutzmaske beim Mischen).

Schutzmassnahmen, wie die Traktorkabine, verringern die Exposition wirksam, nach Batel [10] um mehr als die Hälfte. Das ist auch aus unseren Messungen ersichtlich. Die Messungen ergeben für Zineb 295 $\mu\text{g}/\text{h}$ und für Captan 84 $\mu\text{g}/\text{h}$ bei einem Traktor mit Kabine, also 20-30% der Durchschnittswerte, die beim Ausbringen ohne Kabine gefunden wurden. Ein absoluter Schutz ist nicht möglich, da diese Kabinen wegen Wärmestau eine Luftzirkulation erfordern. Eine einwandfreie Filtration und allenfalls Kühlung der Luft ist zudem äusserst aufwendig und störungsanfällig.

Eine Abschätzung der Substanzbelastung mit den gemessenen Fungiziden für einen Lohnspritzer in der Schweiz ergibt folgendes Bild: Da der Spritzer auch während der Spritzsaison neben dem Spritzen weitere Arbeiten ausführt, übersteigt die Expositionsdauer kaum 5 h pro Tag. Pro Spritzsaison kommen nicht mehr als 10 Behandlungen mit dem gleichen Gemisch vor. Pro Behandlung kann mit maximal 4 Arbeitstagen gerechnet werden. Die Expositionsdauer ist oft auch durch lokale Bedingungen, wie Regen, limitiert. Die respiratorische Expositionsbelastung kann demnach mit 5 mg Zineb (900 $\mu\text{g}/\text{h}$ x 5h) und 2 mg Captan (391 $\mu\text{g}/\text{h}$ x 5h) pro Anwendungstag angenommen

werden. Bei 40 Anwendungstagen pro Jahr ergibt dies ein Quantum von 200 mg Zineb und 80 mg Captan. Die Markt toleranz für Gemüse und Obst beträgt für Zineb 2 mg/kg und für Captan 3 mg/kg. Die Tageswerte eines Spritzers bewegen sich also im Bereich einer möglichen Aufnahme durch den gesetzlichen Vorschriften genügende Nahrung. Die Expositionswerte liegen weit unterhalb des «no effect level» (NEL), d.h. der Dosis, welche über längere Zeit verabreicht keinen erkennbaren signifikanten Effekt auf Versuchstiere hat. Für die Wirkung von Zineb auf die Schilddrüse der Ratte liegt der NEL zwischen 100 und 500 mg/kg Körpergewicht [11]. Der NEL für Captan ist 2000 ppm im Futter entsprechend 100 mg/kg Körpergewicht bei der Ratte und 12.5 mg/kg Körpergewicht beim Affen [12]. Ein Grenzwert der maximalen Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) für Zineb existiert in der Schweiz und den meisten übrigen Ländern nicht. Für Captan beträgt der MAK-Wert 5 mg/m³. Die von uns gemessenen Werte liegen im Mittel ca. 20 mal tiefer.

Neben diesen generellen Ueberlegungen muss für jede der beiden Substanzen zumindest ein weiterer Punkt berücksichtigt werden. Ein wesentlicher Metabolit von Zineb ist Aethylenthioharnstoff (ETU). ETU erzeugt bei Maus und Ratte Schilddrüsenkarzinome [13, 14]. In den USA sind kürzlich für die Verwendung von ETU in der Gummiindustrie strenge Empfehlungen erlassen worden [14]. ETU ist jedoch ein indirektes Karzinogen. Die Klasse der antithyroidalen Verbindungen, zu welchen ETU gehört, verursacht keine Schädigung des Erbmaterials, wie dies bei den typischen Karzinogenen der Fall ist. Erkrankungen entstehen ausschliesslich durch Dosen, welche einen deutlichen Hypothyroidismus mit exzessiven Spiegeln des Hypophysenhormons TSH (Thyroidea stimulierendes Hormon) verursachen [15]. Es ist eine bekannte Tatsache, dass Hormondrüsen nach langzeitiger Stimulation schliesslich entarten können. Da ETU wahrscheinlich im Darm durch Bakterien entsteht [16], dürfte bei der im wesentlichen respiratorischen Belastung durch Zineb weniger ETU gebildet werden als bei oraler Aufnahme. Weiterhin sind Aethylenthioharnstoffe wie Maneb teratogen [16]. Auch solche Effekte treten nur bei hohen Konzentrationen auf; ein Effekt im Spurenbereich ist nicht zu befürchten.

Von Captan ist eine mutagene Wirkung seit längerem bekannt [17]. Diese konnte jedoch nur unter wirklichkeitsfernen Bedingungen, nämlich beim Fehlen des Lebermetabolismus, festgestellt werden. Zudem wird Captan im Serum in ungefährliche Metaboliten umgewandelt [18]. Eine Mutagenität war nur an Mikroorganismen nachweisbar [19]. Onkogenitätsstudien an der Ratte verliefen negativ. Befunde über Duodenaltumore an der Maus entstanden ausschliesslich bei überhöhten Dosen (16000 und 8000 ppm) [20]. In wässrigem Milieu hydrolysiert Captan bei alkalischem

pH, wie er im Duodenum herrscht, rasch zu weiteren unbedenklichen Produkten [21] und reagiert sehr schnell unter Zersetzung mit Sulfhydrylgruppen [22]. Captan kommt als Agens nur in Frage, wenn die Abbaupazität überschritten wird. Auch gibt es Untersuchungen an der Maus mit negativem Ergebnis [13]. Toxikologische Anhaltspunkte für eine entsprechende Wirkung im Spurenbereich fehlen damit.

Dermale Effekte sind mit Ausnahme allergischer Reaktionen für beide Substanzen nicht bekannt. Allergien können jedoch bei Chemikalien aller Art auftreten. Sie stellen kein besonderes Problem bei Zineb und Captan dar. Eine Absorption über die Haut ist aufgrund der chemischen Struktur bei Zineb unwahrscheinlich, bei Captan sehr wohl möglich, aber experimentell nicht abgeklärt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die bei diesen Erhebungen gemessene Substanzbelastung mit Zineb und Captan gering ist. Durch die kontinuierliche Aufnahme während eines Arbeitstages treten Konzentrationsspitzen nicht auf. Wie bei jeder Handhabung hochwirksamer Stoffe, muss vor allem durch entsprechende Ausbildung und Instruktion gleichwohl auf eine sachgerechte und sorgfältige Anwendung grosses Gewicht gelegt werden, da missbräuchliche Anwendung sehr wohl toxische Effekte zeitigen könnte. Beim Handhaben der Konzentrate (z.B. Herstellen der Spritzbrühen) ist dies von Bedeutung. Nicht Einhalten der Anwendungskonzentration kann zu phytotoxischen Effekten führen und Weggiessen von Brüheresten in Gewässer zu Fischsterben. Jede unnötige Handhabung soll vermieden werden. Einfache Massnahmen zur Belastungsreduktion wie Tragen von Masken beim Mischen sind hervorzuheben. In diesem Zusammenhang lässt sich für fungizide Pflanzenschutzmittel der Merksatz prägen: Die besten Anwendungsbedingungen von Fungiziden für die Kultur bieten die günstigsten Voraussetzungen für eine niedrige Belastung des Spritzpersonals.

Literatur

- 1 W. Batel: Landbauforschung Völkrode, FAL-Kolloquium 1979, Sonderheft 49, 83 (1980).
- 2 H. Heidt: Dissertation TU Berlin 1976 D 83.
- 3 S. Dubelman, R. Lauer, D.D. Arras und S.A. Adams: J. Agric. Food Chem. 30 Nr. 3, 528 (1982).
- 4 J.R.C. Leavitt, R.E. Gold, T. Holcslaw und D. Tupy: Arch. Environm. Contam. Toxicol. 11, 57 (1982).
- 5 H.R. Wolfe, J.F. Armstrong, and W.F. Durham: Arch. Environ. Health 13, 340 (1966).
- 6 G.E. Keppel: J. Ass. Off. Analyt Chem. 52, 162 (1969).
- 7 Ch. Wöfler, V. Glatt und W. Meier: Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 72, 22 (1981).



Martin R. Hagmann

Geboren 1955 in Aarau. Pharmaziestudium in Zürich und Bern, Staatsexamen 1980. Je halbjährige Tätigkeit in Offizin und am Institut für Pharmakologie in Zürich. Beschäftigt sich seit 1981 am Institut für Toxikologie der ETH und UNI Zürich im Rahmen einer Doktorarbeit mit dem Problem der Anwenderbelastung durch Pflanzenschutzmittel.

Christian Schlatter

Geboren 1937 in Zürich. Professor für Toxikologie an der ETH Zürich.

- 8 L. Fishbein, J. Fawkes und P. Jones: J. Chromatog., 23, 476 (1966).
- 9 G.E. Carman, Y. Iwata, J.L. Pappas, J.R. O'Neal und F.A. Gunther: Arch. Environm. Contam. Toxicol. 11, 651 (1982).
- 10 W. Batel: DLG-Mitteilungen 8, 447 (1982).
- 11 L. Ivanova-Chemishanska, D.V. Markov, S. Milanov, D.D. Strashmirov, G.I. Dashev und G.A. Chemishanski: Food Cosmet. Toxicol. 13, 445 (1975).
- 12 FAO Plant production and protection paper 15, Pesticide residues in food - Report 1978, 10 (1979).
- 13 J.R. Innes, B.M. Ulland, M.G. Valerio, L. Petrucelli, L. Fishbein, E.R. Hart, A.J. Pallotta, R.R. Bates, H.L. Falk, J.J. Gart, M. Klein, I. Mitchell and J. Peters: J. Natl. Cancer Inst. (US) 42, 1101 (1969).
- 14 A.R. Gregory: Govt. Reports Announcements & Index (GRA&I), Issue 02 (1982).
- 15 L. Ivanova-Chemishanska, St. Milanov, G. Chemishanski und G. Dashev: Environ. Res. 8, 160 (1974).
- 16 E. Brocker: Diss. ETH Nr. 6803, 72 u. 101 (1981).
- 17 W. von Buselmaier, G. Röhrborn und P. Propping: Biol. Zbl. 91, 311 (1972).
- 18 G. Ficsor, S. Bordas, S.M. Wade, E. Mathiani, G.F. Wertz und D.M. Zimmer: Mutation Res. 48 (1), 1 (1977).
- 19 P. Moller: Mutation Res. 21 (3), 137 (1973).
- 20 National Cancer Institute, DHEW Publication No. (NIH) 77 (1977).
- 21 N.I. Wolfe, R.G. Zepp, J.C. Doster und R.C. Hollis: J. Agric. Food Chem. 24 (5), 1041 (1976).
- 22 R.J. Lukens und H. Sisler: Phytopathology 48, 235 (1958).

Neues aus Wissenschaft und Technik

Bundesrat wünscht Weiterführung der Zusammenarbeit Schweiz - Euratom

Der Bundesrat hat den Eidgenössischen Räten eine Botschaft über die Weiterführung der Zusammenarbeit zwischen der Schweiz und der europäischen Atomgemeinschaft (Euratom) auf dem Gebiet der kontrollierten Kernfusion vorgelegt. Danach erscheint eine Weiterführung der Beteiligung der Schweiz an der internationalen Zusammenarbeit auf diesem Gebiet als sinnvoll und notwendig. Dazu ist für die Periode 1979 bis 1983 ein hauptsächlich teuerungsbedingter Zusatzkredit von Fr. 9,5 Mio notwendig. Die jährlichen Beiträge der Schweiz sollen dann ab 1984 zwischen Fr. 10 und 13 Mio liegen, die grösstenteils an schweizerische Forschungsinstitute zurückfliessen. Gleichzeitig kann die Schweizerindustrie zum Teil recht bedeutende Aufträge aus den verschiedenen europäischen Fusionsprogrammen erhalten.

Die Beteiligung der Schweiz am Fusionsprogramm der Euratom beruht auf dem «Abkommen über Zusammenarbeit zwischen der Schweizerischen Eidgenossenschaft und der Europäischen Atomgemeinschaft auf dem Gebiet der kontrollierten Kernfusion und der Plasmaphysik» vom 14. September 1978. Dieses Abkommen ist ein Rahmenvertrag, der die Rechte und Pflichten, insbesondere auch die finanziellen Beitragspflichten eines Nicht-EG-Staates, festlegt. Es regelt die Beteiligung von Euratom an Forschungsarbeiten in schweizerischen Instituten, gegenwärtig im «Centre de recherches en physique des plasmas» der ETH Lausanne und im Schweizerischen Institut für Nuklearforschung in Villigen, sowie die Beteiligung der Schweiz am Euratom-Programm «Fusion» und an der europäischen Forschungsanlage «Jet» (Joint European Torus) in Culham, England (M.F. nach einer Pressemitteilung des EDA).

SV4

Progress of IEA's Energy Research, Development and Demonstration Projects Reviewed

The «Annual Report on Energy Research, Development and Demonstration: Activities of the International Energy Agency 1981-1982» published today, shows that Member countries co-operative RD&D projects made important progress in the coal and wind energy areas.

In coal, great potential could result from the progress in IEA's dry coal feeding, and low nitrogen oxides coal burner projects. Success of the coal dry feeding project points to the use of this technique in gasifiers, a vital element in the manufacture of substitute fuels for oil. Laboratory tests just completed show the system could take pressures of up to 30 bars, handling 450 kilograms of coal per hour, during more than 15,000 operational tests.

The low nitrogen oxide coal burner completed tests using a specially designed burner to limit the emissions of oxides of nitrogen, and more precisely measure these emissions. This additional environmental information will aid the control of these emissions and help to expand coal use.

In the renewable energy area, the continued success of IEA's wind energy demonstration projects points to the potential for some countries to move ahead with plans for constructing wind energy farms. Large scale wind machines in IEA projects installed or in preparation will have a total combined capacity of about 40 megawatts.

The report includes a brief description and progress report on the 45 co-operative RD&D projects underway. Projects include: 15 connected with energy conservation, 11 on fossil fuels applications, 15 associated with various forms of renewable energy, 3 involving research on fusion power and an energy systems analysis study. The total value of these projects is estimated to be about \$ 600 million dollars (U.S.).

At their meeting in May, IEA Energy Ministers stressed the continued importance of energy RD&D, despite changing expectations

regarding the development and commercialization of new energy technologies. Ministers also agreed to see how the further sharing of RD&D costs and expertise among IEA countries could contribute to more effective action.

The IEA's Research, Development and Demonstration programme organizes co-operative multi-national projects that include the private sector, universities and government institutions.

Since 1975, this collaborative international programme has benefited IEA countries by pooling RD&D resources, ideas and expertise on a multinational basis. Projects are designed to strengthen international technical cooperation and to reduce member countries' dependence on oil.

Projects within the IEA's collaborative RD&D programme are undertaken on a task-sharing or jointly funded basis and each one is managed by an international Executive Committee.

Reviews of all 45 IEA collaborative projects are contained in the annual report. Copies of the «Annual Report on Energy Research, Development and Demonstration: Activities of the IEA 1981-1982» may be obtained from the IEA Press and Information Office, 2 rue André Pascal, 75775 Paris Cedex 16.

CO₂ und die Wirtschaft

Was hat Physik mit Oekonomie zu tun? — Seinen Anspruch auf Interdisziplinarität erfüllte das öffentliche Kontaktseminar «Zukunftsperspektiven» an der Universität Bern einmal mehr, indem es — als vierte Veranstaltung — einen Oekonomen mit einem Atmosphärenphysiker konfrontierte. Der wachsende Kohlendioxidgehalt der Luft, der daraus folgende Temperaturanstieg und dessen wirtschaftliche Konsequenzen waren das Thema.

Gleich zu Anfang räumte der Physiker Prof. Dr. Hans Oeschger jegliche Zweifel daran aus, dass der steigende CO₂-Gehalt der Atmosphäre menschlichen Ursprungs ist. Mit der Verbrennung fossiler Brennstoffe in Millionen von Motoren und Heizungen sei dieser Gehalt gegenüber der vorindustriellen Zeit um 70 auf 340 Einheiten gewachsen; 1958 hatte man noch 315 Einheiten ermittelt. Dieser erhöhte Kohlendioxidanteil hat einen «Treibhauseffekt» auf den Temperaturhaushalt der Erdatmosphäre: einfallende Sonnenwärme wird wohl herein-, aber nicht mehr herausgelassen. Nach Prof. Oeschger ist bis Mitte des nächsten Jahrhunderts mit einer Verdoppelung des ursprünglichen CO₂-Gehalts zu rechnen, womit die durchschnittlichen Temperaturen weltweit zwischen 1,5 und 4,5°C ansteigen würden. Dies wiederum hätte drastische Folgen für die menschlichen Lebensbedingungen: Anstieg des Meeresspiegels (im schlimmsten Fall um mehrere Meter), Verschiebung der Klimagürtel und der Niederschlagszonen. Folgen also, die auch die Randbedingungen des Wirtschaftslebens tiefgreifend verändern würden.

Was ist aus der Sicht des Wirtschaftswissenschaftlers angesichts dieser Probleme zu tun? Offensichtlich, meinte der Oekonom Dr. Walter Wasserfallen im abschliessenden Referat, wäre eine Reduktion des Erdöl- und Kohlekonsums die wirksamste Massnahme. Solches würde aber Wohlstand und Entwicklungschancen der heutigen Generationen beeinträchtigen, obwohl die Vorteile — stabile Klimaverhältnisse — erst in hundert Jahren oder mehr zu spüren wären. Dr. Wasserfallen zweifelte daran, ob eine solche globale Beschränkungspolitik überhaupt durchsetzbar wäre, zumal viele Länder auch auf Vorteile aus den klimatischen Veränderungen hoffen dürfen. Und angesichts der noch herrschenden Unsicherheit über das Ausmass der Veränderungen sei es kaum angebracht, schon jetzt einschneidende Massnahmen zu ergreifen.

In diesem Punkt entfernte sich die gegenwartsbezogene Perspektive des Oekonomen von der längerfristigen Anschauungsweise des Physikers Oeschger, der in seinem Referat gewarnt hatte: «Vermeidung schädlicher Veränderungen und Anpassung an neue Gegebenheiten brauchen Jahrzehnte; daher ist eine Reaktion vor dem Einsetzen der Veränderungen erforderlich.» *upb*

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Frossard Michel, Dr.chem. (Uni Fribourg), Wasgenring 60, 4055 Basel

Ottiger Pius, Dipl.Chem. (Uni Basel), c/o Werthenstein Chemie AG, 6105 Schachen

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

Chronik

Werner-Preise 1983

Der Vorstand der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft hat den Werner-Preis mit Medaille für 1983 zwei jüngeren Forscher-Persönlichkeiten zuerkannt.



Dr. *Margareta Zehnder* (geb. 1944), wissenschaftliche Adjunktin am Institut für anorganische Chemie der Universität Basel, wurde der Preis in Anerkennung ihrer präparativen und kristallographischen Arbeiten zur Kenntnis der zweikernigen disauerstoffverbrückten Kobaltkomplexe zugesprochen.



Dr. *Klaus Müller* (geb. 1944), Privatdozent der Universität Lausanne, seit 1982 bei Hoffmann-La Roche (Zentrale Forschungslaboratorien) in Basel tätig, erhielt den Werner-Preis in Anerkennung seiner Beiträge zum Verständnis von Beziehungen zwischen Struktur und Reaktivität organischer Verbindungen.

Die Verleihung der Auszeichnungen erfolgte an der Frühjahrsversammlung der SCG am 25. März 1983 in Zürich.

Dr. Hubert G. Kühne, Ingenieurschule Burgdorf, 60-jährig



Lieber Hubert, am 8. April dieses Jahres konntest Du voll Energie und jugendlichem Tatendrang den sechzigsten Geburtstag feiern. Dabei durftest Du mit berechtigtem Stolz auf all das zurückblicken, was Du seit Deiner Übersiedlung von Basel nach Burgdorf, im Jahre 1961, hier geleistet hast.

Sei mir nicht böse, wenn ich in dieser Fachzeitschrift vor allem auf Deine Verdienste in einem Beruf eingehe, den man wohl ausüben, aber eigentlich nicht besitzen kann: auch Du legtest

seinerzeit sozusagen über Nacht den Chemiker-Kittel ab und wurdest «Tech-Lehrer» (so wollte es wenigstens die bernische Verwaltung!). Dass Du Dich daneben aktiv im politischen, sozialen und musischen Bereich betätigt hast, wo Du z.T. immer noch stark engagiert bist, sei nur nebenbei bemerkt.

Wie im Leben eines Menschen, so gibt es auch in der Geschichte einer Schule Momente, die man später als glückliche Fügungen betrachtet. Magst Du darüber denken, wie Du willst, aber Deine Wahl als Lehrer für organische Chemie ans damalige Technikum Burgdorf, die heutige Ingenieurschule, war ohne Übertreibung ein solcher Glücksfall. Damit soll nicht etwa gesagt sein, Dein Vorgänger sei ein schlechter Lehrer gewesen, ganz im Gegenteil! Der Start als Nachfolger eines angesehenen, erfahrenen Dozenten war für Dich alles andere als einfach. Und doch wurdest Du bald zum Idol ganzer Chemieklassen! Die aktiven, interessierten Studenten erleben bei Dir eine schöne, arbeitsreiche Zeit, während die trägen nur allzuoft Deinen scharfen Basler-Witz und Deine unerbittliche Forderung nach bester Leistung erfahren. Denn Halbheiten waren Dir von jeher ein Greuel! Die gleiche Einsicht möchtest Du bei Deinen Studenten wecken, was leider — Dich trifft hier keine Schuld — oft nur lückenhaft gelingt: sauberes und exaktes Experimentieren und Protokollieren im Praktikum, scharfe logische Überlegungen in der Theorie.

Durch stetes Studium der neuesten Fachliteratur suchst Du den Unterricht auf einem aktuellen Stand zu halten. Deine «Organische Chemie» ist darum keine trockene Aufzählung von Stoffen und Namenreaktionen, sondern ein moderner exemplarischer Kurs voller Reaktionsmechanismen, gespickt mit interessanten Quervergleichen und Übungen. Ja sogar das Fach «Organische Technologie», das ebenfalls zu Deinem Unterrichtsplan gehört, hast Du aus dem Dickicht von Fabrikationsmethoden und Produkten zu einem geistig anregenden Kurs erhoben, der sich auf wenige sorgfältig ausgewählte Gebiete beschränkt.

Ganz klar, dass sich diese Entwicklung besonders eindrücklich im organisch-chemischen Praktikum zeigt: Aus der Gattermannschen Kork- und Gummistopfen-Aera entstand dank Deiner Initiative mit den Jahren ein Labor für organische Synthesen und analytische Arbeiten, dessen moderne Ausrüstung sich sehen lassen darf. Ein Blick hinter diese Apparatefront zeigt, dass Du auch da Deine Ideen eines effektiven Unterrichts zu verwirklichen suchst: Die Studenten arbeiten im Team, doch so, dass jeder seine ganz bestimmte Aufgabe hat, woran die Leistung individuell gemessen wird.

Trotz Deiner harten, manchen eher unzeitgemäss erscheinenden

Forderungen, erleben Dich die Studenten im Praktikum als stets hilfsbereiten Betreuer: Kein Wunder, dass sie oft wegen privater Sorgen bei Dir anknöpfen!

Aber auch wir Kollegen sind Dir zu Dank verpflichtet, denn immer wieder dürfen wir von Deiner Erfahrung profitieren. Wie gut, dass Du erst 60 und nicht schon 65 geworden bist!

Mit herzlicher Gratulation und den besten Wünschen, sicher ebenfalls im Namen von Kollegen und ehemaligen Schülern,

Matthias Brönnimann

Hochschulnachrichten

Universität Basel

Dr. *Hans Trachsel* wurde zum Privatdozenten für Biochemie ernannt.

Universität Bern

Dr. *Eric Berger*, Oberassistent am Medizinisch-Chemischen Institut, wurde zum Privatdozenten für Biochemie ernannt.

Universität Lausanne

Dr. *Heidi Diggelmann* wurde zur Assistenzprofessorin für Molekularbiologie befördert.

Universität Zürich

Prof. Dr. *Walter Schaffner* wurde zum Extraordinarius für Molekularbiologie gewählt.

Prof. Dr. *Manfred Hesse* wurde zum Ordinarius für organische Chemie befördert.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Prof. Dr. *John Russel Bourne*, Professor für chemische Verfahrenstechnik, ist von der Universität von Birmingham (GB) die Würde eines «*doctor of science*» verliehen worden in Anerkennung seiner Erforschung von Mischvorgängen.

SATW Schweizerische Akademie der Technischen Wissenschaften

Die letzte Sitzung des Jahres 1982 des Vorstandes der Schweizerischen Akademie der Technischen Wissenschaften (SATW) fand am 8. Dezember 1982 in Zürich statt. Die Sitzung diente in erster Linie der *Vorbereitung der Abgeordnetenversammlung vom 18. März 1983*, welche im Casinosaal Bern stattfinden wird. Ausführlich befasste sich der Vorstand ferner mit dem Vorgehen bei der Lösung der verschiedenen *Aufgaben der Akademie*. Grundlage für seine Beschlüsse bildeten die Ergebnisse der Klausurtagung von Rive-Reine Ende August. Er regelte die Zuständigkeiten und die Verantwortung seiner künftigen Tätigkeiten. Insbesondere legte er die Zuteilung von Kommissionen und Arbeitsgruppen an den Vorstand und den Wissenschaftlichen Beirat fest. An der Abgeordnetenversammlung in Bern, März 1983, wurden neben den statutarischen Geschäften die Ergebnisse der kürzlich erfolgreich abgeschlossenen *Japanreise* von Mitgliedern des Vorstandes der Akademie vorgestellt wurden. Es wurde ferner der Beschluss gefasst, für die zweite Hälfte 1983, allenfalls anfangs 1984, die Planung eines vertiefenden Symposiums über die Japanfrage an die Hand zu nehmen. Ferner beschloss der Vorstand, der Abgeordnetenversammlung die *Aufnahme folgender neuer Mitglieder-gesellschaften* zu beantragen:

- Schweizerische Gesellschaft für Biomedizinische Technik
- Vereinigung der Abwasserfachleute VAW
- Expertenkommission für Sicherheit in der chemischen Industrie der Schweiz ESCIS
- Schweizerische Gesellschaft für Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie SGLWT

- Verband freierwerbender Schweizer Architekten FSAI
- Schweizerischer Verein des Gas- und Wasserfaches SVGW
- Groupement de l'électronique de la Suisse occidentale GESO

Die Schweizerische Akademie der Technischen Wissenschaften wird damit 34 wissenschaftliche Gesellschaften (inklusive Schweizerischer Chemiker-Verband) und Institutionen mit einem Bestand von insgesamt über 44.000 Mitgliedern vertreten.

SATW jetzt ESF-Mitglied

Die Konferenz der Schweizerischen Wissenschaftlichen Akademien, welcher die Schweizerische Akademie der Medizinischen Wissenschaften, die Schweizerischen Akademien der Geistes- und Naturwissenschaften (SNG/SGG) und die SATW angehören, ist von der Europäischen Wissenschaftsstiftung (*European Science Foundation*) anlässlich der am 9. und 10. November 1982 in Strassburg stattgefundenen Jahresversammlung als Mitglied aufgenommen worden.

John Eggert-Preis für Bildwissenschaften Ausschreibung des Preises 1984

Der von Professor Dr. *John Eggert*, ehemaliger Vorstand des früheren Photographischen Institutes der ETH-Z, anlässlich seines 80. Geburtstages gestiftete Preis wird 1984 zum sechsten Mal verliehen. Es sollen von jungen Wissenschaftlern Arbeiten aus dem Gebiet der Bildwissenschaft vorgelegt werden.

Die Bildwissenschaft im weitesten Sinne umfasst die Optik, die Photographie mit und ohne Silberhalogenide, digitale und elektronische Verfahren zur Bildaufzeichnung, Bildanalyse und Verarbeitung sowie die Physiologie und Psychologie des Sehens.

Es werden persönliche Anträge wie auch Vorschläge von Drittpersonen berücksichtigt. Die Anträge mit vollständigen Literaturziten in zweifacher Ausführung, sowie mit Kopien der wichtigsten Veröffentlichungen, sollen bis spätestens 15. Oktober 1983 dem Mitglied des Stiftungsrates, Professor Dr. *W.F. Berg*, Hellstrasse 7, CH-8127 Forch, Schweiz, eingereicht werden.

Der Preis 1984 besteht aus einem Barbetrag von Fr. 7'500.— und einer Urkunde. Er wird anlässlich eines Vortrages des Preisträgers an einem Kolloquium im Institut für Kommunikationstechnik der ETH-Z verliehen.

Förderungspreis des Schweizer Automatik Pool

Fr. 20'000.— setzt der SAP als Förderungspreis aus für die zehn besten Diplom- und Lizentiatsarbeiten auf dem Gebiete der Automation, industriellen Elektronik, Mess-, Regel- und Steuertechnik, Telekommunikation und Analytik.

Preisberechtigt sind Diplom- und Lizentiatsarbeiten in deutscher, französischer und italienischer Sprache von Studentinnen und Studenten, die an einer Ingenieurschule oder Hochschule in der Schweiz studieren oder ihr Studium nach dem 1. Juni 1981 abgeschlossen.

Die Arbeiten sind bis 31. Mai 1983 mit besonderem Formular gemeinsam durch den Studenten und den Dozenten, der die Prüfungsarbeiten leitete, beim SAP-Sekretariat einzureichen. Dort erhalten Sie auch weitere Unterlagen und Auskünfte.

Schweizer Automatik Pool, Bleicherweg 21, Postfach 5272, 8022 Zürich, Tel. (01) 202 59 50

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft

5. Mai 1983: Dr. G. Ohloff (Firmenich SA, Genève), Stereochemie und Geruch.

19. Mai 1983: Dr. O. Kratz und G. Probeck (Deutsches Museum, München), Chemie auf Jahrmärkten.

Jeweils um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Institutes für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel).

Berner Chemische Gesellschaft

4. Mai 1983: Prof. Dr. A. Gossauer (Institut für organische Chemie, Universität Fribourg), Neuartige Tetra-, Penta- und Hexapyrrol-Makrozyklen.

18. Mai 1983: Prof. Dr. H. Mey (Institut für angewandte Mathematik, Universität Bern), Der Computer - oder die Kunst alte Probleme zu lösen und neue zu schaffen.

(Jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal 16, Erdgeschoss Nordblock, der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, Bern).

Chemische Gesellschaft Fribourg

3. Mai 1983: Prof. Dr. D. Schwarzenbach (Institut de Cristallographie, Université de Lausanne), Grenzen der Kristallstrukturbestimmung: Elektronendichte und chemische Bindung.

(Um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg, Pérolles).

17. Mai 1983: Dr. O. Kratz und G. Probeck (Deutsches Museum, München), Chemie auf Jahrmärkten.

(Um 20.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg, Pérolles).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

4. Mai 1983: Prof. Dr. Jean Mauron (Département Recherche, Société d'Assistance technique pour Produits Nestlé S.A., 1814 La Tour-de-Peilz), Aspects nutritionnels et biochimiques de la malnutrition.

(Um 17.15 Uhr im Auditoire XII, Ecole de Chimie, Place du Château, Lausanne).

18. Mai 1983: Prof. Dr. J.R. Bourne (Technisch-Chemisches Laboratorium, ETH Zürich), The Influence of Mechanical Mixing on Fast, Multiple Reactions.

(Um 17.15 Uhr im Auditoire CE 5, Centre Est, 1er étage, EPFL-Ecublens).

Chemische Gesellschaft Zürich

20. April 1983: Prof. Dr. F. Seel (Anorganische Chemie, Universität des Saarlandes), Über Nitrosulfide und den Mechanismus der Schwarzpulver-Reaktion.

27. April 1983: Prof. Dr. U. Schmidt (Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung, Universität Stuttgart), Synthese biologisch-aktiver Zyklopeptide.

4. Mai 1983: Prof. Dr. E. Stahl (Institut für Pharmakognosie und Analytische Phytochemie, Universität des Saarlandes), Ein Vierteljahrhundert Dünnschichtchromatographie.

11. Mai 1983: Prof. Dr. R.H. Kretsinger (Dept. of Biology, University of Virginia, Charlottesville/USA), Calmodulin structure, function and evolution.

18. Mai 1983: Prof. Dr. H. Ringsdorf (Institut für Organische Chemie, Universität Mainz), Polymere Monoschichten und Liposomen als Modelle für Biomembranen und Zellen?

(Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal 15-G-19 der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich).

18. Chemikertagung

22. April 1983

Dübendorf

EAWAG, Hörsaal, 14.00 Uhr

«Die Aus- und Weiterbildungsmöglichkeiten des Hochschul- und HTL-Chemikers im Bereich Wasserchemie und naturwissenschaftlicher Gewässerschutz»

Weitere Informationen: Verband Schweizerischer Abwasserfachleute, Grütlistr. 44, Postfach, 8027 Zürich, Tel. (01)2026992

Pro Aqua - Pro Vita 83

7. bis 10. Juni 1983 in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel

9. Internationale Fachmesse für Umweltschutz:

Wasser - Abwasser - Abfall - Luft - Lärm

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.

Ausland

IXth Colloquium on Heterocyclic Chemistry

26.-28.9.1983

Bruxelles, Belgium

Université Libre de Bruxelles

Further informations: Prof. A. Maquestiau, Université de Mons, Faculté des Sciences, Chimie Organique, Avenue Maistriau, 19, B-7000 Mons, Belgium

Buchbesprechungen

Topics in Current Chemistry

Vol. 103: Preparative Organic Photochemistry. By P. Margaretha. 1982. 9 figs. X + 94 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 48.—.

Im vorliegenden Buch gibt der Autor anhand einer subjektiven Auswahl von Beispielen aus der neueren Literatur eine Übersicht der wichtigsten präparativen organischen Photoreaktionen. Einer kurzen Einführung in die Grundlagen der Photochemie folgen vier Kapitel über photochemische Spalt-, Umlagerungs-, Additions- und Substitutionsreaktionen, und in einem weiteren Abschnitt werden Reaktionen von Singulett-Sauerstoff besprochen. Der Autor gibt zu allen Beispielen ein Literaturzitat, jedoch macht er keine Angaben über die Ausbeuten. Dem Leser wird mit Hinweisen auf die Anwendungen der einzelnen Photoreaktionen gezeigt, wie brauchbar diese als Werkzeuge in der organischen Synthese sind. Einer Zusammenfassung der wichtigsten experimentellen Techniken folgen am Schluss ein ausführliches Literaturverzeichnis (ca. 300 Referenzen), das die Literatur bis Juni 1981 einschliesst, ein Autoren- und ein Produkte-Index. Mit dem vorliegenden Buch, das sich durch einen übersichtlichen Aufbau auszeichnet, wird dem organischen Chemiker ein nützliches Nachschlagewerk gegeben, das ihm den Einstieg in die Vielfalt der Literatur über synthetisch anwendbare Photoreaktionen erleichtert.

B. Frei

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage Mn - Manganese. Part D 3: Coordination Compounds. Chief Editor: E. Schleitzer-Rust. 1982. 28 ills. XIII + 341 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 1'160.—.

Der vorliegende Band «Mangan D3» ist vollständig in englischer Sprache abgefasst. Er beginnt mit einer kurzen Übersicht über den Inhalt der Bände D1 und D2, die im wesentlichen der Koordinationschemie des Mangans mit Sauerstoffliganden, sowie Cyano- und Thiocyanatkomplexen gewidmet waren. Im Band D3 werden Mangankomplexe mit Stickstoffliganden behandelt: Komplexe mit Amoniak im Kapitel 12, mit Amininen im Kapitel 13, mit Hydrazin und seinen Derivaten im Kapitel 14, mit Hydroxylamin im kurzen Kapitel 15, mit N-Heterozyklen im umfangreichsten Kapitel 16. Die Liganden bestimmen die Gliederung innerhalb der Kapitel. Ein Formelverzeichnis am Schluss des Bandes enthält alle in den Bänden D1 und D3 diskutierten Liganden und bildet einen nützlichen Einstieg in die D-Reihe. Komplexe des zweiwertigen Mangans nehmen naturgemäss in jedem Abschnitt am meisten Raum ein. Neben den Komplexen des dreiwertigen Mangans gibt es eine ganze Reihe gemischtwertiger («mixed valence») Mehrkernkomplexe mit interessanten magnetischen, spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften. In die Familie der zurzeit sehr aktuellen niedrigdimensionalen Magnete fallen Verbindungen wie $Mnpy_2Cl_2$, $Mnpy_2Br_2$ mit Kettenstrukturen, deren magnetische und kalorische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen Aufschluss liefern über Spinkorrelationen. Das Kapitel 16 ist nicht abgeschlossen und soll im Band D4 fortgesetzt werden. Die Literatur ist bis 1980 ausgewertet worden.

H. Güdel

Schweiz. Lebensmittelbuch

Zweiter Band — Ringbuch I, 21. Lieferung. Kapitel 22: Diätetische Lebensmittel mit Sachverzeichnis. 1982. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, 3000 Bern

Das schweizerische Lebensmittelbuch ist die amtliche Sammlung von erprobten analytischen Methoden zur Untersuchung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen. 1967 begann die Herausgabe der fünften, vollständig neu konzipierten Auflage. Als erstes Kapitel wurde damals dasjenige über diätetische Lebensmittel veröffentlicht, ein Kapitel, das die grundlegenden Methoden zur Ermittlung der Gesamtzusammensetzung von Lebensmitteln enthielt. Es ist symptomatisch für die schnelle Entwicklung der Lebensmittelanalytik, dass bereits 15 Jahre später dieses für die Untersuchung von Lebensmitteln wohl wichtigste Kapitel wiederum einer Totalrevision unterzogen werden musste. Zwar haben einzelne klassische Bestimmungsmethoden wie diejenige für Stickstoff (Kjeldahl) oder für den Gesamtfettgehalt nur geringfügige Änderungen erfahren. Dafür sind überall dort, wo es heute möglich ist, die modernen chromatographischen Verfahren neu aufgenommen worden: Fettsäureverteilung (GC), Nachweis und Bestimmung der Zuckerarten und Zuckeralkohole (TLC, HPTLC, HPLC, GC), Coffein und Theobromin (HPLC), Nitrat und Nitrit (HPLC), Süsstoffe und Konservierungsmittel (TLC, HPLC, GC). Neu aufgenommen wurden auch die spezifischen enzymatischen Methoden zur Bestimmung von Mono- und Disacchariden, ferner von Stärke. Die Aufnahme dieser Methoden erlaubte es, auf die althergebrachte Bestimmungsmethode für reduzierende Zucker nach Fehling und Poterat-Eschmann ganz zu verzichten. Bei der Wasserbestimmung wurde das Schwergewicht neu auf die Methode nach Karl Fischer gelegt. Fallengelassen wurde auch die Rohfaserbestimmung nach Bellucci. Sie wurde ersetzt durch die Neutraldetergenz-Methode zur Bestimmung des ernährungsphysiologisch nicht verwertbaren, aber für die Verdauung dennoch wichtigen organischen Anteils (Ballaststoffe). Ebenso findet man den Malzextrakt nicht einmal mehr erwähnt, dem 1967 noch ein ganzes Unterkapitel gewidmet war. Die-

ser Umstand bringt zum Ausdruck, dass die Definition des diätetischen Lebensmittels in kritische Bewegung geraten ist. — Wie schnell im übrigen die Entwicklung analytischer Methoden verläuft, kommt darin zum Ausdruck, dass seit dem Erscheinen des neuen Kapitels aus dem Institut für Lebensmittelchemie der Universität Bern eine immunologische Nachweis- und Bestimmungsmethode für α -Gliadin (in «glutenfreien» Lebensmitteln) publiziert wurde und damit der Hinweis in den Umschreibungen nicht mehr zutrifft, wonach für α -Gliadin eine zuverlässige Nachweismethode noch fehle. — Wertvolle Informationen über diese Lebensmittelgruppe finden sich zudem in den einleitenden Umschreibungen und Richtlinien zur Beurteilung. Die konsequente Gestaltung als Ringbuch wird es ferner ermöglichen, neue Methoden zu gegebener Zeit mühelos einzufügen oder gegen alte auszutauschen.

E. Baumgartner

Laborbücher Chemie. Gaschromatographie.

Von Adalbert Wollrab. 1982. XI + 185 Seiten. Verlag Moritz Diesterweg. Otto Salle Verlag Frankfurt a.M./Berlin/München und Verlag Sauerländer Aarau/Frankfurt a.M./Salzburg. Preis Fr. 36.—.

Wie bereits der Titel der Reihe besagt, handelt es sich beim vorliegenden Band um ein Laborbuch, d.h. das Schwergewicht liegt auf der Einführung in die praktischen Grundlagen der Gaschromatographie. Einfache Zeichnungen und Schemata verdeutlichen den apparativen Aufbau einzelner Komponenten von GC-Geräten. Im Rahmen eines Weiterbildungskurses für Laborpersonal oder an Schulen (Leistungskurse) könnte der Text gute Dienste leisten. Insbesondere sei darauf hingewiesen, dass man eine ganze Reihe Anleitungen für interessante Praktikumsaufgaben findet und dass für Bastler der Eigenbau eines GC-Gerätes beschrieben wird.

H. Stauffer

Vapor-Liquid Equilibrium Data Bibliography

Supplement III. Herausgegeben von I. Wichterle, J. Linek und E. Hála. VIII + 322 Seiten. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, Oxford, New York, 1982. Preis US \$ 109.25.

Zum 1973 erschienenen Hauptwerk liegt nun der dritte Ergänzungsband vor, welcher in der üblichen Anordnung die Literatur über Flüssig-Dampf-Gleichgewichte von Mehrkomponentensystemen aus dem Zeitraum von Januar 1979 bis Dezember 1981 enthält. Mit den über 900 neuen Literaturzitate des vorliegenden Bandes umfasst das Gesamtwerk nun annähernd 7700 Zitate. Es enthält keine Messwerte, sondern führt lediglich zur Originalliteratur. H. Arm

Die 24 Nobel-Preise Schweiz

Von Alexander Dées de Sterio. 1982. 135 Seiten mit Illustrationen. Nebelpalter-Verlag Rorschach. Preis Fr. 28.—.

24 Nobelpreise wurden bisher an Schweizer oder in der Schweiz ansässige Organisationen (viermal allein an das Rote Kreuz) verliehen, nicht eingerechnet die Preise, die im Ausland lebende Schweizer (Bloch, Boret) erhielten.

Den Naturwissenschaftler interessieren besonders die 10 Nobelpreise für Physik, Chemie, Physiologie und Medizin, zumal sieben dieser Preisträger Chemiker waren (A. Werner, P. Karrer, L. Ruzička, P.H. Müller, T. Reichstein, V. Prelog, W. Arber). Neben Kurzbiographien der Laureaten findet man knappe Hinweise auf die mit dem Preis ausgezeichneten Arbeiten sowie reichlich Illustrationen, die vielleicht den besonderen Reiz des Buches ausmachen.

CHIMIA-Leser mögen sich erinnern, dass vom Buchautor vor nicht langer Zeit schon eine Artikelreihe über die Schweizer Nobelpreise in dieser Zeitschrift erschienen ist.

Der kleine Band im Büchergestell wird sicher Manchem als Gedächtnishilfe auch später noch nützlich sein. Hs. Nitschmann

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Weiterbildungsseminar des Schweizerischen Chemikerverbandes Projekte in der chemischen Fabrikation

Première im Rahmen des Veranstaltungskonzeptes des Schweizerischen Chemikerverbandes (SChV):

Erstmals wurde ein Seminar veranstaltet, das speziell den Bedürfnissen von Betriebs- und Produktionsleitern in der chemischen Fabrikation Rechnung trug. Erfahrene Praktiker aus den vier Basler Chemie-Grossunternehmen beleuchteten das Thema «*Projekte in der chemischen Fabrikation*» unter generellen und fachspezifischen Aspekten. Gruppenarbeit zu Fallstudien gab den Teilnehmern Gelegenheit, ihre Kenntnisse nach der anwendungspraktischen Seite hin zu überprüfen und zu vertiefen. Der Erfolg des Weiterbildungsseminars gibt der Verbandsleitung recht, die wissenschaftlichen Symposien, wie «*Makromolekulares Symposium*», «*Modern synthetic Methods*», «*Farbensymposium*» und andere mehr, durch eine Serie von Seminaren, zielgerichtet an Chemiker in der Fabrikation zu ergänzen.

Damit wird das Veranstaltungsprogramm des SChV zukünftig auf «zwei Beinen» stehen, nämlich wissenschaftliche Veranstaltungen, betreut durch PD Dr. HP. Pfander, und technische Veranstaltungen, betreut durch L. Scheck.

Zur Realisierung und Fortsetzung dieser «technischen» Seminaren hat der Vicepräsident des SChV, Leo Scheck, einen Lenkungsausschuss ins Leben gerufen, dem Hochschul- und HTL-Dozenten sowie kompetente Vertreter der vier Basler Chemieunternehmen angehören. Dieser Ausschuss hat sich als «ständiges Gremium» konstituiert. Die Teilnehmer des ersten «technischen» Seminars, das am 15./16. März stattfand, kamen zum grössten Teil aus mittleren und kleineren Unternehmen der chemischen Industrie.

Der Tagungsort, HTL Muttenz (Ingenieurschule beider Basel), erwies sich als sehr gut geeignet und soll in Zukunft beibehalten werden.

Das Interesse zur Teilnahme am ersten Seminar war ausserordentlich gross, organisatorisch konnten jedoch nur 40 Teilnehmer eingeschrieben werden, was eine Kontingentierung nötig machte.

Ein herzliches Willkommen entbot der Hausherr der Tagungsstätte, Direktor P. Hauenstein, den Referenten, Moderatoren und Teilnehmern, vorab dem Präsidenten des SChV, Dr. P. Rhyner.

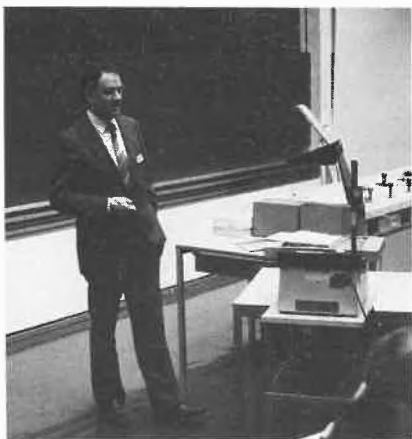
Namens des Verbandes begrüsst Prof. Dr. W. Richarz die Anwesenden und eröffnete das Seminar. Er hob hervor, dass der SChV mit dieser Art von Weiterbildungsseminaren eine echte «Marktlücke» entdeckte und dass in Zukunft der «Anwendung»

theoretischer Grundlagen eine weit grössere Bedeutung zugemessen werden muss. Diese Veranstaltung stelle eine Dienstleistung des Verbandes und der Basler Grossindustrie an mittlere und kleinere Chemieunternehmen dar. Für Idee und Organisation sowie für die umfangreichen Vorbereitungsarbeiten gebühre Leo Scheck herzlicher Dank.

Dr. C. Sturzenegger beschrieb zuerst auf klare und einleuchtende Art die Elemente, die zu einem Projekt gehören, und dass das Durchziehen eines Projektes eine besondere Organisation und eine besondere Führungstechnik erfordert. Um ein Projekt handelt es sich dann, wenn mehrere der folgenden Charakteristika zusammentreffen: zielgerichtet, neuartig, komplex, interdisziplinär, terminiert. Ein «Projekt» ist eine spezielle Strategie des Linien-



Blick in das Plenum



Begrüßungsansprache durch Prof. Dr. W. Richarz



Seminarleiter L. Scheck, der für die ausgezeichnete Organisation verantwortlich war

managements und erfordert ein zeitlich festgelegtes, spezielles Projektmanagement. Der Referent unterstrich, dass die Leitung eines Projektes neben einer Linienaufgabe eine zweckmässige Organisation erfordert, die Menschen und Sachmittel auf das Erreichen eines gesteckten Zieles hin optimal einsetzt und dass dazu Personalführung, Planung und Kontrolle notwendig sind.

Die Organisationsformen können so vielfältig sein wie die Projekte, doch lassen sie sich in drei Grundformen zusammenfassen. Am häufigsten ist bei Investitionsprojekten die Matrix-Projekt-Organisation anzutreffen. Sie ist sehr flexibel und kann den Projekterfordernissen genau angepasst werden. Bei der Lösung der gestellten Aufgabe müssen die zu erfüllenden Bedingungen (Gesetzgebung, Standort, Unternehmenspolitik) und die für die Realisierung verfügbaren Mittel (Finanzen, Zeit, Know-how, Personal, Anlagen, Kapazität) berücksichtigt werden.

Ausführlich erläuterte der Referent die dominierende Bedeutung der Ziel- und Auftragsformulierung innerhalb der verschiedenen Projektphasen. Bei der Zielformulierung, die den Zielsucheprozess und die Situationsanalyse abschliesst, müssen

erarbeitete Zielvorstellungen bereinigt, strukturiert, auf Vollständigkeit geprüft, ergänzt und in verbindlicher Form festgehalten werden. «In der Praxis zeigt sich immer wieder, dass die Zielformulierung nicht völlig klar, eher verschwommen und sehr breit interpretierbar ausfällt», betonte Dr. C. Sturzenegger. Als wertvolle Hilfsmittel nannte er die hierarchische Strukturierung und Darstellung des Gesamtzieles, der Teil- und Detailziele, sowie die Unterteilung der operativen Ziele in Mussziele, Minimal- bzw. Maximalanforderungen und Wünsche.

Je genauer und umfassender die Zielformulierung definiert wird, um so einfacher wird die Formulierung des Projektauftrages und dessen Inhalt.

Dass ein Projektleiter einem sehr komplexen Anforderungsprofil genügen muss, wird aus der Vielfalt der Aufgaben ersichtlich. Dr. Sturzenegger verglich den Projektleiter mit einer Rakete. Getrieben wird er von den Motoren Fachkenntnisse, Kenntnis der Methoden und Technik des Projektmanagements, Führungsqualitäten und betriebswirtschaftlichen Grundkenntnissen. Sein Steuersystem besteht aus konzeptionellem Denken, geistiger Flexibilität, Entscheidungsfreudigkeit, Organisationstalent, Teamfähigkeit und Überzeugungskraft. Natürlich verbraucht er viel Energie...

Ausgehend von den spezifischen Erfordernissen des Chemieanlagenbaues beschrieb und analysierte W. Hammann in seinem Referat die Ordnungskomponenten des Raumes und der Zeit sowie den Komplex der Kostenfragen seitens der Ingenieurtechnik. Ein weites Betätigungsfeld findet der Projektgenieur in der innovativen, kreativen Projektphase bis zur Kreditbewilligung.

Hier sind die Weichen funktionaler, dispositiver und konzeptioneller Art zu stellen, und hier ist zu entscheiden, was theoretisch und am Schreibtisch entworfen werden soll und was durch Versuch bzw. Pilotierung abzusichern ist. In der Ab-

Projekte in der chemischen Fabrikation

Themen und Referenten

Block 1: Einführung in das Projektmanagement

Moderation: Dr. P. Fahrni, F. Hoffmann-La Roche AG, Basel

Referate: Dr. C. Sturzenegger, Ciba-Geigy Werke Kaisten AG
W. Hammann, Ciba-Geigy AG, Basel

Block 2: Anlagentypen und Automation

Moderation: Dr. H. Bühler, Dozent für technische Chemie, HTL Winterthur

Referate: Dr. A. Sutter, Sandoz AG, Basel
P. Brusa, Lonza Werke AG, Visp

Block 3: Betriebseinführung

Moderation: Dr. P. Jakob, Dozent für Chemie-Ingenieur-Technik, HTL Burgdorf

Referate: U. Huber, F. Hoffmann-La Roche AG, Werk Sisseln
J. Jeisy, F. Hoffmann-La Roche AG, Basel
Dr. H. Wiederkehr, F. Hoffmann-La Roche AG, Basel

Seminarleiter, Moderation der Schlussdiskussion: L. Scheck, Ciba-Geigy AG, Basel

wicklungsphase ist dann nur noch ein «Vorwärtsmarschieren» gestattet, damit Termin und Kosten eingehalten werden können. Wichtig ist die periodische Berichterstattung an den Auftraggeber. Ständige Überprüfung der Projektentwicklung gestattet ein sofortiges Eingreifen bei Abweichungen und sichert den Erfolg.

Eine lückenlose Dokumentation, bestehend aus Beschreibung der Anlage, Ausführungsanleitung und Nachführung von Korrekturen ist absolut notwendig. Treffend verglich der Referent ein Projekt mit einer Partitur, die Planung und Errichtung von Anlagen aber mit dem Vorgang des Komponierens. «Die Realisation eines Grossprojektes im Chemieanlagebau gleicht einer Orchesteraufführung mit umfangreicher Instrumentierung. Sie brauchen als Projektmanager auch den Virtuosen am Einzelinstrument und den harmonischen Zusammenklang, für den Sie als Dirigent verantwortlich sind.»

Dr. A. Sutter legte dar, dass die Wahl des Anlagentyps sowohl unter Berücksichtigung technischer wie unternehmerischer Aspekte zu treffen ist. Ob man sich für eine Einzweck- oder Mehrzweckanlage, absatzweise oder kontinuierliche Fahrweise entscheidet, richtet sich nach den wichtigsten Einflussgrößen. Auf der technischen Seite sind dies: Produktionssortiment, Produktionsprognosen des Marketings, technische Gegebenheiten, Mengen und die Art der Verfahren bzw. Verfahrensstufen. Die unternehmerischen Einflussgrößen ergeben sich aus dem Investitionszweck, je nachdem also Diversifikation, Expansion, Verfahrensoptimierung oder Produkteersatz. Vergleiche von Einzweck- und Mehrzweckanlagen in bezug auf Kapazität, investiertem Kapital, Personal, Ausbildungsstand des Personals, Produktionsoverheads, Rationalisierungserfolge, Anlagebereitschaft, Reinigungskosten bei Produktwechsel, Umrüstkosten von einem Verfahren auf das andere, Schichtbetrieb und automatische Prozessfüh-



2. Reihe v.r.n.l.: Dr. P. Rhyner, Präsident SChV, Prof. Dr. W. Richarz
1. Reihe v.r.n.l.: die Organisatoren L. Scheck, U. Girard, Dr. F. Siegfried (HTL Muttenz)

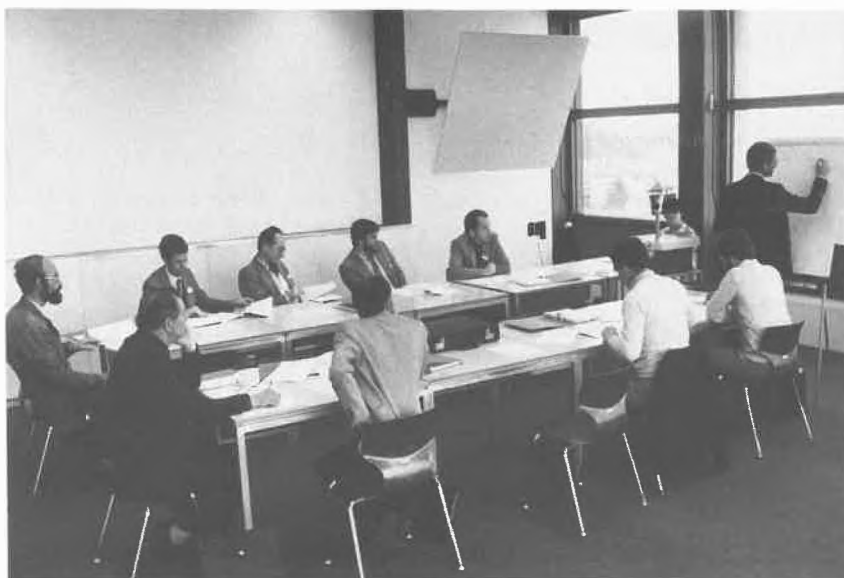
zung zeigten, dass jeder Anlagentyp unter bestimmten Bedingungen seine Berechtigung hat.

Die anschließende heftige Diskussion zeigte dann auch die ganze komplexe Problematik für eine Entscheidung für oder gegen den einen oder anderen Anlagentyp auf.

Aus Zeitmangel musste die Diskussion abgebrochen werden, denn es zeichnete sich eine Art «Religionskrieg» ab, der auch zu erwarten war. Seit vielen Jahren wird dieses Thema in der chemischen Industrie gewälzt, und eine Richtlinie oder ein Rezept ist weder in der Schweiz noch im Ausland vorhanden. Produktmix, Tendergeschäfte, Verfügbarkeit, Qualität, Marketingprognosen, Lebensdauer der Produkte usw. bringen ständig mehr Unsicherheiten für diesbezügliche Entscheidungen. Nur zu oft hört man in Produktions- und Managementkreisen: «Ach, hätten wir doch...».

Die schnelle Entwicklung der Elektronik bescherte der Technik in jüngster Zeit vermehrt Bausteine zur Automatisierung, die den steigenden Anforderungen an die Produktionsanlagen und die Qualität der Produkte sowie dem ständig grösser werdenden Aufwand zur Steuerung und Regelung der Pro-

zessabläufe gerecht werden. Wie P. Brusca erklärte, eröffnen sich dem MSR-Ingenieur damit grössere Möglichkeiten: Die Instrumentierung einer Anlage kann flexibler, der Produktionsablauf auch komplizierter chemischer Verfahren kann besser und einfacher automatisiert werden. Die Vorteile freiprogrammierbarer Steuerungen sind sehr gross, die Preise der dazu erforderlichen Geräte sinken, so dass auch kleinere Steuerungsfunktionen wirtschaftlich gelöst werden können. P. Brusca verstand es eindrücklich zu zeigen, dass das Konzept eines teuren und umständlich zu programmierenden Prozessrechners heute durch dezentrale Steuer- und Regelungstechnik ersetzt werden kann. Die daraus resultierenden Vorteile konnte er an einem von Visp importierten Modell (Modellanlage plus Steuereinheit) eindrücklich demonstrieren. Es wurde klar, dass Prozessregelungssysteme mit «verteilter Intelligenz» unter bestimmten Voraussetzungen vorteilhaft sind. Der Entscheidungsmechanismus bezüglich Automationsgrad und Automationskonzept ist durchaus vergleichbar mit demjenigen betreffend Mehrzweck- oder Einzweckanlagen. P. Brusca verstand es, mit seinem Modell einer



Gruppenarbeit

Batch-Anlage zu demonstrieren, dass auch Mehrzweckanlagen durchaus mindestens teilautomatisiert werden können. Es wurde allen Teilnehmern klar, dass mit dem «Lonza»-Konzept einfache bis komplizierte chemische Prozessabläufe gesteuert und geregelt werden können, ohne grosse Anstrengungen auf Seite der Software-Entwicklung.

Klar wurde auch, dass Automation nicht eine generelle Forderung ist, sondern dass die Art und das Ausmass fallweise seriös geplant und vorbereitet werden muss.

Die Krönung jedes Projektes ist die Inbetriebnahme. Der ganze Projektablauf, so betonte U. Huber, muss auf die Inbetriebnahme der endgültigen Anlage oder des endgültigen Verfahrens ausgerichtet sein. Fehler in der Entwicklung können bei der Realisierung unangenehme finanzielle Folgen aufweisen. Auch die Organisation einer Inbetriebnahme ist entscheidend für den Erfolg. Die Inbetriebnahme ist die bedeutendste Schnittstelle zwischen Entwicklung, Ingenieurwesen und der Produktion. Es ist entscheidend, dass alle Erkenntnisse aus Entwicklung und Pilotierung optimal wenn nicht sogar lückenlos auf das Projektziel und damit auf die Inbetriebnahme übertragen werden. Der Projektleiter muss hier, an einer «Schwach-

stelle» im Verlaufe des Projektes seinen ganzen Einfluss geltend machen können und diejenigen Kräfte mobilisieren, die den Erfolg sicherstellen.

Genau aus dieser zwingenden Erkenntnis wurde der Block 3 ganz bewusst aufgeteilt in die drei grundsätzlich verschiedenen Betrachtungsweisen einer Inbetriebnahme:

- Inbetriebnahme aus der Sicht des Entwicklungschemikers
- Inbetriebnahme aus der Sicht des Projektingenieurs
- Inbetriebnahme aus der Sicht des Betriebschemikers.

Alle drei Referenten, U. Huber, J. Jeisy und Dr. H. Wiederkehr, verstanden es ausgezeichnet, auf diese Problematik der «Chargenüberga-

be» einzutreten. Besonders betont muss hier das interdisziplinäre Denken und die interdisziplinäre Sprache werden. Entwicklungschemiker, Projektingenieur und Betriebsleiter müssen einander in jeder Beziehung verstehen, sie müssen die gleiche Sprache sprechen (fachtechnisch) und sie müssen am gleichen Strick ziehen, und zwar in der gleichen Richtung.

So, wie die Betriebseinführung die Krönung eines Projektes ist, so war auch die Darstellung der Betriebseinführung mit allen Detailschritten, Schwierigkeiten und Engpässen die eigentliche Krönung des Seminars.

Gesamthaft gesehen war das Seminar ein voller Erfolg. Die an die Teilnehmer verteilten Beurteilungsbogen bestätigten die Akzeptanz der Moderatoren und Referenten sowie die Wahl des Themas.

In der Schlussdiskussion fragte der Seminarleiter, L. Scheck, nach dem Bedürfnis weiterer Seminarien. Das Ergebnis aus dem Plenum war fast voraussehbar:

Qualitätssicherung, Sicherheit in der chemischen Fabrikation, GMP-Probleme, Verfahrensoptimierung, Industriehygiene und vieles andere mehr.

Das Seminar und das Interesse dafür, sowie die Anmeldung weiterer Themen bestätigten vollumfänglich, dass es dem SchV gelungen ist, eine erwünschte Dienstleistung für den «Mann am Kessel», für den Betriebsleiter, mit seiner sehr schwierigen Umwelt zu erbringen.

Das Seminar wird wiederholt!

Seminar «Projekte in der chemischen Fabrikation»

Wiederholung am 18./19. Oktober 1983 (Datum provisorisch)

Ich interessiere mich für die Teilnahme am Seminar

Name:

Vorname:

Beruf:

Funktion:

Firma:

Einsenden an L. Scheck, 4336 Kaisten (Termin 30.4.1983)
Tel. P (064) 64 21 69, G (061) 37 77 31

oder mit Leserdienst 15

Laboratoriums- und Apparatechnik

Mehrzweck-Löschabsorber

Was an aggressiven Chemikalien ausläuft oder verschüttet wird, absorbiert das Chemosorb-Granulat von Hebel. Es saugt anorganische Chemikalien, wie zum Beispiel Säuren, Laugen und andere wässrige Lösungen, auf. Auch organische Lösungsmittel können aufgenommen werden. Die Aufnahmegeschwindigkeit ist dabei von der Viskosität der aufzusaugenden Flüssigkeit abhängig.



Chemosorb besteht aus Calciumhydrosilikaten der Tobermorit-Gruppe mit hohem Porenvolumen. Nach dem Ausstreuen auf die Flüssigkeit wird diese schnell und dauerhaft gebunden. Brennende Chemikalien werden gelöscht. Chemosorb ist in getränktem Zustand nicht mehr entflammbar. Das vollgesaugte Granulat lässt sich leicht aufkehren und wird zum Laborabfall gegeben. Chemosorb ist in Kunststoffkanistern à 2,4 kg lieferbar. **Leserdienst 16**

Bedienungsfreier Abdampfkondensator

Diese neuen, wassergekühlten Abdampfkondensatoren arbeiten bedienungsfrei mit geringem Kühlwasserbedarf und lassen sich dank kleinsten Abmessungen überall unterbringen.

Eine luftgekühlte Ausführung ist ebenfalls lieferbar.

Hohe Feuchtigkeit und hohe Temperaturen in Arbeitsräumen, ein Beschlagen von Fenstern, Wänden und Einrichtungsgegenständen werden zuverlässig verhindert. Die

Geräte können überall eingesetzt werden, wo Abdampf niedergeschlagen werden muss, z.B. beim Betrieb von Dampfsterilisatoren oder wenn Geruchsbelästigungen durch Abdämpfe auftreten.

Mit dieser Zusatzausrüstung wird die jeder Sterilisation vorausgehende Nutzraumlüftung oder auch ein rascher Dampfabblass problemlos. Der niedergeschlagene Dampf verlässt die Anlage als Kondensat mit einer Temperatur zwischen 40°C und 60°C. Dieses und auch das erwärmte Kühlwasser kann jeweils ohne weitere Behandlung in die Abwasserleitung gegeben werden.

Das Kühlsystem, das je nach Ausführung bis zu 25 kg Dampf pro Stunde kondensieren kann, schaltet sich beim Auftreten von heissem Abdampf sofort und selbständig ein.



Kein Wasserverbrauch im Stillstand. Die Aufstellung ist frei wählbar.

Die Kühlwasser-Austrittstemperatur wird durch einen thermostatischen Proportionalregler begrenzt. Diese Temperatur ist von 25°C bis 60°C stufenlos einstellbar und kann mit einem gut ablesbaren Thermometer kontrolliert werden. Dadurch wird eine wirtschaftliche Ausnutzung des Kühlwassers ohne Kalkbindung in Wärmetauscher erreicht. Auch entfallen die Probleme, die mit zu hohen Abwassertemperaturen in den Entsorgungsleitungen entstehen.

Da kein elektrischer Anschluss benötigt wird, ist die Installation sehr einfach. Es sind nur Schlauchleitungen für das Kühlwasser und den Abdampf anzuschliessen.

Leserdienst 17

Neue Produkte-Reihen EX JMC

Johnson Matthey Chemicals versucht, die internationale Kundschaft mit immer neuen Produkten und Produktionsreihen zu bedienen.

Neue Standards für Atomabsorptionsspektrometrie

Ag-Standard (Cyclohexanbuttersäuresalz)
Al-Standard dito
Ba-Standard dito

Ca-Standard (2-Aethylhexansäuresalz)
Cd-Standard (Cyclohexanbuttersäuresalz)
Cr-Standard (Benzoylacetone-Komplex)
Cu-Standard (Cyclohexanbuttersäuresalz)
Fe-Standard dito
Li-Standard dito
Mg-Standard dito
Mn-Standard dito
Na-Standard dito
Ni-Standard dito
Ta-Standard (Aethoxyd)
Ti-Standard (Butyltitanat-Komplex)
Zn-Standard (Cyclohexanbuttersäuresalz)

Neue NMR Verschiebungsreagentien

Eu (fod)₃ Pr (fod)₃
Eu Pr (thd)₃ (thd)₃

Seltene Erd-Acetylacetonate

wasserfrei 99,9%

JMC-Seltene Erdprodukte werden neu unter dem Markenzeichen «REacton» geliefert. Weitere Auskünfte durch **Leserdienst 18**

Ultrastyragel für höchste Trennleistung

Die neuen Ultrastyragel-Säulen zeigen die höchste Auflösung von allen zur Zeit benutzten GPC-Säulen. Erfolgreiche GPC ist abhängig von drei Parametern: Auflösung, Schnelligkeit und Reproduzierbarkeit. Ultrastyragel bietet alle drei in bestmöglicher Qualität. Jede Ultrastyragel-Säule liefert 10'000 - 15'000 Böden pro 30 cm Säule. Eine Säule



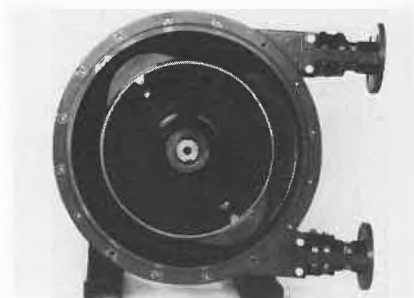
kann häufig zwei oder mehr konventionelle GPC-Säulen ersetzen, ohne dass dabei die Auflösung schlechter wird; dadurch lässt sich die Analysenzeit deutlich verkürzen. Ein neuer Herstellungsprozess für Ultrastyragel garantiert eine extrem gute Reproduzierbarkeit von Analyse zu Analyse und von Säule zu Säule. **Leserdienst 19**

Verfahrenstechnik

Bredel-Schlauchquetschpumpen

Abrasive-beständig/selbstansaugend/Druck bis 15 bar.

Das Fördern von flüssigen oder fließfähigen Medien erfolgt bei der Bredel-Schlauchquetschpumpe durch zwei Gleitschuhe auf einem Rotor in einem Glycerinbad, die den Schlauchinhalt in Förderrichtung pressen. Hinter jedem Gleitschuh entsteht ein Vakuum, das ein ständiges Ansaugen bewirkt ohne innere Reibung der Schlauchwände.



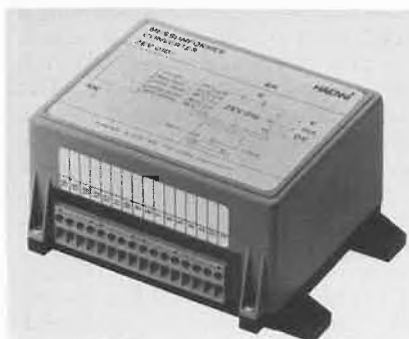
Die Bredel-Schlauchquetschpumpen arbeiten störungsfrei, da weder Ventile noch Dichtungen vorhanden sind. Das Fördermedium kommt nur mit dem Pumpenschlauch, der wahlweise aus Naturkautschuk oder Perbunan-Hycar besteht, in Berührung, daher keine Korrosion oder Kontamination. Bredel-Schlauchquetschpumpen eignen sich für aggressive, ätzende und abrasive Medien entsprechend der Beständigkeit des Förder-schlauches. Unter anderem werden Abfälle, Schlämme, Suspensionen, Keramiksclicker, Mörtel, Säuren und Laugen mit diesen Pumpen transportiert. Empfindliche Medien wie Latex, Konfitüre, Joghurt etc. werden schonend gefördert.

Diese Pumpen besitzen eine hohe Leistungsstärke, bis 75'000 l/h, sind sehr gut selbstansaugend bis 9 mWS, bringen einen Druck bis 15 bar und zeichnen sich durch eine einfache Bedienung aus. **Leserdienst 24**

Neuer Universal-Messumformer für piezoresistive Druckaufnehmer

Um den Anforderungen der Industrie gerecht zu werden, hat Haenni einen neuen Messumformer entwickelt, der modular aufgebaut ist und die folgenden Möglichkeiten bietet:

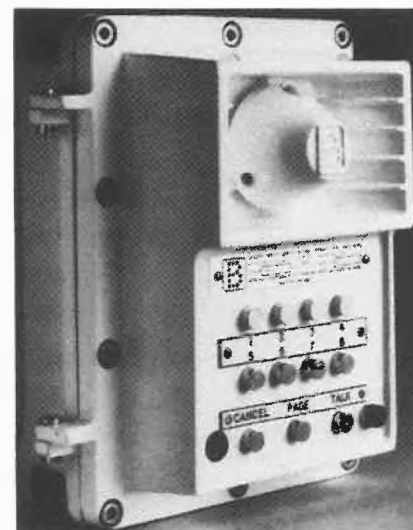
- Speisung von Druckaufnehmern 1...5 mA oder 24 V DC
- Eingang minimal 10 mV oder 20 mA
- Ausgang 0...10, 0...20 oder 4...20 mA
- Kompensation des Linearitätsfehlers besser als 0,1%



- Grenzwertkontakte 2 Relais
 - Schutzart IP 50 und IP 65
 Das Gerät wird fortlaufend weiterentwickelt; es werden auch Zusatzfunktionen, wie z.B. Radizierung des Ausgangssignals, angeboten. **Leserdienst 25**

Barkway-Gegensprechstation

Die neue, explosionsichere Station kann in allen Barkway-Gegensprechsystemen (200 Simplex, 800 Duplex, Polyclex 1000 Mikroprozessor) eingesetzt werden. Sie ist speziell für die Petro-chemische Industrie entwickelt worden und ist bereits auf verschiedenen Öl-Plattformen, Petro-chemischen Stellen (Aberdeen) und in anderen potentiell explosionsgefährdeten Stellen weltweit eingesetzt.



Diese neue Station hat die volle Bewilligung BASEEFA (BS 4683, Teil 2, Gruppe II B, Temperaturklasse T6), ist bezüglich Bedienungskomfort, Sonderfunktionen, Akkustik und Preis absolut konkurrenzfähig und nun auch in der Schweiz erhältlich. **Leserdienst 26**

35 Jahre Socsil Mono Pumpen

Socsil-Inter AG in Ecublens-Lausanne, vertreibt die Mono Exzenter Schneckenpumpen seit 35 Jahren.

Über 10'000 dieser rotierenden Verdränger-Pumpen sind über die Firma Socsil unter dem Namen Moineau und Mono, alsdann auch unter der Bezeichnung Mohno in den schweizerischen Industrien eingesetzt.

Die ursprüngliche, französische Bezeichnung von Moineau (Herr Prof. René Moineau, Erfinder dieser Pumpe, schrieb 1939 seine Dissertation über dieses Pumpensystem) wird von den französischen Pumpenherstellern beibehalten. Mono ist der Name, unter dem seit über 40 Jahren, die englischen Pumpenbauer ihre Produkte herstellen. Die Firma Netzsch-Mohno-Pumpen Deutschland, heute der bedeutendste Hersteller dieser Pumpenart auf dem europäischen Kontinent, liefert ihre Exzenter Schneckenpumpen unter dem Warenzeichen Mohno.

Ein Ausschnitt aus dem Lieferprogramm der Netzsch Mohno Pumpen

- Industripumpen
- Schnellreinigungspumpen
- Blockpumpen
- Schneckenpumpen
- Laborpumpen
- Tauchpumpen
- Behälterpumpen

Seitdem das Patent der Öffentlichkeit übergeben wurde, werden viele Exzenter Schneckenpumpen auch unter verschiedenen anderen Bezeichnungen gebaut und vertrieben. Bezeichnend für die Einmaligkeit der Arbeit von Professor Moineau ist, dass bisher keine wesentlichen Änderungen im System erreicht und erforderlich wurden. Die meisten Ausführungsarten des Systems, die später auf den Markt kamen, und auch die Herstellungsmethoden, sind bereits im Hauptpatent enthalten.

Socsil-Inter AG arbeitet seit 35 Jahren mit dem Lieferprogramm der englischen Pumpenhersteller Mono und vertritt seit über 25 Jahren die Netzsch-Mohno-Pumpen Deutschland mit ihrem stetig wachsenden Programm für Standard- und Sonderanfertigungen. Infolge der jahrzehntelangen Erfahrungen auf dem Gebiete der Exzenter-Schneckenpumpen und zufolge der aussergewöhnlichen Lagerkapazitäten in Ecublens-Lausanne hat sich Socsil-Inter AG in sämtlichen schweizerischen Industrien einen Namen geholt. **Leserdienst 27**

Neue Vertretungen

Packard GC-Vertretung bei P. Bucher

Packard Instruments International in Zürich hat die exklusive Vertretung der GC-Linie für die Schweiz an die Firma P. Bucher in Basel übergeben. Die Packard Gaschromatographen sind in der Schweiz bestens eingeführt. Wegen ihrer unerreichten Versatilität sind sie sehr beliebt. Das nach aussen als

kompakt erscheinende Gerät ist in Wirklichkeit vollkommen modular aufgebaut. Es lassen sich die Gasflusseinheiten, Einspritzvorrichtung und Detektoren beliebig austauschen. Hohe Zuverlässigkeit und nicht zuletzt die konkurrenzfähigen Preise sind weitere Gründe dafür, dass die Packard GC's für Forschung und Routine gleichermaßen Einsatz finden. **Leserdienst 28**

Neue pH-Elektrode für Messungen in fluorhaltigen Lösungen:

Konventionelle Glas-Elektroden werden von HF angegriffen. Daraus ergeben sich Messfehler und eine verkürzte Lebensdauer der Glasmembran. Es wurden bereits verschiedene Möglichkeiten untersucht, um diese Probleme zu lösen. Die Messung in flussäurehaltigen Proben blieb jedoch bis heute problematisch. Die Firma Orion Research entwickelte kürzlich eine pH-Elektrode mit Flüssigmembran, die gegenüber HF beständig ist. Der pH-Bereich ist 0 - 4, es kann bis 50°C gemessen werden, die Elektrodenspitze ist austauschbar. **Leserdienst 29**

Chemie-Wirtschaft

Der Chemie-Aussenhandel im Jahre 1982: nominal leichte Zunahme der Exporte (+ 2,3%), in realen Werten jedoch Rückgang um 4,2%

Im Jahre 1982 konnte im Chemie-Aussenhandel sowohl bei den Importen wie bei den Exporten eine leichte nominelle Erhöhung verzeichnet werden, wobei diese bei der Ausfuhr (+ 2,3%) stärker ausfiel als bei der Einfuhr (+ 1,4%). In derselben Zeitspanne sind die schweizerischen Gesamteinfuhren um 3,4% und die Gesamtexporte um 0,3% zurückgegangen. Dieser Rückgang im schweizerischen Aussenhandel ist vor allem der in den Hauptabnehmerländern vorherrschenden gedrückten Konjunkturlage zuzuschreiben. Erst in zweiter Linie spielt die Wechselkursbedingte Preisentwicklung der Schweizer Produkte mit. Wegen der Importabnahme konnte das Aussenhandelsdefizit auf gesamtschweizerischer Ebene 1982 von 7'272,4 Mio Fr. auf 5'401,0 Mio. Fr. verringert werden.

Der Anteil der Chemie an den gesamtschweizerischen Exporten betrug 1982 20,7% (Vorjahr: 20,1%). Der entsprechende Prozentsatz bei den Importen belief sich auf 11,4% (1981: 10,8%).

Die chemische Industrie der Schweiz konnte ihre Exporte 1982 um 2,3% auf 10'877,3 Mio. Fr. steigern. Diese Zuwachsrate liegt eindeutig unter der letztjährigen von 12,4%. Im gleichen Zeitraum nahmen die Importe um 1,4% auf 6'600,7 Mio. Fr. zu (Vorjahr: + 3,6%). In nicht preisbereinigten Angaben lag der Chemie-Aussenhandel damit sowohl bei der Ein- wie bei der Ausfuhr über den gesamtschweizerischen Zahlen. Der traditionelle Aktivsaldo im Chemie-Aussenhandel konnte 1982 einen leichten Anstieg von 4'124,4 Mio. Fr. auf 4'276,6 Mio. Fr. verzeichnen (+ 3,7%).

Die Beurteilung der Aussichten für das Jahr 1983 entspricht mehr oder weniger der gegenwärtigen Situation. Die Hauptabnehmerstaaten der Schweizer Chemie leiden nach wie vor unter einer schwachen Konjunkturlage,

welche die Chemiebranche auch weiterhin zu spüren bekommen wird. In den wichtigsten Industrieländern herrscht eine allgemeine Wachstumsschwäche, bedingt durch eine anhaltende Investitionsflaute. Hohe Zinsen, ausgelöst durch die notwendigen Massnahmen zur Inflationsbekämpfung mittels einer restriktiven Geldpolitik und auch bedingt durch eine hohe Kreditnachfrage der öffentlichen Hand, Sättigungserscheinungen auf vielen Märkten, eine ungenügende Rentabilität der Unternehmen, steigende staatliche Hemmnisse und vorab die mangelnde Zuversicht breiter Bevölkerungskreise sind die wichtigsten Faktoren der Krise. Da die Schweizer Chemie neben diesen Faktoren auch weiterhin einen starken Konkurrenzkampf zu spüren bekommt, sind die Aussichten für 1983 als eher gedämpft zu beurteilen.

Der Aussenhandel nach Sektoren Chemie-Exporte: + 2,3%

Die einzelnen Sparten der schweizerischen chemischen Industrie wiesen 1982 unterschiedliche Ergebnisse auf: während die anteilmässig bedeutendste Gruppe, die Pharmazeutika, einen Rückgang um 1,7% (auf 4'234,5 Mio. Fr.) hinnehmen musste und sich die Farbstoffe ebenfalls um 0,7% (auf 1'338,0 Mio. Fr.) zurückbildeten, konnten die meisten anderen Sparten eine Exportzunahme verzeichnen. Am stärksten ins Gewicht fiel dabei die Exportsteigerung bei den organischen Erzeugnissen (+ 10,9% auf 2'217,6 Mio Fr.). Die Ausfuhr der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel konnte um 6,5% auf 635,4 Mio. Fr., jene der ungeschulten Kunststoffe (ohne Halbzeuge) um 3,4% auf 532,8 Mio. Fr. gesteigert werden. Bei den ätherischen Ölen, Riech- und Aromastoffen betrug die Zunahme 0,2% (auf 543,3 Mio. Fr.). Ausser den Kosmetika und Parfümerien (+ 18,9% auf 206,5 Mio. Fr.) konnten auch noch einige andere Sektoren stark überdurchschnittliche Exportzuwachsrate verzeichnen. Diese beeinflussten jedoch das Gesamtergebnis wegen ihres relativ geringen Anteils nicht allzu stark.

Importe: + 1,4%

Infolge der schwachen Konjunkturlage haben sich die Importe der schweizerischen chemischen Industrie nur geringfügig um 1,4% erhöht. Zwar wurde bei den Pharmazeutika eine Zunahme um 0,5% auf 1'073,7 Mio. Fr. verzeichnet; auch bei den ätherischen Ölen, Riech- und Aromastoffen (+ 8,2% auf 247,5 Mio. Fr.) und bei den Kosmetika und Parfümerien (+ 7,8% auf 210,2 Mio. Fr.) konnten deutliche Erhöhungen festgestellt werden. Die anteilmässig bedeutende Sparte organische Erzeugnisse nahm nur leicht um 0,5% auf 2'031,7 Mio. Fr. zu. Andererseits bildeten sich die Importe von ungeschulten Kunststoffteilen (ohne Halbzeuge) um 4,5% auf 889,0 Mio. Fr. und jene der Farbstoffe um 0,4% auf 430,2 Mio. Fr. zurück. Bei den anorganischen Erzeugnissen betrug der Rückgang 7,1% (auf 407,7 Mio. Fr.).

Der Aussenhandel nach Regionen Europa / EWG bleiben weiterhin die wichtigsten Handelspartner

Sowohl bezüglich der Exporte (62,1% der Gesamtausfuhr; Vorjahr: 61,8%) als auch der Importe (84,5%; 1981: 85,0%) bleibt Europa der wichtigste Handelspartner der Schweizer Chemie. Allein in die EWG-Länder gingen 46,2% (Vorjahr: 44,9%) aller Exporte, während die entsprechenden Anteile für Osteuropa (inkl. Jugoslawien) 6,6% (Vorjahr: 7,1%) und für die EFTA 6,3% (gegenüber 6,5% 1981) betragen. Bei den Chemie-Importen stammten 77,2% (Vorjahr: 77,1%) aller Waren aus dem EWG-Raum und 3,0% bzw. 3,2% aus den EFTA- und den osteuropäischen Ländern (Vorjahr: 3,2% bzw. 3,6%).

Asien und Amerika nehmen als Handelspartner der Schweizer Chemie nach wie vor eine relativ wichtige Stellung ein: 16,6% (Vorjahr: 15,7%) der Chemie-Exporte gingen nach Asien und 14,5% (1981: 15,1%) nach Amerika. Während Asien als Lieferland weniger bedeutend ist (3,6% der Chemie-Einfuhr; 1981: 3,5%), stammen immerhin 10,5% (Vorjahr: 10,0%) aller Chemie-Importe aus Amerika (9,2% allein aus den USA). **IC**

Forschung, Wissenschaft

Moderne elektrochemische Methoden der Korrosionsforschung*

Bernhard Elsener

Institut für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion, ETH-Hönggerberg, 8093 Zürich

Abstract

The use of Electrochemical Techniques in Corrosion has gained wide acceptance as a powerful research tool as well as an application aid. The electrochemical nature of corrosion and the fundamental concepts of the Tafel equation and the additivity principle of individual anodic and cathodic reactions are outlined and lead to the general equation of the current density/potential curve. This relation is the basis for most electrochemical methods of determining corrosion rates. Some experimental problems, especially the ohmic potential drop in the electrolyte, and the effect of this error on the results of corrosion rate measurements by AC and DC techniques are discussed.

As examples for the practical application of electrochemical techniques the testing of coatings by AC Impedance measurements and the control of cathodic protection plants by current-interruption are described.

1. Einleitung

Elektrochemische Messmethoden sind seit langem das wichtigste Untersuchungsinstrument in der Korrosionsforschung, da sie direkt am Mechanismus der Korrosionsprozesse ansetzen: die Korrosionsvorgänge können über die (elektrische) Einstellung des Oxidationspotentials der Umgebung beschleunigt oder verlangsamt werden. So können Materialcharakteristiken (z. B. die Passivität) ohne Zugabe chemischer Oxidationsmittel untersucht werden. Dank dem Angebot an weitgehend automatisierten Messsystemen werden die von der Korrosionsforschung her bekannten Methoden vermehrt auch in der Praxis eingesetzt, die rasche Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit, Hilfen bei der Legierungsentwicklung oder das Testen von Inhibitoren sind nur einige Beispiele.

Zunächst werden kurz die Grundlagen der elektrochemischen Techniken erläutert und die mit der Messanordnung verbundenen messtechnischen Probleme, vor allem das Auftreten des ohmschen Spannungsabfalls, diskutiert. Ohne auf spezifische Messverfahren detailliert

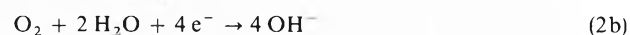
einzufragen, soll dann der Einsatz elektrochemischer Techniken zur Lösung praktischer Probleme an einigen ausgewählten Beispielen gezeigt werden.

2. Grundlagen

Korrosionsprozesse präsentieren sich in ihrer Vielfalt von Materialien, Medien und Erscheinungsformen so verschiedenartig wie kaum ein anderes Phänomen. Von wenigen Ausnahmen abgesehen sind Korrosionsvorgänge bei metallischen Werkstoffen aber stets *elektrochemische Vorgänge*. Die eigentliche Metallauflösung ist dabei der Übergang von Metallatomen aus dem metallischen Zustand zu Metallionen



die hydratisiert oder als feste Verbindung (z. B. Oxid) vorliegen können. Die bei dieser Oxidation freiwerdenden Elektronen müssen von einem im Angriffsmittel enthaltenen Oxidationsmittel aufgenommen werden. In neutralen wässrigen Lösungen wirkt in der Praxis der gelöste Sauerstoff, in sauren Medien das Proton als Oxidationsmittel:



Der gesamte Korrosionsvorgang (Phasenschema Abb. 1) besteht aus Elektroneutralitätsgründen aus (mindestens) einer Oxidations- und einer Reduktionsreaktion, welche gleichzeitig ablaufen müssen. Da sowohl das Metall als auch der Elektrolyt im allgemeinen gute Leiter sind, bilden Oxidations- und Reduktionsprozess – auch als anodische und kathodische Teilreaktion bezeichnet – ein kurzgeschlossenes *galvanisches Element*.

Nach dem *Faradayschen Gesetz* ist der in diesem Element resultierende *Stromfluss* I proportional zum Metallverlust Δg in der Zeit Δt :

$$\Delta g / \Delta t = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \quad (3)$$

M Molmasse
 z Wertigkeit
 F Faradaykonstante

* Vortrag gehalten im Rahmen des ETH Kolloquiums für Materialwissenschaften am 1. 12. 82 an der ETH Zürich

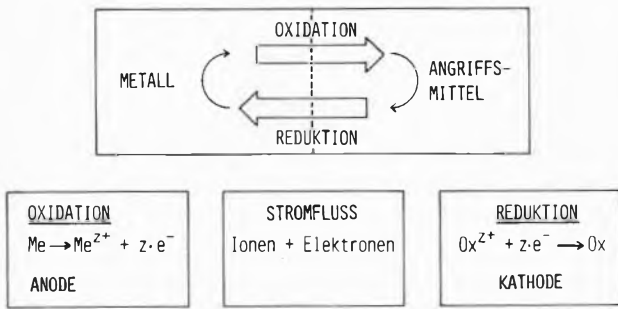


Abb. 1: Phasenschema einer Korrosionsreaktion: Stromfluss im galvanischen Element

und ist somit ein direktes Mass für die Korrosionsgeschwindigkeit des betreffenden Metalls – nur ist dieser (Kurzschluss) Strom *nicht direkt messbar!*

Dass elektrochemische Untersuchungen in der Korrosionsforschung und Prüfung trotzdem eine so grosse Bedeutung erlangt haben, beruht auf zwei grundlegenden Konzepten:

2.1 Tafel-Gleichung

Die Geschwindigkeit \bar{v}_e einer Ladungsdurchtrittsreaktion [Gl. (1)] an einer Elektrode hängt zusätzlich zu den

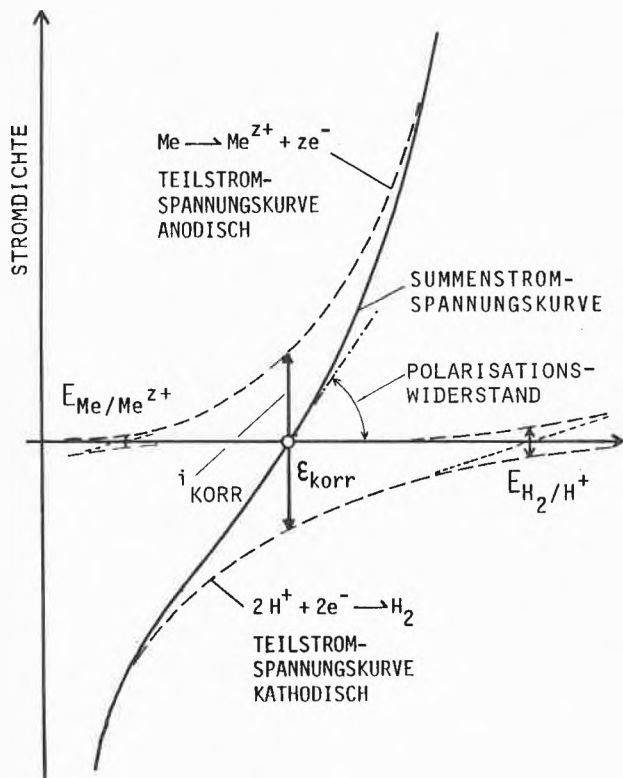


Abb. 2: Vollständiges Strom/Spannungsdiagramm einer unter Wasserstoffentwicklung korrodierenden Metallelektrode
 - - - - - Teilstromdichtekurven [Gl. (6 bzw. 7)]
 ———— Summenstromdichtekurve, experimentell messbar
 E_{Me}, E_{H_2} Nernst'sche Gleichgewichtspotentiale
 ϵ_{korr} Korrosionspotential

rein chemischen Faktoren (Reaktionsgeschwindigkeitskonstante \bar{k} , Konzentrationsabhängigkeit c) exponentiell vom *elektrischen Feld*, also vom Potential ϵ der Elektrode, ab:

$$\bar{v}_e = \bar{k} \cdot c \cdot \exp[(1 - \beta) \cdot F \cdot \Delta\epsilon/RT] \quad \beta: \text{Symmetriefaktor} \quad (4)$$

$$\bar{i} = F \cdot \bar{v}_e$$

Diese exponentielle Abhängigkeit, welche den Potential-einfluss auf die Geschwindigkeit (bzw. Stromdichte \bar{i}) einer Elektrodenreaktion beschreibt, bildet die Basis der Elektrodenkinetik (s. *Bockris* [1]).

Tafel [2] fand bereits 1905, dass in genügender Entfernung vom Korrosionspotential folgender Zusammenhang zwischen Stromdichte \bar{i} und Potential ϵ einer anodischen oder kathodischen Reaktion besteht:

$$\epsilon = a + b \cdot \log i \quad (5)$$

Diese Tafel-Gleichung mit der Steigung $b = (d\epsilon/d \log i)$ lässt sich aus Gl. (4) herleiten. Sie bildet die Basis für die Ermittlung reaktionskinetischer Daten aus experimentellen Messungen.

2.2 Additivität der Teilreaktionen

Anodische und kathodische Teilreaktionen laufen nach *Wagner* und *Traud* [3] unabhängig voneinander auf der Oberfläche ab. Die entsprechenden Teilströme \bar{i}_a und \bar{i}_k

$$\bar{i}_a(\epsilon) = F \cdot \bar{k} \cdot c \cdot \exp[(1 - \beta) \cdot F \cdot \Delta\epsilon/RT] \quad (6)$$

$$\bar{i}_k(\epsilon) = F \cdot \bar{k} \cdot c \cdot \exp[-\beta \cdot F \cdot \Delta\epsilon/RT] \quad (7)$$

lassen sich algebraisch addieren (Abb. 2), es resultiert die dem Gesamtstrom \bar{i}_s

$$\bar{i}_s(\epsilon) = \bar{i}_a(\epsilon) + \bar{i}_k(\epsilon) \quad (8)$$

entsprechende *Summenstrom/Spannungskurve*, die experimentell messbar ist. Dieses Additivitätsprinzip ist für die praktische Anwendung von Stromdichte/Potentialkurven doppelt bedeutend.

i) Am Korrosionspotential ϵ_{korr} ist die Gesamtstromdichte $\bar{i}_s = 0$ (ausenstromlos), d. h., nach Gl. (8) sind die Teilstromdichten \bar{i}_a und $|\bar{i}_k|$ gleich gross und gleich der Korrosionsstromdichte \bar{i}_{korr} ! Ganz in der Nähe des Korrosionspotentials hängt die Stromdichte *linear* vom Potential ab, die Neigung (= Polarisationswiderstand) ist ein direktes Mass für die Korrosionsgeschwindigkeit (Abschn. 5.1).

ii) Genügend weit vom Korrosionspotential entfernt überwiegt eine der beiden Teilstromkurven vollständig:

$$\begin{aligned} \epsilon < \epsilon_{korr} : \bar{i}_s &= \bar{i}_k \\ \epsilon > \epsilon_{korr} : \bar{i}_s &= \bar{i}_a \end{aligned} \quad (9)$$

das heisst, die Summenstromkurve entspricht in diesen Bereichen voll der anodischen bzw. kathodischen Teilstromkurve. In der Darstellung $\log i$ vs ϵ findet man

Tafel-Geraden. Die am Korrosionspotential ablaufenden Reaktionen lassen sich also durch *Polarisation* in den anodischen bzw. kathodischen Bereich ungestört von der Gegenreaktion untersuchen.

3. Experimentelle Voraussetzungen

Die experimentelle Bestimmung von Stromdichte/Potentialkurven erfordert eine minimale Grundausrüstung. Die Versuche werden in einer *Elektrochemischen Zelle* (Abb. 3) aus nicht angreifbarem Material (z. B. Glas) mit genügend grossem Elektrolyt-Volumen und der Möglichkeit, den Elektrolyten mit Gas zu spülen (be- oder häufiger entlüften), durchgeführt. Die *Potentialmessung* der als Arbeitselektrode geschalteten Probe erfolgt über eine Referenzelektrode (Elektrode zweiter Art, z. B. Kalomel oder Ag/AgCl) mit einem speziellen, sehr hochohmigen ($R > 10^{11} \Omega$) Elektrometer. Mit dieser Anordnung lassen sich bereits Korrosionspotentiale messen. Um der Probe vom Ruhepotential abweichende Potentialwerte aufzuzwingen, muss nach Gl. (8) ein Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode durch die elektrochemische Zelle fließen.

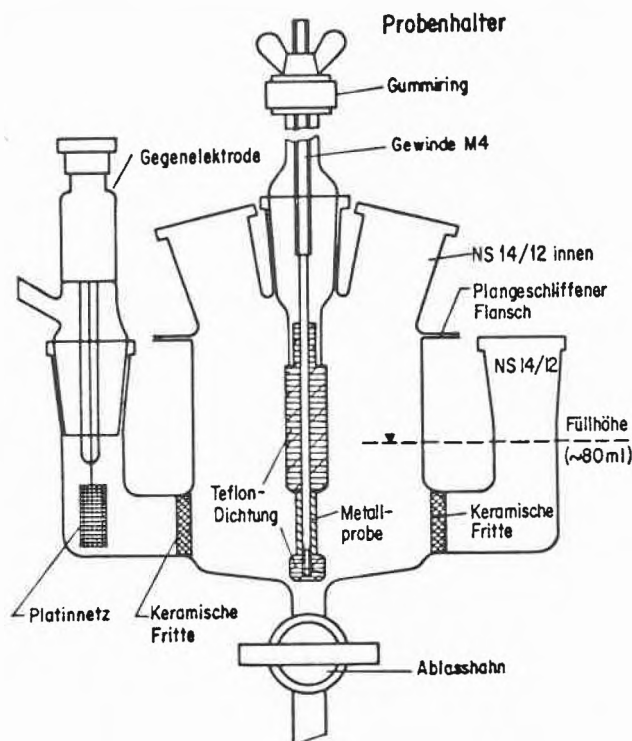


Abb. 3: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle (aus Hronsky [15])

Zur Regelung eines konstanten, vorgegebenen Potentials dienen die sogenannten *Potentiostaten* (Potential Control Amplifier). Das Prinzipschaltbild ist in Abb. 4 dargestellt. Das *Ist*-Potential der Arbeitselektrode wird von der Bezugslektrode laufend gemessen und nach einer Impedanzwandlerstufe mit dem vom Experimentator

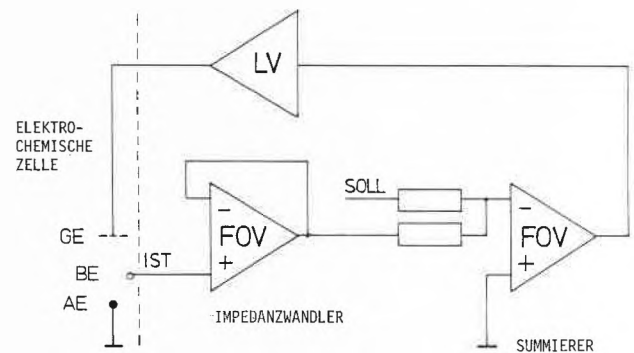


Abb. 4: Prinzipschaltbild eines Potentiostaten
 FOV Vorverstärker (Impedanzwandler, Summierer)
 LV Leistungsverstärker

vorgegebenen *Soll*-Potential verglichen. Kleinste Abweichungen werden mit grosser Verstärkung sofort durch eine Änderung im Stromfluss durch die Zelle korrigiert. Der Einsatz eines Potentiostaten, eines Sollspannungsgenerators und entsprechender Registriergeräte für Strom und Potential ermöglicht die Aufnahme dynamischer Strom/Spannungskurven, die einen raschen Überblick über das Korrosionsverhalten eines zu untersuchenden Systems liefern. Die so erhaltenen Resultate sind aber mit Fehlern behaftet, die aus der experimentellen Anordnung zwingend entstehen.

4. Der Ohmsche Spannungsabfall

4.1 Ursache

Der als Regelgrösse wirkende Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode führt zu einem stromproportionalen, d. h. ohmschen, Spannungsabfall im Elektroly-

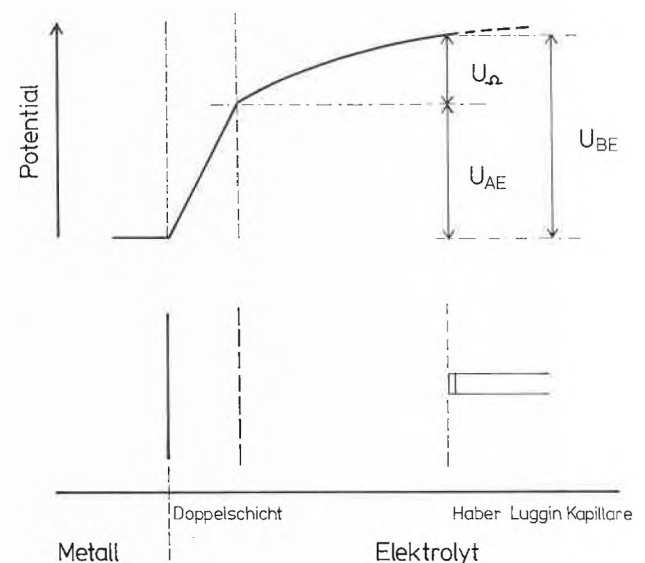


Abb. 5: Schematische Darstellung der Potentialverhältnisse an einer Elektrodenoberfläche
 U_{AE} wahres Potential der Arbeitselektrode
 U_{BE} *Ist*-Potential gemessen durch die Bezugslektrode
 U_{Ω} ohmscher Spannungsabfall

ten. Ein bestimmter Anteil dieses Spannungsabfalls (U_{Ω}) geht immer in den potentiostatischen Regelkreis ein, weil die Kapillare der Bezugs elektrode – um Abschirmeffekte zu vermeiden – nicht zu nahe an die Arbeitselektrode platziert werden darf (Abb. 5). Die Grösse des Fehlers ist mit $U_{\Omega} = I \cdot R_{\Omega}$ proportional zur Stromstärke und dem Widerstand R_{Ω} . Dieser Widerstand ist wieder

- reziprok zur Elektrolytleitfähigkeit
- eine Funktion des Abstands der Kapillare
- eine Funktion der Grösse der Probenfläche
- abhängig von der Zellgeometrie

also allgemein abhängig vom elektrischen Feld im Elektrolyten. Er umfasst auch den Widerstand der Zuleitungskabel zur Arbeitselektrode. Für einige einfache Fälle (z. B. planparallele Platten) lässt sich R_{Ω} berechnen [4].

Das von der Bezugs elektrode gemessene Potential entspricht also nur im aussenstromlosen Fall (am Korrosionspotential) dem wahren Potential der Arbeitselektrode, das allein für die Kinetik massgebend ist [s. Gl. (5–8)]. Sobald Strom fliesst, tritt eine Verfälschung des Potentials auf, die zu Fehlern in den Messergebnissen führt.

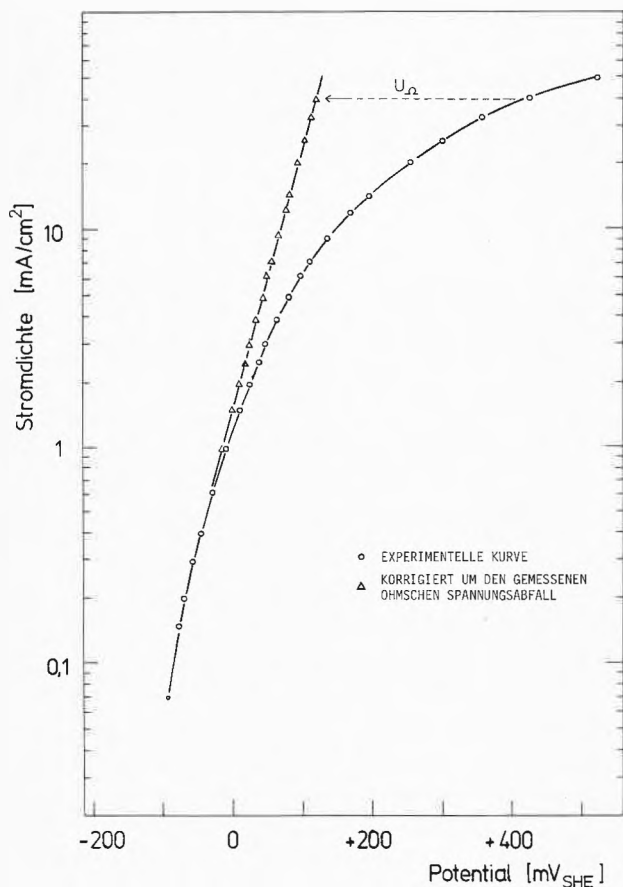


Abb. 6: Experimentelle Stromdichte/Potentialkurve der aktiven anodischen Auflösung von nichtrostendem Chromnickelstahl in Ethanol mit 0,5 N HCl [5] in halblogarithmischer (Tafel) Darstellung

4.2 Auswirkungen

In stationären, potentiostatischen Messungen ($U_{\text{soil}} = \text{konstant}$) wird das von der Bezugs elektrode gemessene Potential um den ohmschen Spannungsabfall verfälscht. Statt der für durchtrittskontrollierte Prozesse erwarteten Tafel-Geraden [Gl. (5)] findet man experimentell eine Kurve (Abb. 6), die erst nach Elimination des ohmschen Spannungsabfalls das erwartete Tafel-Verhalten zeigt. Die unkorrigierte Kurve würde zu krassen Fehlinterpretationen bei der Bestimmung der Reaktionskinetik führen [5]. In den zur Aufnahme von Stromdichte/Potentialkurven üblichen *potentiodynamischen* Messungen ($dU_{\text{soil}}/dt = \text{konstant}$) tritt zusätzlich eine sehr starke Verfälschung der effektiven Potentialvorschubgeschwindigkeit auf, die bis zur Unpolarisierbarkeit einer Elektrode führen kann [6]. Besonders an passivierenden oder deckschichtbildenden Systemen ist dieser Effekt sehr ausgeprägt.

Dass der Einfluss des ohmschen Widerstands R_{Ω} auch bei kleinen Strömen (in der Umgebung des Korrosions-

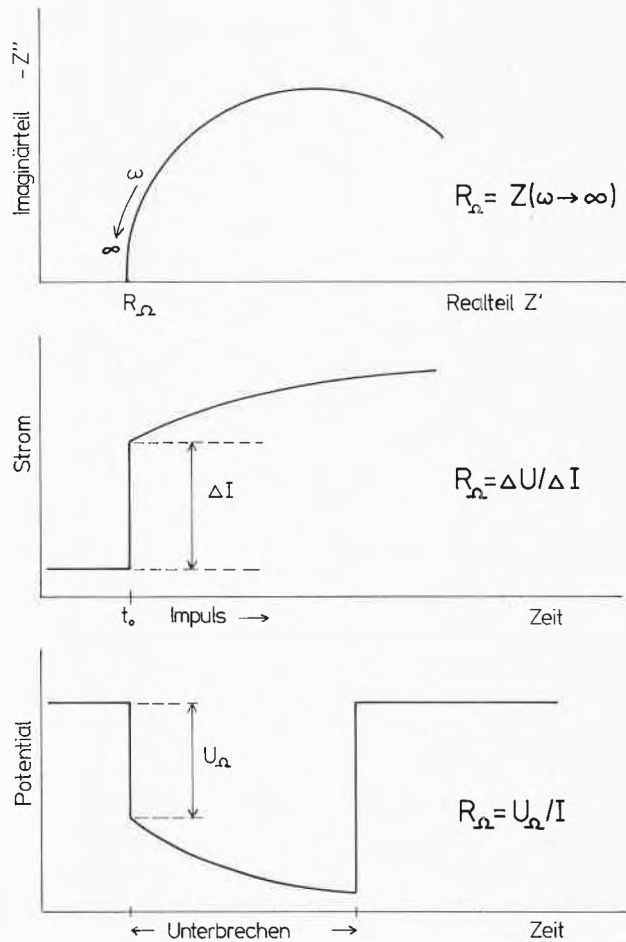


Abb. 7: Schematische Darstellung der Möglichkeiten zur Bestimmung des ohmschen Widerstands R_{Ω}
 a) Impedanzmessung (ω Kreisfrequenz)
 b) Potentialimpuls ΔU
 c) Unterbrechertechnik [7]

potentials) sehr stark ist, zeigt sich an den zur Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit sehr häufig angewandten Polarisationswiderstandsmessungen (s. Abschn. 5.1).

4.3 Messmethoden

Alle Methoden zur Bestimmung des ohmschen Spannungsabfalls bzw. Widerstands basieren auf der Tatsache, dass die ohmsche Komponente eine sehr viel kleinere Zeitkonstante aufweist als jede chemische Reaktion. Sehr rasche Änderungen im Potential (Potentialsprung $\Delta\epsilon$) bewirken daher zunächst nur eine dem Elektrolytwiderstand proportionale Stromänderung $\Delta I = \Delta\epsilon/R_\Omega$ (schematisch in Abb. 7 dargestellt) und erst nach längerer Zeit die Anpassung des Systems an den neuen Zustand. Am Institut verwenden wir eine computerunterstützte Unterbrechertechnik [7] und Impedanzmessungen zur Bestimmung von R_Ω .

Die Ausführungen in diesem Kapitel machen deutlich, dass die korrekte Bestimmung und Elimination des ohmschen Spannungsabfalls eine unabdingbare Voraussetzung für fehlerfreie elektrochemische Messungen bildet. Auch Literaturresultate, vor allem Messungen bei sehr hohen Stromdichten und/oder in schlecht leitfähigen Medien, müssen kritisch beurteilt werden.

5. Elektrochemische Methoden in der Praxis

Während die Korrosionsforschung zum Ziel hat, die bei Korrosions- und Passivierungsreaktionen ablaufenden Reaktionen verstehen und modellmässig beschreiben zu können, setzt die Praxis andere Schwerpunkte: rasch, reproduzierbar und einfach messen, Materialien und Medien auf ihr Korrosionsverhalten hin vergleichen, die Wirksamkeit von Inhibitoren oder die Qualität von Überzügen testen, nicht mehr zugängliche Bauten und Anlagen (z. B. im Erdboden) überwachen – die Aufzählung liesse sich beliebig fortsetzen. Elektrochemische Methoden bieten sich auch zur Lösung dieser Aufgaben an [8].

5.1 Messen der Korrosionsgeschwindigkeit

Zur korrosionstechnischen Charakterisierung eines Systems Material/Medium dient neben den Werkstofftabellen [9] vor allem die experimentell bestimmte Korrosionsgeschwindigkeit. Damit kann ein Ingenieur rechnen, auf eine bestimmte Lebenserwartung dimensionieren.

Neben den bekannten Methoden über Gewichtsverlust und Analyse der Lösung auf Korrosionsprodukte, die beide Mittelwerte über lange Messzeiten liefern, werden Korrosionsgeschwindigkeiten oft auf elektrochemischem Weg bestimmt. Die kurze Messzeit ermöglicht eine «Momentaufnahme» der Korrosionsgeschwindigkeit, zeitliche Veränderungen im Verlauf von i_{korr} können leicht festgestellt werden. Die hohe Empfindlichkeit

ermöglicht es auch, extrem beständige Materialien (Edelmetalle oder nichtrostende Stähle) zu untersuchen.

Die heute kommerziell erhältlichen Geräte basieren alle auf der Bestimmung des Polarisationswiderstandes R'_p , der definitionsgemäss der reziproken Neigung der Summenstrom/Spannungskurve am Korrosionspotential entspricht (Abb. 2):

$$R'_p = \left(\frac{\Delta I}{\Delta\epsilon} \right)^{-1} \epsilon_{\text{korr}} \quad (10)$$

Dieser Wert lässt sich durch lineare Polarisation in der Umgebung (± 10 mV) des Korrosionspotentials mit Gleich- oder Wechsellspannungsmethoden (Impedanzmessungen) ermitteln. Zur Berechnung der Korrosionsgeschwindigkeit mit der aus Gl. (6–8) abgeleiteten Formel

$$i_{\text{korr}} = 0,434 \cdot \frac{b_a \cdot b_c}{b_a + b_c} \cdot \frac{1}{R'_p} \quad (11)$$

müssen die Tafel-Konstanten der anodischen (b_a) und kathodischen (b_c) Teilreaktionen bekannt sein. Bei Fehlen dieser Werte müssen Erfahrungswerte eingesetzt werden.

Eine grosse – meist unberücksichtigte – Fehlerquelle liegt im ohmschen Widerstand. Der experimentell bestimmte Polarisationswiderstand R'_p ist die Summe aus R_Ω und dem wahren, für die Berechnung von i_{korr} massgebenden Wert R_p^o

$$R'_p = R_\Omega + R_p^o \quad (12)$$

Der relative experimentelle Fehler δ

$$\delta = \frac{R'_p - R_p^o}{R_p^o} = \frac{R_\Omega}{R_p^o} \quad (13)$$

ist bestimmt durch den Quotienten R_Ω/R_p^o und ist demnach in Systemen mit hoher Leitfähigkeit (R_Ω klein) und hoher Korrosionsgeschwindigkeit (R_p^o klein) – typisch für die Korrosion eines unedlen Metalls in aggressiven Medien – *gleich gross* wie in Systemen mit schlechter Leitfähigkeit und kleinen Korrosionsgeschwindigkeiten [10]. Die Bestimmung des wahren Polarisationswiderstands ist rein messtechnisch mit Impedanzmessungen einfacher, weil der ohmsche Widerstand mit derselben Frequenzgangmessung erhalten wird [11].

Zwei Vorbehalte gegen die Interpretation, nicht gegen die Methode: Erstens gelten die so bestimmten Korrosionsgeschwindigkeiten nur für gleichmässige Flächenangriffe. Lokale Korrosionserscheinungen (Lochfrass, Spaltkorrosion) erfordern andere elektrochemische Methoden [12]. Zweitens: die Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit auf elektrochemischem Weg ist eine Momentaufnahme. Ein Zeitgesetz und damit die Grundlage für das Langzeitverhalten eines Systems lässt sich nur aus mehreren Messungen bestimmen.

5.2 Prüfen der Qualität von Deckschichten

Die Korrosionsbeständigkeit der durch dicke anodisch aufgebraute Oxidfilme geschützten Aluminiumlegierungen wird üblicherweise durch einen Salzsprühetest während 300 Stunden geprüft. Die Impedanzmessung am Korrosionspotential (in 3% NaCl, mit HCl und 0,02 N NaAc auf pH 4 gepuffert, entlüftet) ist bei gleicher Zuverlässigkeit wesentlich schneller und lässt sich zudem praktisch zerstörungsfrei durchführen.

Als Messgrösse für die Korrosionsbeständigkeit dient der Betrag der Impedanz beim Grenzwert zu sehr tiefen Frequenzen $R_{LF} = Z(\omega \rightarrow 0)$. Eine fehlerfreie Oxidschicht weist gegenüber einer Deckschicht mit Poren (Defekten) einen viel grösseren Widerstand R_{LF} auf (Abb. 8). Vergleichende Untersuchungen mit dem Salzsprühetest liefern den empirischen Grenzwert $R_{LF} < 5,5 M\Omega cm^2$, der dem Auftreten von mindestens einem Loch während des Salzsprühetest entspricht und somit das Versagen der Oxidschicht zuverlässig anzeigt [13]. Ähnlich wird auch die Qualität und Porenfreiheit von Kunststoffbeschichtungen geprüft [14].

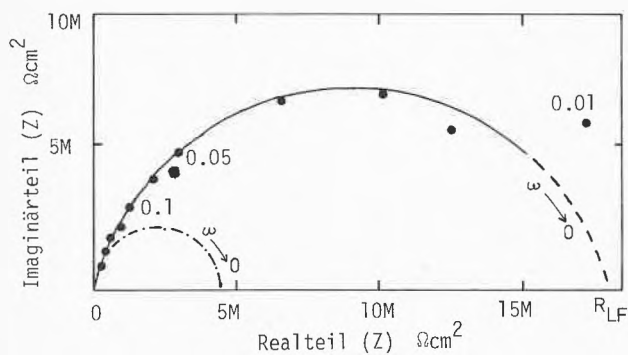


Abb. 8: Impedanzmessung einer anodisierten Aluminiumlegierung am Korrosionspotential (s. Text)
 — Fehlerfreie Oxidschicht
 - - - Oxidschicht mit Poren ($R_{LF} < 5,5 M\Omega cm^2$)
 Zahlen in der Abbildung: Messfrequenz in Hz

5.3 Überwachung kathodischer Schutzanlagen

Überall dort, wo sehr hohe Sicherheitsanforderungen gestellt werden (erdvergrabene Hoch- und Mitteldruckleitungen) muss zusätzlich zum primären Korrosionsschutz durch Anstriche oder Überzüge der kathodische Schutz möglicher Fehlstellen (Poren, mechanische Verletzungen) eingesetzt werden. Kathodisch schützen ist an sich bereits eine direkte Anwendung elektrochemischer Prinzipien: Die anodische Auflösung des zu schützenden Metalls wird dadurch unterdrückt, dass man das Metall auf ein Potential zwingt, das negativer als sein thermodynamisches Gleichgewichtspotential liegt (Abb. 9). Die Metallauflösung wird also thermodynamisch verunmöglicht.

Die *Schutzwirkung* ist an das Einhalten dieses Potentialgrenzwertes gebunden. Dazu ist ein Stromfluss erforderlich, dem im Boden ein unterschiedlich grosser Wider-

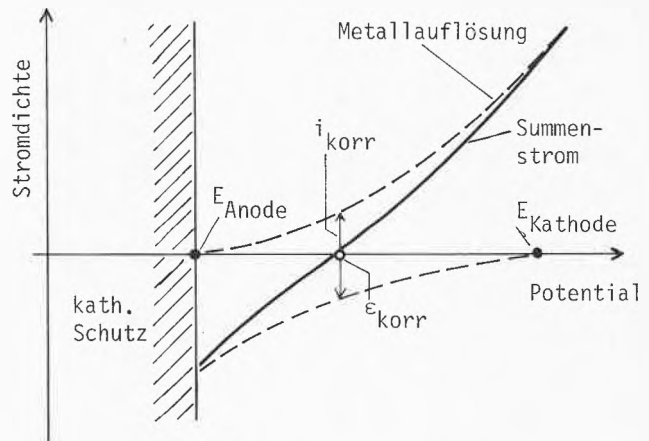


Abb. 9: Prinzip des kathodischen Schutzes
 E_A, E_K thermodynamische Gleichgewichtspotentiale

stand entgegengesetzt wird – es tritt ein Spannungsabfall auf. Da unter Stromfluss immer auch dieser ohmsche Spannungsabfall mitgemessen wird, kann das wahre, am Rohr vorliegende Schutzpotential nur durch Ausschaltmessungen ermittelt werden. In der Praxis wird der Schutzstrom periodisch unterbrochen. Bezugs Elektroden sind in Abständen entlang der kathodisch geschützten Leitungen fest montiert, mit einem mobilen Messwagen kann der Potentialverlauf während des Ausschaltens (schematisch in Abb. 10 dargestellt) an Ort und Stelle gemessen und so das Schutzpotential überwacht werden.

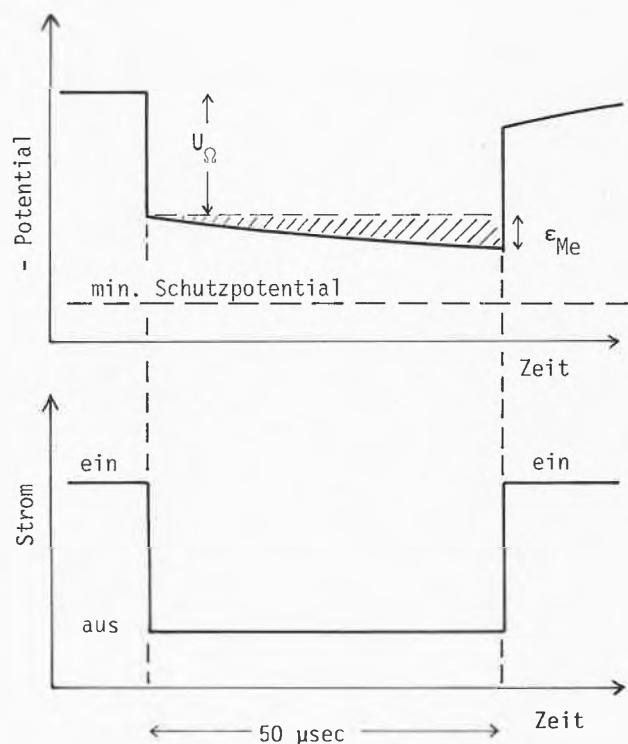


Abb. 10: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs bei Stromausschaltmessungen an kathodischen Schutzanlagen
 U_{Ω} ohmscher Spannungsabfall im Erdboden
 ϵ_{Me} Polarisationsabfall (langsam)

6. Schlussfolgerungen

Elektrochemische Untersuchungsmethoden haben in der Korrosionsforschung enorme Fortschritte im Verständnis von Korrosions- und Passivierungsreaktionen ermöglicht. Der Erfolg führte zu einem noch laufend zunehmenden Einsatz dieser Methoden in der Korrosionsprüfung. Das Angebot an weitgehend automatisierten Messgeräten erleichtert diesen Prozess zusätzlich.

Mit der Anwendung elektrochemischer Methoden sind aber Probleme verbunden, von denen im allgemeinen wenig die Rede ist: es sind hauptsächlich messtechnische, apparative, aber auch prinzipielle Schwierigkeiten. Aus den Arbeiten am Institut lassen sich folgende Punkte herauskristallisieren:

1. Messtechnisch

Der stets im potentiostatischen Regelkreis vorhandene ohmsche Widerstand bewirkt:

- eine direkte Verfälschung aller unter Stromfluss gemessenen Potentiale durch den ohmschen Spannungsabfall; kann im stationären Fall auch nachträglich korrigiert werden.
- eine Veränderung der Polarisationsgeschwindigkeit in potentiodynamischen Versuchen bis zur praktischen Unpolarisierbarkeit der Elektrode. Dieser Fehler lässt sich nur durch direkte Kompensation während der Messung vermeiden.

Massgebend für den resultierenden Fehler ist nicht der ohmsche Widerstand, sondern das Verhältnis R_Q/R_p . Auch Systeme mit guter Leitfähigkeit, aber hohen Korrosionsstromdichten, enthalten grosse Fehler.

2. Apparativ

Während die übliche potentiostatische Arbeitsweise leicht zu bewältigen ist, erfordert die Anwendung instationärer Techniken einen viel grösseren Aufwand. Nicht jede elektrochemische Zelle und schon gar nicht jeder Potentiostat ist für Impedanz- und Unterbrechermessungen geeignet. Die Schwierigkeiten steigen mit jeder zusätzlichen Frequenzdekade steil an!

3. Prinzipiell

Alle elektrochemischen Methoden liefern primär von Zeit, Frequenz, Medium etc. abhängige Potentiale und Stromstärken. Die Zuordnung zu korrosionstechnisch relevanten Grössen ist bereits *Interpretation*, die an bestimmte Voraussetzungen gebunden ist, z. B. ganzflächiger Angriff für die Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit oder stationäre Verhältnisse für die Ermittlung des Lochfrasspotentials. Schon die Interpretation einer stationären Strom/Spannungskurve erfordert – abgesehen von den vorher erwähnten messtechnischen Problemen – einige Kenntnisse. Instationäre Messtechniken, insbesondere Impedanzmessungen, potenzieren die Schwierigkeiten der Interpretation, ihr Einsatz ist daher nur auf der Basis eines genau bekannten stationären Systems oder für spezielle, ausgetestete Prüfverfahren sinnvoll.

Die Anwendung der häufig angepriesenen halb oder vollautomatisierten Messgeräte auf elektrochemischer Grundlage als «Black Box» ist erst dann sinnvoll, wenn die zu erwartenden Vorgänge genau bekannt sind, der Auswertungsweg festgelegt ist – d. h., wenn reine Serienuntersuchungen routinemässig durchgeführt werden müssen.

Literatur

- 1 J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy: Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York 1970.
- 2 J. Tafel: Z. Phys. Chem. 50, 641 (1905).
- 3 C. Wagner and W. Traud: Z. Elektrochemie 44, 391 (1938).
- 4 K. J. Vetter: Elektrochemische Kinetik, Springer Verlag, Berlin 1961.
- 5 B. Elsener und H. Böhni: Werkstoffe und Korrosion 33, 213 (1982).
- 6 F. Mansfeld: Corrosion NACE 38, 556 (1982).
- 7 B. Elsener und H. Böhni: Werkstoffe und Korrosion 33, 207 (1982).
- 9 Corrosion Data Survey, an official NACE publication (2 Bände) 1974.
- 10 F. Mansfeld: Corrosion NACE 32, 143 (1976).
- 11 W. J. Lorenz and F. Mansfeld: Corr. Science 21, 647 (1980).
- 12 H. Böhni: Material und Technik 9, 183–193 (1981) Heft 4.
- 13 J. J. Bodu et al.: Aluminium 46, 277 (1977) zit. nach [16].
- 14 L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade and H. Takenouti: Surface Technology 4, 237 (1976).
- 15 P. Hronsky: Werkstoffe und Korrosion 31, 619 (1980).
- 16 C. Gabrielli: Identification of Electrochemical Processes by Frequency Analysis, Publication of the SOLARTRON Group, Schlumberger.

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.

Oxidative Kupplung von Hückel-Anionen: Ein einfacher Zugang zu Fulvalenen*

Prof. Dr. Rudolf Signer zum 80. Geburtstag gewidmet

Werner Rutsch, André Escher** und Markus Neuenschwander***

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

Abstract

Starting with a nearly quantitative coupling of cyclononatetraenide to 1,1'-dihydrofulvalene **3** by means of silver-tetrafluoroborate, a simple general synthetic concept for fulvalenes is outlined (Scheme 1). This plan consists in an oxidative coupling of Hückel-anions **4** to 1,1'-dihydrofulvalenes **5** with silver(I)- or copper(II)-salts, followed by deprotonation **5** \rightarrow **6** and final oxidation **6** \rightarrow **7**; it has been realised in the case of 1,2-3',4'-dibenzo-pentafulvalene **1b** as well as of pentafulvalene **1a**. The ^{13}C -NMR-spectra of pure 0,3-M-solutions of **1a** have been recorded for the first time and are compared with those of some fulvenes. Dimerisation of the very unstable **1a** gives a formal [2+2]-cycloaddition product **12**.

Pentafulvalen **1a** wurde bereits 1959 durch Umsetzung von Cyclopentadienid mit Iod, Deprotonierung und nachfolgende Oxidation mittels O_2 in hochverdünnter Lösung (0,001-0,01 M) hergestellt [2]. Der instabile Grundkörper entzog sich jedoch einer eingehenden spektroskopischen Untersuchung. Dasselbe Verfahren fand später zur Synthese von Bis-(cyclononatetraenyl) **3** (Ausbeute 30% [3]) sowie in neuester Zeit von 1,1',3,3'-Tetra-tert-butyl-pentafulvalen (Ausbeute 65%) und von 2,2'-Di-tert-butyl-pentafulvalen [4] (Ausbeute 32%) Anwendung. Der Mechanismus des Ringverknüpfungsschrittes ist bisher nicht genau bekannt¹.

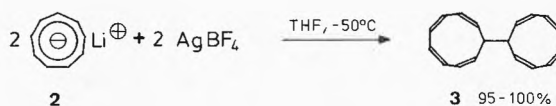
Im Rahmen von Arbeiten zur Synthese von Nonafulvenen stiessen wir auf eine überraschend einfach verlaufende oxidative Kupplungsreaktion: Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von Lithiumcyclononatetraenid [5] mit AgBF_4 in THF bei -50°C wird Silber abgeschieden und Bis(1,3,5,7-cyclononatetraenyl) **3** mit 95-100% Ausbeute gebildet [6]. Anstelle von AgBF_4 lassen sich auch andere Ag^{I} - oder Cu^{II} -Salze verwenden, doch sinkt die Ausbeute an **3** auf 60-90% ab [6].

* Eingegangen am 10. Februar 1983. 40 Mitt. über Fulvene, Fulvalene; 39. Mitt.: [1].

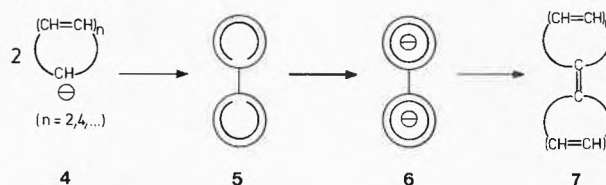
** Teil der Dissertation.

*** Korrespondenzautor: Prof. M. Neuenschwander.

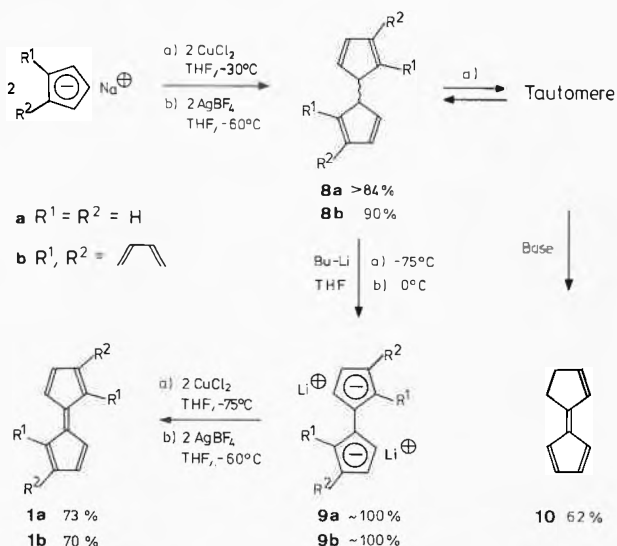
¹ Ausser einer oxidativen Kupplung ist auch eine $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion von Cyclopentadienid mit intermediär gebildetem 5-Iod-Cyclopentadien denkbar.



Syntheseplan :



Dieser Befund eröffnet neue Möglichkeiten für eine allgemeine Synthese von Fulvalenen aus Hückel-Anionen **4**: Oxidative Kupplung mittels Ag^+ oder Cu^{2+} sollte das Dihydrofulvalen **5** ergeben, nachfolgende Deprotonierung und erneute Oxidation könnte zum Fulvalen **7** führen. Als attraktive Syntheseeziele bieten sich neben Pentafulvalen **1a** Dibenzo-penta-



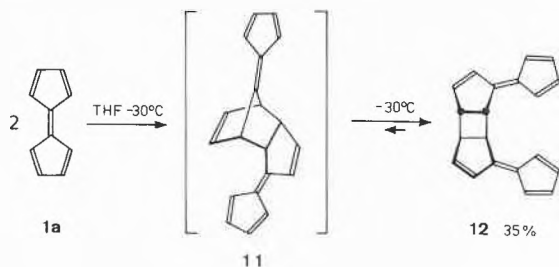
fulvalen **1b** sowie die unbekanntenen Verbindungen Nonapentafulvalen und Nonafulvalen² an.

Dieser Plan wurde zunächst am Beispiel des recht stabilen 1,2-3',4'-Dibenzo-pentafulvalens **1b** [7] verifiziert: Natrium-indenid kann mittels Ag^I- oder Cu^{II}-Salzen in THF leicht gekuppelt werden³. Die Deprotonierung mittels Butyllithium erfolgt quantitativ, und der erneute Umsatz des Dilithiumsalzes **9b** mit AgBF₄ in THF ergibt rote Blättchen von **1b**.

In analoger Weise ist das sehr reaktive Pentafulvalen **1a** zugänglich. Allerdings ist CuCl₂ als Kupplungs-Reagenz vorzuziehen und beim Aufarbeiten ist ein Absenken der Reaktionstemperaturen empfehlenswert. Im ersten Schritt sind Basenüberschüsse zu vermeiden, da sonst eine basenkatalysierte Tautomerisierung zum 3',4'-Dihydrofulvalen **10** eintreten kann.

Unsere Arbeiten bestätigen die hohe Reaktivität des Grundkörpers **1a**. Immerhin kann die Verbindung bei tiefer Temperatur chromatographiert werden; die tiefroten Eluate liessen sich bisher bei -80°C auf ca. 0.4 M aufkonzentrieren⁴.

Bereits beim Auftauen auf -30°C setzen Polymerisationen ein. Ausserdem kann mit 35% Ausbeute ein Dimeres isoliert werden, das nach spektroskopischen Untersuchungen die Struktur eines formalen [2+2]-Cycloaddukts **12** besitzt. Somit dürfte sich Pentafulvalen **1a** ähnlich wie Pentafulven verhalten, dessen [4+2]-Dimeres sich bei 70°C mit dem formalen [2+2]-Dimeren ins Gleichgewicht setzt [9]⁵.



Das UV-Spektrum von **1a** stimmt gut mit den Literaturwerten [2] überein. Der Habitus des Spektrums ist demjenigen von Pentafulvenen überraschend ähnlich. Beim Übergang **10** → **1a** verschiebt sich jedoch die intensive kurzwellige Bande mit Feinstruktur um rund 25 nm hypsochrom nach 265/278/287/293/313 nm (Hexan), die langwellige strukturlose Bande dagegen um rund 30 nm bathochrom nach 416 nm. — Die hohen Konzentrationen der Lösungen von **1a** erlauben eine erstmalige Vermessung der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Abb.1). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt bei

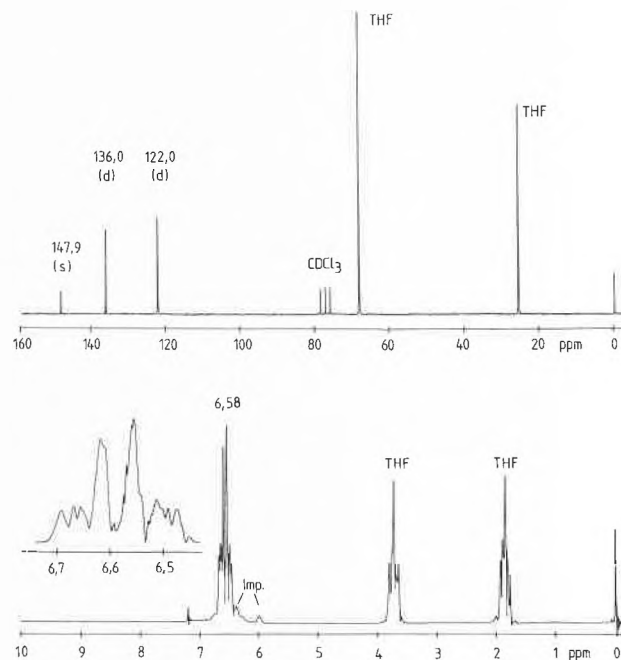


Abb. 1: NMR-Spektren von **1a**. Oben: ¹³C-NMR (CDCl₃, -50°C, 25 MHz); unten: ¹H-NMR (CDCl₃, -50°C, 80 MHz). THF = Tetrahydrofuran, Imp. = Verunreinigungen.

80 MHz ein typisches AA'BB'-System mit Zentrum bei 6,58 ppm⁶. Im ¹³C-NMR-Spektrum absorbieren C-5/C-5' bei 147,9 ppm; C-1/C-1'/C-4/C-4' liegen sehr ähnlich (122,0 ppm) wie C-1/C-4 von 6,6-Dialkylfulvenen (ca. 120 ppm [10], während C-2/C-3/C-2'/C-3' das Signal bei 136,0 ppm erzeugen. Beim Übergang von den Vinylfulvenen **10**, **12** zum Fulvalen **1a** wird die Polarisierung der Fulvenmolekel aufgehoben und somit die Ladungsdichte der Ring-C-Atome reduziert. Aus Tabelle 1 geht hervor, dass beim Wechsel **10**, **12** → **1a** in der Tat alle Ring-C-Atome eine Tieffeld-Verschiebung erfahren, die in der Reihe C-5 > C-2/C-3 > C-1/C-4 abnimmt⁷.

Die oxidative Kupplung von Hückel-Anionen mittels Ag^I oder Cu^{II}-Salzen erlaubt somit die Synthese reaktiver Fulvalene mit hohen Ausbeuten und unter schonenden Bedingungen. Mit der Untersuchung weiterer Anwendungen sind wir zur Zeit beschäftigt.

² Mehrere Versuche zur quantitativen Deprotonierung von **3** zu Bis(cyclononatetraenid) [**3**] sind bisher gescheitert.

³ Dabei entsteht ein Diastereomerenmisch. Fast quantitative Ausbeuten ergibt die Kupplung von Indenyl-MgBr mit CuCl₂ in Dibutylether: [8].

⁴ τ_{1/2} einer 0,3-M Lösung in THF bei -30°C ca. 2,5 Stunden.

⁵ Ein gesicherter experimenteller Beweis für diesen Analogieschluss steht noch aus.

⁶ Anmerkung bei der Korrektur: K. Hafner et al. [4] geben für **1a** eine ¹H-NMR-Absorption von δ = 6,47 ppm (d₈-THF, -60°) an.

⁷ Pentafulvene mit Donorgruppen am exozyklischen C-Atom C(6) besitzen ein Dipolmoment μ von einigen D, wobei der Fünfring partiell negativ geladen ist. Für Pentafulven selbst (μ = 0,424 D [11]) ist die Frage berechtigt, ob das kleine Dipolmoment überhaupt auf eine Polarisierung des π-Systems zurückzuführen sei [12]. Neue NMR-Arbeiten machen wahrscheinlich, dass das π-System von 6-Arylfulvenen sowie von 6,6-Dialkylfulvenen des Typs **13** in der Tat schwach polarisiert ist [13].

Tabelle 1: ^{13}C -NMR-Daten (25. MHz, CDCl_3 , δ -Werte, bez. auf TMS) von Pentafulvalen **1a**, der 6-Vinylfulvene **10** und **12**, sowie von 6,6-Pentamethylenfulven **13**.

	1a	10	12	13
C-1/C-4	122,0	120,8/120,1	122,6/120,1	121,1
C-2/C-3	136,0	130,5/128,7	131,1/130,4	129,3
C-5	147,9	135,8	137,0	138,0
C-6	(C-5' = C-5)	160,1	159,5	162,5

Arbeitsvorschrift

8a: Zu einer Aufschlammung von 5,5 mmol von frisch getrocknetem (100°C , 1 Torr, 1h) CuCl_2 in 30 ml wasserfreiem THF werden unter N_2 bei -30°C innerhalb von 40 min 5 mmol Natriumcyclopentadienid in THF (ca. 2M-Lösung) getropft. Dabei löst sich CuCl_2 allmählich auf und NaCl bzw. CuCl fallen aus. Nach 1h bei -30°C wird die Ausfällung der Salze durch Zugabe von 10 ml Pentan vervollständigt. Man lässt absetzen und chromatographiert die überstehende Lösung von **8a** bei -20°C mit Pentan/Ether 1:1 an 20 g Silicagel (desaktiviert mit Triethylamin). Die blassgelbe Zone, die nach DC und GC keine Nebenprodukte enthält, kann durch mehrfaches Einengen bei -20°C /1 Torr und Aufnehmen in CCl_4 oder C_2Cl_4 NMR-rein gewonnen werden. Ausbeute $> 84\%$. ^1H -NMR (C_2Cl_4 , -30°C , 60 MHz): 3,05 (s, 2H), 6,37 (s, 8H).

9a: Ein Teil der blassgelben Zone, enthaltend 1 mmol **8a**, wird mit Petrolether in ein trockenes 50 ml Zentrifugenglas mit NS 14,5, Zweihalsaufsatz, Septum und N_2 -Überleitung transferiert und mit Petrolether auf ca. 30 ml aufgefüllt. Bei -78°C werden innerhalb von 1h unter Rühren 2,2 mmol Butyllithium in Hexan durch das Septum zugetropft. Unter Braunrotfärbung der Lösung fällt ein weisser Niederschlag aus. Bei RT, wird unter N_2 zentrifugiert, der weisse Rückstand mehrmals in 10 ml Pentan aufgeschlammmt und zentrifugiert. Ausbeute (laut Titration): 100%. ^1H -NMR (DMSO- d_6 , 80 MHz): AA'BB'-System mit Schwerpunkten bei 5,25 und 5,06 ppm.

1a: 1 mmol des noch feuchten Zentrifugationsrückstandes von **9a** wird in derselben Apparatur mit 20 ml wasserfreiem THF überschichtet und auf -78°C abgekühlt. Unter Rühren (Magnetrührer) werden bei -78°C in einem Guss 2 mmol trockenes CuCl_2 gegeben. Unter allmählicher Auflösung von **9a** und CuCl_2 färbt sich die Suspension zunächst tiefgrün, später dunkelrot, wobei erneut ein weisser Niederschlag ausfällt. Nach 1h Rühren bei -78°C wird bei -50°C über 20g Silicagel (desaktiviert mit Triethylamin) chromatographiert und mit Pentan eluiert. Das tiefrote Eluat wird bei -78°C aufgefangen und ist DC-rein. Ausbeute an **1a** (bestimmt durch Einengen sowie durch Eichung im NMR): 73%.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.621-0.80 und 2.402-0.82) sowie der CIBA-GEIGY AG, Basel, für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 G. Sabbioni, A. Otter, M. Neuenschwander: *Chimia* 37, (1983).
- 2 W. von E. Doering: Kekulé Symposium, Butterworth, London (1979).
- 3 K. Hafner, S. Braun, T. Nakazawa und H. Tappe: *Tetrahedron Lett.* 1975, 3507.
- 4 R. Brand, H.-P. Krimmer, H.-J. Lindner, V. Sturm und K. Hafner: *Tetrahedron Lett.* 1982, 5131.
- 5 T. Katz und P.J. Garratt: *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2852 (1963).
- 6 W. Rutsch: Dissertation, Bern (1978).
- 7 Erste mehrstufige Synthese (Ausbeute 14,5%): A.G. Anastassiou, F.L. Selliff und G.W. Griffin: *J. Org. Chem.* 31, 2705 (1966).
- 8 E. Maréchal, J.-J. Basselier und P. Siegwalt: *Bull. Soc. Chim. France* 1964, 1740.
- 9 B. Uebersax, M. Neuenschwander und H.P. Kellerhals: *Helv. Chim. Acta.* 65, 74 (1982).
- 10 R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 56, 847 (1973).
- 11 P.A. Baron, R.D. Brown, F.R. Burden und J.E. Kent: *J. Mol. Spectrosc.* 43, 401 (1972).
- 12 P.A. Straub, D. Meuche und E. Heilbronner: *Helv. Chim. Acta* 49, 517 (1966).
- 13 A. Otter, H. Mühle, M. Neuenschwander und H.P. Kellerhals: *Helv. Chim. Acta* 62, 1626 (1979); M. Neuenschwander und P. Bönzli: unveröffentlichte Arbeiten.

Chemie-Dissertationen Schweizer Hochschulen 1982

Universität Basel

Institut für anorganische Chemie

Briellmann Thomas: Untersuchungen zur Abtrennung und Anreicherung anaboler Steroide aus Harn (H. Seiler*).

Kissner Reinhard: Direkte Veraschung organischer Matrices in der analytischen elektrothermischen Atomabsorptionsspektroskopie (H. Seiler*).

* Dissertationsleiter

Leu Markus: Probenvorbereitung zur Bestimmung von Spurenelementen in biologischem Material (H. Seiler*).

Institut für Organische Chemie

Burckhardt Peter: Untersuchungen im Rahmen der Totalsynthese von Cytochalasinen (Ch. Tamm*).

Hädener Alfons: Zur Biosynthese von Catochalasin D in *Zygosporium masonii* (Ch. Tamm*).

Nadig Heinz: Über Antibiotica des Pluramycin-Typs: Isolierung

und Strukturaufklärung einiger Rubiflavin-Komponenten, Struktur von Hedamycin (*U. Séquin**).

Ruf Karl: Fragmentierung und Hyperkonjugation bei solvolytisch gebildeten Carbokationen (*C.A. Grob**).

Wittwer Gerhard: Polare Substituenteneffekte in 4^c-substituierten 2^c-Adamantyl-Arylsulfonaten (*C.A. Grob**).

Wyss Ronald: Startereinheit und Mechanismus der Methylierung in der Biosynthese der Catochalasine A und B (*Ch. Tamm**).

Physikalisch-Chemisches Institut

Haspra Pavel: Die photochemische Bildung eines Azomethinylids, seine Eigenschaften und Folgereaktionen (*J. Wirz**).

Kvita Petr: Temperatur- und Wassereinfluss auf die L₂-Phase der Alkali- und Erdalkalisalze der Bernsteinsäure-bis-(2-äthylhexylester)-sulfonsäure: Struktur, Stabilität, Solubilisationskapazität invertierter Mizellen (*H.F. Eicke**).

Lopez Javier: ESR- und ENDOR Untersuchungen an Radikalkationen substiuierter Ethylene und überbrückter [14]Annulene. Anhang: Reduktion von mehrfach verklammerten Cyclophanen (*F. Gerson**).

Misev Liubomir: Laser-Excited Fluorescence Spectroscopy of Polyatomic Radical Cations in the Gaseous Phase (*J.P. Maier**).

Nager Christoph: Angeregte Rydberg-Zustände. Ab-initio Methoden und ihre Anwendungen: Quantendefekt-(Energie-) und Dipolmoment-Hyperflächen des H₃⁺-Moleküls (*M. Jungen**).

Yang Zhong-zhi: The Electronic Structure of Cyclophanes as Suggested by their Photoelectron Spectra (*E. Heilbronner**).

Institut für Farbenchemie

Schenker Martin: Über grenzflächenaktive Pyrenyl-Cyaninfarbstoffe (*H. Balli**).

Biochemisches Institut

Stoecklin Franziska B.: Gluconeogenese in zell-freien Systemen der Rattenleber (*P. Walter**).

Universität Bern

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

Bürgi Daniel: Eine Methode zur direkten Bestimmung von Oberflächenkonzentrationen eines Redoxsystems mit einer Dünnschicht-Durchflusszelle (*E. Schmidt**).

Buser Peter: Ruthenium(II) Komplexe mit Biimidazol und Derivaten von Diazafluoren und Phenanthrolin (*A. Ludi**).

Liechti Paul: Adsorption von Metallionen an der Grenzfläche Kaolinit-Wasser (*P. Schindler**).

Müller Kurt: Die Bielerseesedimente 1878-1978 (*P. Schindler**).

Reust Jürg B.: Elektroanalytische Schwermetallspurenbestimmung und Reinraumtechnik (*E. Schmidt**).

Institut für organische Chemie

Bosshard Christian: Porphinoide Alkyl-Co-Komplexe: Synthese, Kristallstruktur, Stereochemie der reduktiven Spaltung der Co-C-Bindung und quantenchemische Untersuchungen (*R. Scheffold**).

Kamber Matthias: Synthese von optisch aktiven, 1,2-Epoxy-carotinoiden (*H. Pfander**).

Mühle Hansueli: Totalsynthese von (±)-Petasol und (±)-Isopetasol (*M. Neuenschwander*).

Niazi Riad: Spurpheromone der Erntetermite *Hodotermes Mossambicus*. (*U.P. Schlunegger*).

Roesle Alex: Synthese eines überbrückten Tetraquinacans (*R. Keese**).

Sabbioni Gabriele: Synthese von Nonafulvenen (*M. Neuenschwander**).

Institut für Biochemie

Bühler Hanspeter: Versuche zur Herstellung, Reinigung und

Charakterisierung von humanem Interleukin 1, sowie zur Produktion monoklonaler Antikörper gegen Interleukin 1 (*K. Blaser**).

Luterbacher Susi: Die Teilreaktionen der ATP-Spaltung durch das isolierte Protein der Ca²⁺-Pumpe aus der Erythrozytenmembran (*H.J. Schatzmann**).

Moser Peter: Beiträge zur Sequenzbestimmung bei bovinem Plasminogen und zur weiteren Automatisierung der Sequenztechnik (*E. Rickli**).

Stieger Joseph: Charakterisierung und Rekonstruktion der isolierten Ca²⁺-Pumpe aus der Erythrozytenmembran (*H.J. Schatzmann**).

Stucki Martin: Untersuchungen an genetischen Varianten der Galactose-1-Phosphat-Uridyltransferase (*R. Bütler**).

Wildberger Esther: Arbeiten zum Iodierungs- und Kupplungsmechanismus in der Schilddrüse (*H. Kohler, H. Studer**).

Institut für klinische Immunologie

Guenin Raymond: Struktur-Wirkung-Beziehungen bei monovalenten Anaphylaktogenen (*C.H. Schneider**).

Medizinisch-chemisches Institut

Bill Kurt: Cytochrome c oxidase: Purification and studies on the quaternary structure and its function (*A. Azzi**).

Broger Clemens: Interaction between cytochrome c and cytochrome c reductase of the mitochondrial respiratory chain (*A. Azzi**).

Forster Alfred: Beiträge zur Strukturaufklärung menschlicher Erythrozytenkatalasen und menschlicher Leberaldehydreduktase (*J.P. von Wartburg**).

Weitz Manfred: Untersuchungen über die Membranassoziation der Acetylcholinesterase aus menschlichen Erythrozyten am Beispiel der Mikrovesikulierung von Erythrozyten und des proteolytischen Abbaus des gereinigten Enzyms (*U. Brodbeck**).

Pharmazeutisches Institut

Jenzer Francis Gerard: Zur Kenntnis der Wirkstoffe von *Taraxacum officinale* (*E. Steinegger**).

Theodor Kocher Institut

Naim Hassan Y.: Studies on Glycoprotein Ib, the Receptor for von Willebrand Factor on the Surface of Human Blood Platelets (*K.J. Clemetson**).

Spycher Martin: Untersuchungen über den Rezeptor menschlicher Blutplättchen für den Fc-Teil von Immunglobulin G (*E.F. Lüscher**).

Université de Fribourg

Institut de Chimie Inorganique et Analytique

Bugnon Philippe: Etude des complexes des halogénures d'aluminium et des halogénures des métaux du groupe IIb en phase gazeuse par spectroscopie raman. Application d'un champ de force constant (*C.W. Schläpfer**).

Plancherel Dominique: Etude de radicaux semiquinoniques et nitroxydes et de leurs interactions avec divers ions métalliques (*A. v. Zelewsky**).

Vogel Wilfried: Ligandaustauschreaktionen in Kobalt(III)acidopentamminkomplexen mit einer nicht koordinierten Aminogruppe (*C.W. Schläpfer**).

Institut de Chimie Organique

Bernhard Werner: Die ersten optisch aktiven Heptalenderivate (*H.-J. Hansen**).

Ceppi Gilbert: Caractère et évolution de quelques carbocations issus d'halogénures d'arylkyles par réaction de Friedel-Crafts (*E. Giovannini**).

Fasel Jean-Pierre: Etude photochimique du réarrangement di- π -méthane des composés allyl-benzéniques (*H.-J. Hansen**).

Scholl Bernhard: Photochemische Transformationen bei 2-allylierten Anilinen (*H.-J. Hansen**).

Voeffray Robert: N-glycosyl-nitrones comme réactifs pour la synthèse asymétrique d'acides α -amino-carboxyliques, α' -amino-sucres et d'acides α -amino-phosphoniques (*A. Vasella**).

Institut de Chimie Physiologique

Pasquier Jean-Marie: Etude comparative des peroxydases d'éosinophiles et de neutrophiles du sang de cheval (*A. Jörg**).

Venez Werner P.: Untersuchung von Phosphon- und Arsonsäurederivaten als Liganden für die Affinitätschromatographie der alkalischen Kälberdarmphosphatase (*P. Portmann**).

Université de Genève

Département de chimie minérale, analytique et appliquée

Bernhard Jean-Pierre: Application du principe des électrodes à amalgame à la spéciation des métaux lourds dans les eaux naturelles (*W. Haerd**).

Garcia Garcia José: Applications of EDXRF spectrometry to trace metal determinations in a lacustrine environment (*W. Haerd**).

Monney Philippe: Etude de l'électroréduction de cétones sur des électrodes en poudre pressée (*H. Schmid**).

Département de chimie organique

Bianco Bernard: Réaction du dilithiopyentalène et du dilithiocyclo-octatétraène avec le chlorocarbène (*U. Bürger**).

Desobry Vincent: Etude du comportement chimique du noyau aromatique dans les complexes naphthaléniques du chrome (*P. Müller*).

Rey Michel: Etude de la synthèse de deshydrocycloheptatriènes (*P. Müller**).

Robbiani Christian: Synthèses diastéro- et énantiométriques de la (\pm)-chélidonine et de l'acide α -allokainique (*W. Oppolzer**).

Zuber Jacques: Voie d'accès carbénique à des molécules polycycliques tendues de structure nouvelle (*C. Jefford**).

Département de chimie physique

Llinarès Antoine: Etude par résonance paramagnétique électronique de la structure de radicaux organo arséniés (*M. Geoffroy**).

Mermoud François: Géochimie des stérols et des acides gras dans les sédiments du lac Léman et du Voua de la Motte (*A. Buchs**).

Rupp Daniel: Les effets statiques et dynamiques du réseau cristallin sur les constantes de couplage quadripolaires (*A. Lucken**).

Département de Biochimie

Bersinger Niklaus: The nicotinic acetylcholine receptor from *Torpedo marmorata*: A study of the composition and the location of its carbohydrate component using enzymes directed to sugars, lectins and monoclonal antibodies (*B. Fulpius**).

Juillerat-Jeanneret Lucienne: Carboxypeptidase N de sang de porc: Préparation et caractérisation (*J.P. Bargetzi**).

Malnoë Armand: Rôle de la calmoduline dans la régulation du métabolisme de l'AMP cyclique (*E. Stein**).

Section de Pharmacie

Habashi Ford: Radicaux nitroxydes espions et régiosélectivité des cycloadditions intramoléculaires de nitrones de sucres (*JMJ Tronchet**).

Département du Biochimie Médicale

Bas-Retiere Sylvette: Les peroxyosomes:

I. Mise en évidence de peroxyosomes dans le tissu adipeux blanc de rat.

II. Régulation de la β -oxydation des acides gras par les peroxyosomes et les mitochondries du foie et du tissu adipeux dans diverses conditions métaboliques (*R.E. Offord**).

Garcia Girol Irène: Immunoglobulin Light Chains in the Rabbit: Immunochemical Biochemical and Genetic Studies of Light Chains in the Variant Rabbit Strain Basilea (*J.-C. Jaton**).

Université de Lausanne

Institut de Chimie Organique

Avenati Marco: Régiosélectivité et sélectivité faciale des additions de Diels-Alder de diènes exocycliques (*P. Vogel**).

Gabioud Raphy: Analyse conformationnelle des tetrakis(méthylène)-2,3,5,6 bicyclo(2.2.2)octanes par dichroïsme circulaire (*P. Vogel**).

Hagenbuch Jean-Pierre: Photo-oxydation des diènes exocycliques et réarrangement énantiométrique des endoperoxydes (*P. Vogel**).

Mahaim Cyril: Polyènes exocycliques et dérivés substitués: synthèse et réactivité (*P. Vogel**).

Truong Thi My Thu: Synthèse stéréocontrôlée des terpènes sélectivement fluorés en position α (*M. Schlosser**).

Ecole de Pharmacie

Du Fay de Lavallaz Jean-Marc: Coefficient osmotique et paramètres viscoélastiques: application à l'étude physico-chimique d'interactions micro-macromoléculaires (*J.C. Etter**).

Witterkind Harald: L'isomérisation Proxibarbal-Valofan: étude cinétique en milieu mono- et biphases biomimétiques (*B. Testa**).

Institut de Biochimie

Girardet Marc: Etude immunochimique de la (Na^+ , K^+)-ATPase de *Bufo marinus* (*C. Bron**).

Hauptle Marie-Theres: Caractérisation et métabolisme du récepteur aux hormones lactogènes dans les glandes mammaires de lapin (*J.-P. Mach**).

Philippeaux Marie-Marthe: Etude de l'activité cytotoxique des macrophages contre les cellules tumorales: cinétique et mécanisme d'action (*J. Mauel**).

Suard Yolande: Aspects biologiques et moléculaires de la sécrétion lactée (*J.P. Kraehenbuhl**).

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Institut de chimie physique

Brugger Pierre-Alain: La décomposition photochimique de l'eau: Etude de la catalyse et du contrôle des réaction photorédox par les micelles (*M. Grätzel**).

Duperrex Raymond: Sur la photochimie infrarouge du fréon 22 (*T. Gümman**).

Institut de génie chimique

Cevy Pierre: Dispersion axiale dans une colonne d'absorption à garnissage à l'échelle pilote (*U. v. Stockar**).

Landert Jean-Pierre: Herstellung von α -Cyclodextrin mittels der Cyclodextrin-Glycosyltransferase aus *Klebsiella pneumoniae* M5 a1 (*A. Renken**).

Larip Pascal: Modélisation du transfert de matière en milieu biphasé (*Ph. Javet**).

Nguyen-Khac Thien: Mélangeur statique comme réacteur tubulaire de polymérisation (*A. Renken**).

Raetz Eric: Développement d'un réacteur à membrane pour la catalyse enzymatique (*A. Renken**).

Walker Beat: Entwicklung einer mikrogravimetrischen Anlage zur Untersuchung heterogen-katalytischer Vorgänge (*A. Renken**).

Université de Neuchâtel

Institut de chimie

Hofer Roger: Réactivité de cétones avec la fonction carbonyle dans la sphère de coordination d'un alcoxyde de titane ou de zirconium (*A. Jacot-Guillarmod**).

Meyer Edouard-Marc: Synthèse et caractérisation de composés dialkoxy-dialkyl-titane IV et contribution à l'étude de la décomposition du tétra-cyclohexyl-titane (*A. Jacot-Guillarmod**).

Perrinjaquet Jean-Pierre: Développement d'un nouveau calorimètre différentiel à injection pour l'étude de composés organo-métalliques (*A. Jacot-Guillarmod**).

Universität Zürich*Anorganisch-chemisches Institut*

Beck Lukas: Das Oxidationsverhalten dünner Kupferaufdampfschichten auf Alkalihalogeniden bei Raumtemperatur und verschiedenen Luftfeuchtigkeiten (*J.R. Günter und H.R. Oswald**).

Beer Hans-Rudolf: Strukturelle und kinetisch-mechanistische Untersuchungen von Phasenumwandlungen in festen Nickel(II)-Dihalogeno-Diazabutadien-Komplexen (*H.R. Oswald**).

Organisch-Chemisches Institut

Gerber Ulrich: Anwendung der [1,3]-Phenylthio-Umlagerung in der regioselektiven Alkylierung von Ketonen (*H. Schmid + H. Heimgartner**).

Homburger Katharina: Alkaloide aus *Kopsia dasyrachis* Ridl (*M. Hesse**).

Huston-Hacopian Rima: Vinylketenes as Synthons for Bicyclic Systems (*A.S. Dreiding**).

Kalbermatten Roger: Die Bestätigung der Struktur von 5,10-Methylen-(6R,S)-5,6,7,8-Tetrahydro-L-Folsäure und ihre Umwandlung in 5-Methyl-(6R,S)-5,6,7,8-Tetrahydro-L-Folsäure (*M. Viscontini**). [1981]

Kühne Gerhard E.: Die massenspektrometrische Retro-Diels-Alder-Reaktion benzannellierter Sechsringsysteme. II. Der $[M+1]^+$ -Peak in den Massenspektren von Di- und Polyaminen (*M. Hesse**).

Neukomm-Bühler Gisela: I. Die absolute Konfiguration von (+)-Villalstonin und (+)-Pleiocarpamin. II. Zur Struktur von Hypercratin (*M. Hesse**).

Schmid Jean Martin: Diterpenoide aus *Plectranthus lanuginosus*: Isolierung, Strukturklärung und Partialsynthesen (*C.H. Eugster**).

Wallquist Olof: Ein neuer Weg zu 5-substituierten Cyclopentadienen und carbocyclischen Ketonen (*A.S. Dreiding**).

Zobl-Ruh Susanne B.: NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Struktur von (Olefin)Eisen-, -Ruthenium- und -Osmium-carbonyl-Komplexen (*W. von Philipsborn**). [1981]

Physikalisch-Chemisches Institut

Dütsch Hansrudolf: Die Kinetik von Radikal-Molekül-Reaktionen, untersucht mit zeitaufgelöster Elektronenspinresonanz (*H. Fischer**).

Lehni Markus: Zur Diffusionskontrolle der Selbsttermination des *i*-Propylradikals in Lösung (*H. Fischer**).

Lipscher Juraj: Zur Diffusionskontrolle der Selbsttermination des 2-Propyl- und des Benzolylradikals in Lösung (*H. Fischer**).

Vesel Pavel: Induzierte Dynamische Kernpolarisation bei Photochemischen Elektronen-Übertragungsreaktionen von Naphthalinen mit 1,2-Dicyanoethylen (*H. Fischer**).

Biochemisches Institut

Kirsten Heinz: Catalytic Activity of Crystalline Aspartate Amino-transferase (*Ph. Christen**).

Institut für Molekularbiologie I

Gruber-Steinitz Christine: A small RNA species from mouse erythroleukaemic cells is partially homologous to an interspersed middle repetitive sequence in the mouse genome (*C. Weissmann**).

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich*Laboratorium für anorganische Chemie*

Boron-Rettore Patrizia: Einschleppreaktionen von Alkinen und Olefinen in Phosphinstabilisierten Pt(II)-Hydridkomplexen (*L.M. Venanzi**).

Funk Felix W.: Metallporphyrine. Koordinationschemische Eigenschaften und Metallverteilung in Geoporphyrinen (*W. Schneider**).

Kellenberger Bruno: Substitutionsreaktionen an Hydrido- und Methyl-Bisphosphinplatin-Komplexen (*L.M. Venanzi**).

Künzi Werner H.: Die Hydrolyse von Eisen(III). Der Einfluss von Chlorid auf Bildung und Zerfall von Vernetzungsprodukten (*W. Schneider**).

Moor Alfred: Reaktivitäten von Platin-Carbonyl-Phosphin Verbindungen (*L.M. Venanzi**).

Pugin Benoit: Reaktionen von Aminoolefinen mit Palladium(II) (*L.M. Venanzi**).

Laboratorium für Organische Chemie

Amstutz René: Struktur und Reaktivität von lithiumorganischen Verbindungen (*D. Seebach**).

Blarer Stephen Jürg: Asymmetrische Synthesen mit chiralen Enaminen für Michael-Additionen und mit lithiumorganischen Verbindungen in chiralen Lösungsmitteln (*D. Seebach**).

Funck Robert J.J.: Ionenselektive Flüssigmembranelektroden für die Bestimmung von Hydrogenkarbonataktivitäten (*W. Simon**).

Hidber August E.: Tieftemperaturreaktionen im präparativen Massstab am Beispiel von Olefinbromierungen, Enolatacylierungen und Aldolreaktionen (*D. Seebach**).

Hofstetter Peter M.: Korrelation des elektrochemischen Verhaltens eines Thioamids als Ionencarrier mit seiner Austauschgeschwindigkeit in Übergangs- und B-Metallkomplexen (*W. Simon**).

Huber Peter: Zur Strukturklärung einiger Sideramine und Sideromycine (*W. Keller**).

Klester Alfred: Zur Adamantanumlagerung von 1,2endo- und 1,2-exo-Trimethylenbornan (*C. Ganter**).

Knochel Paul: Nitroallyl-halogenide und -ester als effiziente Verknüpfungsreagenzien (*D. Seebach**).

Lanter Franz: Herstellung und Charakterisierung von ionenselektiven Carrier-Flüssigmembranmikroelektroden für intra- und extrazelluläre Aktivitätsbestimmungen von physiologisch relevanten Kationen (*W. Simon**).

Merz Peter W.: Über die Anwendung der PE-Spektroskopie zur Konformationsanalyse an gesättigten Hydroxylamin-Derivaten (*K. Müller**).

Müller Edgar: Strukturelle und mechanistische Untersuchungen an Linearen 3-Zentren 4-Elektronen Bindungssystemen: Über Komplexe von 2,2',2''-Nitrilotriphenol mit Bor, Aluminium, Silizium und Phosphor (*H.B. Bürgi**).

Obrecht Jean-Pierre: Sterischer Verlauf der Ringbildung in der Biosynthese der Cyclopropanfettsäuren (*D. Arigoni**).

Scherer Paul M.: Stereochemie und Stereoselektivität von S_E' -Reaktionen an 1,1-Disilyl-2-Alkenen (*A. Eschenmoser**).

Scherrer Veronica M.: Versuche zur Totalsynthese von Lysolipin I. Aufbau des zentralen 9.10-Dihydro-phenantren-4.5-diol-Gerüsts (*O. Jeger**).

Steiner Rolf: Entwicklung von kationenselektiven Carrier-Flüssigmembranmikroelektroden für Aktivitätsbestimmungen im Intra- und Extrazellulärraum (*W. Simon**).

Thanei-Wyss Ursula M.: Entwicklung einer enzymatisch-potentiometrischen Methode zur Erfassung von Harnstoff in Blutseren (*W. Simon**).

Vogt Peter M.: Zur Biosynthese von Pleurotin (*D. Arigoni**).

Wasmuth Daniel: Stereoselektive Verzweigung des Äpfelsäure- und Asparaginsäuregerüsts durch Alkylierung geeigneter Dianionenderivate (*D. Seebach**).

Weidmann Beat M.: Organo-Titan und -Zirkonium Verbindungen. Selektive nucleophile Reagenzien für die organische Synthese (*D. Seebach**).

Zehnder Beat: Versuche zur Umwandlung von Hämin in Bonellin (*A. Eschenmoser**).

Zünd Richard Ernst: Untersuchungen an zinnorganischen Verbindungen im Hinblick auf einen Einsatz als Ionophore in Flüssigmembranelektroden mit Selektivität für Bicarbonationen (*W. Simon**).

Laboratorium für Biochemie II

Spieß Martin: Die Verankerung des Saccharase-Isomaltase Komplexes in der intestinalen Bürstensaummembran (*G. Semenza**).

Weber Jakob: Studien an Zuckertransportsystemen von Zellmembranen: Rekonstitution des Glukosetransportsystems von

Erythrozyten — Chemische Modifizierung am Na⁺-abhängigen D-Glukosetransportsystem des Dünndarmes. (G. Semenza*).

Laboratorium für Biochemie III

Caroni Pierenrico: Calcium in the Excitation-Contraction Coupling of Heart Sarcolemmal Vesicles (E. Carafoli*).

Technisch-Chemisches Laboratorium:

Angst William: Theoretische und praktische Untersuchung der Mikrovermischung in Rührkesseln (J.R. Bourne*).

Bäckert Joachim: Selektive Entfernung von Eisen aus Bauxit (W. Richarz*).

Bäckert Walter: Computerorientierte Entscheidungsmodelle zur Festlegung von Reparatur- und Wartungsstrategien bei Chemieanlagen (D. W.T. Rippin*).

Benz Roman: Anwendung der Pulselektrolyse auf die Nickelabscheidung (N. Ibl, W. Richarz*).

Bühmann Thomas: Modellierung der Dreiphasenkinetik am Beispiel der katalytischen Flüssigphasenhydrierung von Phenolen (G. Gut*).

Franck Alyose: Untersuchungen über das Kriechverhalten von Polystyrolschmelzen in Abhängigkeit von Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung mit einem neuentwickelten Dehnungsrheometer (J. Meissner*).

Hugentobler Max: Beitrag zur Cyclopalladierung von 1-Arylnaphthalinen (P. Rys*).

Locarnini Jean-Michel: Electrodeposition du Palladium (N. Ibl*).

Lutz Hanspeter: Erweiterung der Anwendbarkeit der Fluoreszenzspektroskopie auf Biopolymere (P.L. Luisi*).

Meister Martin: Desaktivierungskinetik der Gasphasenhydrierung von Nitrobenzol zu Anilin an einem Platinkatalysator (G. Gut*).

Scholder Bertrand: Etude d'une électrode poreuse à empilement de treillis pour la récupération des métaux en solutions diluées (N. Ibl, W. Richarz*).

Spindler Felix: Über die Hydrocarbonylierung von Diketen (P. Pino*).

Tannenbaum Rina: Stoichiometric Hydroformylation of Olefins with Cobalt Carbonyl Complexes and Hydrogen (P. Pino).

Theis Gaston: Aspekte der elektrolytischen Metallrückgewinnung aus Industrieabwässern (N. Ibl, W. Richarz*).

Wolf Romain: Enzymes solubilized in hydrocarbon solvents by reversed micelles (P.L. Luisi*).

Yongaçoglu Sevinc: Oxygen uptake rate as a dynamic control parameter in activated sludge systems receiving inhibitory substrates (J.R. Bourne*).

Zollinger Peter: Katalytische Ammonoxidation von 3-Alkylpyridinen an Vanadiumoxiden (W. Richarz*).

Laboratorium für Physikalische Chemie

Akermann Franz: Zur chemischen Thermodynamik der Brenztraubensäure (Hs.H. Günthard*).

Gunde Rok: (I) Normalkoordinaten-Problem matrixisolierter Moleküle: Das konsistente Kraftfeldmodell (II) Anwendung von sphärischen polaren Koordinaten auf das Rotations-Puckering-Problem von 4-Ring Molekülen (III) Das Konformationsproblem von Cyclobutanol (Hs.H. Günthard*).

Hofer Peter: Kinetische und strukturelle Untersuchungen an der Acetylcholinesterase (EC 3.1.1.7) (U.P. Fringeli*).

Jörin Ernst: Festkörperchemie, magnetische Resonanz und molekulare Dynamik von Vitamin B₁₂-Systemen (Hs.H. Günthard*).

Linder Max: Untersuchung der Molekülstruktur und Dynamik mittels Festkörperresonanz (A) Zweidimensionale Pulverspektroskopie (B) Korrelierte Rotation von Methylgruppen (R.R. Ernst*).

Suter Georg: Lumineszenz von Benzo[a]phenazin (U.P. Wild*).

Wolf Robert: Einfluss des Kristallfeldes auf magnetische Eigenschaften und Dynamik von Sandwichkomplexen. Eine Einkristall ENDOR Studie an Vanadiumdibenzol (Hs. H. Günthard*).

Zivi Henri Simon: Mikrowellenspektroskopie mit Überschallmolekularstrahlen (Hs.H. Günthard*).

Institut für Lebensmittelwissenschaft, Laboratorium für Chemie, Technologie und Bodenkunde

Egli Hans: Abtrennung von Peptiden an kupferbeladenen Carboxymethyl-Sephadex-Ethylendiamin-Amid (J. Solms*).

Geilinger Irene: Einfluss verschiedener Verfahren zur Schokoladherstellung auf Kakaoinhaltsstoffe, speziell Kakaostärke (H. Neukom*).

Institut für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion

Corboz Philippe: Untersuchung des Anfangsstadiums von Lochfrass durch Erfassung von Stromtransienten im System Aluminium/wässrige Chloridlösung (H. Böhni*).

Institut für Molekularbiologie und Biophysik

Flüglister Paul: Isolierung, Charakterisierung und Bestimmung der Aminosäuresequenz von Phycoerythrocytin aus dem thermophilen Cyanobakterium *Mastigocladus laminosus*. Isolierung und vorläufige Charakterisierung der Phycobilisomen aus dem gleichen Organismus (H. Zuber*).

Hediger Matthias: Totalsequenz der mesophilen Lactatdehydrogenase aus *Bacillus subtilis* (BX₁) (H. Zuber*).

Wider Gerhard: Zweidimensionale Kernresonanz-Spektroskopie von Polypeptiden und Proteinen. Anwendung für Konformationsstudien von an volldeuterierte Lipid-Micellen gebundenem Glucagon (K. Wüthrich*).

Wiederkehr Felix: Isolierung, Charakterisierung und Sequenzanalyse der mesophilen Lactatdehydrogenase aus *B. megaterium* (H. Zuber*).

Pharmazeutisches Institut

Egloff Conrad P.: Phenylglykoside einheimischer Salix-Arten (O. Sticher*).

Gerhards Jürgen F.J.: Quantenchemische Analyse zur Frage der pharmakologisch aktiven Konformation von Lokalanästhetika des Procain-Typus (X. Perli*).

Martig Béatrice A.: Qualitative und quantitative Aspekte der Photodegradation von Promazinanalogen (X. Perli*).

Salama Osama: Isolierung, Charakterisierung und Strukturaufklärung von Glykosiden einiger Euphrasia-Arten (Scrophulariaceae) (O. Sticher*).

Trost Silvia: Einfluss von γ -Strahlen auf einige 1,4-Benzodiazepinderivate (X. Perli*).

Institut für Metallforschung

Hauenstein René: Das Verformungsverhalten von ausscheidungsgehärteten Al-2.8% Cu-Legierungen mit Θ -Ausscheidungen bei Ermüdungsbeanspruchung (W. Epprecht*).

Institut für Toxikologie

Bosshard-Baer Elisabeth: Dermale Toxizität und perkutane Absorption von Wirkstoffen (Ch. Schlatter*).

von Däniken Albert: Anwendung der kovalenten Bindung an DNS und Protein in vivo als Kurzzeittest für sehr schwache chemische Karzinogene, aufgezeigt am Beispiel von 1-Cyano-2,3-epithiopropan, o-Chlorbenzyliden-malononitril, Clofibrat, Fenofibrat und Methylbenzacrindin (Ch. Schlatter*).

Sagelsdorff Peter: Bedeutung der kovalenten DNS-Bindung oder anderer Mechanismen bei der Erzeugung von Lebertumoren durch die Isomeren von Hexachlorcyclohexan (Ch. Schlatter).

Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz

Osman-Sigg Gertrud Katarina: Kolloidale und suspendierte Teilchen in natürlichen Gewässern; Partikelgrößenverteilung und natürliche Koagulation im Zürichsee (W. Stumm*).

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

Aufgaben der Lebensmittelwissenschaft heute und morgen — Das Institut für Lebensmittelwissenschaft an der ETHZ

Vortragsreferate der Wintertagung des SchV vom 25. März 1983 in Zürich

Lebensmittelwissenschaft, Wissenschaft der Zukunft?

M.R. Bachmann,
Inst. für Lebensmittelwissenschaft, ETH-Zentrum, 8092 Zürich

1. Einleitung

Der Titel dieses Referates stellt die Frage nach der Wichtigkeit der Lebensmittelwissenschaft in der Zukunft. Die Frage ist etwas provokatorisch. Sie lässt durchblicken, dass der Fragesteller der Ansicht ist, die Lebensmittelwissenschaft werde in Zukunft ihren Platz als ebenbürtiger Partner an der Seite der grossen Wissenschaften unserer Zeit Medizin, Physik, Chemie etc. einnehmen. Die Fragesteller sind wir hier am Institut für Lebensmittelwissenschaft, meine Kollegen und ich. Sind wir überheblich, wenn wir eine grosse Zukunft unseres Fachgebietes voraussehen? Warum vertreten wir diese Auffassung? Diese Fragen werden meine Kollegen und ich — jeder auf seine Art und Weise — heute zu beantworten suchen. Meine eigene Antwort lässt sich in zwei Thesen kleiden. Die erste heisst: «Die Lebensmittelwissenschaft ist eine junge Wissenschaft, sie steht am Anfang ihrer Entwicklung und hat ihre Zukunft noch vor sich». Die zweite These heisst: «Die Lebensmittelwissenschaft ist eine Zukunftswissenschaft, weil sie mithilft, der Menschheit eine Zukunft zu sichern.»

2. Die Lebensmittelwissenschaft ist eine junge, auf die Zukunft ausgerichtete Wissenschaft

Obwohl die Lebensmittelwissenschaft ihre Wurzeln in uralten Traditionen hat, ist sie eine äusserst junge Wissenschaft. Vereinzelt Anfänge sind am Ende des 18. Jahrhunderts, vor allem aber in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts zu finden. Einen gewissen Impuls erhält die Lebensmittelwissenschaft in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts durch das Entstehen der Lebensmittelindustrie. Bis nach dem 2. Weltkrieg blieb aber die Lebensmittelwissenschaft eine sehr produktbezogene Wissenschaft. Sie verdiente bis dorthin den Namen «Lebensmittelwissenschaft» noch überhaupt nicht. Sie war vielmehr eine Weinwissenschaft, eine Bierwissenschaft, eine Milchwissenschaft und eine Mehl- und Brotwissenschaft etc. Erst in der Mitte dieses Jahrhunderts verliess die Lebensmittelwissenschaft die produktbezogene Betrachtungsweise zu Gunsten des Studiums der allen Lebensmitteln zugrunde liegenden chemischen, mikrobiologischen und technologischen Prinzipien. Erst dann wurden an den Universitäten und Hochschulen der Industrieländer produktbezogene Lehrgänge in allgemeine lebensmittelwissenschaftliche Lehrgänge umgestellt.

Anhand des Beispiels «Milch» möchte ich Ihnen das Gesagte veranschaulichen. Als Anfang der Milchwissenschaft in der Schweiz können die Arbeiten der Oekonomischen Gesellschaft Bern über Alpwirtschaft, die Ende des 18. Jahrhunderts veröffentlicht wurden, angesehen werden. *Rudolf Schatzmann*, ein begeisterter Vertreter der Ideen der Oekonomischen Gesellschaft Bern, schrieb dann in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts sein siebenbändiges, wissenschaftliches Werk über die schweizerische Alpwirtschaft. Im Jahre 1872 wird die erste schweizerische Milchversuchstation in Thun mit *Schatzmann* als Leiter gegründet. Aus dem Lebensmittelverarbeitungs- und Restaurationsgewerbe

entstand von der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts an die Lebensmittelindustrie. Auf dem Sektor Milch z.B. gründeten 1866 die Gebrüder Page in Cham die «Anglo-Swiss Condensed Milk Company». Zwei Jahre später gründete *Henri Nestlé* in Vevey seine Kindermehlfabrik. Sein Freund *Daniel Peter* erfand 1875 die Milchschokolade und begründete damit eine weitere wichtige Branche der schweizerischen Lebensmittelindustrie. In den Städten entstanden gleichzeitig zentrale und für damalige Begriffe grosse Molkereibetriebe, so z.B. 1862 die *Molkerei Galliker* in Luzern oder 1889 *Dr. N. Gerber's* Molkerei in Zürich.

Die Fachorgane der damaligen Milchwissenschaft waren in der Schweiz die «Alpwirtschaftlichen Monatsblätter» und vom Jahre 1875 an die «Schweizerische Milchzeitung».

In der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts entstand auch die frühe, milchwirtschaftliche Untersuchungstechnik. In der Schweiz wurde diese wesentlich beeinflusst durch den Berner Apotheker und Milchprüfer *Dr. Müller*, der 1870 das Lactodensimeter erfand. 1886 entwickelte dann der Solothurner Kantonschemiker *Walter* die Gärprobe für das Käsegewerbe und 1893 führte *Dr. Niklaus Gerber* in Zürich eine verbesserte *Babcock*-Methode zur Fettbestimmung, seine Azidobutyrometrie, ein.

Die vorher erwähnte Abkehr von der produktbezogenen Betrachtungsweise erfolgte in der Schweiz nur teilweise und mit etwas Verzögerung zum Ausland. An unserer Hochschule trat diese Umstellung im Jahre 1974 ein, als das agrikulturchemische Institut, das milchtechnische Institut, der Lehrstuhl für Verfahrenstechnik der Lebensmittelbereitung und der Lehrstuhl für Lebensmittelmikrobiologie zum lebensmittelwissenschaftlichen Institut zusammengeslossen wurden.

Diese kurzen Ausführungen zeigen, dass die Lebensmittelwissenschaft, im eigentlichen und umfassenden Sinne des Wortes, äusserst jung ist und ihr Leben und ihre Entwicklung noch vor sich hat.

3. Zukunftsaufgaben der Lebensmittelwissenschaft

Die weltweit wohl wichtigsten und dringendsten Forschungsaufgaben liegen auf dem Gebiete der Nahrungsmittelbeschaffung und Nahrungsmittelerhaltung. Beiträge zur Lösung des Weltnahrungsmittelpblems helfen nicht nur unermessliche Not lindern, sondern tragen zur Lösung von politischen, ja zur Verhinderung von kriegerischen Konflikten bei. Kriege sind in der Regel Kämpfe um Lebensraum, Kämpfe um Rohstoffquellen, Kämpfe um Kulturland und Nahrungsmittelquellen. Die Überschüsse in einigen wenigen Ländern können nicht mehr über den riesigen Mangel an Nahrung andernorts hinwegtäuschen. Das Ernährungsproblem ist und bleibt das eigentliche Existenzproblem des Menschen. Die Lebensmittelwissenschaft ist aufgerufen, zusammen mit der Agrarwissenschaft und der Ernährungswissenschaft, sich diesem brennenden Problem anzunehmen.

Die Lebensmittelwissenschaft muss vor allem mithelfen, die produzierte Nahrung zu erhalten. Sie muss mithelfen, die Nahrung vollständig und in höchster Qualität dem Konsumenten zuzuführen. Zu dieser gewaltigen Aufgabe gehört die ganze, sogenannte «Nachertetechnik». Diese besteht aus der Lagerung der Ernte beim Produzenten, dem Transport, der Zwischenlagerung, der Sortierung, der Reinigung und Verarbeitung der Grundnahrungsmittel auf dem Wege vom Produzenten bis zum Konsumenten. Die Nachertetechni-

nik schliesst nach unserer Auffassung ebenfalls die haushaltmässige Behandlung der Lebensmittel mit ein. Die Lebensmittelwissenschaft hat sich daher ebenfalls den kritischen Stufen der küchentechnischen Lebensmittelverarbeitung zuzuwenden. Es nützt nichts, wenn ein Lebensmittel auf dem ganzen Wege vom Produzenten bis in die Küche des Konsumenten sorgfältig behandelt wird, aber schliesslich in den Händen des Konsumenten verdorbt oder sich mit schädlichen Stoffen anreichert.

Die Mitarbeit an der Erhaltung der produzierten Nahrung ist auch für uns Schweizer wichtig. Die Nahrungsmittelreserven des Industriestaates Schweiz liegen im Ausland. Zahlreiche kleine und grosse Nationen erheben aber auf die gleichen Nahrungsmittelreserven Anspruch. Es sind Nahrungsmittelreserven, die durch das Anwachsen der Bevölkerung der Entwicklungsländer unter ständig wachsenden Druck kommen. Ein Grund für diese Situation ist, dass in vielen Entwicklungsländern anstelle von Nahrung für die eigene Bevölkerung Rohmaterialien und Lebensmittel für den Export produziert werden. Mit der Hilfe zur Verbesserung der Versorgungslage von Entwicklungsländern verbessern wir auch die Versorgungslage der Schweiz. Es handelt sich dabei nicht nur um eine «aktive Solidarität», wie sie unser früherer Aussenminister *Petit-Pierre* Ende der 50er Jahre für unser Land forderte, sondern um die Verfolgung langfristiger, handfester Eigeninteressen. Die Schweiz versorgt sich heute zu etwas mehr als 50% selbst mit Nahrung. Sie kann morgen, mit Hilfe massiver Umstrukturierungen ihrer Landwirtschaft, den auf das Minimum reduzierten Bedarf vielleicht zu 90 bis 99% decken. Übermorgen wird sie jedoch trotz aller Anstrengungen und Einschränkungen nicht mehr in der Lage sein, die schweizerische Wohnbevölkerung zu ernähren. Der Grund dafür ist, dass es sich bei den wichtigsten landwirtschaftlichen Produktionsmitteln, dem Boden, den Pflanzennährstoffen und der Energie um endliche Güter mit abnehmender Verfügbarkeit handelt. Wenn uns auch jetzt noch eine Galgenfrist von zwei, vielleicht vier Generationen bleibt für die einmalige Ernte dieser nicht erneuerbaren Rohstoffe und ihren massiven Einsatz in der Landwirtschaft, tut sich — weltweit und langfristig gesehen — trotzdem die Schere zwischen Nahrungsmittelbedarf und Nahrungsmittelproduktion weiter auf. Unsere Mitarbeit am Ernährungsproblem ist für unsere Nachkommen lebenswichtig. Die Mithilfe bei der Verhinderung von Verderb von Nahrungsmitteln heisst: Sparen an abnehmenden Reserven. Sparen gehört aber auch hier zur sinnvollsten Vorsorge. Sparen verlängert die Frist, die uns für die Suche nach neuen Lösungen und Anpassungen bleibt.

4. Schlussfolgerungen

Die Lebensmittelwissenschaft ist jung und auf die Zukunft ausgerichtet. Die Lebensmittelwissenschaft hilft, die Lebensgrundlagen des Menschen zu erhalten. Diese Mithilfe wird in Zukunft immer wichtiger. Ob wir es wollen oder nicht, Lebensmittelwissenschaft ist «Wissenschaft der Zukunft».

Prof. Dr. Marc R. Bachmann

Diplom als Ing. agr. an der ETH Zürich, 1956.
Doktorat am Milchtechnischen Institut der ETH unter Prof. E. Zollkofer. Seit 1971 Professor für Milchwirtschaft und Entwicklungszusammenarbeit und zur Zeit Vorsteher des Institutes für Lebensmittelwissenschaft.

Forschungsschwerpunkte: Chemie und Mikrobiologie der Milch und Milchprodukte, im speziellen Käse; Einsatz von erneuerbaren Energiequellen für das schweizerische und ausländische Lebensmittelgewerbe; Lebensmittellagerung und -verarbeitung im ländlichen Raum von Entwicklungsländern.

Lebensmittelversorgung und Energie

F. Emch

Institut für Lebensmittelwissenschaft, ETH-Zentrum, 8092 Zürich

1. Einleitung

Die Lebensmittelversorgung industrialisierter Staaten arbeitet wirkungsvoll, ist aber energieabhängig. Unter Einrechnung sämtlicher Energieaufwendungen beansprucht die Lebensmittelkette je nach Autor 16 bis 22% des Primärenergiebezuges von Industriestaaten. Diese zusammenfassende Feststellung ergibt sich aus der Beantwortung folgender zwei Fragen:

1. Was ist die Lebensmittelkette und wie hoch ist der Energiebedarf ihrer Glieder?
2. Welchen Anteil am gesamten Energieaufwand beanspruchen die Kettenglieder?

Und im Zusammenhang mit den heute laufenden Diskussionen um die künftige Energieversorgung ist auch hier die Frage aufzuwerfen: Wo bestehen bei der Versorgung mit Lebensmitteln vom einzelnen Betrieb aus betrachtet, branchenmässig gesehen und volkswirtschaftlich erfasst Möglichkeiten zum Einsparen von Energie?

2. Die Lebensmittelkette und die Schätzung ihres Energieverbrauches

Die Glieder der Lebensmittelkette nennt Tabelle 1. Sie umfassen die Produktion in der Landwirtschaft, die Lebensmittelbereitung in Gewerbe und Industrie, den Lebensmittelhandel samt Verteilung und die Bereitung der Lebensmittel im Haushalt des Konsumenten.

Tabelle 1: Elemente der Lebensmittelkette

1. Landwirtschaft, Jagd, Fischerei
2. Lebensmittel erzeugende Gewerbe und Industrien
 - Transport vom Landwirtschaftsbetrieb in den Verwertungsbetrieb
 - Verarbeitung und Lagerung
 - Verpackung und Lagerung
3. Lebensmittelhandel
 - Transport zum Gross- und Detailhandel
 - Lagerung
 - Verkauf
4. Haushalt
 - Transport zum Gross- und Detailhaushalt
 - Lagerung im Haushalt
 - Aufbereitung im Haushalt bis zum essfertigen Gut auf dem Tisch

Der Bedarf an Primärenergie für die Lebensmittelversorgung eines Landes geht aus Tabelle 2 hervor. Dabei handelt es sich nicht allein um den direkten Energieaufwand. Anteilsmässig sind alle Energieeinsätze für Geräte, Maschinen, Gebäude, Fahrzeuge, Schiffe, Hilfsmittel jeder Art, Dünger, Schädlingsbekämpfungsmittel und Verpackung eingerechnet. Auch der energetische Beschaffungsaufwand für die verwendete Energie ist einbezogen. Nicht in Rechnung gestellt ist der Energiebedarf zur Erstellung der Wohnhäuser der Konsumenten. Die Werte enthalten keinerlei Anteil von Sonnenenergie. Wichtige Elemente im Primärenergieverbrauch der Lebensmittelkette sind

die Landwirtschaft, beteiligt	mit 20,8%
die Lebensmittelbereitung	mit 26,2%
die Verpackung und Verteilung	mit 7,6%
die Haushalte	mit 28,6%

Das Verhältnis von umsetzbarer Energie in den Nahrungsmitteln zum Energieaufwand in der Landwirtschaft beträgt 0,34. Für die gesamte Lebensmittelkette entsprechen einer darin aufgewendeten Energieeinheit 0,14 Teile an umsetzbarer Energie in der Nahrung.

Tabelle 2: Gesamter Energiebedarf der Lebensmittelkette Englands im Jahre 1968, als Primärenergie gerechnet (LEACH)

	J	%	GJ/ Kopf.a
Landwirtschaft	378 · 10 ¹⁵	20,8	7,5
Fischerei	33	1,8	
Importierte Lebensmittel	273	15,0	5,0
Lebensmittelindustrie	476	26,2	8,7
Verpackung, Verteilung bis Laden	139	7,6	2,5
Transport in Haushalt, Zubereitung	520	28,6	9,45
Totaler Primärenergiebedarf für die Lebensmittelkette	1819 · 10¹⁵	100	33,15
Energiebedarf von 55 Mio. Engländern in der Nahrung	261 · 10 ¹⁵ J (13'000 kJ/Kopf und Tag)		
Davon im eigenen Land produziert	130 · 10 ¹⁵ J		
Energieverhältnis Landwirtschaft:	130/378	0,34	
Energieverhältnis:	261/1819	0,143	
Primärenergieaufwand pro Kopf und Tag:		90,6 · 10 ⁶ J	

3. Energiesparen

Energiesparprogramme bestehen aus einer Reihe von Gründen. Die Anstrengungen zur Lösung der Hauptfragen werden sehr lange dauern. Wohin die Wege führen, ist nur teilweise abzuschätzen. Aus dem grossen Strauss von Sparmöglichkeiten sind nachstehend einige Zahlen über den Einfluss von Verlusten an Lebensmitteln auf den Energieverbrauch behandelt und das Problem der Ernährung mit Produkten pflanzlicher und tierischer Herkunft besprochen.

3.1. Abbau von Verlusten an Lebensmittel-Rohmaterialien oder an Lebensmitteln

Die Erzeugung, Verarbeitung und Verteilung von Lebensmitteln fixiert in industrialisierten Staaten erhebliche Energiemengen. Dies lässt sich vorerst am Beispiel Milch darstellen. Verluste am Rohstoff Milch im einzelnen verarbeitenden Betrieb wirken sich wie folgt aus:

1. Durch die Beschaffung des Rohmaterials Milch entstehen Kosten.
2. Bis zur Abgabe der Milch aus dem Landwirtschaftsbetrieb beträgt der gesamte Aufwand an Primärenergie für ihre Produktion 7,6 MJ/kg. Mit verlorengelassener Milch ist dieser Energieaufwand verpufft. Er entspricht bei 43,2 MJ/kg Öl (inkl. Beschaffungsaufwand) 176 Gramm Heizöläquivalent.
3. Von jedem verloren gegangenen Kilogramm Milch fehlen zudem die Nährstoffe. Auch die umsetzbare Energie von 2,72 MJ/kg ist nicht mehr verfügbar.
4. Schliesslich muss dieser «Abfall» in der Abwasseranlage unter erneutem Energie- und Kostenaufwand bei zusätzlichem Wasserbezug zerstört werden.

Damit erwächst eine wichtige Massnahme zur Energieeinsparung aus dem Kampf gegen Geringschätzung, Unachtsamkeit und Fahrlässigkeit bei der Behandlung und Verarbeitung von Lebensmitteln im Betrieb. Aber auch auf der Stufe Konsument führen die Gewohnheit des Wegwerfens und das unachtsame Verderbenlassen von Lebensmitteln zu erheblichen Energieverlusten. In industrialisierten Ländern wird energiemässig schätzungsweise ein Zehntel der Lebensmittel beim Konsumenten weggeworfen oder sie verderben dort (von AH). Für einen mittleren schweizerischen Verbrauch von 13,73 MJ pro Kopf und Tag ergibt dies Verluste von 1,373 MJ. Sie entstehen auf der Konsumentenstufe. Um diese umsetzbare Energie

zu erzeugen, sind bei einem energetischen Wirkungsgrad von 14,3% der Lebensmittelkette 9,6 MJ Primärenergie zur Produktion des Weggeworfenen erforderlich. Dies entspricht 9,6 MJ: 43,2 MJ/kg Heizöläquivalent oder 0,222 kg Heizöläquivalent. Bei 6 Mio schweizerischen Einwohnern verfallen so neben der täglichen Nährstoffmenge insgesamt 1333 t Heizöläquivalente. Auch die umsetzbare Energie von 8,2 · 10⁶ MJ, welche in den Lebensmitteln enthalten ist, geht verloren.

Bei derartigen Zusammenhängen wirkt sich die Tatsache ungünstig aus, dass die Gesamtverluste zuungunsten der Volkswirtschaft ausfallen und auf der einzelnen Stufe meist weniger schwer wiegen. Ja, sogenannt gerissene Überlegungen sprechen für ein Wegwerfen von Lebensmitteln.

3.2. Lebensmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft

Wie Tabelle 3 zeigt, ergibt die Landwirtschaft unter industrialisierten Bedingungen insbesondere im pflanzlichen Bereich Energieüberschüsse. Hingegen sind Nahrungsmittel tierischer Herkunft in der Energiebilanz mehr oder weniger defizitär. Nun untersuchte LEACH in England folgenden Zusammenhang: Die englische Landwirtschaft liefert energetisch betrachtet die Hälfte des Nahrungsmittelbedarfes der britischen Bevölkerung. 10% der landwirtschaftlich genutzten Fläche erzeugen 50% der Nahrungsenergie in pflanzlicher Form und 90% der landwirtschaftlich genutzten Fläche jenes Landes ergeben 50% der Nahrungsenergie in tierischer Form. Welche Folge hat die nachstehende Produktionsumstellung der englischen Landwirtschaft: Statt 50 dürfen nur noch 28% des Energieausstosses für die menschliche Ernährung tierischen Ursprungs sein. Zudem muss das Energieverhältnis von 0,34 auf 0,77 anwachsen. Dabei handelt es sich um einen realistischen Wert, denn es wurden Farmen gefunden, welche auf diesem Niveau arbeiten.

Tabelle 3: Beispiele zum Energieverhältnis (Energieertrag zu Energieaufwand) in der englischen Landwirtschaft und Fischerei, 1968 (LEACH)

Zuckerrüben	4,2
Weizen	3,4
Mais	2,3
Kartoffeln	1,6
Zucker aus Rüben*	0,65
Milch	0,47
Batterie-Eier	0,13
Hähnchen	0,1
Fischereiprodukte	0,05
Mittelwert englische Landwirtschaft im Jahre 1952:	0,45
Mittelwert englische Landwirtschaft im Jahre 1968:	0,34

Das Ergebnis ist verblüffend: Dasselbe Landwirtschaftssystem vermag statt nur die Hälfte die gesamte umsetzbare Energie für die britische Bevölkerung zu liefern. Dazu deckt das System den Proteinbedarf des Landes, ja es ergibt sich noch ein beachtlicher Überschuss. Gleichzeitig sinkt der Energiebedarf der englischen Landwirtschaft um 1 Mio t Heizöläquivalente pro Jahr. Allerdings berücksichtigt dieser Hinweis die energetischen Konsequenzen für die übrige Lebensmittelkette nicht, wenn eine derartige Umstellung erfolgen würde.

Dieses Ergebnis weist auf die Schwäche des tierischen Sektors hin, wenn energetische Zusammenhänge im Vordergrund des Interesses entstehen. Das Tier wandelt pflanzliche Stoffe bei einem an sich ungünstigen Wirkungsgrad in Nahrungsmittel für den Menschen um. Unter dieser Voraussetzung wird sich zu zeigen haben, ob und inwiefern die Weiterverarbeitung pflanzlicher Rohstoffe für die allgemeine Nährstoff-, Treibstoff- und Brennstoffgewinnung zu günstigeren Energiebilanzen führt.

4. Zurück zur Natur

Das heute oft geforderte Zurück zur Natur auch in der Lebensmittelversorgung ist schon aus diesen energetischen Gegebenheiten

kaum möglich. Dass sich eine solche Wende höchstens in Zeiträumen von 100 Jahren abspielen dürfte, geht auch aus einem Beispiel der Nahrungsmittelversorgung auf der Sammler- und Jägerstufe hervor. In diesem Zustand ist die in einer Region wachsende Nahrung ein direktes Mass für die mögliche Zahl ansässiger Menschen. LEACH teilt folgende Ergebnisse von Untersuchungen in einem Stamm mit, welcher im südlichen Afrika lebt: Von 6 Personen einer Gruppe sammeln und jagen 4 Menschen während 2,5 Tagen einer Woche. Die restlichen 4,5 Tage stehen für andere Arbeiten und für das Ruhen zur Verfügung. Die zwei weiteren Personen haben mit der Beschaffung von Verpflegung nichts zu tun. Der Pferdefuss dieses scheinbar paradiesischen Zustandes liegt darin, dass pro Person eine Fläche von 1040 ha erforderlich ist, um eine hinreichende Ernährung sicherzustellen.

Natürlich ernähren Landwirtschaftsformen, welche bei sesshafter Bevölkerung mit Ackerbau und Viehzucht bei reiner Selbstversorgung arbeiten oder solche, die sich in Gebieten des sogenannt vorindustriellen Zustandes befinden, eine wesentlich grössere Zahl von Menschen. Zur hinreichenden Ernährung der heute 4,3 Milliarden Menschen, deren Zahl in absehbarer Zeit noch wesentlich grösser sein wird, sind energieabhängige Lebensmittelsysteme erforderlich, sollen nicht Hungerkatastrophen grossen Ausmasses entstehen.

Literatur

von Ah J.: Ernährungsplan 1975, Stand 1976.

Leach G.: Energy and food production. IPC Science and Technology Press 1976, Guildford GB.

Prof. Dr. Franz Emch

Diplom als Ing. agr. an der ETH Zürich, 1948.

Doktorat am Milchtechnischen Institut unter Prof. E. Zollkofer. Seit 1965 Professor für Verfahrenstechnik der Lebensmittelbereitung und Leiter des Laboratoriums für Verfahrenstechnik der Lebensmittelbereitung.

Forschungsschwerpunkte: Spezifische Verfahren der Lebensmitteltechnologie wie Aseptik, Fest-Flüssig-Extraktion, Trocknung. Verringerung des Energieeinsatzes bei der Lebensmittelherstellung.

Chemie und Nahrung

H. Neukom

Institut für Lebensmittelwissenschaft, ETH-Zentrum, 8092 Zürich

Chemie und Nahrung haben sehr viele und mannigfaltige, z.T. heftig umstrittene Berührungspunkte. Je nachdem, mit wem man diskutiert, werden diese Beziehungen positiv oder negativ bewertet. Für den Chemiker sind Lebensmittel zunächst komplexe Gemische von Hunderten oder Tausenden, vorwiegend organischen Verbindungen, die in ihrer Gesamtheit das Nahrungsmittel ergeben. Die Eigenschaften und die Qualität eines Lebensmittels, nämlich das Aroma, die Farbe, die Konsistenz, der Nährwert und die Bekömmlichkeit werden alle durch ganz bestimmte Inhaltsstoffe bestimmt. Auch Veränderungen während der Verarbeitung (z.B. Farbverluste) oder der Zubereitung in der Küche (z.B. beim Backen oder Grillieren) sind eine Folge von chemischen Reaktionen der z.T. empfindlichen Inhaltsstoffe.

Für den Lebensmittelchemiker, der in der Lebensmittelkontrolle tätig ist, sind vor allem die rein chemisch-analytischen Aspekte von Bedeutung. Es geht dort vor allem um die Aufdeckung von Lebensmittelverfälschungen, um den Nachweis von Rückständen (z.B. Pestizide oder toxische Metalle) und Fragen der Lebensmittel-Hygiene.

Für einen grossen Teil der Konsumenten schliesslich hat die Beziehung Chemie und Nahrung meistens nur negative Aspekte. Ausge-

löst durch fast täglich erscheinende Schlagzeilen in der Presse wie «Gift in der Nahrung» wird dem Konsumenten eingeredet, dass die gesundheitliche Qualität unserer Nahrung in hohem Masse gefährdet sei und dass wir uns mit der Nahrung eine ganze Palette von chemischen Giften einverleiben. Es stimmt wohl, dass auch die Nahrung, wie alles in unserem Leben, mit gewissen Risikofaktoren (Tabelle 1) behaftet ist, diese Risiken werden aber stark übertrieben und dramatisiert.

Tabelle 1: Faktoren, welche die Nahrung gesundheitsschädigend machen können; in der Reihenfolge ihrer effektiven Bedeutung (gesundheitliche Schäden durch falsche Ernährungsweise sind hier nicht berücksichtigt)

- (1) Mikroorganismen und Parasiten
- (2) Fremdstoffe
 - aus der Umwelt (toxische Metalle, PCB etc.)
 - Rückstände von Produktionshilfsmitteln (Pestizide, Hormone etc.)
 - Bildung im Lebensmittel: chemisch (Nitrosamine, Benzopyren etc.), biologisch (Mykotoxine)
- (3) Natürliche, gesundheitsgefährdende Inhaltsstoffe (Solanin etc.)
- (4) Lebensmittel-Zusatzstoffe

Am Beispiel der sog. Zusatzstoffe wird kurz auf einen der Risikofaktoren eingegangen, der gerade bei den Konsumenten besonders heftige Abwehrreaktionen auslöst und zu oberst auf der Gefahrenliste steht. Die Zusatzstoffe werden gewöhnlich nach ihrer Funktion im Lebensmittel in die in Tabelle 2 aufgeführten Gruppen eingeteilt. Die Zusatzstoffe sollen in erster Linie die sensorischen Eigenschaften, also Aroma und Geschmack, Farbe sowie Konsistenz verbessern.

Tabelle 2: Einteilung der Zusatzstoffe (in der ungefähren Reihenfolge ihrer Bedeutung)

- (1) Aromastoffe und Geschmacksverstärker (z.B. Vanillin, Glutamat)
- (2) Gelier- und Verdickungsmittel (z.B. Pektin)
- (3) Farbstoffe (z.B. Karotinoide)
- (4) Konservierungsmittel (z.B. Sorbinsäure)
- (5) Alkalien, Säuren, Salze (z.B. Zitronensäure)
- (6) Emulgatoren (z.B. Lecithin)
- (7) Antioxidantien (z.B. Oktylgallat)
- (8) Enzympräparate (z.B. Amylasen)
- (9) Antiklumpmittel (z.B. Silikate)
- (10) Oberflächenbehandlungsmittel (z.B. Wachse)

Bei den Konservierungsmitteln und Antioxydantien geht es um die Haltbarmachung der Lebensmittel. Eine weitere Gruppe dient als Hilfsstoffe bei der Fabrikation, z.B. Emulgatoren, Enzyme oder Antiklumpmittel. Die Zusatzstoffe erfüllen also ganz bestimmte Funktionen bei der industriellen Lebensmittelproduktion, ohne welche die Erzeugung von haltbaren, qualitativ hochwertigen Nahrungsmitteln nicht möglich ist. Die Anwendung von Lebensmittel-Zusatzstoffen ist gesetzlich genau geregelt, in der Schweiz existiert eine bes. «Zusatzstoffverordnung» für Lebensmittel, in der die erlaubten Zusatzstoffe in sog. *Positivlisten* einzeln aufgeführt sind. Die zugelassenen, toxikologisch geprüften Zusatzstoffe dürfen nur in den in einer separaten *Anwendungsliste* genannten Lebensmitteln verwendet werden. Die Angst der Konsumenten vor den Zusatzstoffen ist unberechtigt und hängt wohl z.T. mit der weitverbreiteten Meinung zusammen, dass sie «chemisch», d.h. «unnatürlich» seien und argumentiert: Zusatzstoff = Chemie = Gift! Man vergisst dabei immer wieder, dass auch unsere Nahrung, wie alle Materie, aus chemischen Substanzen besteht.

Die Anwendung der Zusatzstoffe hat in den letzten Jahrzehnten entsprechend dem steigenden Konsum von verarbeiteten Lebens-

mitteln stark zugenommen und dürfte sich auch in Zukunft im selben Rhythmus entwickeln. Die Einführung von neuen, gesetzlich noch nicht zugelassenen Zusatzstoffen hingegen, dürfte aus Kostengründen (Toxikologie) eher stagnieren. Es stehen aber heute bereits eine grosse Zahl geprüfter und zugelassener Lebensmittel-Zusatzstoffe zur Verfügung, so dass die Lebensmittel-Industrie nicht unbedingt auf neue Zusatzstoffe angewiesen ist.

Prof. Dr. Hans Neukom

Diplom als Ing.chem. an der ETH Zürich, 1945.
Doktorat am agrikulturnchemischen Institut der ETH unter Prof. H. Pallmann. Seit 1965 Professor für Agrikulturchemie.

Forschungsschwerpunkte: Chemie der Inhaltsstoffe von Lebensmitteln, im speziellen Aufbau und Eigenschaften von pflanzlichen Polysacchariden, enzymatischer Abbau von Polysacchariden.

Stellenwert der Milch in der Lebensmittelversorgung

Z. Puhán

Institut für Lebensmittelwissenschaft, ETH-Zentrum, 8092 Zürich

Mit Recht wird stets darauf hingewiesen, dass Milch und Milchprodukte zu den Grundnahrungsmitteln gehören und deshalb eine wichtige Rolle in unserer Ernährung spielen. Unter der grossen Zahl von Nahrungsmitteln pflanzlichen und tierischen Ursprungs kann der Milch schon deswegen eine Sonderstellung eingeräumt werden, weil sie beim Menschen und bei Säugetieren für die erste Lebensperiode als ausschliessliche Nahrung dient. Zur Erfüllung dieser Aufgabe muss die Milch Nährstoffe enthalten, die der junge Organismus benötigt und vor allem die Bausteine in einer quantitativ ausreichenden Menge, die für das Wachstum und die Entwicklung eine ausschlaggebende Rolle spielen, besonders Eiweisse und Mineralstoffe. Auch wenn die Milch in den weiteren Entwicklungsstadien und beim Erwachsenen nicht mehr das alleinige Nahrungsmittel darstellt, ist sie von wesentlicher Bedeutung für eine ausgewogene Ernährungsweise.

Die Deckung des täglichen Bedarfes an manchen Nährstoffen könnte ohne Milch und Milchprodukte kaum oder nur schwierig sichergestellt werden. Noch wichtiger ist aber, dass sich die verschiedensten Nahrungsmittel in einer ausgewogenen Zusammenstellung im Interesse einer optimalen Nährstoffversorgung ideal ergänzen können, wobei diese Ergänzungsfunktion für die Milch beispielsweise in Kombination mit pflanzlichen Nahrungsmitteln wirksam wird.

Die Milch dient als Rohstoff zur Herstellung von einer ganzen Reihe bekannter und weniger bekannter Fertig- und Zwischenprodukte. Solche, die zum Direktkonsum bestimmt sind, werden als «Milchprodukte» bezeichnet. Es ist aber auch möglich, durch eine Fraktionierung der Milch einzelne Inhaltsstoffe zu gewinnen, die jedoch in der Regel nicht zum Direktkonsum geeignet sind, sondern als Bestandteile von Lebensmitteln den Verbrauchern in einer verborgenen Form erreichen.

Der «Milchstatistik der Schweiz» können jährlich die neuesten Zahlen über den Pro-Kopf-Konsum von Milch und Milchprodukten entnommen werden. In Tabelle 1 ist die Entwicklung des Verbrauches seit dem Jahre 1950 zusammengefasst. Seit Anfang der 60iger Jahre ist eine langsame aber stete Zunahme des Milchkonsums zu verzeichnen. Es ist nicht zu übersehen, dass durch die Änderung der Konsumgewohnheiten eine Verlagerung von Trinkmilch zu Sauer- und Käseprodukten stattgefunden hat. Beim Rahm ist die starke Zunahme des Konsums dem Kaffeerahm zu verdanken.

Über den Stellenwert von Milch in der Ernährung zu sprechen, bedeutet auch zu berücksichtigen, zu welchem Anteil der tägliche Bedarf an Energie sowie einigen ausgewählten Nährstoffen mit der Milch gedeckt wird.

Tabelle 1: Entwicklung des Pro-Kopf-Verbrauchs von Milch und Milchzeugnissen seit 1950 (Milchstatistik der Schweiz)

Jahr	Total in kg Milch	Konsum- milch kg	Joghurt kg	Rahm kg	Butter kg	Käse kg
1950	482	232	—	—	6,0	8,0
1960	430	178	3,0	2,5	6,8	8,4
1970	429	126	7,5	3,9	6,9	10,4
1980	460	121	13,8	6,0	7,7	13,4
1981	466	120	14,1	6,0	7,2	13,2
¹ 1775 (Zürich)		154,5			19,5	16,8
1843 (Schweiz)						9,0
1855 (Schweiz)					5,8	8,5

¹Strahlmann, B.: 1. Schweiz. Ernährungsbericht, 1975

Nach Angaben im 1. Schweizerischen Ernährungsbericht nimmt der Durchschnittskonsument täglich mit der Nahrung rund 3'100 kcal auf. Milch und Milchprodukte sind daran mit 27% beteiligt. Von Ernährungswissenschaftlern wird besonders die Bedeutung der Milch in der Eiweiss- und Mineralstoffversorgung hervorgehoben. Nach Empfehlung der Deutschen Gesellschaft für Ernährung beträgt die wünschenswerte Zufuhr für einen Erwachsenen beim Eiweiss 70 g/Tag, wovon 40 g tierischer Provenienz. Bei unserem Pro-Kopf-Konsum von Milch und Milchprodukten wird der Bedarf an tierischem Eiweiss zu 100% mit Milch und Milchprodukten gedeckt.

Eine ähnliche Situation haben wir auch bei der Versorgung mit Kalzium und Phosphor. Auch hier wird der tägliche Bedarf von 1-1,2 g Phosphor bzw. 0,8 g Kalzium mehr als gedeckt durch den Konsum von Milch und Milchprodukten.

Statistisch gut erfassbar ist der direkte Konsum der einzelnen Milchproduktgruppen, wogegen keine genauen Angaben darüber zu finden sind, wieviel Milch und Milchinhaltstoffe als Bestandteile anderer Lebensmittel wie Fleischwaren, Süswaren, Fertiggerichte, Kindernahrungsmittel, diätetische Lebensmittel, Getränke usw. konsumiert werden.

Dem Einsatz von Milch und Milchbestandteilen in der Lebensmittelindustrie wird in den letzten Jahren vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt, da man im allgemeinen zum Schluss gekommen ist, dass in Ländern mit hoch entwickelter Milchwirtschaft die Möglichkeiten zur Erhöhung des Milchkonsums über die reinen Milchprodukte ziemlich erschöpft sind, und eher über die vermehrte Anwendung in der Lebensmittelindustrie insgesamt geschehen muss.

Für den Einsatz von Milchbestandteilen in der Lebensmittelindustrie sind folgende vier Kriterien von Bedeutung:

- *Gesundheit:* Angesichts der zahlreichen Berichte über falsche Ernährung und ihre Folgen ermöglichen es die Milchbestandteile, Produkte herzustellen, die eine ausgewogene Nährstoffzusammensetzung aufweisen.
- *Geschmack:* Die industrielle Herstellung von Lebensmitteln ist oft mit einem Verlust an Geschmack verbunden. Milchprodukte, wie Aromen aus Milchprotein, Käsepulver, Pulver fermentierter Milch, Milchfettprodukte, sind, insbesondere in der Fleisch- und Backwarenindustrie, sehr geeignete geschmacksgebundene Komponenten.
- *Annehmlichkeit:* Viele Milchprodukte eignen sich dazu, die physikalischen Eigenschaften wie Struktur, Stabilität u.a. zu verbessern, die sich auf die Haltbarkeit, Verpackung, Zubereitung und den Verzehr günstig auswirken.
- *Bekämpfung der Unterernährung* eines beträchtlichen Teils der Weltbevölkerung, die zum einen in einer zu geringen kalorischen Zufuhr und zum andern in einem Mangel an hochwertigem tierischem Eiweiss besteht. Milch und Milchprodukte könnten in erheblichem Masse beitragen, die Unterernährung zu verringern. Gerade im Zusammenhang mit dem zuletzt erwähnten Punkt ist auf eine vor wenigen Monaten erschienene Arbeit hinzuweisen, in

welcher die ergänzende Wirkung der Milchprodukte zur Erhöhung des Nährwertes von Pflanzenproteinen, insbesondere derjenigen von Getreide, untersucht wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind umso wichtiger, als der grösste Teil der Weltbevölkerung von Getreide als Hauptnahrungsmittel lebt.

Besondere Bedeutung kommt bei der Verwendung von Milchbestandteilen in der Lebensmittelverarbeitung den funktionellen Eigenschaften zu. Die verfahrenstechnischen Fortschritte erlauben es heute, Milchbestandteile auf schonende Weise selektiv zu gewinnen und auch zu fraktionieren. Am interessantesten scheinen in dieser Hinsicht die Proteine wegen ihrer emulgierenden, stabilisierenden, fett- und wasserbindenden, gelierenden, texturierenden und schaubildenden Eigenschaften zu sein. Ob damit die Liste der funktionellen Eigenschaften vollständig ist, wage ich zu bezweifeln. In Abb. 1 sind die Möglichkeiten des Einsatzes von Milch und Milch Inhaltsstoffen in einer grossen Anzahl verschiedenster Lebensmittel zusammengefasst.



Abb. 1: Einsatzmöglichkeiten für Milchbestandteile in Lebensmitteln (FIL/IDF Bulletin Nr. 147, 1982)

Eine molkereimässige Behandlung der Milch und die gewerbliche und industrielle Umwandlung in die verschiedensten Produkte ist beim heutigen Stand der Versorgung mit Grundnahrungsmitteln nicht mehr wegzudenken. Für den Konsumenten stellt sich jedoch die Frage, in welchem Ausmass der Nährwert der Milchbestandteile während der Verarbeitung verändert wird.

Die Hitzebehandlung der Milch ist in der modernen Technologie ein nötiger Verfahrensschritt, will man Produkte mit hohem Qualitätsstandard unter hygienisch einwandfreien Bedingungen herstellen. (Die einzige Ausnahme stellen die Hart- und einige Weichkäse dar, welche weiterhin aus Rohmilch hergestellt werden müssen.) Dass bei der Hitzebehandlung gewisse Veränderungen bei den Milchbestandteilen eintreten, ist nicht zu bestreiten, jedoch dürfen diese nicht unbedingt als eine Verschlechterung im Vergleich zum Zustand in der rohen Milch angesehen werden. Die Wertigkeit der Milchproteine, gemessen am Lysinverlust, reduziert sich während der Pasteurisation und der UTH-Erhitzung um lediglich 0,7-1,7%. Als Vergleich ist zu erwähnen, dass beim Aufkochen der Milch im Haushalt die Verluste um 5% betragen. Bei den wichtigsten Vitaminen der Milch liegen die Verluste durch die Hitzebehandlung in der Grössenordnung von 5-10%. Die übrigen Inhaltsstoffe erfahren keine Veränderung, welche in irgend einer Weise ihren Nährwert beeinträchtigen würde.

Die hohen Qualitätsanforderungen an den Rohstoff Milch, die Kühlagerung bis zur Verarbeitung, die Anwendung neuester technischer und wissenschaftlicher Erkenntnisse bei der Milchverarbeitung und eine einwandfrei funktionierende Kühlkette von der Fabrikation bis zum Konsum garantieren den hohen hygienischen und ernährungsphysiologischen Standard der Milchprodukte in der Schweiz.

Bessere Aufklärung der Konsumenten bezüglich Ernährung haben zur Folge, dass die Konsumgewohnheiten raschen Wandlungen un-

terworfen sind. Die Nahrungsmittel der Zukunft werden vor allem für all jene Konsumenten mit geringer körperlicher Leistung besser ausbalanciert sein müssen, um den Bedürfnissen der einzelnen Konsumentengruppen zu entsprechen. Bei dieser Entwicklung haben die ernährungsphysiologisch hochwertigen Milch Inhaltsstoffe grosse Chancen. An der Ende Januar von der Schweizerischen Milchkommission durchgeführten Tagung über «Milchbestandteile in der Lebensmittelindustrie» wurde im Schlusswort betont, dass «die weitere Förderung der Verwendung von Milchbestandteilen in Lebensmitteln vor allem aus zwei Gründen notwendig sei. Der erste besteht darin, dass heute bei uns mehr als 20% der aufwendig produzierten Milchproteine verfüttert werden. Gleichzeitig drängen sich importierte Pflanzenproteine in die Marktlücken. Die für den direkten Konsum bestens geeigneten Milchproteine erfahren in der Umsetzung in Schweinefleisch keine Aufwertung mehr. Eine direkte Kombination mit ergänzungsbedürftigen Lebensmitteln ist deshalb erstrebenswert. Der zweite Grund folgt aus den erweiterten Aufgaben der Lebensmittelindustrie. Die Berufstätigkeit vieler Hausfrauen hat zu einer Rückverlegung der Zubereitungsarbeit aus dem Haushalt in die Industrie- und Gewerbebetriebe geführt. Zwischen den Herstellern der Endprodukte auf der einen und denen der Halbfabrikate auf der andern Seite sind auf verschiedenen Gebieten enge Kontakte entstanden. Aus dem Austausch von Erfahrungen resultierten funktionell passendere Rohstoffe und qualitativ bessere Endprodukte und zwar auch im Hinblick auf neue Leitbilder einer guten Ernährung. Bei der Entwicklung neuer Produkte zeigten sich aber auch Lücken im wissenschaftlichen Verständnis der funktionellen Eigenschaften der Milchbestandteile. Die Forschungsprojekte der Zukunft müssen auf die Schliessung dieser Lücken ausgerichtet sein.»

Prof. Dr. Zdenko Puhar

Diplom als Ing. agr. an der Universität Belgrad, 1959.

Doktorat am Milchtechnischen Institut der ETH Zürich unter Prof. E. Zollikofer. Seit 1971 Professor für Milchwissenschaft und Leiter des Laboratoriums für Milchwissenschaft.

Forschungsschwerpunkte: Chemie und Technologie der Milch, im speziellen Rohmilch, fermentierte Milchprodukte, Produkteausbeute, industrielle Milchverarbeitung.

Nährwert und Genusswert von Lebensmitteln

J. Solms

Institut für Lebensmittelwissenschaft, ETH-Zentrum, 8092 Zürich

Die Nahrung erfüllt den Zweck, Leben zu erhalten und den Organismus zu besonderen Leistungen zu befähigen; dazu muss die Nahrung ernährungsphysiologisch richtig zusammengesetzt sein. Essen ist aber auch eine Quelle von Lust und Freude, von Sättigung und

Tabelle 1: Faktoren, die für den Nährwert und Genusswert eines Nahrungsmittels von Bedeutung sind

Nährwert	Genusswert
Proteine	Geschmack
Kohlenhydrate (vor allem Stärke)	Geruch
Fette	Farbe
Vitamine	Textur
Mineralstoffe	Erscheinung

Zufriedenheit, wobei der Mensch mit seinen Sinnen determinierend teilnimmt. Diese psycho-biologischen Kriterien werden im Genusswert erfasst. Eine vollwertige Nahrung zeichnet sich durch ein Gleichgewicht von Nährwert und Genusswert aus (siehe auch Tabelle 1).

Gewisse Präferenzen, die den Genusswert mitbedingen, können bereits beim Neugeborenen beobachtet werden, so z.B. für den Süßgeschmack [1]. Andere Parameter, die den Genusswert bedingen, wie z.B. externe Nahrungsreize und ihre Vielfalt [2], sind sicherlich umweltbeeinflusst und erworben.

Die Kenntnisse über den Einfluss einzelner Parameter des Genusswertes von Lebensmitteln auf Nahrungsauswahl und Nahrungseinnahme sind aber noch bescheiden [3].

Werden die Beziehungen zwischen Nährwert und Genusswert wichtiger chemischer Verbindungen, resp. Verbindungsklassen, einander gegenübergestellt, so ergeben sich interessante Zusammenhänge, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind.

Tabelle 2: Nährwert und Genusswert wichtiger chemischer Verbindungen

Verbindungsklassen		Nährwert	Genusswert
Mineralstoffe		+	
Pigmente	Chlorophylle, Porphyrine, Flavonoide, Carotinoide, Melanoidine		+ +
Vitamine		+ +	
Geruchstoffe	Alkohole, Ester, Aldehyde, Ketone, Lactone, Phenole, Amine, S-Verbindungen, Cyanide, Terpene, Furane, Pyrrole, Pyrazine, usw.		+ +
Geschmackstoffe	Aminosäuren, Zucker, Org. Säuren, Nukleotide	+	+ +
Texturogene	Proteine, Stärke, Pektine, Cellulose, Fette	+ +	+ +

Die wichtigen Nährstoffe Proteine, Fette und Polysaccharide (Kohlenhydrate) wirken auf den Genusswert nur über den Parameter Textur — und hier in komplexen Zusammenhängen. Viele andere Komponenten sind entweder nur für den Nährwert oder nur für den Genusswert von Bedeutung. Zudem besitzen viele wichtige Nährstoffkomponenten, wie essentielle Aminosäuren, Vitamine, keine beliebten Flavornoten [4] (Tabelle 3)!

Tabelle 3: Einige essentielle Nährstoffe und ihr Geschmack

Isoleucin	—	Ascorbinsäure	sauer
Leucin	bitter	Niacin	bitter
Lysin	—	Pantothensre.	süßlich
Methionin	«Schwefel»	Pyridoxin	—
Phenylalanin	bitter	Riboflavin	bitter
Threonin	—	Thiamin	bitter
Tryptophan	bitter	Vit. B ₁₂	—
Valin	—	Vit. A,D,E	—

Daraus ist ersichtlich, dass Nährwert und Genusswert — mit Ausnahme des Parameters Textur — nicht in direkter Beziehung zueinander stehen; es handelt sich eigentlich um unabhängige Parameter. Und zudem sind mehrere wichtige Nährstoffe dem Genusswert sogar abträglich! Somit ist es vom Aufbau eines Lebensmittels her gegeben, dass vom nährstoffgünstigen Produkt ohne Genusswert bis zum Genussmittel ohne Nährwert alle Varianten möglich sind. In einer Überflusgesellschaft, in der die Auswahl von Lebensmitteln aus einem reichen Sortiment ein wichtiger Faktor ist, kann dies

zu falschem Ernährungsverhalten führen und damit zusammenhängend zu einer ambivalenten Einstellung gegenüber der eigenen Ernährungsbasis.

In einer Mangelsituation, oder Mangelgesellschaft, in der eine Versorgung mit genügend Lebensmitteln der wichtigste Faktor ist, können hingegen neuartige Lebensmittel, nach Nährwert und Genusswert den jeweiligen Bedürfnissen angepasst, kreiert werden. Die Verarbeitung von Sojaproteinen zu verschiedenartigen Lebensmitteln, wie Sojamilch, Sojakäse, Sojafleisch, Sojateigwaren, zeigen Möglichkeiten eines solchen Weges auf.

Es ist eine wichtige Aufgabe der modernen Lebensmittelwissenschaft, zusammen mit Ernährungsfachleuten und mit der Landwirtschaft den Nährwert und Genusswert unserer Lebensmittel zu optimieren und diese Lebensmittel in genügender Menge zur Verfügung zu stellen. Damit kann die Lebensmittelversorgung nicht nur den heutigen Bedürfnissen der Konsumenten voll entsprechen, sondern auch den zukünftigen Fluktuationen des Marktes angepasst werden [5].

Dass diese Aufgabe tatsächlich erfüllt wird, kann an vier Beispielen unseres Konsummusters gezeigt werden. Die Bevölkerung unseres Landes weist heute den höchsten Konsum der Welt (pro Kopf) an Äpfeln auf, den zweithöchsten Konsum an Joghurt, einen sehr hohen Konsum an Fruchtsäften und wird mit einem sehr reichen Sortiment verschiedener Brotsorten versorgt.

Alle diese Lebensmittel können sowohl nach Nährwert als auch nach Genusswert als sehr günstig eingestuft werden [6].

Literatur

- 1 J.E. Steiner, Oral and facial innate motor responses to gustatory stimuli, in J.H.A. Kroeze, Hrsg., Preference Behaviour and Chemoreception, Information Retrieval Ltd. London, 1981, S. 347.
- 2 J. LeMagnen, Neurophysiological Basis for Sensory Mediated Food Selection, in J. Solms & R.L. Hall, Hrsg., Criteria of Food Acceptance, Forster Publ.Ltd., Zürich 1981, S. 268.
- 3 J. Solms & R.L. Hall, Hrsg. Criteria of Food Acceptance, Forster Publ. Ltd., Zürich, 1981.
- 4 J. Solms, The Role of Food Components in Nutrition and Food Acceptance, in H.E. Aebi, G.B. Brubacher & M.R. Turner, Hrsg., Problems in Nutrition Research Today, Academic Press, London, 1981, S. 13.
- 5 J. Solms: Que sera notre alimentation dans 20 ans? Revue Econom. Franco-Suisse, 61 [2] 13 (1981).
- 6 J. Solms: Food Report Switzerland 1982, Packaging Planning Services Report (Tokyo) 7, 40 (1983).

Prof. Dr. Jürg Solms

Diplom als Ing. agr. an der ETH Zürich, 1948.

Doktorat am agrikulturchemischen Institut unter den Proff. Pallmann und Deuel. Seit 1965 Professor für Lebensmittelchemie und -technologie.

Forschungsschwerpunkte: Technologische Verarbeitung pflanzlicher Rohstoffe und Probleme der Anwendung von Aromastoffen.

Lebensmittelqualität:

Eine Herausforderung an die Bodenchemie

H. Sticher

Institut für Lebensmittelwissenschaft, ETH-Zentrum, 8092 Zürich

Der Zustand des Bodens spielt nicht nur für den Ertrag, sondern auch für die Qualität von pflanzlichen Futter-, Nahrungs- und Genussmitteln eine wesentliche Rolle. Diese Tatsache ist den Weinken-

nen bestens vertraut, wenn auch die kausalen Zusammenhänge noch weitgehend im Dunkeln liegen. Qualität beinhaltet jedoch nicht allein die farbliche, geruchliche und geschmackliche Komponente, die beim Wein besonders eindrucksvoll ist, sondern auch die toxikologische und hygienische Unbedenklichkeit.

Die zunehmende Verschmutzung der Umwelt hat vor dem Boden nicht haltgemacht. Schlagzeilen und entsprechende Artikel in der Tagespresse lassen in der Tat den Konsumenten von Zeit zu Zeit aufhorchen. Die Nachfrage nach sogenannten biologischen Nahrungsmitteln ist der sichtbare Ausdruck einer unterschwelligen Angst vor Kontaminationen, welche teilweise aus dem Boden stammen und die Qualität der Produkte beeinträchtigen können (vgl. Blei im Gemüse, Nitrat im Spinat usw.). Die Frage, wieweit die Angst berechtigt ist, lässt sich nicht summarisch für alle Fälle beantworten.

Zu den am meisten diskutierten Problemstoffen im Boden gehören die Schwermetalle, die Pesticide und ihre Metaboliten sowie polychlorierte und polyaromatische Kohlenwasserstoffe. Solche Stoffe gelangen zum Teil unbewusst durch die verschmutzte Atmosphäre, zum Teil aber über die bewusste Anwendung in der landwirtschaftlichen Praxis (Spritzmittel, Klärschlamm) auf und in den Boden.

Um die allfällige Gefährdung unserer Gesundheit durch einen kontaminierten Boden abzuschätzen und die notwendigen Massnahmen treffen zu können, ist die Kenntnis des chemischen und biologischen Verhaltens der erwähnten Stoffe im Boden unerlässlich. Anhand der Schwermetalle sollen im folgenden einige Zusammenhänge aufgezeigt werden.

Der natürlichen Zufuhr von Schwermetallen über die Atmosphäre und der Freisetzung in situ durch die Gesteinsverwitterung überlagert sich heute die Zufuhr, welche als Folge der zivilisatorischen Tätigkeit des Menschen auftritt. Da die zivilisatorischen Emissionen im Gegensatz zu den natürlichen Quellen in ihrer Mehrzahl Punktquellen entstammen, kommt es in deren Nähe oft zu Anreicherungen, welche den natürlichen Zustand bei weitem übersteigen.

Im Boden selbst unterliegen die Schwermetalle einer Reihe von Reaktionen, welche über die Verteilung zwischen mobiler Lösungsphase und immobilisierter Festphase entscheiden. Ob und wieweit ein Schwermetall über die Pflanze oder das Grundwasser in unsere Nahrung gelangt, hängt somit weitgehend davon ab, wie stark es im Boden fixiert wird. Für die Bindung kommen im wesentlichen folgende drei Reaktionen in Frage: Ionentausch an Tonmineralien, Adsorption an Oberflächen von Eisenoxiden und -Hydroxiden, sowie Komplexbildung mit Huminstoffen.

In den humusreichen, neutralen bis schwach sauren Böden, wie sie in den landwirtschaftlich genutzten Gebieten des schweizerischen Mittellandes vorherrschen, überwiegt die Bindung an die Huminstoffe. Nach zahlreichen Untersuchungen an reinen Huminstoffsystemen, an Modellböden und auch an natürlichen Böden lassen sich die Schwermetalle bezüglich ihrer Affinität zur organischen Substanz des Bodens in zwei Gruppen einteilen, wobei die Rangfolge innerhalb der Gruppen je nach Bedingungen variiert:

hohe Affinität: Pb, Cu, Cr^{III}, Fe^{III}

geringere Affinität: Ni, Zn, Co, Cd, Fe^{II}, Mn^{II}

Tabelle 1: Aufnahme von Schwermetallen in Salat nach Düngung mit hohen Klärschlammgaben (in mg/kg Trockensubstanz, nach Zwarich et al. 1982)

Schlammrate (t/ha)	Cd	Zn	Cu	Pb
0	1,4	35	5,6	1,6
110	2,4	181	8,7	1,6
220	4,3	320	12,8	1,4
Gehalt im Klärschlamm (ppm der Trockensubstanz)	22	2910	780	408
Relatives Atomverhältnis Salat/Schlamm (220 t; Pb = 1)	57,0	31,9	4,7	1,0

Je saurer der Boden zudem ist und je höher er bereits belastet ist, desto geringer wird seine Pufferkapazität, desto schwächer werden die Schwermetalle gebunden, desto grösser wird die Gefahr der Auswaschung ins Grundwasser und der Aufnahme in die Pflanzen. Diese Gesetzmässigkeiten spiegeln sich in den Analysen von Pflanzen, welche auf belasteten Böden gewachsen sind, wider. Stellvertretend für viele analoge Untersuchungen seien hier einige Resultate aus einer Arbeit von Zwarich und Mitt. (1982) zitiert (Tabelle 1). Eine Erklärung der grossen Unterschiede in der Bindungsstärke zwischen Blei und Kupfer einerseits und jener der übrigen Schwermetalle andererseits kann mit Hilfe der ESR-Spektroskopie von Kupfer- und Mangan-Huminsäurekomplexen gegeben werden. Darnach erfolgt bei der Adsorption von Kupfer durch Ligandaustausch auf der z-Achse des Ligandenfeldes eine unmittelbare Bindung von ein, eventuell zwei Carboxylatgruppen an das Metall. Mangan dagegen wird als Hexaquo-komplex elektrostatisch an die Carboxylatgruppen gebunden. Entsprechend den vergleichbaren Selektivitätskoeffizienten und Komplexbildungskonstanten dürfte Blei ähnlich wie Kupfer und die übrigen d-Metalle der 4. Periode analog Mangan reagieren.

Wegen der hohen Mobilität und der sehr tiefen Toxizitätsgrenze muss das Cadmium als besonders gefährlich angesehen werden. Die oben dargestellte geringe Mobilität von Blei darf uns andererseits nicht dazu verleiten, dieses Element als harmlos anzusehen. Blei wird zwar von den Pflanzen, auch bei hoher Belastung des Bodens, über die Wurzeln kaum aufgenommen. Die Ablagerung von partikulärem Bleistaub auf den Blattoberflächen lässt jedoch bei Gemüse, das in der Nähe verkehrsreicher Strassen wächst, zuweilen Bleigehalte auftreten, welche selbst nach gründlichem Waschen noch weit über dem zulässigen Grenzwert liegen.

Prof. Dr. Hans Sticher

Diplom als Ing.chem. an der ETH Zürich, 1960.
Doktorat am agrikulturnchemischen Institut unter Proff. Deuel und Bach. Seit 1975 Professor für Bodenchemie.

Forschungsschwerpunkte: Verhalten von Schadstoffen im Boden, Kompostierung von landwirtschaftlichen Abfallprodukten.

Hygienische Sicherheit von Lebensmitteln

W. Schmidt-Lorenz

Institut für Lebensmittelwissenschaft, ETH-Zentrum, 8092 Zürich

- Wichtigste Anforderung an Lebensmittel ist ihre gesundheitliche Unbedenklichkeit. Diese kann durch chemische und biologische Faktoren gefährdet werden. Der viel diskutierte Faktor «Chemie in der Nahrung» wird heute oft überbewertet. Die biologischen Faktoren wie insbesondere die bakteriell bedingten Lebensmittel-Erkrankungen werden offenbar klaglos als unvermeidliche, natürliche Begleiterscheinungen des täglichen Lebens hingenommen.

Nimmt man als Kriterium der Gefährdung die Schwere und Häufigkeit der dadurch auslösbaren gesundheitlichen Schädigungen an, so ergibt sich nach Roberts (Food Safety, Wiley 1981) folgende absteigende Reihenfolge von den stärksten zu den schwächsten Risikogruppen:

- 1) mikrobiell bedingte Lebensmittel-Vergiftungen und -Infektionen
- 2) Ernährungsfehler
- 3) Umweltkontaminationen industrieller und natürlicher Herkunft
- 4) natürliche Inhaltsstoffe der Lebensmittel
- 5) Lebensmittel-Zusatzstoffe

Vor genau fünf Monaten hat an dieser Stelle Prof. Kampelmacher, Direktor des Reichsinstitutes für Volksgeundheit in Holland, im

Rahmen der Arbeitstagung der Schweizerischen Gesellschaft für Lebensmittelhygiene ein viel beachtetes Referat gehalten (SGLH-Schriftenreihe Heft 12, 1982). Er hat dabei unter anderem ausgeführt: «Es wird allgemein angenommen, dass Infektionskrankheiten, die in früheren Jahrhunderten von kolossaler Bedeutung waren, keine grosse Rolle mehr spielen. Obwohl dies dank unserer Impfstoffe, Antibiotika und hygienischen Lebensweise im Grossen und Ganzen wahr ist, lassen zwei wichtige menschliche Aktivitäten, nämlich Sex und Essen, in den vergangenen Jahren eine fast alarmierende Zunahme von Infektionskrankheiten erkennen. Lebensmittel-Vergiftungen und -Infektionen sowie Geschlechtskrankheiten sind heute in fast allen Gebieten der Welt ein an Bedeutung stets zunehmendes Gesundheitsproblem. Diese schwer zu bekämpfenden Krankheiten sind Teil eines verhängnisvollen Kreises, in dem Arbeitslosigkeit, Armut, Unterernährung und Unkenntnis in grossen Teilen unserer Welt eine bedeutende Rolle spielen.» Tatsächlich sind die mikrobiell bedingten Erkrankungen heute mit Abstand die am häufigsten vorkommenden Gesundheitsschädigungen, die durch Lebensmittel verursacht werden. Trotz ständig verbesserter Allgemeinhigiene nehmen sie auch in den entwickelten Ländern immer noch zu. Sie sind offenbar eine Konsequenz der modernen Industriegesellschaft mit ihren veränderten Lebens-, Arbeits- und Verzehrsgewohnheiten wie Massenerzeugung der Rohprodukte, Massentierhaltung und -Schlachtung, Massen-Transport, -Verarbeitung und -Verteilung der Lebensmittel. Hinzu kommt die ständig zunehmende Ausser-Haus-Verpflegung und nicht zuletzt auch die wenig sorgfältige Handhabung der Lebensmittel durch den Konsumenten.

Eine noch grössere Rolle spielen die durch Wasser und Lebensmittel übertragenen Infektionskrankheiten in wärmeren Ländern mit hoher Bevölkerungsdichte und oft katastrophalen hygienischen Bedingungen. Nach Schätzungen der WHO erkranken an durch Wasser und Lebensmittel übertragenen Infektionskrankheiten jährlich über 500 Millionen Menschen, von denen 10 Millionen, meist Kinder, sterben. An akuten gastroenteritischen Lebensmittel-Erkrankungen leiden täglich über 100 Millionen Menschen und belegen annähernd 25% der verfügbaren Spitalbetten.

- Eine der wichtigsten Anforderungen an Lebensmittel ist also eine ausreichende *hygienische Sicherheit*, d.h., Lebensmittel sollten möglichst weitgehend frei sein von potentiell gesundheitsschädlichen Mikroorganismen und deren toxischen Stoffwechselprodukten. Die noch oft erhobene Idealforderung nach absoluter Nulltoleranz ist aber unrealistisch und auch analytisch nicht erfüllbar. Entscheidend ist, das verbleibende unvermeidliche Restrisiko möglichst gering zu halten. Über die genaue Definition und analytische Erfassbarkeit des noch tolerierbaren hygienischen Restrisikos wird seit langem international intensiv diskutiert. Hier ist in absehbarer Zukunft sicherlich eine gewisse Standardisierung von Probeentnahmeplänen, Grenz- und Toleranzwerten wie auch der Nachweisverfahren zu erwarten. Die Schweiz ist übrigens eines der wenigen Länder, in dem bereits mikrobiologische Grenz- und Toleranzwerte für zahlreiche Lebensmittel amtlich vorgeschrieben sind.

- Die hygienische Sicherheit kann sowohl durch *primäre* als auch *sekundäre* Risikofaktoren gefährdet werden.

Primäre Risikofaktoren sind *Organismen* und *chemische Stoffe*, die bereits in den Rohprodukten vorhanden sind oder während der Verarbeitung in die Lebensmittel hineingelangen, sich aber im Produkt nicht vermehren oder anreichern. *Die Lebensmittel sind also immer nur Transportmittel:* Hierzu gehören die spezifisch human- und tier-pathogenen Bakterien, Mikropilze, Viren und Parasiten sowie fast alle chemischen Stoffe, einschliesslich der Mykotoxine. *Sekundäre Risikofaktoren* sind die sogenannten *«lebensmittel-toxischen und pathogenen Bakterien»*, die in relativ grossen Mengen mit den Lebensmitteln aufgenommen für den erwachsenen, gesunden Menschen in der Regel unschädlich sind. Bei unsachgemässer Handhabung von Lebensmitteln und Speisen können sie sich darin massiv vermehren und erst dann, nach Zuwachs auf relativ hohe Zellzahlen, nach Verzehr spezifische Erkrankungen auslösen. Die Lebensmittel wirken also als Bebrütungs- und Anreicherungsmedium. Über 80 bis 90% aller Erkrankungen durch Lebensmittel werden von diesen lebensmittel-toxischen und toxiinfektösen Bak-

terien wie insbesondere toxinbildender Staphylokokken und Enteritis-Salmonellen und anderen verursacht.

- Die beiden wichtigsten Massnahmen zur Sicherung der gesundheitlichen Unbedenklichkeit von Lebensmitteln sind heute und sicher auch in Zukunft:

1. die möglichst weitgehende Verhütung jeglicher Kontamination der Lebensmittel
2. die sichere Verhütung jeglicher Vermehrung von lebensmittel-toxischen und pathogenen Bakterien auf dem gesamten Herstellungswege vom Rohprodukt bis zur verzehrsfertigen Speise.

Die Verhütung jeglicher Kontamination von Lebensmitteln ist aber trotz aller Vorsichtsmassnahmen nie mit genügender Sicherheit erreichbar.

Alle diese Bakterien kommen auf Haut und Schleimhäuten sowie im Darm und Fäkalien von Mensch und Tier, aber auch im Erdboden vor. Daher können pflanzliche und tierische Rohprodukte bereits während Ernte und Schlachtung ebenso wie bei der weiteren Verarbeitung praktisch unkontrollierbar damit kontaminiert werden.

Die wichtigsten Massnahmen zur Verhütung von Kontaminationen sind zunächst die Fernhaltung von akut erkrankten Menschen und Tieren, die Verhütung jeglicher fäkaler Verunreinigung und vor allem strengste Personal-, Betriebs- und Verarbeitungshygiene und ihre permanente Kontrolle. Dies wird heute in modernen industriellen Lebensmittelverarbeitungsbetrieben durchweg beherrscht, ist allerdings ein enormer Kostenfaktor, der aber in Kauf genommen werden muss. Viel problematischer und sicher noch vielfach verbesserungsbedürftig ist dagegen die gesamte Hygienesituation in manchen Gross- und Kleinverpflegungsbetrieben, einschliesslich der häuslichen Küchen.

- Möglichst keimarme und hygienisch einwandfreie Rohprodukte sind vor allem aus wärmeren Ländern heute immer schwieriger zu bekommen. Bei Erdnüssen ist es aber bereits gelungen, durch streng kontrollierte Anbau- und Ernteverfahren weitgehend aflatoxin-freie Produkte zu erzielen. Solche Verfahren dürften in Zukunft sicherlich an Bedeutung gewinnen, z.B. beim durch andere Mykotoxine gefährdeten Mais. Ein weiteres Problem sind die häufigen Verletzungen von Früchten und Gemüse durch moderne Erntemassnahmen, wodurch der natürliche Schutz vor Eindringen von Mikroorganismen entfällt.

Bei tierischen Produkten ist in allen Ländern mit Intensiv-Tierhaltung die Durchseuchung der Tierbestände mit Salmonellen ein schwer lösbares Problem. Die Futtermittel-Dekontaminierung und Klärschlamm-Hygenisierung dürften nur sehr langsame Erfolge zeigen. Die oft geforderte pathogenfreie Aufzucht z.B. von Schlachtgeflügel ist zwar im Labormassstab möglich, ist aber unter praxisnahen Bedingungen bisher noch nicht realisierbar. Auch wenn das in Zukunft gelingen würde, so dürfte es sicherlich eine untragbare Verteuerung des bisher billigsten tierischen Eiweisses bedeuten.

Die oft von Konsumentenvertretern vertretene Forderung nach hygienisch absolut sicherem, frischem Fleisch und Geflügel ist heute und auch sicherlich in absehbarer Zukunft eine kaum erfüllbare Illusion.

Aber auch in technologischem Bereich der Lebensmittel-Verarbeitung gibt es noch viele hygienische Schwachstellen. Viele Maschinen und Geräte haben zwar einen erstaunlich hohen Wirkungsgrad, sind aber schwer oder überhaupt nicht richtig zu reinigen und können eine permanente Produktkontamination bewirken. In wärmeren Ländern ist die wirksamste Massnahme zur Unterbrechung der verhängnisvollen fäkalen-oralen Kontaminationskette über das Wasser vor allem die Verbesserung der Trinkwasserversorgung einerseits und der Fäkalien-Entsorgung andererseits. Das ist ein lösbares, rein technologisch-ökonomisches Problem. Weit schwieriger ist die ebenso notwendige Hygiene-Erziehung der Menschen.

- Die Eliminierung nicht nur der primären sondern auch der sekundären Risikofaktoren durch technologische Massnahmen, vorzugsweise durch Hitzepasteurisation, ist zwar sehr effektiv aber leider nur begrenzt möglich. Überall wo die Milch pasteurisiert wird, kommen kaum noch Erkrankungen nach Milchgenuss vor. In

Schottland, wo noch relativ viel Rohmilch getrunken wird, ist ein erheblicher Prozentsatz von Salmonellen darauf zurückzuführen. Frische oder tiefgefrorene Produkte lassen sich aber ohne Zustandsveränderung nur durch Bestrahlung mit ionisierenden Strahlen wirksam pasteurisieren. Eine Experten-Kommission der WHO hat vor kurzem eine Bestrahlung von Lebensmitteln mit Dosen bis zu 10 KGy als gesundheitlich unbedenklich empfohlen. In einigen Ländern, noch nicht in der Schweiz, ist bereits die Bestrahlung einer Reihe von Lebensmitteln zugelassen. Eine wirksame Salmonellen-Inaktivierung in tiefgefrorenem Schlachtgeflügel ist nur durch Bestrahlung möglich. Trotz aller emotionalen Widerstände dagegen dürfte sich die pasteurisierend wirkende Bestrahlung in absehbarer Zukunft doch bei einigen Produkten durchsetzen, da sonst keine alternative Verfahren zur Verfügung stehen.

Von grösster Bedeutung ist aber in der Praxis die sichere Kontrolle und Beherrschung der sekundären Risikofaktoren, das heisst Verhütung von Vermehrung und Toxinbildung der primär vorhandenen oder auch zwischenzeitlich zusätzlich übertragenen lebensmittel-toxigenen und pathogenen Bakterien im Produkt. Dies muss durch entsprechende technologische Massnahmen mit grösstmöglicher Sicherheit verhindert werden. Nicht die Anwesenheit, sondern die Vermehrung dieser Bakterien in Lebensmitteln infolge falscher Behandlung ist die Hauptursache für die Ausbrüche von Lebensmittelvergiftungen. Und dies geschieht überwiegend auf der letzten Stufe der Speisenherstellung in der Gross- und Kleinküche, viel weniger bei der industriellen Herstellung, wie Erhebungen aus den USA zeigen. In Europa dürften die Verhältnisse ähnlich liegen. Hauptursache sind ungenügende, das heisst zu warme Zwischenlagertemperaturen, und unzureichende Erhitzung, daneben auch unzureichende Heisshaltung und ungenügende Reinigung. Wichtigste Gegenmassnahmen sind also konsequente Kühlung, ausreichende Erhitzung und Sauberkeit. Das sind alles nur höchst einfache, unkomplizierte und leicht durchzuführende Verfahren. Sie müssen nur konsequent angewandt werden. Hier liegt aber das Kernproblem. Neue spektakuläre technologische Verfahren sind mit Ausnahme der Bestrahlung höchstwahrscheinlich auch in Zukunft kaum zu erwarten. Nachhaltige hygienische Sicherheit ist auch nicht durch Endproduktkontrollen zu erreichen, sondern nur durch einfache, aber konsequent und permanent angewandte prophylaktische Massnahmen während der gesamten Lebensmittel-Ver-

arbeitung. Ausserdem ist ihre Einhaltung immer wieder zu kontrollieren. Hygiene und Hygienekontrolle können erhebliche Kosten verursachen, die keinen Mehrertrag bringen, sondern nur eine zusätzliche relative Sicherheit. Deswegen wird immer wieder zuerst an dieser Stelle gespart.

Hygienisch richtiges Verhalten ist letztlich nur die Summe einfacher Techniken und Verhaltensweisen, muss aber durch entsprechende Schulung immer wieder eingeübt werden. Die Vermittlung des richtigen Hygieneverständnis ist in erster Linie ein psychologisches Problem. Bei konsequenter Hygiene brauchten alle bakteriellen Lebensmittelkrankungen eigentlich überhaupt nicht vorzukommen.

Weil es aber schwierig ist, den Menschen und seine Gewohnheiten zu ändern, fallen alle Zukunftsprognosen eigentlich ziemlich pessimistisch aus. Zumindest in den industrialisierten Ländern sollte es gelingen, den derzeit immer noch andauernden Anstieg der bakteriellen Lebensmittelkrankungen zu stoppen und vielleicht sogar drastisch zu reduzieren. In den Ländern der Dritten Welt wird neben der Beseitigung des Hungers der Schutz der immer mehr werdenden Menschen vor ihren eigenen Ausscheidungen wahrscheinlich in Zukunft einer der wichtigsten gesundheitspolitischen Aufgaben sein.

Prof. Dr. Wilhelm Schmidt-Lorenz

Promotion zum Dr. rer. nat. in Mikrobiologie an der Universität Göttingen, 1955. Habilitation an der Universität (TH) Karlsruhe 1968. 1972 Professur für Mikrobiologie an der Universität Hannover. Seit 1973 Professor für Lebensmittelmikrobiologie und Leiter des Laboratoriums für Lebensmittelmikrobiologie.

Forschungsschwerpunkte: Technologisch wichtige Eigenschaften von toxigenen und pathogenen Bakterien in Lebensmitteln, bakterieller Verderb von frischen Lebensmitteln, mikrobieller Verderb von verarbeiteten Lebensmitteln durch xerophile Schimmelpilze, osmotolerante Hefen, kältetolerante Hefen und Schimmelpilze, oligocarbotolerante Bakterien im Wasser u.a.

Neues aus Wissenschaft und Technik

Ingenieure und Industrie in Japan

Kurzbericht der Studiengruppe der Schweizerischen Akademie der Technischen Wissenschaften (SATW), Dr. h.c. A.W. Roth, Dr. M.P. Forrer, Prof. J.J. Morf, F. Sutter.

1. Einleitung

Die SATW, welche als Dachgesellschaft die wichtigsten technischen Fachvereinigungen der Schweiz mit ihren über 40.000 Mitgliedern zusammenfasst, hat eine Studiengruppe beauftragt, über die *technisch-wissenschaftlichen Strukturen und Zielsetzungen Japans unter besonderer Berücksichtigung der Rolle der Ingenieure* Bericht zu erstatten. Auf Grund eines eingehenden Literaturstudiums und vor allem einer durch das eidgenössische Departement für Auswärtige Angelegenheiten und durch die japanische Science and Technology Agency (STA) vermittelte Studienreise entstand ein Gesamtbericht, der detaillierte Feststellungen betreffend einzelner Aspekte enthält. Es wird hierbei einerseits auf Unterschiede der Methoden und Strategien gegenüber den westlichen und speziell den schweize-

rischen Auffassungen hingewiesen, andererseits werden aber auch Gemeinsamkeiten angeführt, die oft unterschätzt werden. Der vorliegende Kurzbericht der Arbeitsgruppe soll einen Überblick über die wichtigsten Feststellungen geben. Zur Hauptsache sollen hierbei strukturell quantitative Betrachtungen gemacht werden, da sich aus diesen eine gute Korrelation mit den wesentlichen Stärken der japanischen industriellen Aktivität ergibt. Es wird aber auch versucht, Beziehungen zu besonderen Motivationen und sozio-kulturellen Aspekten, dort wo diese scheinbar klar zutage treten, herzustellen. Der *japanische Inlandmarkt* einerseits und das *Ausbildungssystem* andererseits erschienen der Arbeitsgruppe als wesentliche Voraussetzung des industriellen Potentials und werden deshalb anschliessend an die Einleitung beschrieben.

2. Der japanische Inlandmarkt

Der westliche Beobachter sieht die japanische Industrie im allgemeinen unter dem Gesichtspunkt ihrer Aktivität, als Konkurrent, auf dem eigenen westlichen Markt. Deren unbestreitbare Erfolge führen zur unrichtigen Auffassung, dass Japan für und vom Export

lebt. Die Bemühungen der Arbeitsgruppe, dieses Land auch aus der Sicht der Ingenieure zu verstehen, haben aber im Gegensatz dazu das unerhört starke Eigenleben des japanischen Marktes hervortreten lassen. Die erfolgreichen Exportprodukte sind meistens solche, die vom Inlandmarkt benötigt oder bevorzugt werden. Dies war bereits für die Fotoapparate vor 20 Jahren der Fall und bestätigt sich heute für Elektronikkomponenten mit Transistoren, für Unterhaltungselektronik mit Video-Geräten oder auch in der Energietechnik mit den Vakuum-Schaltelementen.

Die Bedeutung des Inlandmarktes wird aber auch durch die Zahlen bestätigt. Das Bruttosozialprodukt Japans betrug pro 1980 1940 Milliarden SFr., davon entfallen nur etwa 10% auf den Export. Vergleicht man diese Zahl mit den 28% der Schweiz, den 21% Deutschlands, den 13% für Europa's ausserkontinentalen Handel oder mit den 8% für den Aussenhandel der USA, so ist auch zahlenmässig belegt, dass sich der Aussenhandel Japans eher unter der Norm hochentwickelter Länder der freien Welt bewegt. Unter der raschen Zunahme der Exporte ist das Wachstum des Inlandmarktes weniger beachtet worden. Mit dem erwähnten Bruttosozialprodukt steht Japan vor der BRD und etwa auf der Hälfte der USA.

Lässt man die Europäische Gemeinschaft beiseite, die mit ihrer Vielfalt an Währungen, Steuersystemen und technischen Normen nicht als Markt angesprochen werden kann, so ist Japan der zweitgrösste, und der am *raschesten zunehmende Markt der Welt*. Erst wenn man diesen Umstand in vollem Umfang in Rechnung stellt, kann man die Strategien und Strukturen der japanischen Industrie verstehen (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Umsatz, Inlandanteil und Pro-Kopf-Umsatz einiger Firmen im Vergleich zur Schweiz

Firmen	Jahresumsatz Mio SFr.	Inlandanteil %	Pro-Kopf-Umsatz SFr.
JAPAN			
Hitachi	30.070	72	195.000
Matsushita	28.000	54	237.000
Toshiba	19.813	74	192.000
Mitsubishi	11.717	80	
NEC	10.180	67	148.000
Fujitsu	6.506	80	217.000
Meidensha	870	70	186.000
SCHWEIZ ¹			
Industrie gesamthaft	42.600		145.000
Maschinen und Elektro	18.700	ca. 35	125.000

¹Aus der Erhebung 1980 «Forschung und Entwicklung...» des Vororts (nur grössere Betriebe erfasst).

Bedenkt man im weiteren, dass das Staatsbudget nur 18% des Bruttosozialproduktes beträgt, (Schweiz 20%, Dänemark und Schweden 40%) so ist damit der *ausgesprochen privatwirtschaftliche Charakter des japanischen Marktes* dokumentiert. Er hat sich denn auch unter den allgemein gültigen Gesetzen der freien Wirtschaft einerseits und infolge der weitgehenden Internationalisierung der hochentwickelten Techniken andererseits von seinen folkloristischen Aspekten aus der Aufbauphase 1960 bis 70 zunehmend gelöst. Als solche können die Prädominanz von Handelshäusern und die exklusiven Bindungen zwischen diesen, Banken und Grossfirmen bezeichnet werden.

Der japanische Markt ist, wie sonst nur der nordamerikanische, warenmässig weitgehend universell und *durch härteste Konkurrenz geprägt*. Nicht nur müssen Spitzenprodukte zu günstigen Preisen angeboten werden, sondern diese müssen auch über eine Service-Organisation betreut und vor allem durch intensive Werbung populär gemacht werden.

Die dem Markt entsprechende Industriestruktur entspricht in ihrer Vielfalt und Universalität der Bedarfsabdeckung derjenigen der

USA. Die Dominanz der Idee einer freien Wirtschaft kommt in der Industrie sehr klar zum Ausdruck. Forschungs- und Investitionsausgaben haben einen eindeutigen Vorrang gegenüber Sozialleistungen und Dividenden.

3. Das japanische Ausbildungssystem

Das Bildungssystem umfasst sämtliche Schichten der Bevölkerung in unerhört breitem Ausmasse:

- 94% eines Jahrgangs gehen in die Mittelschule
- 37% eines Jahrgangs schliessen einen tertiären Bildungsgang von 4 evtl. 3 Jahren ab, 28% in Hochschulen,
- bezogen auf die männliche Bevölkerung sind es 44% eines Jahrganges, die in Hochschulen gehen.

Diese Demokratisierung der Bildung ist umso überraschender, als dass die letzten 3 Jahre der Mittelschule und die 4 Jahre Hochschule finanziell zum grösseren Teil von den Schülern, bzw. ihren Eltern, getragen werden. Man muss annehmen, dass die Bildung infolge der hohen Bevölkerungsdichte sowohl als soziales Element wie auch in bezug auf individuelles Entfaltungspotential einen erhöhten Stellenwert besitzt.

Die seit dem 2. Weltkrieg kontinuierliche Wohlstandszunahme wird von der Bevölkerungsmehrheit direkt mit der Bildung und der sich daraus ergebenden technischen Entwicklung in Zusammenhang gebracht.

Für die Industrie von besonderer Bedeutung erachtet die Studien-gruppe die hohe Ausbildungsquote von Ingenieuren, welche mehr als das doppelte der Schweiz beträgt, selbst wenn man dabei alle Ingenieurschulen und die industrieorientierten Naturwissenschaften wie Chemie hinzuzählt (s. Tabelle 2). *Soll die Schweiz durch produkt- und qualitätsorientierte Innovation konkurrenzfähig bleiben, so sind höhere Ingenieurquoten (ETH und HTL zusammen) notwendig*. Eine zeitlich rasche und kostenmässig tragbare Lösung ist am ehesten denkbar durch Erhöhung der Absolventenzahlen an Ingenieurschulen verbunden mit einer Erweiterung der Zutrittsbedingungen.

Tabelle 2: Jährliche Ingenieurdiplome

	Japan		Schweiz	
	Personen	% eines Jahrg.	% eines Jahrg.	Personen
Nationale Universitäten	20.000	1,2	0,8	800 Hochschulen, Ing. Abt.
Private Universitäten	70.000	4,4	0,4	400 Naturwissensch.-Abt.
Technische Colleges	10.000	0,6	1,7	1.700 Ingenieurschulen
Gesamthaft	100.000	6,25	2,9	2.900 Gesamthaft

4. Die Rolle des Staates in der Forschung

Aus der Sicht der finanziellen Forschungs- und Entwicklungsaufwendungen (F.u.E.) kann festgestellt werden, dass der japanische Staat im Jahre 1980 ca. 10 Milliarden Franken ausgegeben hat. Dies sind 27,6% des Gesamtaufwandes F.u.E. Japans.

Die staatlichen Mittel verteilen sich wie folgt:

- 53% Ministerium für Bildung (Mombusho)
 - z.Hd. der allgemeinen Universitätsforschung
- 30% Ministerpräsidium z.Hd. der Agentur für Wissenschaft und Technologie (STA)
 - für Atomenergie, Raumforschung, Informationszentrum, industrielle Projekte
- 8% Ministerium für internationalen Handel und Industrie (MITI)
 - z.Hd. der Agentur für Industrielle Wissenschaft und Technologie (AIST) für Alternativenergie, Energieeinsparung, Materialforschung, Opto-Elektronik, Sub-Mikron-Technik
- 4% Ministerium für Landwirtschaft
- 5% Andere Ministerien.

Die Mittelverteilung lässt erkennen, dass der japanische Staat seine Verantwortung in den Schwerpunkten der Universitätsforschung, der nationalen Aufgaben (Atom-, Raumfahrt-, Alternativenergie-forschung) und den industriellen technologischen Entwicklungen

wahrnimmt. Diese Schwerpunkte finden sich in ähnlichen Relationen auch im wesentlich bescheideneren Forschungsetat der schweizerischen Verwaltung (s. Tabelle 3).

Tabelle 3: Mittelaufteilung 1980

	Japan		Schweiz
	Mia.Yen	Mia.SFr.	Mia.SFr.
Gesamte Forschungsmittel (F + E)	4684	38	3,77
Staatliche Mittel (inkl. Universitäten)	1292	10,5	0,94
in Prozent	27,6%	27,6%	25%
Private Mittel	3392	27,7	2,83
in Prozent	72,4%	72,4%	75%
Staatsbudget	42590	346	47
Brutto sozialprodukt (BSP)	238,980	1942	177
Verhältnis F + E zu BSP	1,96%	1,96%	2,13%
F + E pro Kopf der Bevölkerung		322 SFr.	610 SFr.
Anzahl Forscher (CH inkl. HTL-Ingenieure)	302.000		14.000
davon in staatlichen Stellen	120.000		ca. 3.500

Aus der Sicht des japanischen Industriepotentials ist das Vorgehen des MITI von ganz besonderem Interesse. Von ihm werden auf Grund einer Konsensfindung zwischen einer Reihe von staatlichen und privaten wissenschaftlichen Beratungsgremien für die Zukunft interessante Problemstellungen definiert und in Projektform zur Bearbeitung vorwiegend an staatliche Laboratorien vergeben. In diesen Prozess sind sowohl STA wie AIST einbezogen, sodass ausserhalb Atom- und Raumforschung grössenordnungsmässig 20.000 Forscher an solcher Auftragsforschung für Zukunftstechnologien arbeiten. Die Grösse des staatlichen Budgets gestattet, im Gegensatz zur Schweiz, eine aktive Forschungspolitik zu betreiben, Stossrichtungen sind hierbei unter anderen: optische Kommunikationstechnik, Sub-Mikron-Integration, Super-Computer, Automation. Die Studiengruppe hatte Gelegenheit, das bekannte physikalisch-chemische Laboratorium RIKEN und das elektrotechnische Laboratorium ETL zu besuchen. Letzteres ist neuerdings ein Bestandteil der aus dem Boden schießenden Wissenschafts-Stadt TSUKUBA. An beiden Orten sind die Leistungen ebenso wie die Ausstattung beeindruckend.

Das an Forschern gemessene 20-fache Potential Japans gegenüber der Schweiz lässt nicht nur eine aktive, bewusst auf Zukunftsprobleme ausgerichtete Forschungspolitik zu, sondern es gestattet auch, Anstrengungen auf sozusagen allen wesentlichen Forschungsgebieten zu unternehmen. Der Staat übernimmt deshalb auch in Zusammenarbeit mit der Industrie auf der Basis der Arbeit von etwa zwanzig «Wissenschaftsräten» eine Verantwortung in der Früherkennung technologischer Tendenzen.

Eine wichtige Rolle nimmt der Staat auch in bezug auf Infrastruktur und zwar auf dem Gebiet der Information und Dokumentation wahr. Neben einer Reihe im Universitätsverbund schon bestehenden Systemen baut die STA ein nationales Informationszentrum für Wissenschaft und Technologie (JICST) auf. Dieses arbeitete 1982 mit 330 Personen und einem Budget von 52 Millionen Franken. JICST bearbeitet 10.000 wissenschaftlich-technische Zeitschriften mit Hilfe von 5.000 aussenstehenden Spezialisten. Personal und Budget sollen sich in wenigen Jahren verdoppeln.

5. Akzente des Selbstverständnisses der industriellen Unternehmungen

Im Gegensatz zur Schweiz verwirklicht sich die Führung der japanischen Unternehmung, das «Management», nicht in Management-Theorien und Umsatzzahlen, sondern in ihren Produkten. Die Begabung zur Empirie, das Formengefühl und die Liebe zum Detail, Eigenschaften, die sich beim Japaner auch bei seinen Bonsai und in Ikebana ausdrücken, machen diese Beziehung zum Produkt geradezu zur Leidenschaft, die es gilt, auch auf die Mitarbeiter als Ganzes zu übertragen.

In der Zusammensetzung der Mitarbeiter besteht ein zweiter gewichtiger Unterschied zu westlichen Firmen. Die Hand in Hand ge-

hende Wohlstands- und Bildungszunahme Japans hat die Personalstruktur der Unternehmungen in den letzten 20 Jahren tiefgreifend modifiziert (s. Tabelle 4). Gegen ein Fünftel der Mitarbeiter sind Ingenieure, ein weiteres Zehntel andere Akademiker, sodass gegen zwei Drittel in Büros und Labor arbeiten.

Tabelle 4: Bildungsgrad der Industriemitarbeiter (Aus G. Bownas, Japans Strategy for the 1980)

	Untere Mittelschule	Obere Mittelschule	Hochschule
1960	53%	37%	10%
1980	9%	61%	30%

Die Unternehmung erhebt den Anspruch einer lebenslangen Bindung der Mitarbeiter und kommt der Verwirklichung dieser Idee recht nahe, indem Gehälter, Arbeitszeit und Pensionierungsalter in weiten Grenzen entsprechend der Konjunktur, flexibel gehandhabt werden. Auch die Gehaltsabstufungen, die zwischen Büro und Werkstatt sehr gering sind, hingegen vom Dienstalter stark abhängen, tragen zur Gemeinschaftsidee bei.

In der gleichen Linie liegt auch der starke Akzent auf Selbstdarstellung, d.h., auf dem Kommunikationswesen der Firmen, intern mit Mitarbeitern, extern mit den Kunden, Aktionären und der Öffentlichkeit. Qualität, Quantität und ebenfalls Aktualität der Firmendokumentation, die in Broschüren, Zeitschriften, Video-Schauen bis zur firmeneigenen Technikschau zur Verfügung steht, sind für den schweizerischen Beobachter absolut verblüffend.

Das anvisierte lebenslange Anstellungsverhältnis verlangt eine intensive und konsequente firmeninterne Schulung und bringt eine sehr vorsichtige und langsame Beförderungspraxis mit sich.

Ein interessanter Akzent liegt in der Methode der Gruppenarbeit, die bis zum eigentlichen Gruppen-Denken geht. Man muss diesen Vorgang als Notwendigkeit, die sich aus der zahlenmässigen Höhe der Akademikerbestände ableitet, und auch als besondere Verhaltensphilosophie interpretieren.

6. Innovation, Automation und Qualität

Diese drei Stichworte konkretisieren zu einem guten Teil die erwähnte Führungsphilosophie des Produkt-Denkens. Auf Grund der etwa dreimal höheren Ingenieurbestände verfügt die Führung japanischer Unternehmen über die personellen Mittel zur Verwirklichung von Innovation, Automation und Qualität (s. Tabelle 5). Weniger logisch erfassbar, aber sehr beeindruckend empfand die Studiengruppe den Mut zu Entschlüssen und das enorme Selbstvertrauen in der Durchführung von zukunftsgerichteten Projekten. Der Entschlussprozess verläuft in der Industrie, wie das bereits bei der Staatsforschung nahegelegt wurde, über eine Konsensbildung. Er ist damit also nicht besonders rasch oder originell. Die grosse Stärke Japans, wo auch die zahlenmässige Stärke der Ingenieurstäbe voll zum Tragen kommt, ist die Schnelligkeit im Ablauf der Forschung, der Erprobung und der Fabrikations-Implementierung, bis zur Automation und zur Warenflusskontrolle.

Die Studiengruppe hatte Gelegenheit, sei es mit Forschungs- und Entwicklungsfachleuten, sei es mit Fabrikationsverantwortlichen, Einblick in drei Erfolgsprodukte zu gewinnen. Bei diesen, d.h., Satellitenbodenstation, Laser-Kommunikation und Vakuumschaltelementen handelte es sich durchwegs um Produkte auf bekannten, mehrheitlich in den USA erarbeiteten Grundlagen. Dank einem massiven Personen- und Mitteleinsatz in der Entwicklung unter gleichzeitiger Inangriffnahme der Qualitäts- und Fabrikationsaspekte gelang es den japanischen Firmen der westlichen Konkurrenz eine entscheidende Länge voraus zu sein.

Die Qualitätspflege durch Qualitätszirkel ist ein japanisches Charakteristikum, das im Westen bereits gut bekannt ist. Für die Studiengruppe waren aber der hohe Erfassungsgrad mit 90% aller Mitarbeiter und die bewusste soziale Integrationswirkung zwischen Büro und Werkstatt eine bemerkenswerte Feststellung. Es wird ge-

Tabelle 5: Mitarbeiter- und Ingenieurbestand einiger Firmen im Vergleich zur Schweiz

Firmen	Japan					Schweiz ¹		
	A	B	C	D	E	Ind. gesamt	Masch. Elektro	Uhren
Mitarbeiter (in Japan bzw. Schweiz)	77000	65000	20000	5574	390	29400	16200	20100
Ingenieure	13000	10000	3400	1870	80	17000	10000	600
Prozentanteil	17	15	17	20	33	5,8	6,2	3
F und E (inkl. Konstr.)								
Prozentanteil	11	7,5	12		23	3,4	3,9	2,1
Produktion und Qualität								
Prozentanteil	6	7,5	5		10	1,7	1,4	

¹Aus der Erhebung 1980 «Forschung und Entwicklung...» des Vororts.

rade für die Schweiz wichtig sein, in der Qualitätsfrage nicht auf einer Tradition auszuruhen, sondern ein aktives Vorgehen zu entwickeln.

7. Die Energieforschung

Die Studiengruppe hat die Energiefragen infolge ihrer Wichtigkeit für die Zukunft der technischen Wissenschaften in ihre Berichterstattung eingeschlossen. In Japan wie im Westen erfolgt die Erforschung neuer Energiequellen, inklusive der Kernenergie, zur Hauptsache mit staatlichen Mitteln. Diese überraschen durch ihren grossen Umfang von fast 3 Milliarden Franken für 1982 und durch ihre breite Streuung auf sozusagen alle denkbaren Alternativen:

Kernenergie (Fission, Brüter, Fusion)	74 %
Kohlenutzung (Verflüssigung, Vergasung)	14 %
Alternativenergie (Sonne, Erdwärme, Wind, Wasserstoff)	6 %
Energieeinsparung (MHD, Gasturbinen, Stirling)	3,6%
Verschiedene	2,3%

Die angesprochenen Spezialisten, auch diejenigen in weniger bevorzugten Bereichen der Alternativenergien, haben sich im wesentlichen hinter diese aus einem typischen Konsens resultierenden Zahlen gestellt.

Die Studiengruppe hatte Gelegenheit, speziell die *solarthermischen Kraftwerke* in Nio zu besuchen. Diese beiden grossen Pilotanlagen von je 1 MWel Spitzenleistung stehen seit einem Jahr in Betrieb. Die technischen Probleme sind gut gelöst oder werden es in Kürze sein. Die Kostenaspekte sehen hingegen äusserst ungünstig aus, indem für 1 MW-Kraftwerke ein Kilowattstundenpreis von 2 Franken und für 100 MW-Werke von 1 Franken nicht zu unterschreiten sein wird. *Die japanischen Erfahrungen stehen hier im Gegensatz zu optimistischen schweizerischen Überlegungen.* Die ausserhalb der staatlichen Projekte angesprochenen Industrieforscher sehen mehr Möglichkeiten in photovoltaischer Erzeugung von Elektrizität. Unbestritten ist die direkte Nutzung der Sonnenstrahlung für Warmwasser.

Die Atomenergie begegnet in Japan nur auf lokaler Ebene einem gewissen Widerstand, figuriert aber als reale Möglichkeit des Erdölersatzes mit Abstand an der Spitze. Ernsthafte Beiträge werden mittelfristig auch von der Kohle und der Erdwärme erwartet.

8. Die Interpretation von Computer und Communication

Die uneingeschränkte Zukunftsgläubigkeit auf dem Gebiet der Übermittlungstechnik fasziniert einerseits und schockiert andererseits. Das Tempo des japanischen Fortschritts auf diesem Gebiet vermittelt die Illusion, *der Mensch stecke schon mitten in einer Integration mit Computer und Communication.* Dieses Stichwort der «C and C» taucht immer wieder auf und umfasst folgende Hauptkomponenten:

- schneller werdende Supercomputer (3 D-Integration, Cryo-electronics, Sub-Mikron-Technik usw.)
- «semi-custom» und opto-elektronische Komponenten

- billiger werdende Microrechner als individuelle und Haus-Computer
- Zusammenschluss aller Komponenten durch Laser, Lichtleiter und Satelliten
- Modularisierung der Software.

Das NTT sieht vor, ein Netz von 25.000 Abonnenten 1984 auf Glasfasertechnik für integrierte Dienstleistungen von Telefon, Fernsehen und Datenkanäle umzubauen. Ein diesbezügliches Pilotprojekt ist für die Wissenschafts-Stadt TSUKUBA derzeit im Gange. In letzterem Projekt sind auch optische Computer-Computer Verbindungen im ganzen Areal vorgesehen.

Die Studiengruppe ist der Auffassung, dass das sehr konsequente Vorgehen in der C und C-Technik, verbunden mit enormen personellen und finanziellen Mitteln, Japan eine führende Stellung in diesem Bereich sichert.

9. Der Trend zur teuren Uhr

Angesichts der Bedeutung der Uhrenindustrie sowohl in Japan wie auch in der Schweiz hat die Studiengruppe diesen Bereich in ihre Betrachtungen einbezogen.

Japan hat sehr früh die guten Voraussetzungen zum Aufbau einer Uhrenindustrie genutzt. International erlebte diese Tätigkeit einen markanten Aufschwung mit der konsequenten Hinwendung zur elektronischen Digitaluhr. Diese ist heute zu einem ausgesprochenen Billigprodukt geworden und wird stückzahlmässig von Fabriken in Hong-Kong eindeutig dominiert (s. Tabelle 6). Japan wie die Schweiz sehen ihre Zukunft in Uhren, die ästhetisch oder funktional mehr bieten, d.h. Analoganzeige oder Uhr mit Rechnerpotential, letztlich bis zum Armbandfernsehen.

Tabelle 6: Uhren-Weltproduktion im Jahre 1981

(in Mio Stückzahlen)

Laut Information des Verbandes der Schweiz. Uhrenindustrie, Biel

	Uhren (komplett)	Schablonen*	Uhren und Schablonen
Schweiz	59	+ 28	87
Japan	78	+ 27	105
USA	10		
China	28,7		
Russland	40	} 213	- 55
Hong Kong	100		
Übrige Länder	34,3		
Total	350		350

*Schablone: Nicht zusammengebauter Satz aller oder verschiedener Teile eines Uhrwerks ausgenommen Zifferblatt, Zeiger und Gehäuse

Die japanische Uhrenindustrie folgt der vorgängig beschriebenen allgemeinen Orientierung Japans. Gegenüber der Schweiz ist sie da-

mit weitgehend vertikalisiert, oft inklusive Produktionsmaschinenbau und mit einem Vielfachen an Ingenieuren dotiert.

Die Entwicklung geht in Richtung automatisierter Produktion teurer Uhren, somit flexibler Systeme für mittlere Stückzahlen. Der Gedanke, anspruchsvolle internationale technische Spezifikationen, in Anlehnung etwa an die Hi-Fi-Normen, zu schaffen, ist erörtert worden und könnte zweifellos für eine für Japan und die Schweiz erwünschte Markttransparenz sorgen.

Die notwendige Abwendung Japans von der Billiguhr wird dieses Land wieder vermehrt zum Konkurrent der Schweiz werden lassen. Angesichts der Grösse des Weltmarktes liegen darin aber auch interessante Zusammenarbeitsmöglichkeiten.

10. Mögliche Reaktionen der Schweiz

Angesichts der weltweiten Anerkennung, die die technischen und industriellen Leistungen Japans in den letzten Jahren gefunden haben, lag es auf der Hand, dass auch die Studiengruppe über weite Strecken über einen positiven und starken Eindruck der Technischen Wissenschaften in Japan berichten kann. Es wäre jedoch falsch, auf Grund solcher Feststellungen und auf Grund der Furcht vor der japanischen Konkurrenz, die zweifellos noch stärker werden wird, sich einseitig auf dieses Land auszurichten. Es gilt vielmehr abzuschätzen, welche Methoden und Strategien Japans lediglich regionale und sozio-kulturelle Bedeutung haben und welche als echte Weiterentwicklung in das weltweite technisch-industrielle Verhalten eingehen werden. *Die Schweiz sollte sich soweit auf Japan ausrichten, als sie sich damit schlechthin auf die Zukunft ausrichtet.*

In der Linie dieser Überlegungen muss leider bezüglich Marktpotential mit einer negativen Feststellung begonnen werden. *Der Umstand, dass es Europa nicht gelungen ist, einen freien Markt vergleichbar mit USA oder Japan aufzubauen, wird in den nächsten 20 Jahren nicht aufzuholen sein.* Es wird wohl nicht einmal gelingen, gemeinsame Normen für Fernsehen und Datenübertragung zu

schaffen. *Als einzige Chance in dieser Marktfrage bleibt der Weg über eine zunehmende Multinationalität in der Forschung und vor allem in den industriellen Strukturen.*

Bezüglich des zweiten Pfeilers japanischer Erfolge, des enorm starken Ingenieureinsatzes, muss vorerst festgestellt werden, dass vermutlich kein Land mit hohem Lebensstandard darum herum kommen kann, diesen Weg zumindest tendenziell einzuschlagen. Für die Schweiz führt dies zur Verstärkung der Ingenieurschulen und zu Anlernkursen für Spezialisten in der Praxis.

Die universelle staatliche Forschungspolitik Japans kann nicht auf schweizerische Verhältnisse verkleinert werden. Die Reaktion kann hier sozusagen nur im umgekehrten Weg, d.h., in einer bewusst punktuellen Taktik bestehen. Auch dann aber ist zweifellos Japan in bezug auf Grundlagenwissen und vor allem auf Information, Dokumentation und Früherkennung als Vorbild im Auge zu behalten.

Neben den skizzierten grundsätzlichen Fragen wird der Erfolg einer schweizerischen Reaktion von der gründlichen Überarbeitung der Einzelfragen abhängig sein. Stichworte hierzu können sein:

- *Produkte statt Managementtheorien*
- *Innovation durch Gruppen-Denken*
- *Qualität als integrierendes Firmenziel*
- *Automation schon vom Grundkonzept der Produkte an*
- *Integration von Kommunikation und Computer*
- *Verstärkung der Ausbildung der Ingenieure und deren Einsatz*
- *Passiven und aktiven Zugang zur wissenschaftlichen (englischen) Information.*

Die Studiengruppe ist überzeugt, dass die Auseinandersetzung mit japanischen Leistungen zu einer Bereicherung der Möglichkeiten des Ingenieurs im allgemeinen führt und dass die schwierigen Probleme, die sich aus den Grenzen des Wachstums ergeben, nur durch eine weitgehende Integration der Ideen aller Menschen guten Willens, und hierzu gehören die Japaner, zu lösen sein werden.

Personelle Aspekte der Forschung und Entwicklung (F + E) in der chemischen Industrie

In der kürzlich vom Vorort veröffentlichten Erhebung über Forschung und Entwicklung in der schweizerischen Privatwirtschaft wurden neben den finanziellen Aufwendungen auch die Struktur und Entwicklung der Bestände höher ausgebildeten Personals analysiert. Dabei erfasste man Akademiker aller Richtungen, Absolventen der Höheren Technischen Lehranstalten (HTL) sowie die Absolventen der Höheren Wirtschafts- und Verwaltungsschulen (HWV).

Mit einem Anteil von 13,4% an der Gesamtbelegschaft verzeichnete die chemische Industrie 1980 im Vergleich zu den anderen Wirtschaftszweigen den höchsten Prozentsatz des Personals mit höherer Ausbildung. In diesem Zusammenhang fällt auf, dass der Forschungsaufwand in Geldeinheiten eine deutlich stärkere Zuwachsrate (1975/80) verzeichnete als der Personaleinsatz. Verantwortlich dafür sind einerseits die stark gestiegenen Kosten für moderne, aber rasch wieder veraltete Instrumente sowie für die neue gentechnische Forschungsarbeit. Zudem widerspiegeln diese unterschiedlichen Zuwachsraten aber auch die Anstrengungen bezüglich einer Straffung der personellen Forschungsinfrastruktur.

Im Jahre 1980 waren in der chemischen Industrie 5822 Akademiker (+ 6% gegenüber 1975) sowie 2185 HTL-Absolventen (+ 9%) und 194 HWV-Absolventen (+ 42%) beschäftigt. Von diesen insgesamt 8201 Beschäftigten mit höherer Ausbildung waren 2433 (30%) Ausländer. Teilt man diesen Personalbestand nach Einsatzgebieten auf, so ergibt sich folgendes Bild: 3339 (40,7%) der insgesamt 8201 Beschäftigten mit höherer Ausbildung waren in Forschung und Ent-

wicklung tätig, 1560 (19,0%) in der Produktion, während die restlichen 3302 mit anderen Aufgaben (technisch-kommerzielle und administrative Bereiche) beschäftigt waren. Aufgegliedert nach Bildungsrichtungen waren 59% des in der chemischen Industrie beschäftigten F + E-Personals Naturwissenschaftler, 23% HTL-Absolventen, 12% Mediziner und Pharmazeuten und 6% Ingenieure.

Was die Entwicklung des F + E-Personalbestandes und die Veränderung der Beschäftigtenstruktur im Zeitraum 1975/80 betrifft, fällt v.a. auf, dass das in den eigentlichen F + E-Tätigkeiten eingesetzte Personal mit höherer Ausbildung leicht rückläufig war. Demgegenüber stieg der Einsatz dieser Arbeitskräftegruppe in der Produktion leicht und in den übrigen nicht technischen Bereichen sprunghaft an. Diese Entwicklung ist hauptsächlich auf zwei Faktoren zurückzuführen. Zum einen gewann neben der Produktforschung und -entwicklung im traditionellen Sinn die Verfahrensforschung immer stärkeres Gewicht. Ihr Ziel hat sowohl ökonomische wie auch ökologische Aspekte: es geht nicht nur um eine Senkung der Produktionskosten (z.B. durch Steigerung der Ausbeute im Produktionsprozess), sondern auch um eine Verringerung des Abfalls. Ferner soll ein Minimum an Energie, Rohstoffen und Zwischenprodukten eingesetzt werden.

Der fortschreitende Übergang zur Herstellung von Spezialitäten, die vermehrt einer applikationstechnischen Beratung und Assistenz bedürfen, widerspiegelt sich in der überproportionalen Zunahme des Personaleinsatzes in Marketing und Verkauf. Diese Zunahme ist aber auch die Folge des härter gewordenen Wettbewerbs, der die Unternehmen zu einer noch intensiveren und systematischeren Bearbeitung der Märkte zwang.

IL

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Protokoll der 64. Generalversammlung

Freitag, den 25. März 1983, 13.00 Uhr, im Hörsaal D 1.1, Hauptgebäude der ETH, Rämistrasse 101, Zürich

Vorsitz: Dr. *Paul Rhyner*, Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Der Vorsitzende freut sich, eine grosse Mitglieder- und Gästeschar (85 Personen gemäss Präsenzliste) begrüßen zu können. Die Versammlung bestätigt die fristgerechte Einladung zur 64. GV. Änderungsvorschläge zur Traktandenliste wurden keine eingereicht; die Geschäfte gelangen somit programmgemäss zur Behandlung.

1. *Protokoll der 63. Generalversammlung vom 19. Februar 1982* [siehe CHIMIA 36, 264 (1982), No.6]: Das vom inzwischen verstorbenen Sekretär, Rechtsanwalt *E.A. Dünkelberg* verfasste Protokoll wird einstimmig genehmigt.

2. *Tätigkeitsbericht des Präsidenten für das Jahr 1982* [siehe CHIMIA 37, 59 (1983) No.2]: Dieser wird ohne Gegenstimme angenommen. Der im Berichtsjahr verstorbenen, im Präsidialbericht erwähnten Mitglieder wird ehrend gedacht. Der Vorsitzende gedenkt insbesondere des Ablebens unseres langjährigen Sekretärs, Rechtsanwalt *E.A. Dünkelberg*, dessen Verdienste in der CHIMIA 36, 375 (1982), No.6, gewürdigt worden sind.

3. *Rechnungsablage*: Nach Verlesung des Revisorenberichtes (Dr. *H. Zwicky* und *Ch. Gut*, Chem.HTL) wird die vorgelegte Jahresrechnung 1982 einstimmig genehmigt und dem Quästor *W. Burri*, Ing.Chem., verdankt und Décharge erteilt.

4. *Budget und Jahresbeiträge*: Das mit der Jahresrechnung 1982 an die Anwesenden verteilte Budget 1983 wird einstimmig gutgeheissen. Die Mitgliederbeiträge für das Jahr 1983 betragen inkl. Abonnement unverändert für

Ordentliche Mitglieder	Fr. 60.—
Studentenmitglieder	Fr. 25.—
Firmenmitglieder	Fr. 150.—

Seniorenmitglieder, welche auf den Bezug der CHIMIA verzichten, zahlen ebenfalls wie bisher einen Jahresbeitrag von Fr. 15.—.

5. *Wahlen*: Einleitend führt der Präsident aus, dass der Vorstand schon vor längerer Zeit beschlossen hat, für die Vorstandsmitglieder eine Altersgrenze von 70 Jahren festzulegen. Aus diesem Grund ist letztes Jahr Dr. *Max Rutishauser* als Präsident und Vorstandsmitglied und früher bereits Dr. *Jean Druey* als Beisitzer zurückgetreten. Am heutigen Tag bedeutet diese Altersgrenze den Rücktritt unseres bewährten, langjährigen Quästors *Walter Burri* aus dem Vorstand. Er trat vor 41 Jahren in den Verband ein und wurde sofort bei damals allerdings noch recht kleinem Mitgliederbestand mit dem Kassieramt betraut, welches er bis zum heutigen Tag getreu ausgeübt hat. Anfangs Mai wird der Vorstand *Walter Burri* und dessen Gattin anlässlich einer Samstagsitzung in einer würdigen Feier verabschiedet. Die heutige Generalversammlung ist der Anlass, um unseren Quästor offiziell zu entlassen. Zum Dank und als Auszeichnung für die dem Verband geleisteten Dienste überreicht der Präsident dem scheidenden Quästor mit Akklamation die Ehrenmitgliedschafts-Urkunde und die Max-Lüthi-Medaille.

Des weiteren hat der Vorsitzende die Demission von Prof. Dr. *T. Gäumann* bekanntzugeben. Prof. Gäumann tritt nach 14-jähriger

Tätigkeit in unserem Vorstand wegen grosser Arbeitsbelastung zurück. Zur bevorstehenden Übernahme des Präsidiums der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft entbietet ihm Dr. *Rhyner* die besten Wünsche und verdankt mit herzlichen Worten die Arbeit und das Engagement des Demissionärs in unserem Vorstand.

Zur Neubesetzung des Quästors teilt der Vorsitzende mit, dass *Leo Scheck*, Vicepräsident, in Zukunft auch das Kassieramt übernehmen wird. Zur Entlastung von der Buchhaltungsarbeit steht dem neuen Kassier Herr *P. Kunz* von der Ciba-Geigy AG als Fachmann zur Seite. Der Präsident erinnert ferner daran, dass die Stelle des verstorbenen Sekretärs aus Kostengründen nicht wieder besetzt werde; Sitz des Sekretariates ist nunmehr das Domizil des Präsidenten.

Zu der an dieser Generalversammlung fälligen Wahl des Vorstandes und der Rechnungsrevisoren stellen sich die verbleibenden Mitglieder für eine neue Amtsdauer von 3 Jahren zur Verfügung. Der Präsident lässt über die bisherigen Mitglieder abstimmen, welche einstimmig und in globo wiedergewählt werden, nämlich die Herren *U. Girard*, Chem.HTL, PD Dr. *H.P. Pfander* (Vicepräsident und Vorsitzender der Wissenschaftlichen Kommission), Prof. Dr. *W. Richarz*, *Leo Scheck*, Chem.HTL (Vicepräsident und Quästor), Prof. Dr. *D. Seebach*, Dr. *H. Stauffer* und *P. Koller*, Chem.HTL (Aktuar), sowie die bisherigen Rechnungsrevisoren *Ch. Gut*, Chem.HTL und Dr. *H. Zwicky*. Alsdann wird auf Antrag von Dr. *Jean Druey* ohne Gegenstimme und mit Applaus Dr. *Paul Rhyner* als Präsident wiedergewählt.

Als Ersatz für die an der heutigen GV vorliegenden Demissionen und diejenigen der letzten Jahre schlägt der Vorsitzende unter Angabe von näheren Details* die Herren Dr. *W. Graf*, Dr. *H. Leuenberger*, Prof. Dr. *P. Müller*, Prof. Dr. *J. Portmann* und *B. Zigerlig*, Chem.HTL als neue Vorstandsmitglieder vor. Alle Kandidaten werden einstimmig als Vorsitzende in den Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes gewählt.

6. *Ausblick auf die Tätigkeit 1983/85*: PD Dr. *H. Pfander*, Vorsitzender der Wissenschaftlichen Kommission des SchV, kündigt folgende Veranstaltungen an:

5./6. Mai 1983	Modern Synthetic Methods Seminar
6./7. September 1984	Makromolekulares Symposium
11.-14. September 1984	ILMAC
1985	Farbensymposium
im weiteren sind vorgesehen	- Kolloid/Grenzflächensymposium - Medizinalchemie-Symposium

Die Ausführungen von PD Dr. *Pfander* werden mit Beifall entgegengenommen.

7. Preisverleihungen / Auszeichnungen

7.1 *Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes für 1982*: Dieser konnte leider nicht verliehen werden, weil keine Arbeiten eingereicht wurden.

7.2 *Dr. Max-Lüthi-Preis*: *P. Koller*, Mitglied der von *U. Girard* geleiteten Auszeichnungskommission, führt aus: «In Erinnerung an seinen Ehrenpräsidenten Dr. *Max Lüthi* und in Anerkennung seiner Verdienste um den Schweizerischen Chemiker-Verband und die Schaffung der ILMAC beschloss der Vorstand im Jahre 1980 die Verleihung eines speziellen Preises für ausgezeichnete Diplomarbeiten, welche von den Chemieabteilungen der höheren technischen Lehranstalten der Schweiz der Auszeichnungskommission des SchV zur

*In einem der nächsten Hefte der CHIMIA werden alle derzeitigen Vorstandsmitglieder vorgestellt.

Empfehlung gemeldet werden. Die Auszeichnung umfasst eine Dr. Max-Lüthi-Medaille nebst Urkunde, sowie einen Barpreis von 1000 Franken. Anlässlich der letztjährigen GV konnten erstmals zwei Preisträger geehrt werden. Dieses Jahr geht die Dr. Max-Lüthi-Auszeichnung an

Herrn *Beat Bouquet*, Chem.HTL, aus Bern

zu verleihen. Dies in Anerkennung der allgemeinen Leistungen und aufgrund der eingereichten Diplomarbeit über «Evaluation von Entsorgungsvarianten für leichtflüchtige Halogen-Kohlenwasserstoffe».

Herr Bouquet ist 26-jährig, stammt aus dem freiburgischen La Roche und arbeitete nach seiner Lehre einige Jahre als Chemielaborant. Das Chemiestudium an der Ingenieurschule Burgdorf schloss er im Jahre 1982 mit dem Diplom als Chemiker HTL ab.

8. Umfrage / Verschiedenes: Wird nicht benützt.

Der Vorsitzende dankt allen Anwesenden für ihr Erscheinen, den Vorstandsmitgliedern und allen für den Verband und die Chimia Tätigen für die Mitarbeit und schliesst die 64. Generalversammlung um 13.20 Uhr.

Der Protokollführer:
P. Koller, Aktuar

Die 64. Generalversammlung fand im Rahmen der *Wintertagung 1983* des Verbandes statt, die einem Besuche des Institutes für Lebensmittelwissenschaft der ETH Zürich gewidmet war. Am Vormittag des 25. März vermittelten sieben Dozenten des genannten Institutes unter dem Gesamttitel «*Aufgaben der Lebensmittelwissenschaft heute und morgen*» mit Kurzvorträgen Einblick in die Tätigkeit ihres Institutes. Diese Vorträge finden sich im Teil «*Ange wandte Chemie/Chemie Ingenieurwesen*» dieses Heftes (Seiten 167 bis 176) abgedruckt. Am Nachmittag, nach dem Mittagessen in der Mensa der ETH, konnten die Tagungsteilnehmer an einer geführten Besichtigung des Institutes für Lebensmittelwissenschaft teilnehmen, die interessante Einblicke in die aktuellen Probleme des vielseitigen Gebietes vermittelte.

Neues Mitglied

Gayler Rudolf, Dr.Chem., Holgasstrasse 43, 8634 Hombrechtikon
Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft

2. Juni 1983: Dr. *L. von Planta* (Ciba-Geigy AG, Basel), Zukunftsaussichten der Basler chemischen Industrie.

16. Juni 1983: Prof. Dr. *T. Studer* (Betriebswirtschaftliches Institut der Universität Basel), Das Berufsbild des Chemikers im Wandel der Zeiten — Ergebnisse einer empirischen Studie in der Region Basel.

(Jeweils um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Institutes für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel).

Berner Chemische Gesellschaft

1. Juni 1983: Dr. *B. Böhlen* (Bundesamt für Umweltschutz, Bern), Chemie und Umwelt

15. Juni 1983: Dr. *R. Cettuzzi* und *E. Mathis* (Sicherheitsdienst der Eidg. Technischen Hochschule Zürich), Sicherheit und Brandschutz in chemischen Laboratorien.

Chemische Gesellschaft Fribourg

31. Mai 1983: Prof. Dr. *A. Eschenmoser* (Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich), Chemie der Corphinoide.

14. Juni 1983: Prof. Dr. *A.A. Krasnosvsky* (Academy of Science of the USSR, Director of A.N. Bakh Institut of Biochemistry), Artificial and Natural Photosynthesis.

(Jeweils um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg, Péroles).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

1. Juni 1983: Prof. Dr. *C.W. Kern* (U.S. National Science Foundation, presently at the Université de Genève), Theoretical Quantum Methods and their Application to Metal Clusters.

(Um 17.15 Uhr im Auditoire CE 5, Centre Est, 1er étage, EPFL-Ecublens).

15. Juni 1983: Prof. Dr. *G. Spiteller* (Laboratorium für Organische Chemie, Universität Bayreuth, D-8580 Bayreuth), The Language of Biological Fluids.

(Um 17.15 Uhr im Auditoire XII, Ecole de Chimie, Place du Château, Lausanne).

Chemische Gesellschaft Zürich

25. Mai 1983: Prof. Dr. *D.J. Cram* (Dept. of Chemistry, University of California), Structural and chiral recognition through host-guest complexation.

1. Juni 1983: Prof. Dr. *K.N. Houk* (Department of Chemistry, University of Pittsburgh) Theoretical studies of organic stereoselectivity.

8. Juni 1983: Prof. Dr. *W. Kaiser* (Physik-Department, Technische Universität München), Untersuchungen ultrakurzer, molekularer und biophysikalischer Prozesse mit Hilfe von Pikosekunden-Laserspektroskopie.

15. Juni 1983: Prof. Dr. *I. Olovsson* (Chemisches Institut, Universität Uppsala), Elektronendichte und Wasserstoffbrückenbindung.

(Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal 15-G-19 der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich).

Eidgenössische Technische Hochschule

Makromolekulares Kolloquium. Sommersemester 1983, veranstaltet von der Sektion Makromolekulare Wissenschaften der ETH Zürich. Jeweils Donnerstag (28. April, 19. Mai, 2., 9., 16., 23., 30. Juni, 7., 14. Juli 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).

Chemische Institute der Universität Zürich

Festwoche: 150 Jahre Chemie an der Universität Zürich

Am 29. April 1833 wurde die Universität Zürich und mit ihr das damalige «Chemische Universitätslaboratorium» eröffnet.

Zur Feier ihres 150-jährigen Bestehens organisieren die Chemischen Institute eine Festwoche. Sie gibt Gelegenheit zum freien Besuch von Vorlesungen und Kursen am 21.6.-23.6.; umfasst Tage der offenen Tür am 24.6. und 25.6., eine historische Ausstellung mit Geräten, Dokumenten, Bildern und einer Galerie ehemaliger Dozenten (Eröffnung 20.6.), einen Besuchstag für Mittelschulen (23.6.)

und ein ausgedehntes Vortrags-, Demonstrations- und Führungsprogramm der einzelnen Institute am 24.6. und 25.6.1983. Im Juni/Juli-Heft der «Chimia» wird eine von Prof. C.H. Eugster verfasste reich illustrierte Festschrift mit einer eingehenden Schilderung der Geschichte der Chemie an der Universität Zürich seit 1833 erscheinen. Sonderdrucke à Fr. 10.— können beim Sekretariat des Organisch-chemischen Instituts, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich, vorausbestellt werden.

Ausland

Dechema-Jahrestagung 1983

Die Dechema-Jahrestagung 1983 findet vom 15. bis 16. Juni 1983 in Frankfurt am Main im Dechema-Haus und in den Vortragssälen des Canadian Pacific Plaza Hotels statt.

Programm

Drei Plenarvorträge am 15.6., vormittags:

- Die Makromolekulare Chemie zwischen Materialkunde und Membranbiologie: Polymere Liposomen als Modell für Biomembranen und Zellen (*H. Ringsdorf*, Mainz)
- Entwicklungslinien der Wasserstofftechnologie (*G. Ruckelshaus* und *G. Kaske*, Marl)
- Tendenzen im internationalen Analgenbau und ihre Auswirkung auf den Apparatebau (*L. Jaeschke*, Dortmund)

Die seit 1970 konsequent gepflegte *Biotechnologie* ist erstmals zu einem Sonderprogramm «Jahrestagung der Biotechnologen» zusammengefasst. Dabei nimmt die Vortragsgruppe «Angewandte Genetik» einen breiten Raum ein. Die DECHEMA wendet sich hiermit besonders an diejenigen Biologen, die an der Entwicklung der Biotechnologie mitarbeiten und das interdisziplinäre Gespräch mit Chemikern und Ingenieuren führen wollen.

Die 5 Vortragsgruppen der Biotechnologie (15.6. nachmittags, 16.6. ganztägig) sind:

- Mikrobielle Stoffproduktion
- Gentechnik, Grundlagen und Anwendungen
- Fermentation und Aufarbeitung
- Mikrobielle Materialzerstörung
- Abwasser

Die *Teilnehmergebühren für die Dechema-Jahrestagung* betragen für Mitglieder in industrieller Stellung DM 250.— (für Nichtmitglieder DM 280.—) und für Mitglieder in nichtindustrieller Stellung DM 90.— (für Nichtmitglieder DM 140.—). Die Tageskarte kostet einheitlich DM 170.—.

Das *vollständige Programm* ist erhältlich durch die DECHEMA, Abteilung Tagungen, Postfach 970146, D-6000 Frankfurt 97, oder telefonisch unter der Durchwahl 0611/7564-241, -242 und -243.

Food Engineering 1983

internationale Fachmesse mit Ausrüstungen und Verfahren für die Nahrungsmittel- und Getränkeindustrie, für die Milchwirtschaft und relevante Bio-Technologie.

Process Equipment 1983

Fachmesse für die Prozess-Industrie mit Ausrüstungen und Verfahren für die chemische, petrochemische und pharmazeutische Industrie sowie für Energie- und Umweltschutztechniken.

21. bis 25. November 1983 Utrecht, Holland
Vereinigung Machevo und die Königliche Niederländische Messe, Jaarbeursplein-Utrecht, P.O. Box 8500, 3503 RM Utrecht, Holland

Buchbesprechungen

Die Praxis des organischen Chemikers

43. Auflage. Von Gattermann-Wieland.

Neu bearbeitet von *T. Wieland* und *W. Sucrow*. 1982. XVII + 763 Seiten mit 77 Abbildungen. Walter de Gruyter-Verlag Berlin/New York. Preis DM 58.—.

1894 erstmals erschienen, besass er über einen Zeitraum von mehr als 60 Jahren im deutschen Sprachbereich eine Art Monopolstellung. Nach dem 2. Weltkrieg erwuchs ihm aus dem englischen Sprachbereich ernsthafte Konkurrenz und derzeit konkurrieren im wesentlichen 3 deutschsprachige Praktika mit dem «Gattermann». Ein Vergleich mit den unterschiedlich konzipierten Werken drängt sich auf.

Die Arbeitsvorschriften sind im «Gattermann» recht ausführlich gehalten und beziehen sich — z.B. im Gegensatz zum «Organikum» (Autorenkollektiv) — auf ganz bestimmte Verbindungen. Für den Anfänger hat dies entschiedene Vorteile, und das Werk eignet sich deshalb auch für die Praxis der Laborantenausbildung. Ein entscheidender Unterschied zum «Integrierten Praktikum» (Hünig, Märkl, Saurer) besteht im Verzicht auf die Integration spektroskopischer Methoden. Der Leser findet auf ca. 3 Seiten u.a. die wichtigsten IR Banden tabellarisch präsentiert, während die NMR Spektroskopie vermittels 6 Zeilen gewürdigt wird. Das Zitieren kompetenter Literatur kann dieser gravierenden Lücke nicht gerecht werden. Das kürzlich erschienene Praktikum von Tietze und Eiche erweist sich im Gegensatz zum «Gattermann» trotz abgestufter Schwierigkeitsgrade als recht anspruchsvoll. Das Spektrum der synthetischen Möglichkeiten ist relativ breit angelegt, die Arbeitsvorschriften knapp gehalten und machen häufig einen Rückgriff auf die Originalliteratur notwendig.

Die Bedeutung der vorliegenden Neuauflage besteht nicht zuletzt in den Kapiteln zu den allgemeinen Arbeitsanweisungen und Arbeitstechniken, welche in der vorliegenden Auflage auf 137 Seiten wesentlich erweitert wurden. Strukturierung und Aufbau orientieren sich an den wichtigsten Reaktionsmechanismen. Neu aufgenommen wurden Arbeitsgebiete wie Synthesen über Lithium-organische Verbindungen, die Hydroxymercurierung, Hydroborierung, Bildung und Umsetzen von Enaminen, Michael-Addition, moderne Oxidations- und Reduktionsverfahren. Das knapp gehaltene Kapitel zur qualitativen organischen Analyse macht die Konsultation der zitierten Literatur notwendig. Ein Werk, das sich speziell an den Anfänger wendet, sollte vermehrt und an geeigneter Stelle auf die Gefährlichkeit chemischer Substanzen aufmerksam machen. Eine rechtzeitige Sensibilisierung in dieser Richtung kann der späteren Praxis durch die Ausschöpfung von Substitutionsmöglichkeiten nur zum Vorteil gereichen. Preis und Ausstattung des Werkes lassen keine Wünsche offen.

H. Kühne

Einführung in die praktische Biochemie

Für Studierende der Medizin, Veterinärmedizin, Pharmazie, Biochemie und Biologie. Herausgegeben vom Med.-chem. Institut der Universität Bern und vom Institut für organ. Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart. 3., vollständig neu bearb. Auflage. Beiträge von *H. Aebi*, *U. Brodbeck*, *H. Kohler*, *K. Lauber*, *G. Pfeleiderer*, *J.-P. von Wartburg*, *S. Wyss*. XII + 462 S., 197 Abb., 87 Tab., broschiert, 1982. Karger, Basel, München, Paris, London, New York, Tokyo, Sidney. Preis US\$ 45.—. Das vorliegende Buch nimmt in der biochemischen Literatur eine Sonderstellung ein, indem es sehr weitgehend auf die praktischen Aspekte der Analytik und des präparativen Arbeitens in der Biochemie eingeht. In 14 Kapiteln

- 1) Allgemeines über Anlage, Durchführung und Bewertung chemischer Analysenmethoden
- 2) Wasser und Elektrolyte
- 3) Trennverfahren
- 4) Messmethoden

- 5) Kohlenhydrate
- 6) Lipide
- 7) Aminosäuren, Peptide und Proteine
- 8) Immunchemie
- 9) Nucleotide und Nucleinsäuren
- 10) Harnsäure, Harnstoff, Kreatinin, Harnkonkremente
- 11) Vitamine
- 12) Hormone
- 13) Untersuchung einiger Nahrungsmittel
- 14) Enzyme

werden die wichtigsten Teilgebiete und Stoffklassen der Biochemie behandelt. Jedes Kapitel enthält eine Einführung (Definitionen, Nomenklaturen und Stoffübersichten, jedoch keine Dynamik), und im Anschluss in wechselnder Folge analytische oder präparative Aufgaben, wobei meist sehr ausführliche Vorschriften vorliegen. Das Buch wird somit ein idealer Begleiter eines Biochemie-Praktikums für Mediziner oder auch eines Einführungspraktikums für Studenten der Naturwissenschaften sein.

Die Texte sind sehr sorgfältig und klar redigiert, und die hier vorliegende 2. Auflage konnte wesentlich erweitert und in bezug auf die Methodik auch modernisiert werden. Tabellen und Figuren sind vorbildlich dargestellt.

Das Buch kann für den ihm zugeordneten Zweck vorbehaltlos empfohlen werden.

P. Zahler

Crystals, Growth, Properties, and Applications

Vol. 7: Analytical Methods. High-Melting Metals. Managing Editor: H.C. Freyhardt. 1982. VI + 148 pages, 82 figs. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 98.—

Im ersten Teil des Buchs wird die Direkt-Gitterabbildung im konventionellen Hochauflösungs-Durchlichtelektronenmikroskop auf 45 Seiten von W. Neumann, M. Pasemann und J. Heydenreich (Halle/Saale) dargelegt. Nach kurzen Ausführungen über Grundsätzliches kommt das Problem der Bildinterpretation bei atomarer Auflösung gründlich zur Sprache. Auch das optische Filtern sowie das rechnerische Rekonstruieren eines Bildes nach Subtraktion des Untergrunds sowie die rechnerische Simulierung von Fokussierreihen werden in ihrer Bedeutung gewürdigt. Im Hauptteil folgen Anwendungen und Ergebnisse. Hier findet man die seinerzeitigen ersten Erfolge der Hochauflösungsmikroskopie, welche das Gebiet der Wolframbronzen eröffnet haben. Diese einst als nichtstöchiometrisch geltenden Mischoxide erwiesen sich dabei als durchaus stöchiometrisch zusammengesetzt, wenn auch mit unüblichen hohen Indizes und grossen Elementarzellen, wie im Falle des Nb₁₂O₂₉. Hier fand auch eine 1949 von O. Scherzer veröffentlichte Fokussierbedingung ihre neue Bestätigung: Das «richtige» Bild entsteht bei einer ganz bestimmten, geringen Unterfokussierung. Bei höchsten Vergrößerungen entstehen darüber und darunter u.U. ganz falsche Bilder. Die Autoren zeigen die Direktabbildung von Punktdefekten, Versetzungen und Ausscheidungen wie Cu₄Ti in einer Cu-Matrix. — In einem zweiten Beitrag besprechen K. Yagi, K. Takayanagi und G. Honjo (Tokyo) spezielle in-situ-Experimente im Elektronenmikroskop im Ultrahochvakuum. Dabei wird das konventionelle Durchlichtbild mit Beugung, Reflexion und Durchlicht-Rastermodus in Kombination gezeigt. Der Auf- und Abbau von Monoschichten kann so untersucht werden, wobei gleichzeitig zur Beobachtung vorgenommene Röntgen-Mikrospektroskopie äusserst hilfreiche Dienste leistet. — Den dritten Teil bestreiten G.S. Knapp und P. Georgopoulos (Argonne) mit einer neueren Variante von Röntgen-Adsorptionsspektroskopie, besser bekannt unter dem englischen Namen Extended X-ray Adsorption Fine Structure, oder mit Initialen: EXAFS. Dieses Instrument liefert ebenfalls Auskünfte über die Konstitution der Oberfläche eines Festkörpers, z.B. über den Bindungszustand und die Oxydationszahl der durchstrahlten Atome. Voraussetzung ist allerdings eine leistungsfähige Röntgenquelle wie das Synchrotron in Stanford mit 10¹⁰ Photonen pro eV und Sekunde. Nach einer

grundlegenden Einführung und einer Darstellung der experimentellen Praxis kommen die Autoren zu einigen Ergebnissen, z.B. Al-Cu-Legierungen mit Guinier-Preston-Zonen und ein paar weiteren Spezialgebieten. — Im letzten Teil des Buchs berichten E.M. Savitsky, G.V. Burkhanov und V.M. Kirillova (Moskau) über die Einkristallzüchtung von hochschmelzenden Metallen in einem Plasma, im Lichtbogen und Inertgas. Sie gelangen auf diese Weise zu Einkristallen nicht nur von Wolfram, sondern auch von Carbiden wie NbC, NiC, HfC und TaC, mit Kristalldurchmessern von 2 cm und Versetzungsdichten um 10⁶ - 10⁷ pro cm². Eines der interessantesten Resultate ist die Bestätigung, dass Molybdän und andere spröde Metalle bis zur Temperatur des flüssigen Heliums duktil bleiben, wenn sie genügend rein sind.

R. Giovanoli

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

(Keine Besprechung)

Unterrichtspraxis Chemie.

Sekundarstufe I.

Von E. Höfling, H. Menrad, C. Seidel, U. Schmid und W. Wagner.

Verlag Moritz Diesterweg Frankfurt a.M./Berlin/München und Verlag Sauerländer Aarau/Frankfurt a.M./Salzburg.

Comprehensive Analytical Chemistry.

Vol. XVII: Gas and Liquid Analyzers.

By J. Vána.

Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam/Oxford/New York.

New Horizons of Quantum Chemistry.

Proceedings of the Fourth International Congress of Quantum Chemistry.

Ed. by P.-O. Löwdin and B. Pullmann.

D. Reidel Publishing Company Dordrecht/Boston/London.

The Coordination Chemistry of Metalloenzymes.

Ed. by I. Bertini, R.S. Drago and C. Luchinat.

D. Reidel Publishing Company Dordrecht/Boston/London.

Molecular Quantum Mechanics.

Second Edition.

By P.W. Atkins.

Oxford University Press Oxford/New York.

Survey of Drug Research in Immunologic Disease.

1. Aliphatic Derivatives.

By Vassil St. Georgiev.

S. Karger - Verlag Basel/München/Paris/London/New York/Tokyo/Sydney.

The Sense of Smell.

By R.H. Wright.

CRC Press, Inc. Boca Raton/USA.

Electron - Atom and Electron - Molecule Collisions.

Ed. by Juergen Hinze.

Plenum Press New York and London.

Metal Interactions with Boron Clusters.

Ed. by Russell N. Grimes.

Plenum Press New York and London.

Organic Synthesis. The Disconnection Approach.

By Stuart Warren.

John Wiley + Sons. Chichester/New York/Brisbane/Toronto/Singapore.

Intramolecular Dynamics. Vol. 15.

Ed. by J. Jortner and B. Pullmann.

D. Reidel Publishing Company Dordrecht/Boston/London.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen



Vom 7. bis 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 —

PRO AQUA - PRO VITA 83 —

Masstab für Umwelttechnik

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 Ausstellungssektor 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 Exportförderungszentrum 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 Gemeinschaften und darüberhinaus an alle an Umweltschutzfragen interessierten Kreise.

Ausstellerberichte

Orion Research AG, 8700 Küsnacht

pH-Meter und -Elektroden, Zubehör

Durch ein neuartiges pH-Meter, das mit jeder gebräuchlichen pH-Elektrode die Temperatur messen kann, werden jetzt auch dort temperaturkompensierte pH-Messungen möglich, wo die Anwendung eines Temperaturfühlers bisher problematisch war.

Steckkopfverbindungen bei pH-Elektroden führen dazu, dass weder Kabel noch Elektro-

de bei der Montage gedreht werden müssen. Das Elektrodenangebot umfasst:

- Ross-Elektrode, eine pH-Elektrode, die praktisch keine Temperaturhysterese aufweist
- Nachfüllbare pH-Elektrode mit unzerbrechlichem Epoxyschaft
- Eine spezielle Chlorid-Elektrode, Bromid- und Jodidinterferenzen können eliminiert werden
- Ultrasensitive Chlorid-Elektrode für Spurenanalysen

Halle 26, Stand 257

Leserdienst 19

Sawa Pumpentechnik AG, 9205 Waldkirch

Die aktuellsten Produkte unserer Partner sind:

Sawa — fahrbare, SEV-geprüfte, selbstsaugende Kreiselpumpen, die robusten ZAPumpen (P.) aus V4a-Stahl, Zahnrad-P. mit Fördermengen von 2-70 l/min., PE-76 Probeentnahmegereäte in bewährter und solider Bauart. Sawa-Produkte werden vollständig in der Ostschweiz hergestellt.

Dickow — Norm-, Hochdruck- und Seiten-



kanal-Pumpen für Wasser und andere Flüssigkeiten mit dem bewährten Dickow-Gleitringdichtungssystem. Ganz neu, die magnetgetriebene, rostfreie, selbstansaugende Kleinkreiselpumpe aus säurebeständigem Stahl.

Kiesel — Exzenterschnecken-Pumpe für Schlämme und andere dickflüssige Medien. Neu zeigen wir als Schweizer Generalvertreter die Produkte der AKA-Präzisionspumpen GmbH, D-7253 Renningen.

Das Fördern von Flüssigkeiten, deren Problemlösungen und ein fachgerechter Service sind unsere Firmenzielsetzung.

Halle 25, Stand 511 **Leserdienst 20**

Socsil-Inter AG, 1024 Ecublens

Mono — Netzsch-Mohno
Exzenter Schneckenpumpen

Einsatzgebiet: Schlämme, dünn- und dickflüssige Medien. Drucke bis 40 bar und mehr.

Fördermengen: einige l/h bis 150 m³/h.

Ein Auszug der meist gebrauchten Pumpenmodelle auf dem Gebiete des Umweltschutzes wird auf dem Stand präsentiert. Sie sehen unter anderem: verschiedene Kläranlagemodelle.

Das neueste Modell der Mohno Hochdruckpumpe für Schlamm, 40 m³/h., bis 20 bar.

Die neu entwickelte Laborpumpe, ab einigen Litern pro Stunde, bis 12 bar.

Mohno Blockbaupumpen für Anbau von Normmotoren 0.2-20 m³/h., bis 24 bar.

Macerator für das Zerfeinern von Frischschlamm oder andere in der Förderflüssigkeit enthaltene Teile.

Einige einzelne Pumpenteile geben mehr Aufschluss über die neuesten Entwicklungen und Möglichkeiten unseres Anpassungsvermögens bei Sonderausführungen:

Statoren, verschiedenster Materialien, auch nachstellbar.

Rotoren, verschiedenster Materialien, auch aus dünnwandigem Rohrmaterial, V4A.

Wellenabdichtungen.

Rotor für Fördermengen bis 150 m³/h.

Halle 25, Stand 741 **Leserdienst 21**

Sauerstoff- & Wasserstoff-Werke AG, 6002 Luzern

Drei Schwerpunkte dominieren den SWWL-Stand:

Biologische Abwasserreinigung durch Lindox/Unox-Verfahren

Wesentliches Merkmal der 2 Verfahren ist der Eintrag von technischem Sauerstoff anstelle von Luft. Dadurch werden bedeutende

Vorteile erzielt: kleineres Bauvolumen, bessere Schlammigenschaften, kleinere Empfindlichkeit gegen Belastungsschwankungen, keine Geruchsemissionen. Die Verfahren eignen sich für kommunale industrielle Abwässer.

Duale Schlammstabilisierung (DS-System)

Durch die Kombination der bewährten Prozesse aerober und anaerober Schlammbehandlung erreicht das DS-System eine hohe Prozessstabilität und erzeugt neben einem stabilen, hygienisierten Faulschlamm eine hohe Faulgasmenge. Das System bietet sich dank minimalem Bauaufwand auch für Kapazitätserweiterungen bestehender Faulanlagen an.

Systeme zur O₂-Anreicherung von Wasser

Die Systeme arbeiten mit technischem Sauerstoff und werden in den Bereichen Abwasserbehandlung, Trinkwasseraufbereitung und Fischzucht eingesetzt. Für überlastete Kläranlagen bieten sie interessante Sanierungsmöglichkeiten durch O₂-Spitzenabdeckung.

Halle 26, Stand 633 **Leserdienst 22**

VEGA Messtechnik, 8320 Fehraltorf

Unabhängig von allfälligen Störschraubs, die von Verstrebungen, Rührwerken oder anderen Einbauten im Behälter verursacht werden, liefert das Impuls-Echo-Gerät «Vegason 181/182» fehlerfreie Messungen auch bei schwierigen Bedingungen. Die Messwertfassung erfolgt über einen Mikroprozessor. Das Gerät kommt mit dem Messgut nicht in Berührung.

Ein zugehöriges Auswertgerät ermöglicht den einfachen Fernabgleich unabhängig vom Füllstand. Die Skalierungen lassen sich wahlweise in m, m³, Liter oder Gallonen vornehmen.

Halle 26, Stand 141 **Leserdienst 23**

Kundert Ing. Zürich, AG für Verfahrenstechnik + Automation, 8048 Zürich

Plastometer[®] — neue Durchflussmesser von Fischer + Porter aus durchsichtigem Kunststoff

Technische Fortschritte in der Wasserindustrie, im Ofenbau und in solchen Maschinenbereichen, wo Flüssigkeiten oder Gase gemessen werden müssen, erfordern weiterentwickelte Messgeräte, die die gestiegenen Ansprüche erfüllen und trotzdem preisgünstig sind.

F&P fertigt jetzt eine Typenreihe aus Trogamid-T[®], einem Kunststoff, der transparent, schlagfest, bruchsicher und sehr beständig ist, z.B. gegen Kraftstoffe, Öle, Ketone, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und zahlreiche aggressive Meßstoffe. — Die Durchflussmesser halten Drücke bis 16 bar und Betriebstemperaturen bis max. 80° C aus. Messbereich: 0,28 bis 70 m³/h für Luft und 10 bis 10000 l/h für Wasser.

Der jeweilige Durchflusswert, angezeigt durch den Höhenstand eines Schwabekörpers im Messrohr, ist an einer durchsichtigen Skale genau abzulesen (die besonders grosse Skalenlänge von 250 mm gewährleistet eine Genauigkeitsklasse von 2,5 nach Richtlinie VDE/VDI 3513). Der Schwabekörper hat in seiner Längsachse eine Bohrung; er wird in seiner Vertikalbewegung an einer festen Stange im Messrohr geführt. Er ist so geformt, dass damit Flüssigkeiten weitgehend unbeeinträchtigt von ihrer Viskosität messbar sind. Diese Besonderheit erlaubt, die einfache F&P-Durchflussberechnung anzuwenden, die sich an die Richtlinien VDE/VDI 3513 hält. — Die Schwabekörper sind standardmässig aus CrNi-Stahl, W.-Nr. 1.4305; für die Messung von Gasen mit nur geringem Leitungsdruck werden sie aus Aluminium oder PVC hergestellt.



Ändern sich Meßstoffe oder Betriebsbedingungen, lässt sich die Skale leicht gegen die passende austauschen: Skalenstreifen (ebenefalls aus transparenten Trogamid-T[®]) vom Messrohr abziehen und den neuen auf die Skalenhalter aufstecken. Jeder Skalenstreifen hat zwei verschiebbare Sollwertanzeiger. Verwender von F&P-Durchflussmessern der bekannten Baureihen 10A1190 und 10A2700 («SNAP-IN»), also mit Messrohren aus Glas, können in ihre Geräte jetzt auch Kunststoffrohre einsetzen.

Grenzwertmelder, die über den ganzen Messbereich verstellbar sind, lassen sich genau so einfach anbringen wie an Glas-Durchflussmessern.

Gerätemontage in der Rohrleitung: leicht, schnell, einfach. Anschlussverschraubungen für Klebeanschluss aus PVC (DIN 8063) oder Gewinde aus Temperglass (DIN 2950); Dichtungen aus Ethylen-Propylen.

Halle 26, Stand 143 **Leserdienst 24**

Sigrist-Photometer AG, 8036 Zürich

Staubmessgerät KTN

Das Staubmessgerät ist nun auch in der durch den Hersteller bereits verfolgten Kompaktbauweise als Prozessgerät erhältlich. Die Geräte können nun vermehrt unbeschadet in unfreundlichen Betriebsverhältnissen eingesetzt werden. Photometer und

Bedienungsteil können bis hundert Meter voneinander getrennt montiert werden.

Halle 26, Stand 371

Leserdienst 25

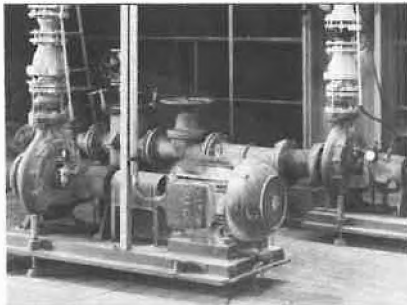
Chemienormpumpen CPK, jetzt von DN 25 - DN 400

Jahrzehnte an Erfahrungen im Bau eines breiten Pumpenprogramms für chemische, petrochemische und allgemeine Industrie sind unsichtbarer Bestandteil aller Chemienormpumpen CPK.

Bei der Entwicklung der Chemienormpumpen CPK standen die Erfordernisse der chemischen und petrochemischen Industrie im Vordergrund:

- hohe Betriebssicherheit
- breiter Anwendungsbereich
- genormte Anschlussmasse und genormter Q-/H-Bereich

Die Baureihe CPK wurde durch verschiedene anwendungsgerechte Grössen erweitert. Für fast alle Einzelfälle steht somit eine wirtschaftliche Pumpengrösse zur Verfügung. 26 Baugrössen der CPK lassen sich — auch nachträglich — mit einem Inducer ausrüsten, wenn anlagenseitig ungünstige NPSH-Verhältnisse vorliegen.



Zum Fördern gashaltiger Flüssigkeiten sind 9 Grössen der Baureihe CPK alternativ mit einem offenen Radialrad erhältlich.

Die CPK wird unter anderem auch auf den Gebieten der Luftreinigung, z.B. in Absorptionsanlagen und Luftwäschern, in der Abfallbeseitigung, z.B. in Entgiftungsanlagen und Sondermüllanlagen und im Recycling in der Rohstoffgewinnung eingesetzt.

Das bewährte KSB-Baukastensystem gewährleistet wirtschaftliche Ersatzteilhaltung. Für über 40 Pumpengrössen werden nur 6 Lagerträgergrössen benötigt. Welle, Wellenschutzhülse, Gleitringdichtung und Lager sind daher für eine Vielzahl von Pumpen gleich. Bei Wechsel des Fördermediums lassen sich die produktberührten Teile gegen Teile aus einsatzgerechten Werkstoffen austauschen.

Durch die Prozessbauweise kann beim Ausbau des gesamten Läufers mit Lagerträger das Gehäuse in der Rohrleitung bleiben. Bei Verwendung einer elastischen Kupplung mit Abstandshülse braucht der Motor nicht von der Grundplatte abgeschraubt zu werden. Das zeitraubende Ausrichten der Pumpe nach dem Wiederausammenbau und mögliche Fluchtungsfehler entfallen.

Halle 24, Stand 433

Leserdienst 26

Christ AG, 4147 Aesch

Trinkwasser aus dem Christ Ecopure-Sedac

Bekömmliches und ansprechendes Trinkwasser gehört ganz selbstverständlich zu unseren Vorstellungen über eine angemessene Lebensqualität. In Notfällen aber, wo Trinkwasser direkt aus natürlichen Gewässern bezogen werden muss oder beim dauernden oder temporären Einsatz in Gegenden, in welchen permanente Trinkwassereinrichtungen fehlen, wird die Wichtigkeit einer zuverlässigen Trinkwasserversorgung offensichtlich. Christ führt aus diesem Grunde seit mehreren Jahren kompakte Anlagen vom Typ Ecopure-Sedac zur Umwandlung von stark verschmutztem Oberflächenwasser in Trinkwasser. Bei diesen Anlagen werden die bewährten Methoden wie Desinfektion, Flockung, Fällung, Sedimentation und Filtration in einer kompakten Einheit zusammengefasst, welche im Werk in einem den internationalen Containermassen entsprechenden Rahmen montiert wird. Am Aufstellungsort wird die komplette Anlage auf einen ebenen, festen Untergrund gestellt und ist nach Anschluss der Roh- und Reinwasserleitungen und der Stromversorgung sofort betriebsbereit. Mit einer Stundenleistung von zwischen 3 und 45 m³ wurde diese standardisierte Reihe vor allem für Situationen entwickelt, in welchen an Bedienungs- und Wartungspersonal keine oder nur sehr geringe Anforderungen gestellt werden können.

Christ-Nitrex zur Nitratentfernung aus Trinkwasser

Durch intensive Düngung ist der Nitratgehalt in Grund- und Quellwasser in den letzten Jahren vielerorts so stark angestiegen, dass die zulässigen Grenzwerte von 40 mg/l in der Schweiz und 50 mg/l im EG-Raum überschritten werden. Die Sicherstellung eines vorschriftsgemässen Trinkwassers oder eines spezifikationskonformen Wassers für die Lebensmittel- und Getränkeindustrie ist deshalb für viele Verantwortliche ein wichtiges Anliegen.

Zur Lösung dieser Probleme hat Christ geeignete Nitratentfernungsanlagen entwickelt. Nitrex-Anlagen sind Ionenaustauscheinheiten, die so konzipiert sind, dass sie aus dem Wasser bevorzugt das Nitrat entfernen, ohne die Konzentration anderer Wasserinhaltsstoffe ungünstig zu beeinflussen. In speziellen Fällen kann jedoch auch mittels Teilentsalzungsverfahren, basierend auf der Gegenosmose oder dem Ionenaustausch, der Nitratgehalt zusammen mit anderen Wasserinhaltsstoffen vermindert werden. Während kleine Nitratentfernungsanlagen mit Stundenleistungen von einigen 100 bis zu einigen 10'000 l als Festbettfilter ausgebildet sind, werden Grossanlagen mit Leistungen bis zu einigen 100 m³/h vorzugsweise als quasi-kontinuierliche Systeme konzipiert. Es steht für jeden Leistungsbereich eine angepasste Technik zur Verfügung.

Christ-Ozontechnik

Ozon ist eine höhere, besonders aktive Form von Sauerstoff. Im Ozongenerator durch gewaltige Kräfte zum drei-atomigen Ozonmolekül vereint, reagiert Ozon mit fast allen Luft- und Wasserinhaltsstoffen oder zerfällt spontan zu normalem Sauerstoff. Aufgrund seiner aussergewöhnlichen Oxidationseigenschaften und den heutigen Möglichkeiten der wirtschaftlichen Ozonerzeugung, eröffnen sich viele Anwendungsmöglichkeiten, insbesondere in der:

- Trinkwasseraufbereitung zur Entkeimung, Entfärbung, Desodorierung, Entfernung von Eisen und Mangan sowie von organischen Verunreinigungen
- Badewasseraufbereitung zur Entkeimung und Schöpfung des Badewassers in Sport und Therapierbecken
- Abwasseraufbereitung zur Entfärbung, Desodorierung, Entkeimung und Entgiftung von Abwässern
- chemische Verfahrenstechnik zur Oxidation bei Spezialprozessen
- Abluftaufbereitung zur Desodorierung und Desinfektion (patentierter Nassoxydationsprozess Airozon von Christ)

Christ setzt Ozonerzeugungsanlagen seit vielen Jahren zur Wasseraufbereitung ein und beschreitet seit 1981 bei der Eigenfabrikation einer neuen Generation von Druckozoneuren neue Wege.

Wichtige Merkmale der Christ Ozontechnik sind:

- zweckmässige Verfahrenstechnik
- fachmännisches Design
- präzise Fertigung
- zuverlässiger Service

Damit konnte das Einsatzgebiet der Ozontechnik auf Bereiche ausgedehnt werden, die bisher von anderen Oxidations- und Desinfektionsverfahren beherrscht wurden.

Halle 24, Stand 543

Leserdienst 27

Dr. Bruno Lange GmbH, D-4000 Düsseldorf 11

pH-Meter LEC 100

Mit dem angebotenen pH-Meter können über zwei Bedienungstasten alle Funktionen und Diagnosen durchgeführt werden. Das Gerät erkennt die entsprechenden Puffer und kalibriert sich selbständig. Die Daten von fünf verschiedenen Puffern lassen sich abspeichern.

Über alphanumerische Digitalanzeigen wird der Bediener durch die Messaufgaben geführt. Bei Auftreten von Gerätefehlern erfolgt eine entsprechende Diagnoseanzeige im Klartext, so dass die Fehlerursache ohne einen Kundentechniker aufgeführt werden kann.

Messungen von pH, Temperatur und Redox sind möglich, zusätzlich lassen sich auch individuelle Messungen durchführen, wie beispielsweise potentiometrische Titrations. Bei der pH-Messung erfolgt die Temperaturkompensation automatisch.

Halle 26, Stand 333

Leserdienst 28

Henry A. Sarasin AG, 4010 Basel

Ionenchromatograph

Die «Dionex»-Geräte erlauben die quantitative Bestimmung von anorganischen und organischen Anionen und Kationen im $\mu\text{g/l}$ und mg/l Bereich. Von speziellem Interesse dürften die Trennmöglichkeiten von Schwermetallen wie Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , pb^{2+} , Zn^{2+} und Polyphosphaten wie Ortho-, Pyro- und Trypolyphosphat nebst NTA und EDTA sein.

Die Ionenchromatographie der zweiten Generation Serie IC 2000i sind in Modulbauweise aus chemisch inerten, nichtmetallischen Werkstoffen gefertigt.

Halle 26, Stand 425

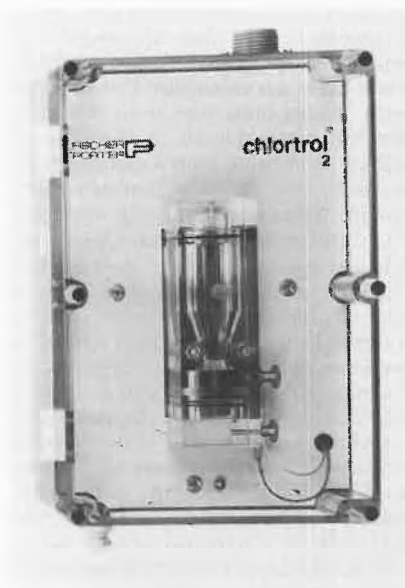
Leserdienst 29

Kundert Ing. Zürich, AG für Verfahrenstechnik + Automation, 8048 Zürich

Chlorotrol 2: Chlorüberschussmessgerät

Der Überschuss an freiem Chlor im Trink- und Badewasser wird mit dem Fischer & Por-

ter «Chlorotrol 2» nach dem amperometrisch-analytischen Prinzip erfasst. — Im zulässi-



gen pH-Schwankungsbereich ist keine Chemiekaliendosierung notwendig.

Ein Differenzdruck-Regler hält den Wasserdurchfluss von ca. 30 l/h bei Einlassdrücken zwischen 0,2 und 4,0 bar konstant; dadurch ist das Ausgangssignal unabhängig von Druckschwankungen im Probenwasser. Innerhalb einer ringförmigen Kupferelektrode ist die Nobelelektrode montiert. Hier rotiert das tangential durch 2 Düsen einströmende Messwasser und reinigt mit Korundkörnchen die Oberflächen der Elektroden, so dass diese aktiv bleiben. Im Wasser mitgeführte Luft — z.B. bei Filterrückspülung, — stört das Gerät nicht, da diese in einer Luftabscheidungskammer entfernt wird.

Das Ausgangssignal 0 bis 20 mA oder 4 bis 20 mA ist mit einer Bürde bis max. 1000 Ohm belastbar. Es ist unabhängig von der Wassertemperatur, weil diese mit einem Temperaturfühler automatisch kompensiert werden. Auf einem Anzeiger kann der Chlorüberschuss direkt in mg/l abgelesen werden. Hier wird auch die Einstellung der Grenzwerte abgelesen, die nach Knopfdruck getrennt mit zwei Drehknöpfen justiert werden.

Halle 26, Stand 143

Leserdienst 30

Laboratoriums- und Apparatetechnik

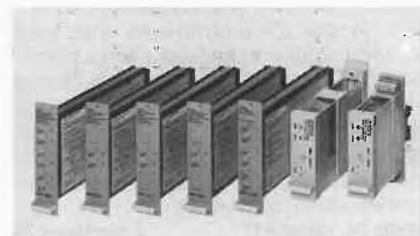
ESC-Geräte-Serie für Ex-Einsatz

Mit der ESC-Baureihe von Systag wurde eine Geräte-Serie entwickelt, die allen Anforderungen im Ex-Einsatz entspricht. Alle ESC-Geräte besitzen SEV*- und PTB**-Prüfbescheinigungen sowie -Zulassungsbewilligungen. Die ESC-Geräte werden einem hochspezifizierten Computer-Testprogramm unterworfen und jedes Gerät wird mit einem Temperaturzyklus auf seinen Temperaturkoeffizienten hin untersucht. Auf Wunsch können auch Prüfzertifikate von jedem Gerät abgegeben werden. Diese aufwendige Prüfprozedur gewährleistet eine höchstmögliche Zuverlässigkeit im Dauerbetrieb und eine sehr geringe Ausfallrate während der ganzen Lebensdauer der Geräte.

Diese Gerätereihe wird für jeden Betriebsingenieur zum unentbehrlichen Instrumentarium im Ex-Bereich.

- Vergossene Bauart, geeignet für Montage in 19"-Racks, nach DIN 41494, IEC SC48D

Übertragung aus eigensicheren in nicht-eigensichere Stromkreise mit galvanischer



Trennung, d.h. erdfrei
- Arbeitsgebiet in Zone 0 und 1
- Signalbereich 0-20mA und 4-20mA
(Option 0-1V, 0-5V)

Anwendung:

ESC-10	(Ex)i Relais	Zone 0
ESC-20	Messumformerspeisegerät	Zone 0
ESC-22	Messumformerspeisegerät	Zone 1
ESC-40	Ausgangstrennwandler	Zone 1
ESC-50	Eingangstrennwandler	Zone 0
ESC-160	Temperatur-Transmitter ¹	
ESC-170	Potentiometer-Transmitter ¹	

¹werden zusammen mit ESC-20/22 eingesetzt

*SEV Schweizerischer Elektrotechnischer Verein

**PTB Physikalisch Technische Bundesanstalt (BRD)

Leserdienst 31

Was den UV-Detektoren in der HPLC-Analyse kalt lässt...

...bleibt dem brandneuen LC-F.I.D. Model 945 von Tracor nicht verborgen.

Sie haben richtig gelesen: Flammenionisations-Detektor für die LC (mit demselben Messprinzip ist man in der Gaschromatographie bestens vertraut).

Nach der LC-Säule wird der Prüfling von der Trägerflüssigkeit getrennt und anschliessend auf dem F.I.D. detektiert.

Weil bei der effektiven Messung nur der Prüfling ohne Trägerflüssigkeit vorhanden ist, sind Hintergrundrauschen oder sonstige Interferenzen ausgeschlossen.

Ebenso werden Störungen nicht auftreten, die z.B. beim Brechungsindexdetektor (R.I.) eine genaue und produzierbare Messung erschweren. Apropos Empfindlichkeit: Der LC-F.I.D. ist empfindlicher als ein RID. Ausführliche Informationen erhalten Sie mit

Leserdienst 32

Die Beckman «Stable Beam»-Familie bekommt Nachwuchs: Den «Scanner», das Video-Spektralphotometer DU-6

Der Scanner, das Video-Spektralphotometer DU-6 gehört zu den registrierenden Photometern der Niedrigpreis-Kategorie.

Bestehend in der Handhabung, da mit der funktionalen Eingabetastatur im Dialog mit dem alphanumerischen Video-Bildschirm in «Windeseile» Messparameter eingegeben oder gespeicherten Messprogramme abgerufen werden können. Messbereichs-Kalibration, Nullpunkt- oder Backgroundkompensation, Systemcheck und Fehlermeldungen erfolgen selbstverständlich automatisch.

Messwerte und Auswertung werden direkt am Bildschirm dargestellt. Jede Bildschirmdarstellung kann über den angeschlossenen Printer/Plotter per Knopfdruck in eine «Hard-Kopie» überführt werden. Die graphische Darstellung der Scans erfolgt synchron zur Messung mit Parameter- und Peakliste auf dem Printer/Plotter.

Trotzdem braucht sich der Anwender über die Messbereichseinstellung vor der Messung

keine Gedanken zu machen, denn mit der Speicher- und Replot-Funktion (Quant I) kann er nachträglich beliebige Reformatierungen, Peak Pick und Scan Search vornehmen, ohne erneut scannen zu müssen.

Standardfunktionen des Gerätes sind: «Scan», zur Spektrenregistrierung in Absorption, Transmission, 1. und 2. Ableitung, «Single λ » und «Multi λ » zur Messung an einer oder mehreren Wellenlängen und «Time drive» zur zeitabhängigen Registrierung. Mit dem Zusatz Kinetic II oder Kinetic III wird das DU-6 zu einem perfekten Gerät für die enzymatische Analytik in biochemischer Forschung und Qualitätskontrolle. Sipper und Probengeber rationalisieren den Probendurchsatz. Mit der zusätzlichen Gel-Scan-Ausrüstung lassen sich Rundgele oder Filme abschnitten und on line auswerten.

Als Software-Paket zur quantitativen Auswertung ist vor allem die Multikomponenten-Analytik (Quant III) eine sehr interessante Anwendung für die pharmazeutische Qualitätskontrolle, da diese Methode eine bestehende einfache und präzise Konzentrationsbestimmung eines Mehrkomponenten-Gemisches ermöglicht. Das Software-Paket Quant II ermöglicht die Einzelkomponenten-Bestimmung bei nicht linearer Kalibrationskurve.

Anwendungsvielfalt, Handhabung und Präzision charakterisieren das Spektralphotometer DU-6, das jüngste Mitglied der Beckman Stable Beam-Familie, ein äusserst leistungsfähiges und preiswertes Gerät für den Routine-Anwendungsbereich.

Leserdienst 38

Dialyseschläuche

Im Gegensatz zur Filtration, bei der die Stofftrennung unter der treibenden Kraft eines hydrostatischen Druckes erfolgt, ist die Dialyse ein Diffusionsprozess, d.h., die treibende Kraft der Stofftrennung ist der Konzentrationsunterschied einer Substanz auf beiden Seiten einer Membran. Unter der Einwirkung dieser Kraft wandern solange Moleküle der Substanz durch die Poren der Membran, bis auf beiden Seiten die gleiche Konzentration herrscht. Die Geschwindigkeit dieses Stofftransportes ist proportional zur Konzentrationsdifferenz und umgekehrt proportional zur Membrandicke. Dabei werden kleinere Moleküle schneller transportiert als grössere. Die Stofftrennung mittels Dialyse kommt daher vor allem für die Abtrennung niedermolekularer Substanz in Frage. Hauptanwendungsgebiet ist somit die Entsatzung hochmolekularer Lösungen. Da bei der Dialyse keinerlei Druck angewendet wird, kommt es auch nicht zu Ablagerungen der hochmolekularen Lösungsbestandteile auf der Membranoberfläche. Gleichwohl treten in den Grenzschichten an den Membranoberflächen erhöhte Konzentrationen der transportierten Substanz auf, die die Wirksamkeit des Trennprozesses erheblich verringern können. Wie bei der Filtration müssen daher auch bei der Dialyse die Konzentrationspolarisationen durch entsprechende Anströmung



der Membranoberfläche kontrolliert werden. Spectra/Por Dialyseschläuche werden feucht in einer 1% Na-Benzoesäure-Lösung konserviert geliefert. Sie dürfen niemals austrocknen. Spectra/Por 6 Dialyseschläuche sind mit molekularen Trenngrenzen von ca. 1000, 2000, 3500, 8000, 10000, 15000, 25000 und 50000 mit verschiedenen Durchmessern lieferbar. Ankreuzen der Leserdienstkarte verschafft Ihnen einen detaillierten Katalog.

Leserdienst 39

Neues Einstrahl-Photodiodenarray-Spektrometer

Das neue Photodiodenarray-Spektralphotometer von Hewlett-Packard, HP 8451A, ist ein computergesteuertes System, das Spektren von 190-820nm innerhalb von 0,1 Sekunden aufnehmen kann. Es erlaubt einen hohen Probendurchsatz und liefert präzise quantitative Ergebnisse.



Das Gerät besitzt hohe photometrische Leistungsfähigkeit; es kann sowohl von einem lokalen Tastenfeld als auch über BASIC-Programmierung gesteuert werden, wodurch — in Forschung und für Routineanalyse — die Produktivität entscheidend verbessert werden kann.

Durch Einsatz eines automatischen Probengebers können mehrere hundert Analysen in der Stunde durchgeführt werden. Die Ergebnisse werden entweder auf dem Bildschirm oder dem eingebauten Printer/Plotter dargestellt. Kinetische Untersuchungen können mit dem neuen Spektrometer durchgeführt werden, da 25 Einzel-Wellenlängen in Abständen von 0,1 Sekunden gemessen werden können. Zusammen mit den Möglichkeiten der Datenverarbeitung, z.B. Berechnung von sogenannten «Ratios», bietet das Gerät wesentliche Vorteile gegenüber herkömmlichen («scannenden») Instrumenten.

Weitere mögliche Analyse-Methoden:

- Fünf Methoden zur Bestimmung von Konzentrationen (mit Multikomponentenanalyse!).
- Matrix-Multikomponentenanalyse zur quantitativen Bestimmung von bis zu 12 Komponenten einer Mischung (über die Extinktions- oder Abteilungsspektren in einem vom Anwender vorgewählten Bereich).

Leserdienst 40

Industriesauger für Giftstoffe

Mit dem neuen Industriesauger Norclean, der nach ZH 1/487, Abschn.2 zugelassen ist, dürfen auch gesundheitsschädliche und giftige Stoffe ohne Einschränkung abgesaugt werden.



Dieser Sauger kann mit elektrischem oder pneumatischem Antrieb geliefert werden. Er ist in ex-geschützter Ausführung erhältlich, geerdet, mit antistatischem Filtereinsatz und Schläuchen. Im Staubsammelbehälter ist ein Hauptfilter eingebaut, das mittels Druckluft automatisch gereinigt wird. Ein zusätzlicher Absolutfilter gewährt eine optimale Sicherheit. Der Staub kann direkt in kleine Gebinde abgesackt werden. Dadurch wird jeglicher direkter Kontakt mit dem Staub vermieden. Mittels Austragshilfe des 80 l-Behälters wird eine restlose Entleerung garantiert. Je nach Saugkopf können Schläuche bis zu 30 m und mehr angeschlossen werden. Leserdienst 41

Neue Firmenschriften

Neuer Haenni-Katalog

Entwicklung, Fabrikation und Verkauf von Präzisions-Messgeräten bilden die Grundlage für eine vielseitige Haenni-Produktepalette, die aus den Bedürfnissen der Praxis entstanden ist. Um den Kunden die richtige



Auswahl eines Messgerätes zu erleichtern, wurde ein neuer, übersichtlicher Gesamtkatalog herausgegeben. Dieser ist in die vier Hauptgebiete Druck, Temperatur, Klima und Solar aufgeteilt. Der Katalog liegt in deutscher Sprache vor, französische und englische Auflagen sind in Vorbereitung. An der Sensor 1983 zeigt Haenni hauptsächlich elektronische Messketten mit piezoresistiven Druckaufnehmern und digitaler Anzeige.

Der Katalog kann angefordert werden mit:
Leserdienst 42

Wasseraufbereitung durch Ionenaustauschtechnik

Neuer Dürr-Arbeitsbericht zur Envitec erschienen

Eine umfassende Darstellung über die Ionenaustauschtechnik gibt der neue Dürr-Arbeitsbericht Nr. 25 mit dem Titel «Wasseraufbereitung in der Oberflächentechnik», der zur Envitec veröffentlicht wurde. Die umfangreiche Darstellung beschreibt im Teil A «Wasseraufbereitung über Ionenaustauschtechnik» ausgehend von der Verunreinigung des Wassers und dem Salzgehalt sowie der Aufbereitung des Rohwassers die Ionenaustauschanlagen sowie den Aufbau einer Ionenaustauscher-Vollentsalzungsanlage und die unterschiedlichen Verfahrenstechniken bei Ionenaustausch-VE-Anlagen. Im Teil B «Ionenaustauscher in der Oberflächentechnik» folgt die Beschreibung des Einsatzes in der Praxis, so in den Kapiteln «Spülbäder», wobei unter anderem die Kreislaufführung diskutiert wird, «Rückgewinnung von Metallen und Prozesslösungen», «Entfernen von Fremdionen» sowie «Vollentsalztes Wasser für Nebenanlagen in der Oberflächentechnik».

Wertvoll speziell für den Praktiker sind die Zahlenbeispiele, wie im letzten Kapitel über die Wasserversorgung einer Lackiererei. Für den Fachmann sind die zahlreichen Hinweise aus der Praxis sicher eine gute Hilfe.

Der Text ist straff gegliedert und klar aufgebaut. Er spricht in erster Linie den Fachmann an, ein entsprechendes Grundwissen wird vorausgesetzt. Prinzipbilder, schematische Darstellungen und Anlagenfotos tragen wesentlich zur übersichtlichen und anschaulichen Darstellung bei.

Leserdienst 43

Dichtungstechnik

Es wird immer schwieriger, das Angebot auf dem riesigen Dichtungstechnik-Markt auch nur annähernd zu überblicken. Ständig werden neue Materialien entwickelt, die den bekannten bei vielen Verwendungszwecken weit überlegen sind; zwei Beispiele jüngerer Datums: die neuen temperaturbeständigen Wellendichtungen aus Fluorpolymer oder die automatisch wirkenden Manschetten-Dichtungen aus Polyurethan.

Um so begrüßenswerter ist es, wenn Firmen die sich auf Dichtungen spezialisiert haben, übersichtliches Informationsmaterial zur Verfügung stellen, mit dem sich der Fachmann à jour halten kann. Das neueste Beispiel in dieser Richtung ist die Broschüre «Leistungsangebot Dichtungstechnik» von Angst + Pfister. Sie stellt zuerst die einzelnen Dichtungsarten in einem Überblick vor und behandelt dann jede einzelne auf den folgenden Seiten gesondert: unter den statischen Dichtungen — alle Halbfabrikate und alle Dichtungselemente; unter den dynamischen Dichtungen — alle Rotations- und alle Hubdichtungen. Aufgeführt werden alle ab Lager und alle auf Anfrage lieferbaren Materialien. Besonders interessant sind die Anga-

ben über zur Verfügung stehendes Informations- und Prospektmaterial.

Den Abschluss der Broschüre bildet ein «Inserat» über die Ingenieur-Abteilung der Firma, die sich ausschliesslich mit Dichtungstechnik befasst. So interessant es ist, zu wissen, dass diese hochqualifizierten Dichtungsspezialisten jedem Interessenten zur Verfügung stehen — Inseratform für diese Mitteilung wäre nicht unbedingt notwendig gewesen. Im übrigen aber ist die Broschüre eine wertvolle Hilfe für jeden, der mit Dichtungen arbeitet. Anfordern mit Leserdienst 44

Aktivkohlen für den Umweltschutz

Die Degussa AG, Frankfurt am Main, hat eine Broschüre (16 Druckseiten, 20 × 26 cm) über «Aktivkohlen für den Umweltschutz» herausgebracht. Nach einer allgemeinen Einleitung und einem kurzen Blick auf die Herstellung und die Eigenschaften der Aktivkohle folgt je eine ausführlichere Abhandlung über Adsorptionsisothermen und das Adsorptionsverhalten von Aktivkohle in Abhängigkeit von der Porenradienverteilung. Der nächste Abschnitt der Broschüre befasst sich mit der Luftreinigung. Dabei sind der Lösungsmittelrückgewinnung, der Reinigung von Zu- und Abluft und der Chemisorption eigene Kapitel gewidmet. Das dann folgende Thema der Abwasserreinigung umfasst Ausführungen über die physikalische Adsorption von Schadstoffen und über den Einsatz von Aktivkohle in biologischen Kläranlagen und bei der Biofiltration. Ausserdem enthält die Broschüre eine Übersicht über die in der Trinkwasseraufbereitung einsetzbaren Degussa-Aktivkohlen, einen Hinweis auf die anwendungstechnische Beratung durch die Degussa und eine kurze Literaturübersicht.

Leserdienst 45

Berichte, Informationen

Die Berufe der Kunststoff-Industrie

Am 27. April führte der Verband Kunststoff verarbeitender Industriebetriebe der Schweiz (VKI) auf dem Rhein in Basel seine diesjährige ordentliche Generalversammlung durch. Der Verbandspräsident, Dr. Werner Schneider — Binningen, konnte neben den Vertretern der Gewerbeverbände Baselstadt und Basellandschaft die Herren Regierungsräte Dr. Edmund Wyss — Baselstadt und Werner Spitteler — Basellandschaft als Gäste begrüßen.

In seiner Präsidentschaft kam der Verbandspräsident insbesondere auf die grossen Anstrengungen der schweizerischen Kunststoff-Industrie in Zusammenarbeit mit dem BIGA auf dem Gebiete der beruflichen Ausbildung zu sprechen. Per 1. Januar 1984 wird das neue Reglement des Kunststoff-Technologen in Kraft treten. Es ist anzunehmen, dass bis zu diesem Zeitpunkt auch das zur Zeit in Revision befindliche Reglement des Kunststoff-

Apparatebauers in seiner durch weitere Verarbeitungsmethoden ergänzten Form verabschiedet ist. Beide Reglemente erhalten einen gemeinsamen Rahmen durch den ebenfalls auf den 1. Januar 1984 in Kraft tretenden, für beide Berufe geltenden Lehrplan der Gewerbeschulen.

Ein besonderes Anliegen der Kunststoff-Industrie ist neben diesen beiden Berufen der Formenbau für die Kunststoffverarbeitung. Im Rahmen der Revision des Lehrreglementes für den Werkzeugmacher soll den besonderen Belangen des hochtechnisierten Formenbaus für die Kunststoff-Industrie Rechnung getragen werden.

Die Berufe der Kunststoff-Industrie sind demnach:

Der Kunststoff-Apparatebauer

- mit Ausbildung in einem der Fachgebiete
- Thermoplast-Apparatebau
- Thermoformteile
- Reaktionsharzformteile
- Faserverstärkte Reaktionsharzformteile

Der Kunststoff-Technologe

mit Ausbildung in zwei der Fachgebiete

- Thermoplastformteile
- Duroplastformteile
- Elastomerformteile
- Extrudieren
- Kalandrieren
- Streichen

Der Formenbauer

als Werkzeugmacher
mit Spezialausbildung

Der Energieverbrauch in der Schweizer Chemie im Jahre 1982

Bei einer 1,1% kleineren Produktion konnte die schweizerische chemische Industrie ihren Energieverbrauch im Jahre 1982 gegenüber dem Vorjahr immerhin noch um 2,3% senken.

Die im Verlaufe der letzten Jahre vorgenommenen Investitionen zur Verbesserung der

Energieausnutzung zeigen positive Resultate. Das noch ausschöpfbare Sparpotential in der chemischen Industrie hat sich jedoch deutlich verringert.

Aus der nachstehenden Tabelle, die Aufschluss über den prozentualen Anteil der einzelnen Rohenergieträger und deren Minder- oder Mehrverbrauch gibt, geht hervor, dass die Einsparungen beim Heizöl, Erdgas und bei der Kohle am grössten waren.

Der Verbrauch der Rohenergie für die Verwendungsarten Beleuchtung, Raumwärme, mechanische Arbeit und Prozesswärme ist rückläufig, während derjenige für Eigenenergiegewinnung und Umweltschutz steigt.

Energieträger (Chemische Industrie)	Anteil am Gesamt- verbrauch in %	Minder- od. Mehrver- brauch gegenüber Vorjahr in %
Elektrizität	28,4	+ 0,5
Fernwärme	1,1	+ 37,2
Erdgas	27,7	- 4,3
Heizöl	24,6	- 11,2
Kohle	3,0	- 2,8
Energie aus Abfällen und Abwärme	15,2	+ 3,3
	100,0	

Chemie-Wirtschaft

Ergebnis des Geschäftsjahres 1982 bei Sandoz AG, Basel

Der Verwaltungsrat der Sandoz AG hat an seiner Sitzung vom 24. März 1983 vom Ergebnis des Geschäftsjahres 1982 Kenntnis genommen.

Der Konzernumsatz stieg um 5% auf 6053 Mio Franken.

Der Konzerngewinn nahm um 20,3% von 227 Mio auf 273 Mio Franken zu.

Der Cash Flow verbesserte sich um 67 Mio oder 12,3% auf 610 Mio Franken.

Die Investitionen in Sachanlagen betrugen 253 Mio Franken; sie konnten vollständig aus den Abschreibungen finanziert werden, die sich auf 337 Mio Franken beliefen.

Für Forschung und Entwicklung wurden 497 Mio Franken oder 8,2% des Konzernumsatzes aufgewendet.

Der Mitarbeiterbestand im Konzern erhöhte sich infolge erstmaliger Konsolidierung der WASA-Gruppe. Er liegt mit 37'262 um 909 über der Vorjahreszahl.

Im Stammhaus nahm der Umsatz um 1% auf 1685 Mio Franken zu. Der Reingewinn beträgt 89,9 Mio Franken. Der Verwaltungsrat hat der Generalversammlung der Aktionäre die Ausschüttung einer Dividende von brutto Fr. 72.50 (bisher Fr. 65.—) pro Aktie im Nennwert von Fr. 250.— resp. von brutto Fr. 14.50 (bisher Fr. 13.—) pro Partizipationsschein im Nennwert von Fr. 50.— beantragt.

Die Generalversammlung fand am Donnerstag, den 5. Mai 1983, im grossen Festsaal der Mustermesse in Basel statt.

Wechsel in der Geschäftsleitung der Hans Rahn & Co, Zürich

Auf 1. Januar 1983 hat sich in der Hans Rahn & Co, Zürich, ein Wechsel in der Geschäftsleitung vollzogen.

Armin Gehring, der bereits seit sieben Jahren zur Geschäftsleitung gehört und bis anhin verantwortlich für die Bereiche Marketing und Verkauf war, hat die Geschäftsführung übernommen.

Hans Konrad Rahn, weiterhin Mitglied der Geschäftsleitung, hat am gleichen Datum

den Vorstandsvorsitz von Dr. Jean Egli übernommen.

Hans Rahn & Co vermittelt Marketing-Ideen, Produktionstechniken und Know-How in den Bereichen Lebensmitteltechnologie, Pharma, Polymerchemie, Kosmetik und medizinische Technik. Sie ist an weiteren Unternehmen beteiligt.

Mit 40 Mitarbeitern wurde 1982 ein Umsatz von Fr. 35 Millionen erzielt, 20% mehr als 1981.

Schott-Gruppe mit neuer Führungsstruktur

Am 1. Januar 1983 wird in der Schott-Gruppe eine fortentwickelte Führungs- und Organisationsstruktur wirksam. Diese entspricht einer Matrix-Organisation, die sowohl das Spartenprinzip (Produkteverantwortung) als auch das Ressortprinzip (Fachverantwortung) einschliesst.

Die Leitung der Ressorts liegt in den Händen der Vorstandsmitglieder, die ihre operative Funktion als Spartenleiter abgeben. Neu ist die Stellvertretung der Ressortleitung Forschung und Entwicklung durch Dr. Jürgen Petzoldt.

Die Sparten wurden im Sinne besserer Wirkungseinheiten gestrafft. Der Geschäftsbereich «Allgemeine Industrie- und Haustechnik» der Schott Glaswerke, Mainz, sowie die Tochterunternehmen Auer-SOG Glaswerke GmbH, Bad Gandersheim und Schott Industrial Glass Ltd., Aycliffe (England) werden mit der bereits bestehenden Sparte «Elektro» zusammengefasst. Die beiden Tochterunternehmen Schott-Zwiesel-Glaswerke AG und Ludwig Breit Wiesenthalhütte GmbH werden zusammengefasst als «Gebrauchsglas». Damit stellt sich die Spartenleitung der Unternehmensgruppe wie folgt dar: *Erich Schuster* (Optik), Dr. *Peter Schott* (Chemie), *Helmut Fahlbusch*, Stellvertreter: *Arno Roth* (Elektro), Dr. *Hans Georg Ritt* (Rohr), Dr. *Heinrich Simon* (Gebrauchsglas). Die Spartenleiter haben dem Vorstand gegenüber die Verantwortung für alle unternehmerischen Aktivitäten der weltweit zur Sparte gehören-

den Geschäftsbereiche und Tochterunternehmen. Einzelne Vorstandsmitglieder betreuen die Sparten als «Spartensprecher».

Probleme der Schweizer Chemie: Rückblick auf 1982

Wirtschaftliche Aspekte

Im vergangenen Jahr hatte sich die Schweizer Chemie mit einer ganzen Reihe von Problemen zu befassen. Entgegen den Prognosen liess der Wirtschaftsaufschwung noch auf sich warten. Anhaltende Wachstumschwäche, hohe Zinsen, ungenügende Rentabilität sind nur einige der Faktoren, die sich negativ auf den Geschäftsgang auswirkten. Vorab den Bemühungen zur Eindämmung der Kostenentwicklung ist es hingegen zu verdanken, dass es der chemischen Industrie dennoch gelungen ist, die Ertragslage teilweise zu verbessern. Die kommenden Jahre können jedoch nur mit aktiven Mitteln bewältigt werden; den Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen wird damit eine noch grössere Bedeutung zukommen.

Der sich ausbreitende Protektionismus stellt einen Faktor dar, welcher der chemischen Industrie zunehmend zu schaffen macht. Immer mehr Industriestaaten verbilligen die Produkte der einheimischen Industrie, um den Auslandabsatz zu fördern. Dadurch begegnet die chemische Industrie einer härteren Konkurrenz.

Zwar war es den exportierenden Firmen rein statistisch gesehen weiterhin möglich, ihre Ausfuhren nach einer grossen Zahl von Destinationsländern zu erhöhen. Die Bezahlung der gelieferten Produkte sowie eine angemessene Rückführung der Erträge in die Schweiz ist in manchen Fällen jedoch ungewiss. Dabei kommt der Frage, wie diese Exportrisiken abgesichert werden können, grundlegende Bedeutung zu; insbesondere weil die firmeneigene Übernahme von Exportrisiken zusehends an betriebswirtschaftlich vernünftige Grenzen stösst. Dieser Umstand ist von Bedeutung, wenn man bedenkt, dass die mangelnde Zahlungsfähigkeit verschiedener Länder und wichtiger Kunden längerfristig andauern dürfte. Infolge des hohen Fixkostenanteils ist die Chemie auf eine grösst-

mögliche ländermässige Verteilung der Exportrisiken angewiesen. Der Möglichkeit der Absicherung von politischen und Transferrisiken durch die Exportrisikogarantie (ERG) wird dabei absolute Priorität zugemessen.

Pharmazeutische Industrie

Schwierigen Problemen sah sich im vergangenen Jahr auch die Pharmabranche gegenüber. Die staatlichen Eingriffe in die Preisgestaltung und in den volumenmässigen Absatz von Medikamenten haben sich weltweit verschärft. Es handelt sich dabei vorwiegend um sozialpolitisch motivierte Interventionen, welche die Finanzierung der pharmazeutischen Forschung längerfristig gefährden. In einer grossen Anzahl von Ländern war es aus den erwähnten Gründen nur teilweise möglich, die weiterhin ansteigenden Produktionskosten aufzufangen. Einen positiven Beitrag zur Entwicklung konnten hingegen einige neue, hochinnovative Produkte leisten.

Auch auf nationaler Ebene war die pharmazeutische Industrie mit zahlreichen Problemen konfrontiert. Zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang die Totalrevision der Interkantonalen Vereinbarung über die Heilmittelkontrolle und die geplanten, patientengerechten Packungsprospekte für Arzneimittel. Mit dem Bundesamt für Sozialversicherung (BSV) wurden erneut Verhandlungen über die Praxis bei der Zulassung von teuerungsbedingten Preisanpassungen aufgenommen. Obwohl hier einige Erfolge erzielt werden konnten, lässt der eigentliche Durchbruch noch auf sich warten.

Auch mit der Revision der Krankenversicherung hatte sich die pharmazeutische Branche zu befassen. Obwohl die Industrie Verständnis für eine auf die Vermeidung von Missbräuchen ausgelegte Preisaufsicht hat, ist sie der Ansicht, dass die vorgesehenen Massnahmen (amtliche Festsetzung der Arzneimittelpreise und Einschränkung der Medikamentenvergütung durch die Krankenkassen) ihr Ziel verfehlen und teilweise sogar verfassungswidrig sind.

Umweltschutz und Chemiefeindlichkeit

Beträchtliche Bedeutung kam im vergangenen Jahr dem geplanten Umweltschutzgesetz zu. Die chemische Industrie steht dem Gesetzesentwurf und den darin formulierten Grundsätzen zum Schutze des Menschen und seiner natürlichen Umwelt grundsätzlich positiv gegenüber. Sie ist aber der Ansicht, dass die jetzige, vom Nationalrat bereits gutgeheissene Fassung nochmals einer kritischen Überprüfung bedarf. Die zum Teil einschneidenden neuen Bestimmungen würden gerade die Lage der mittleren und kleinen Unternehmen erschweren, die gesamtschweizerisch ein erhebliches Industriepotential verkörpern. Auf der Basis einer sachlichen Information versuchte die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) der wachsenden Chemiefeindlichkeit entgegenzutreten. Mit verschiedenen Massnahmen wurde die breite Öffentlichkeit über die positiven Leistungen

der chemischen Industrie informiert und dokumentiert. Der Tatsache, dass die SGCI 1982 ihr 100jähriges Bestehen feierte, war es zu verdanken, dass gerade auf diesem Gebiet vermehrte Anstrengungen (TV-Spots, Chemie-Zeitung) unternommen werden konnten. IC

Beurteilung der schweizerischen Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen

Um eine Übersicht der Gesamtsituation im Bereich von Forschung und Entwicklung (F + E) zu erhalten, die einerseits den finanziellen Aufwand und andererseits den Einsatz des höher ausgebildeten Personals berücksichtigt, ist es zweckmässig, die Werte von verschiedenen Branchen miteinander zu vergleichen. Im Bericht über Forschung und Entwicklung in der schweizerischen Privatwirtschaft (Vorort des Schweizerischen Handels- und Industrievereins, Ende 1982) findet man einige interessante statistische Angaben zu diesem Thema: In der nachstehenden Tabelle wurden die beiden wichtigsten Branchen, die Maschinenindustrie und die Chemie, herausgegriffen (alle Angaben für 1980, nur Inland).

Die Gesamtzahlen zeigen das erfreuliche Resultat, dass trotz der wirtschaftlichen Schwierigkeiten Ausgaben und Personalzahlen von 1975 bis 1980 klar zugenommen haben, erstere real um ca. 5%. Diese Zunahme ist weniger markant als in der Zeitperiode 1970/75. Interessant ist der Umstand, dass auch die Zahl des Forschungs- und Entwicklungspersonals mit höherer Ausbildung (Hochschulen und Ingenieurschulen) diesmal weniger zugenommen hat als die entsprechende Gesamtzahl des Forschungspersonals. Der Vorgang einer gewissen Sortimentsbeschränkung und der damit verbun-

denen Forschungsspezialisierung findet hier seinen Niederschlag; die Unternehmungen suchen die Forschungseffizienz zu steigern. In diesem Sinne ist auch die starke Zunahme des technischen Fachpersonals zu verstehen. Die geschilderte Gesamtentwicklung verteilt sich ungleich auf die einzelnen Branchen. Je nachdem, ob der personelle Einsatz oder die absoluten Ausgaben als Kriterium genommen werden, ist die Maschinenindustrie oder die Chemie als Nummer 1 bezüglich Forschung zu betrachten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Kostenstrukturen dieser beiden Hauptbranchen im Forschungs- und Entwicklungsbereich recht verschieden sind. Die Laboratorien der Chemie und ihre apparative Ausrüstung erfordern zur Verbesserung der Effizienz ständig grössere Mittel. Auf der anderen Seite erlaubt dies, den personellen Zuwachs in Grenzen zu halten.

Die Chemie trägt auch in wachsendem Umfang zusätzliche Kosten, die ausserhalb der Firmen anfallen und aus der Zusammenarbeit mit anderen Forschungsinstituten und den stetig steigenden Anforderungen für die Registrierung von neuen Arznei- und Pflanzenschutzmitteln resultieren. Auch ist interessant, bei dieser Branche festzustellen, dass der personelle Bestand in F + E bei den grösseren Firmen stagnierende Tendenz aufweist, während in den letzten Jahren das Forschungspotential bei den mittleren Firmen im Zusammenhang mit der zunehmenden Verlagerung der Spezialitätenchemie überproportional zugenommen hat. Branchenmässig können Steigerungen der Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen vor allem in der Gruppe Nahrungsmittel-, Papier- und Kunststoffindustrie in der Maschinen- und Elektroindustrie, dann aber auch bei der Chemie festgestellt werden. Die Uhrenindustrie blieb stationär, während die Baubranche einen Rückschritt aufwies. IC

	Stand 1980	Fr./Pe* in 1000 Fr.	Veränderung in % seit 1975
<i>Chemische Industrie</i>			
Aufwand	in Mio. Fr. 1490		+ 19
Personal höhere Ausbildung total	Pe 8201		+ 7
Höhere Ausbildung, in F + E tätig	Pe 3339	446	- 1
Gesamtpersonal in F + E (inkl. techn. Fachpersonal)	Pe 6668	223	- 8
<i>Maschinenindustrie</i>			
Aufwand	in Mio. Fr. 1124		+ 20
Personal höhere Ausbildung total	Pe 14813		+ 24
Höhere Ausbildung, in F + E tätig	Pe 6292	179	+ 17
Gesamtpersonal in F + E (inkl. techn. Fachpersonal)	Pe 10860	103	+ 51
<i>Industrie gesamt</i>			
Aufwand	in Mio. Fr. 2770		+ 19
Personal höhere Ausbildung total	Pe 26084		+ 17
Höhere Ausbildung in F + E tätig	Pe 10306	269	+ 10
Gesamtpersonal in F + E (inkl. techn. Fachpersonal)	Pe 19010	146	+ 20

*Pe = Personaleinsatz

Forschung, Wissenschaft

Den Chemischen Instituten der Universität Zürich zum Jubiläum ihres Beginnes vor 150 Jahren

Die Regierung des Kantons Zürich hat im Jahre 1832 mit dem Beschluss, eine Universität zu gründen, einen für unser Land bedeutenden Schritt getan. Es darf als sehr weitsichtig bezeichnet werden, dass in der neuen Bildungsstätte auch der Chemie ein Platz zuerkannt wurde. Für die Einrichtung eines chemischen Laboratoriums und die Anschaffung von chirurgischen, physikalischen und chemischen Instrumenten wurde ein Kredit von 3200 Franken bewilligt.

Aus den bescheidenen Anfängen im ehemaligen Carolinum ist innert weniger Jahrzehnte eine Stätte von internationalem Ruf für moderne chemische Lehre und Forschung entstanden. Sie darf heute als Chemiezentrum von Weltgeltung bezeichnet werden. Gelehrte wie Wislicenus, Merz, Werner, Karrer und Schwarzenbach haben entscheidend dazu beigetragen.

Auch die Wurzeln der chemischen Fachorganisationen reichen in das erste Drittel des Zürcher Universitätslebens zurück: Schon in der zweiten Hälfte der sechziger Jahre des letzten Jahrhunderts gründete Wislicenus die «Chemische Harmonica». Im Rahmen dieser geselligen Fachvereinigung wurden neue Erkenntnisse der Chemie diskutiert. Sie muss als Vorgänger der 1870 etablierten Zürcher Chemischen Gesellschaft angesehen werden. So stellen sich heute die schweizerischen chemischen Fachorganisationen, die «Schweizerische Chemische Gesellschaft» und der «Schweizerische Chemiker-Verband» mit in die Reihe der Gratulanten. Sie wünschen der Zürcher Universität und ganz speziell deren chemischen Abteilungen auch in Zukunft den Erfolg, den Weltgeltung erheischt. Sie danken aber auch für das, was diese Institutionen seit ihrer Gründung für die chemische Welt und — nicht zuletzt — auch für die industrielle Chemie geleistet haben. Ein beachtlicher Teil der wirtschaftlichen Existenz unseres Landes fusst auf diesen Ergebnissen. Damit hat sich auch eine bei der Grundsteinlegung der Universität Zürich gehegte Hoffnung erfüllt: Das bürgerlich-liberale Gedankengut, das nach der Helvetik auch in Zürich die Basis für ein neues Staatswesen — und für die Gründung der Universität — darstellte, hat Früchte getragen. Es wurde die Grundlage für die technische Industrialisierung unseres Landes, der wir zu einem schönen Teil unseren Lebensstandard verdanken. Die Universität als Bildungs- wie als Forschungsstätte war dazu eine notwendige Voraussetzung, musste doch handwerkliche Fertigkeit mit wissenschaftlicher und technologischer Erkenntnis ergänzt werden.

Wir verbinden die Gratulation zum 150-jährigen Bestehen der Universität Zürich mit dem Wunsche, es möge den Chemie-Instituten gelingen, weiterhin bedeutende Beiträge zur Meisterung der Zukunftsprobleme zu erbringen.

SCHWEIZERISCHE CHEMISCHE
GESELLSCHAFT

Dr. K. Heusler
Präsident

SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-
VERBAND

Dr. P. Rhyner
Präsident

150 Jahre Chemie an der Universität Zürich

Conrad Hans Eugster

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich

Inhalt	Seite
1. Einleitung	194
2. Carolinum und Rämistrasse 59: <i>Karl Jakob Löwig</i> und <i>Matthias Eduard Schweizer</i> ; Rämistrasse 45 (85): <i>Georg Städeler</i> und <i>Johannes Wislicenus</i>	195
3. <i>Viktor Merz</i> und <i>Wilhelm Weith</i>	200
4. <i>Alfred Werner</i> ; Rämistrasse 76; Nobelpreis 1913	203
5. <i>Paul Pfeiffer</i> und weitere Dozenten	211
6. Frauen und Chemiestudium	212
7. Die Zürcher Chemische Gesellschaft	212
8. <i>Paul Karrer</i> ; Nobelpreis 1937	213
9. <i>Charles Grönacher</i> , <i>Ernst Waser</i> , <i>Karl Nägeli</i> und <i>Robert Wizinger</i>	216
10. Die physikalische Chemie seit <i>Victor Henri</i> ; <i>Hans von Halban</i> , <i>Klaus Clusius</i> und <i>Heinrich Labhart</i>	217
11. Das Schicksal von Rämistrasse 76 und 74	223
12. Die anorganische Chemie seit <i>Gerold Schwarzenbach</i> ; <i>Ernst Schumacher</i> , <i>Hans udolf Oswald</i> und <i>Helmut Werner</i>	224
13. Die organische Chemie seit 1959; <i>Hans Eduard Schmid</i>	226
14. Universität Zürich-Irchel: Die Neubauten Winterthurerstrasse 190	229
15. Rückblick und Ausblick in die Zukunft; Die heute aktiven Dozenten und ihre Arbeitsgebiete	230
16. Literaturverzeichnis	236

1. Einleitung

In der Stadt Zürich sind Medizin und Naturwissenschaften lange vor der Gründung der Universität gepflegt worden. Zeugen dafür sind die Namen von Konrad Gessner, Josias Simmler, Johannes von Mural, Johann Jakob Scheuchzer, Johannes Gessner oder Salomon Schinz, die weit über die Grenzen der Stadt hinaus bekannt geworden sind. Auch die «Naturforschende Gesellschaft Zürich», die im Jahre 1746

gegründet wurde, hat einen erheblichen Einfluss auf die Verbreitung naturwissenschaftlicher Denkweise ausgeübt. Mit dem von liberalen politischen Kräften geschaffenen und getragenen neuen Unterrichtsgesetz vom 28.9.1832 kam eine seit längerem laufende Planung für die Errichtung einer Universität zum Abschluss. Am 29. April 1833 wurde diese mit 159 immatrikulierten Studenten feierlich eröffnet. Gründungsrektor war Lorenz Oken, Ordinarius für «Allgemeine Naturgeschichte, für Naturphilosophie und Physiologie des Menschen». Mit dieser Wahl hatte der Erziehungsrat die Bedeutung der Naturwissenschaften an der neuen Universität stärker hervorgehoben, als dies damals bei der (viel älteren) Universität Basel und — ein Jahr später — bei der Universität Bern zu erkennen war. Auffällig ist das Gewicht, das der *Chemie* im neuen Unterrichtsplan von Anfang an zugemessen wurde: Es wurde eine eigene Professur für dieses Fach geschaffen, während die Lehrbedürfnisse der Astronomie, Botanik, Mathematik, Mechanik, Mineralogie, Physik, Zoologie und Geographie (im 2. Semester), von Privatdozenten gedeckt wurden. Dem neuen Chemiedozenten stand auch ein Laborraum im «Carolinum»¹⁾ und ein kleiner jährlicher Kredit für Geräte zur Verfügung, und nach kurzer Zeit wurde ihm ein Laborgehilfe zur Seite gestellt. Dank glückli-



Abb. 1: Carolinum (vorn Zwingliplatz, hinten links Kirchgasse, hinten rechts Grossmünster)

¹⁾ «Carolinum», ehemals geistliche Stiftsschule am Grossmünster; der Neubau an der heutigen Kirchgasse 9 beherbergt jetzt die Theologische Fakultät der Universität Zürich.

cher Besetzung dieser ersten Professur durch einen Chemiker, der nicht nur lehrte, sondern auch experimentell — wenn auch zunächst unter bescheidenen Bedingungen — zu forschen begann, konnte sich eine blühende Schule der Chemie entwickeln.

2. Frühzeit und erste Höhepunkte; Carolinum und Rämistrasse 59; die Professoren Löwig, Schweizer, Städeler und Wislicenus

Erster Inhaber der Professur wurde der 30-jährige Karl Jakob Löwig. Er war ursprünglich Pharmazeut, hatte dann 1825 bei Gmelin in Heidelberg in Chemie promoviert, war anschliessend Assistent bei Mitscherlich in Berlin und habilitierte sich 1830 an der Universität Heidelberg mit einer viel beachteten Arbeit über Brom²⁾. In Zürich zog er bald viele Hörer an. Es wird bezeugt [1], dass er sehr klar, ganz frei und fast elegant vortrug. Die Experimente gerieten ihm vortrefflich. Löwig las auch über pharmazeutische Chemie und war als Vertreter dieses Faches Revisor der Zürcherischen Apotheken. Als erfolgreicher Lehrbuchautor wurde er bald in weiten wissenschaftlichen Kreisen bekannt³⁾. Löwig's umgängliche Art verschaffte ihm viele Freunde, vor allem auch in Sekundarschulkreisen und bei Kollegen in der Medizinischen Fakultät. Seine wissenschaftlichen Arbeiten betrafen zuerst, vermutlich aufgrund der vorhandenen Instrumentation und seines Ausbildungsganges, Analysen von einheimischen Mineralwässern [3]. Bald aber wandte er sich nach Anschaffung einer verbesserten Laboratoriumsausstattung und teilweise wohl auch auf Anregung von Kollegen an der Medizinischen Fakultät (vor allem von Schönlein und Kölliker) organischen und physiologischen Fragestellungen zu. Berühmt wurde seine Entdeckung, dass die Hüllsubstanz von Tunicataen (Manteltieren) aus Cellulose besteht. Bis dahin hatte man die Cellulose als typisch für Pflanzen gehalten. Längere Untersuchungen wurden der Synthese von aliphatischen Mercaptanen und Sulfonsäuren, den Senfölen und neuartigen Reaktionen von Antimon, Blei und Zinn mit Alkylhalogeniden gewidmet. Letztere dürfen als wissenschaftsgeschichtlich hochbedeutsam angesprochen werden, da es, wie wir heute wissen, Löwig zum erstenmal gelang, Triäthylstibin, Tetraäthylblei (!) und Alkylstannane herzustellen und diese als metallorganische Verbindungen zu erkennen. Löwig's Methode, nämlich der Umsatz von Na/Pb- und K/Sb-Legierungen mit Jodäthan etc. wird im

²⁾ Löwig hat das Element Brom etwas später, jedoch unabhängig von Balard entdeckt.

³⁾ Seine Bücher werden in der Bibliothek der Chemischen Institute als Kostbarkeit gehütet. Löwig hatte vor und eine gewisse Zeit nach seiner Wahl zum Extraordinarius auch an der «Industrieschule», einer Mittelschule mit Ausrichtung auf technische Berufe, unterrichtet. Zu seinen Schülern gehörte seit Ostern 1833 Gottfried Keller, dem er auch später als Gönner erhalten blieb, so bei der Fürsprache bei Erziehungs- und Regierungsrat für das Stipendium von 1848 [2].



Abb. 2: Carl Jacob Löwig

Prinzip auch heute noch für die technische Synthese von Tetraäthylblei verwendet.

Der Lehrerfolg von Löwig hatte eine steigende Hörerzahl zur Folge, die bald eine Erweiterung der Räumlichkeiten notwendig machte. In der «Neuen Kantonschule»⁴⁾ konnten neue Laboratorien bezogen werden, die aufgrund von Löwig's Vorstellungen gebaut worden waren. Sie galten damals als vorbildlich. Mit gewissen Erweiterungen dienten sie der Chemie bis 1887. Mit Löwig zog Matthias Eduard Schweizer in die Kantonschule. Er hatte sich auf Reisen in Deutschland in chemischer Technologie und im Hütten- und Bergwesen weitergebildet. Datum und Ort der Promotion sind nicht bekannt. Schweizer wurde zunächst Lehrer an der Industrieschule, habilitierte sich jedoch 1841 für Chemie und Mineralogie. 1852 beförderte ihn der Regierungsrat zum Extraordinarius. Schweizer's bedeutendste Leistung ist die Entdeckung, dass Cellulose in Tetramminkupfer-Lösung aufgelöst werden kann (1857). Das sog. «Schweizer's Reagens» wurde viel später Grundlage für die technische Herstellung von Fasern aus umgefällter Cellulose («Kupferseide», «Glanzstoff»).

Löwig verliess 1853 Zürich und folgte einem Ruf an

⁴⁾ Heute «Seminar für Pädagogische Grundausbildung, Abteilung Zürichberg», Rämistrasse 59; in späteren Jahren «Alte Kantonschule» zur Abgrenzung vom Neubau Rämistrasse 74.



Abb. 3: Rämistrasse 59 (Aufnahme aus Richtung Heimplatz)

die Universität Breslau, als Nachfolger von Robert Bunsen. Er hinterliess in Zürich nicht nur eine schmerzlich empfundene Lücke; folgenschwerer war, dass er seinen begabten Schüler Hans Heinrich Landolt mit sich nahm. Landolt gilt heute als Begründer der physikalischen Chemie in Deutschland. Sein Name lebt weiter im einzigartigen Sammelwerk des «Landolt-Börnstein». Löwig's Berufung belegt den Rang, den man ihm damals zubilligte. Trotzdem kann man ihn, aus heutiger Sicht gesehen, nicht zu den Grossen seiner Zeit zählen. Löwig hat die kleinen Verhältnisse in Zürich ausgehalten und aus ihnen für sich und die Universität das Bestmögliche gemacht. Damit schuf er die Grundlagen für eine gedeihliche Entwicklung der Chemieschule⁵⁾ [1].

Nachfolger von Löwig wurde der aus Hannover stammende Wöhler-Schüler Georg Städeler. Seit 1851 wirkte er in Göttingen als Extraordinarius. Im Wintersemester 1853/54 nahm er seine Tätigkeit an der

Universität Zürich auf. Ursprünglich hatten die Erziehungsbehörden gehofft, Adolf Strecker, einen begabten Schüler von Liebig zu gewinnen, doch kam diese Wahl nicht zustande.

Mit der Wahl von Städeler bewiesen die Behörden Weitsicht: In der Lehre erwarb er sich grosse Verdienste durch Einführung eines systematischen Lehrganges mit schriftlicher Anleitung für Praktikanten⁶⁾ und durch fruchtbare Forschungen mit Themen aus der organischen Chemie. Sie betrafen Aminosäuren, Allantoin, Kreatin, Chitin, Fibroin, Farbstoffe aus Eigelb usw. Städeler hat die richtigen Summenformeln von Lactose, Xanthin, Scyllit etc. bestimmt und durch Reduktion mit Metall/Säure erstmals Pinakone aus Ketonen hergestellt.

Als am 15. Oktober 1855 die «Eidgenössische Polytechnische Schule»⁷⁾ eröffnet wurde, erhielt Städeler die Professur in «Theoretischer Chemie», behielt jedoch Titel und Befugnisse eines Ordinarius an der

⁵⁾ Löwig wurde für seine Verdienste um die Chemie in Zürich anlässlich der Jahrhundertfeier der Universität (1933) von der Zürcher Chemischen Gesellschaft durch Errichtung einer Gedenktafel in der Eingangshalle des Chemiegebäudes Rämistrasse 76 geehrt.

⁶⁾ Später von Prof. Abeljanz mehrfach verbessert und ergänzt, diente sie im Unterricht bis Anfang des heutigen Jahrhunderts.

⁷⁾ Ab 1911 «Eidgenössische Technische Hochschule» (ETH).



Abb. 4: Laboratorium Rämistrasse 59 (No. 1 C.J. Löwig, No. 2 M.E. Schweizer, No. 8 H.H. Landolt, No. 13 C. Heusler; nach [9b])

Universität⁸⁾. Als Laboratorien dienten ihm zunächst diejenigen in der Kantonsschule. 1861 konnte das Chemiegebäude, Rämistrasse 45 (später 85)⁹⁾, bezogen werden, das nach seinen und Bolley's Plänen errichtet worden war¹⁰⁾.

Das durch den 1860 eingetretenen Tod von Schweizer verwaiste Extraordinariat blieb längere Zeit unbesetzt, bis es 1864 durch den erst 29-jährigen Johannes Wislicenus wiederbesetzt wurde. Mit dieser Berufung gewann die Universität einen Organiker ersten Ranges. In seiner 12-jährigen Tätigkeit hat Wislicenus Wesentliches zum Ausbau der jungen und damals revolutionären Strukturtheorie von Kekulé beigetragen¹¹⁾.

Wislicenus hatte nach wechsellvoller und schwieriger Jugendzeit 1860 bei Städeler promoviert. Noch im selben Jahr habilitierte er sich für «Reine, angewandte und physikalische Chemie» an der Universität und am Polytechnikum¹²⁾. Mit der Ernennung zum Extraordinarius und selbständigen Leiter des Chemie-Laboratoriums in der Kantonsschule (auch «Universitätslaboratorium-II» genannt) begann Wislicenus anorganische und organische Chemie in regelmässigem Turnus zu lesen. Nach seiner Beförderung zum Ordinarius (1867) hatte die Universität für kurze Zeit zwei Ordinariate für Chemie, wobei aber Städeler *de facto* nur noch am Polytechnikum las und seine Vorlesungen im Vorlesungsverzeichnis der Universität ankündigte. Das von Wislicenus geleitete Universitätslaboratorium-II entwickelte sich mit seinen neuen Experimentalarbeiten, die ihren Impetus nicht mehr in physiologisch-chemischen Fragestellungen hatten, sondern von Problemen der neuen Strukturchemie

⁸⁾ Diese Doppelprofessur für das Fach Chemie wurde bis 1872 beibehalten; für andere Fächer, z.B. Astronomie, Geologie, Kristallographie, Mineralogie, Paläontologie, Pharmakologie bestehen Doppelprofessuren (ETH und Universität) noch heute.

⁹⁾ Im Besitz des Kantons Zürich bis 1908; abgebrochen bei der Erweiterung des Sempersbaus, ca. 1910.

¹⁰⁾ Pompejus Bolley, erster Professor für «Technische Chemie» am Polytechnikum.

¹¹⁾ Ein lebendiges Bild von der damaligen Situation der Chemie in Zürich gibt [4].

¹²⁾ Seinen Lebensunterhalt verdiente er sich damals als Lehrer für Chemie und Mineralogie an der Industrieschule und ab 1862 für Chemie an der Tierarzneischule (eine 1820 gegründete, zuerst private, dann staatliche Schule für Tierärzte; 1902 als Veterinärmedizinische Fakultät in den Verband der Universität aufgenommen).



Abb. 5: Rämistrasse 45 (später 85; von der Schmelzbergstrasse her aufgenommen)

ausgingen, zu ausserordentlicher Blüte. Der Raum-mangel wurde trotz den bescheidenen Ansprüchen immer drückender. Parallel dazu sank die Aktivität der von Städeler am Polytechnikum geleiteten Gruppe, wohl mitbedingt durch ein sich verschlimmerndes Brust- und Herzleiden Städeler's.

Neue Räume wurden gewonnen durch Aussiedlung des Labors der Tierarzneischule und der Kantonschule (!) in das Chemiegebäude Rämistrasse 45. Eine ehrenvolle Berufung von Wislicenus an die Universität Basel lehnte er ab. Seine Studenten ehrten ihn darauf durch einen Fackelzug. Als aber Städeler im Jahr 1870 vom Amt zurücktrat, wurde Wislicenus sein Nachfolger.

Er verliess die Kantonsschule und übersiedelte an die Rämistrasse. 1871 wählte ihn der Bundesrat zum Direktor des Polytechnikums. Schon ein Jahr darauf verliess er Zürich und wechselte an die Universität Würzburg¹³⁾.

¹³⁾ Die eigentlichen Gründe für den abrupten Weggang von Zürich sind nicht leicht zu erkennen. Wislicenus war 1861 Bürger von Zürich geworden. Sein jüngerer Bruder Hugo, PD für Deutsche Sprache und Geschichte (1863-1866) und Lehrer am Seminar Künznacht, verunglückte 1866 am Tödi. Die allmähliche Wandlung vom verfolgten Freireligiösen zum prominenten Deutschenationalen kommt im Nachruf von Beckmann [5] klar zum Ausdruck. Anlässlich der Feier zum Sieg Deutschlands über Frankreich in Zürich, die Wislicenus am 9.3.1871 präsierte, kam es zum berühmten «Tonhalle-Krawall», einem folgenreichen Zusammenstoss mit Frankreich-freundlichen Demonstranten.

Unter den wissenschaftlichen Erfolgen, die Wislicenus in Zürich errungen hat, gehören mehrere heute noch zum gesicherten Lehrbuchwissen, so seine Arbeiten über die Konstitution und Synthese von Milchsäure und ihrer Homologen und seine folgenschwere Deutung der bei den Milchsäuren entdeckten Isomerisierungen durch eine «räumlich verschiedene Lagerung von Atomen». Durch diese Deutung wurde Wislicenus zum Vorläufer der Tetraedertheorie von Van't Hoff und Le Bel. Bekannt wurden auch seine Untersuchungen über den «Ursprung der Muskelkraft», die er in Zusammenarbeit mit dem Physiologen A. Fick und dem Thermodynamiker R. Clausius ausführte und in denen bewiesen werden konnte, dass nicht Proteine, sondern Zucker und Fette Energieträger sind.

Wislicenus gründete in Zürich die «Chemische Harmonika», eine gesellige Fachvereinigung zur Diskussion von neuen Erkenntnissen in der Chemie. Sie ist unmittelbare Vorläuferin der 1870 gegründeten «Zürcher Chemischen Gesellschaft» geworden.

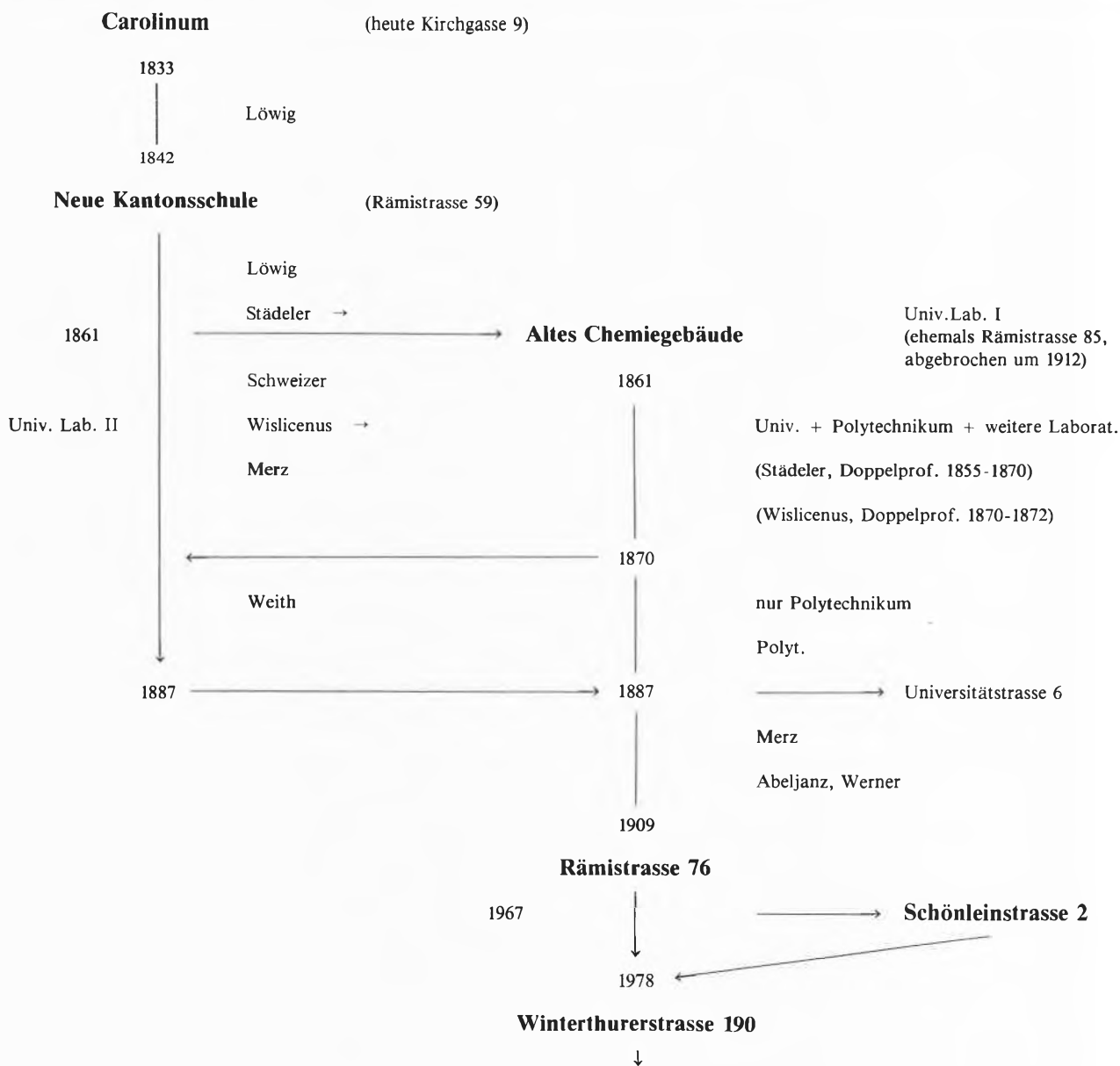
Nach Wislicenus' Wegzug wurde die Vereinbarung zwischen der Universität und dem Polytechnikum über Doppelprofessuren in Chemie nicht mehr erneuert und fortgesetzt. Die Chemiedozenten hatten bereits 1870 das Laboratorium an der Rämistrasse verlassen und benutzten von da an bis 1887 die weitgehend veralteten Laboratorien in der Kantonsschule.

Die langdauernde Verquickung der Chemie an der Universität mit derjenigen am Polytechnikum hat der Universität viele Nachteile gebracht [3]. Über die

Tabelle 1: Ordinarien und Extraordinarien für Chemie von Löwig bis Karrer (*Doppelprofessor)

Professur Polytechnikum	Ordinariat Universität	Extraordinariat Universität
	Löwig (1846-1853)	Löwig (1833-1846)
		Schweizer (1852-1860 †)
Städeler* (1855-1870)	Städeler* (1853-1870)	
Wislicenus* (1871-1872)	Wislicenus* (1867-1870)	Wislicenus (1864-1867)
	Merz (1871-1893)	Merz (1869-1871)
		Weith (1871-1881 †)
		Abeljanz (1884-1890; dann Ord.)
	Werner (1895-1919)	Werner (1893-1895; als Nachfolger von Merz)
	Karrer (1919-1959)	Karrer (1918)

Tabelle 2: Die räumlichen Stationen der Chemie an der Universität



komplizierten personellen und räumlichen Beziehungen orientieren Tabellen 1 und 2.

3. Das Gespann Viktor Merz und Wilhelm Weith

Die Namen der beiden im Titel genannten Chemiker sind den heutigen Chemikern nicht mehr geläufig; weder sind sie in irgendeiner «Namenreaktion» für die Nachwelt erhalten geblieben, noch verbindet man sie mit einer bedeutenden Entdeckung. Das hat verschiedene, z.T. sehr eigentümliche Gründe, auf die noch eingegangen werden muss. Dass hier Merz und Weith in einem besonderen Abschnitt gewürdigt werden, liegt auch darin, dass sie es verstanden haben, eine grosse Zahl von Studenten für die Chemie zu begeistern und dem Fach Chemie an der Universität in einer schwierigen Zeit ein derartiges Gewicht zu geben, dass es neben der glanzvollen Tätigkeit von Victor Meyer, Nachfolger von Wislicenus am Polytechnikum, mit Erfolg bestehen konnte, obwohl sie unter viel primitiveren Bedingungen zu arbeiten hatten als ihre Kollegen in den zweckmässiger und reichhaltiger ausgestatteten Laboratorien am Polytechnikum.

Viktor Merz¹⁴⁾ wurde als Sohn von appenzellischen Auslandschweizern 1839 in Odessa (Russland) geboren. Im Alter von 13 Jahren wurde er zum Besuch der Schulen nach Zürich geschickt. Er ist nach eigenen Aussagen durch seinen Lehrer, Prof. Schweizer, für die Chemie begeistert worden. Er begann sein Chemiestudium am Polytechnikum bei Städeler, trat dann im Sommersemester 1860 an die Universität über. Nach Studien bei Liebig in München kehrte er an die Universität Zürich zurück und promovierte 1864 bei Städeler. Nach seiner Habilitation 1866 verliess er Städeler wegen einer Verstimmung und trat in die Arbeitsgemeinschaft von Wislicenus am Universitätslaboratorium-II ein. Während dieser Zeit lernte er Weith kennen, mit dem er eine freundschaftliche und fruchtbare Zusammenarbeit bis zu Weith's Tod pflegte.

Weith, geboren 1846 in Homburg (Preussen) hatte ebenfalls zuerst am Polytechnikum Chemie studiert, ging dann aber zu Bunsen nach Heidelberg. 1865 promovierte er an der Universität Zürich. Merz und Weith habilitierten sich kurz nacheinander sowohl am Polytechnikum als auch an der Universität. Ihre eigentliche Tätigkeit fand jedoch an der Universität statt. Merz wurde 1869 Extraordinarius und 1871 Ordinarius und Nachfolger von Wislicenus. Gleichzeitig

mit seiner Beförderung wurde Weith zum Extraordinarius gewählt. Bei der Regelung dieser Nachfolge wurde die Beibehaltung der doppelten Chemieprofessur an der Universität von der Hochschulkommission eingehend geprüft und gleichzeitig die Qualitäten der beiden Kandidaten verglichen: Die Vortragsweise von Merz sei wenig lebhaft, während Weith beredt und flüssend spreche, aber an wissenschaftlicher Gründlichkeit seinem Kollegen nachstehe. Beide ergänzten sich charakterlich und wissenschaftlich vorzüglich¹⁵⁾. Diese Beurteilung wird von Zeitgenossen durchaus geteilt: Merz wird als zäher, ausdauernder und zielbewusster Arbeitsmensch mit hoher Arbeitskapazität, aber scheuem und wortkargem Wesen geschildert, während Weith ein lebhafter, extravertierter, blonder Nordländer mit gewinnendem Wesen war, das ihm viele Freunde verschaffte. Merz hatte nur für Chemie Interesse, war begabt mit einem phänomenalen Gedächtnis für Faktuelles, während Weith auch Interessen für Botanik, Geologie, Zoologie und das Volksleben der Schweiz hatte. Er erlernte mit Leichtigkeit den Zürcher Dialekt; «In den so eigenartigen, vom Standpunkte des Ausländers schwer zu übersehenden politischen Verhältnissen der Schweiz, wusste er sich rasch zurecht zu finden» [4].

Der asketische Merz hatte im Labor oft mit dem körperlich schwächeren, aber anregenden und gewandten Weith bis zu dessen Erschöpfung gearbeitet. Nach dem frühen Tod seines Freundes wurde Merz immer

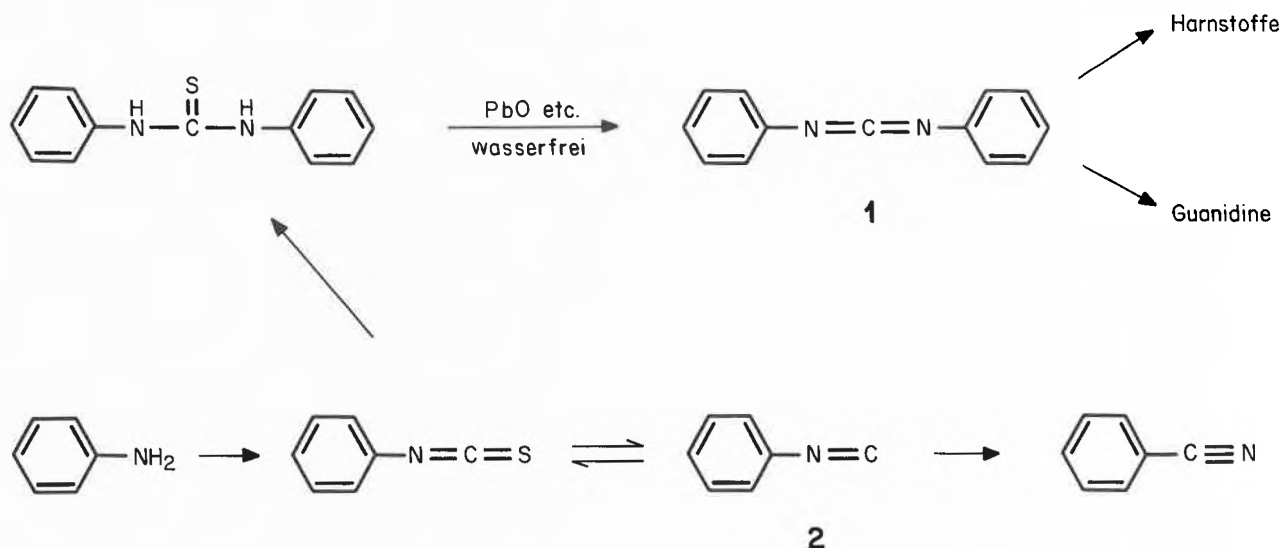


Abb. 6: Viktor Merz

¹⁴⁾ Einen lebendigen und von persönlichen Erlebnissen geprägten Lebenslauf von Merz haben A. Werner & O. Meister verfasst [6].

¹⁵⁾ 1877 wurde dieselbe Frage erneut diskutiert und Victor Meyer am Polytechnikum mit einem Gutachten beauftragt. Aufgrund seiner Empfehlung wurden die beiden Professuren beibehalten.

Schema 1: Desulfurierungsreaktionen



mehr zum menschenscheuen Sonderling¹⁶) und verein-samte. 1893 nahm er seinen Rücktritt vom Lehramt. Merz und Weith publizierten viele ihrer Ergebnisse gemeinsam. Sie sind charakteristische Vertreter der Periode, welche das Hauptaugenmerk auf die Auffindung von neuen Reaktionen, d.h. der Transformation von funktionellen Gruppen, richtete. Schwerpunkt in Zürich wurde die Chemie der Aromaten. Man erinnere sich: 1858 hatte Peter Griess die Aryldiazoniumsalze entdeckt, 1865 stellte Kekulé die Benzol- und 1866 Erlenmeyer die Naphthalinformel auf, 1868 gelang Caro einerseits und Graebe und Liebermann andererseits die Synthese des Alizarins.

Eine Analyse der Publikationen von Merz ergibt ein eigenartiges Bild: 18 hat er allein, 68 mit Weith und weiteren Mitarbeitern veröffentlicht, während gegen 100 zwar von ihm verfasst wurden, jedoch unter dem alleinigen Namen des jeweiligen Schülers erschienen sind! Eine grössere Zahl von wichtigen Entdeckungen ist aus diesem Grund in der Literatur nicht mit den Namen von Merz (oder Weith) verknüpft¹⁷).

Mehrere Synthesen, die in scharfer Konkurrenz zum viel bekannteren A.W. Hofmann entstanden, betreffen Senföle und ihre Reaktionen. Merz und Weith ge-

lang 1879 die erste Synthese und gleichzeitig die korrekte Strukturermittlung von Diarylcarbodiimiden (1), und sie studierten seine vielfältigen Additionsreaktionen mit Alkoholen und Aminen. Auf diesen Erkenntnissen beruht die viel später ausgeführte Isatin- und Indigosynthese von T. Sandmeyer (1899). Auch die Synthese von Isonitrilen (2) aus Senfölen und ihre Umlagerung in Nitrile ist ein schönes Ergebnis der breit studierten «Entschwefelungsreaktion». Damit konnten erstmals Arylamine in Arylcarbonsäuren umgewandelt werden.

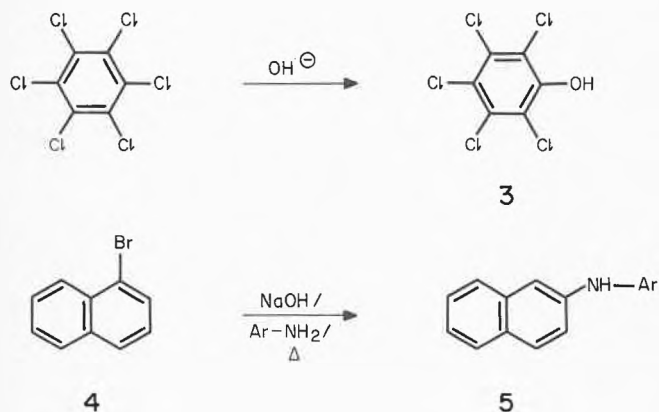
Die Lektüre der zahlreichen Mitteilungen und Vortragsberichte aus dem Zürcher «Universitätslaboratorium» vermitteln ein Bild vom empirischen Abtasten der Reaktivität von aromatischen Verbindungen mit experimentellen Bedingungen, die heute nicht mehr üblich sind. Beispiele sind: Synthesen von unsymmetrischen Arylketonen durch Kondensation von Carbonsäuren mit Arylkohlenwasserstoffen mit P₂O₅ im Bombenrohr. Später entdeckte Merz (1873), dass die Reaktion mit Carbonsäurehalogeniden in Gegenwart von metallischem Zink mit höherer Ausbeute verläuft. Der noch bessere Katalysator, Aluminiumchlorid, wurde erst 1877 von Friedel und Crafts eingeführt, deshalb trägt diese Lehrbuch-Reaktion heute ihre Namen. An den leicht zugänglichen aromatischen Sulfonsäuren und Haliden wurden ausgedehnte Versuche zur Substitution durch andere funktionelle Gruppen ausgeführt; dabei wurde entdeckt, dass perhalogenierte Aromaten leicht nucleophile Substitution durch Hydroxyl zu Phenolen (z.B. 3) erleiden und dass in der Naphthalinreihe Amine eine Position neben der austretenden Gruppe besetzen (4 → 5).

Auch diese letztere Reaktion, die damals noch nicht gedeutet werden konnte, ist nicht von Merz, sondern

¹⁶) Merz hauste zuerst im «Kratz» in einer abenteuerlichen Bude. Seine ausgefallene, altmodische Bekleidung machte ihn zu einer auffälligen Erscheinung. Hervorgehoben wird aber auch seine Grosszügigkeit in Geldangelegenheiten und seine Hilfsbereitschaft. Der Universität hat er ein grosszügiges Legat hinterlassen. Verschiedene Bücher in der Bibliothek der Chemischen Institute stammen aus seiner reichhaltigen und wohlgeordneten Büchersammlung.

¹⁷) Der Stil der Publikationen von Merz ist sehr trocken. Er legte die neuen Ergebnisse kurz und bündig und meist ohne die Einbettung in die bestehenden grösseren Zusammenhänge vor.

Schema 2: Nucleophile Substitutionsreaktionen an Aromaten



von seinem Assistenten O. Kym publiziert worden. Aus Phenolen wurden erstmals Diaryläther hergestellt; aus Anilin und Brombenzol mit Kalium (!) gelang die erste Synthese von Triphenylamin. Einen breiten Raum nahmen die Untersuchungen über Kernhalogenierungen mit $\text{Cl}_2/\text{SbCl}_5$ ein. Dabei wurde erstmals (G. Ruoff, 1876) Perchlorbiphenyl (PCB) hergestellt, eine Verbindung, deren breite Anwendung für technische Zwecke heute zu grossen Umweltproblemen geführt hat. Die Umwandlung von Phenolen in Arylamine mit Hilfe von Tetramminzinksalzen wurde ausgearbeitet. Die Substitution von Aromaten mit elementarem Schwefel oder Sulfurylchlorid ergab Diarylsulfide.

Weith war, was die Zahl seiner Publikationen kaum erkennen lässt, oft krank und deshalb gezwungen, die Laborarbeit mehrere Male ganz auszusetzen. Bei einem Kuraufenthalt 1881 in Korsika erlag er im Alter

von noch nicht 36 Jahren einer Lungenblutung¹⁸⁾. Merz traf der Tod seines Freundes schwer. Trotzdem entstanden noch bemerkenswerte Arbeiten, die meist unter dem Namen seiner Schüler veröffentlicht wurden.

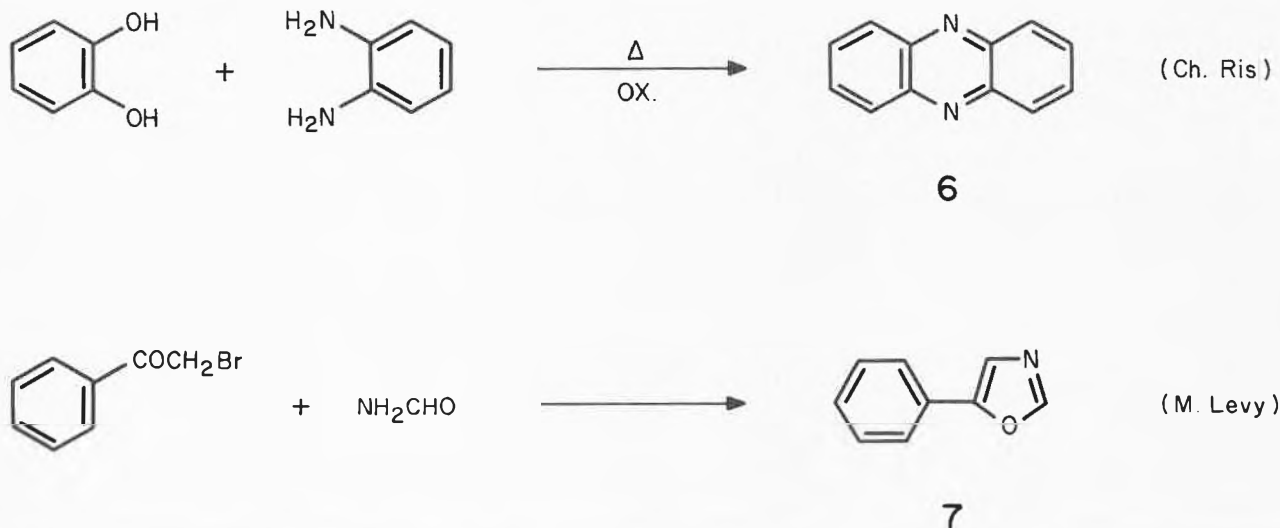
Erwähnt seien die erste Synthese von Phenazin (6) und von 5-Phenyl-oxazol (7); Reaktionen, die in der Chemie der Heterocyclen wohlbekannt sind, die aber aus den erwähnten Gründen nicht mit dem Namen von Merz verbunden werden.

Fast alle der vielen Doktoranden von Merz und Weith haben sich nach ihrem Studium, entsprechend ihrer eher empirischen und experimentellen Ausbildung, einer Industrietätigkeit zugewandt. Bekannte Namen sind z.B. R. Bindschedler, Gründer einer chemischen Fabrik in Basel (Vorläufer der Ciba) und A. Bischler (später Direktor der Ciba).

Die Chemiker des Polytechnikums konnten 1886 den grossartigen Neubau an der Universitätsstrasse 6 beziehen, der in erweiterter Form noch heute der Chemie dient. Seine Zweckmässigkeit ist der hervorragenden Planung durch Georg Lunge und Victor Meyer zu verdanken. Damals wurde das Chemiegebäude an der Rämistrasse 45 (bzw. 85) frei. Statt eines Neubaus begnügten sich die Behörden mit einer notdürftigen Renovation des völlig veralteten Hauses und quartierten nicht nur das Chemische Institut, sondern auch die Labors der Hygiene, des Kantonschemikers, der Pharmakologie und der Kantonsschule (!) dort ein. Der Einzug erfolgte 1887. Nachfolger von Weith wurde 1884 der aus Armenien stammende H. Abeljanz. Er hatte 1872 bei Wislicenus promoviert, war 1877-1884 erster Kantonschemiker des Kantons Zürich und hat in diesem Amt Wertvolles geleistet [8].

¹⁸⁾ Nachruf auf W. Weith [7].

Schema 3: Heterocyclen-Synthesen



4. Die Aera Werner

Nach dem 1893 erfolgten Rücktritt von Merz wurde als sein Nachfolger, jedoch als Extraordinarius (neben Abeljanz, der seit 1890 Ordinarius war), der erst 27-jährige Alfred Werner (12.12.1866 Mülhausen, Elsass - 15.11.1919 Zürich) gewählt. Er begann seine Vorlesungen im Wintersemester 1893/94. Die Beförderung zum Ordinarius folgte zwei Jahre später. Werner hatte seit Wintersemester 1886/87 am Polytechnikum Chemie studiert und 1889 bei Lunge in technischer Chemie diplomiert¹⁹⁾. Neben seiner Hilfsassistententätigkeit bei Lunge arbeitete er unter der Anleitung von Hantzsch eine Dissertation aus, die er der Universität Zürich einreichte und an welcher er auch die Doktorprüfung zu bestehen hatte²⁰⁾. Auf Hantzsch's Rat ging Werner für ein Semester zu Marcellin Berthelot am Collège de France in Paris²¹⁾.

Nach seiner Rückkehr habilitierte sich Werner am Polytechnikum für Chemie und las während drei Semestern (Sommersemester 1892 - Sommersemester 1893) über «Atomtheorie», «Ausgewählte Kapitel der anorganischen Chemie», «Vergleichende organische Chemie» und «Stereochemie». Es ist offensichtlich, dass sich Werner in diesen Jahren eine enzyklopädische Kenntnis der Chemie angeeignet hat. Gleichzeitig erwarb er sich den Ruf eines hervorragenden Dozenten

mit hoher Ausstrahlungskraft. Die Wahl zum Extraordinarius vollzog sich nicht ohne Aufregungen²²⁾.

Nach glücklichem Ausgang übernahm Werner die Abteilung A (Chemiker) und Abeljanz (wie bisher, die Abteilung B: Mediziner, Lehramtskandidaten, Lebensmittelchemiker). Werner durfte vorerst nur die organische Grundvorlesung halten²³⁾. Sie war klar aufgebaut und wurde von ihm mit grosser innerer Anteilnahme gelesen. Die Hörer strömten ihm zu! Der Hörsaal mit seinen 130 Plätzen musste bald 200 bis 250 Hörer aufnehmen. «In den Fensternischen, Zwischengängen und rings um den Experimentiertisch herum standen, sassen und drängten sich die Studierenden» [9]. Erst nach Intervention der Fakultät und nach einem Dekret der Behörden ging auch die anorganische Vorlesung 1902 an Werner über²⁴⁾.

Werner war längere Zeit im Zweifel, ob er sich der im stürmischen Aufwind begriffenen organischen Strukturchemie anschliessen wolle, oder ob er seine Aufmerksamkeit der vernachlässigten, verwirrend vielfältigen anorganischen Chemie zuwenden solle. Tatsächlich hat Werner, abgesehen von seinen Arbeiten über die Stereochemie der Oxime und Hydrazone (siehe später) sehr viel über Phenanthren und seine Substitutionsprodukte, die Beckmann'sche Umlagerung (im Zusammenhang mit der Strukturbestimmung der stereoisomeren Oxime), der Synthese von Kohlenwasserstoffen mit Mg-Organen und über verschiedene andere, ausgesprochen organische Themen gearbeitet. Hervorgehoben sei hier auch seine Entdeckung der «Beckmann'schen Umlagerung zweiter Art», die wir heute als Fragmentierung eines Oxims unter Nitrilbildung klassieren. Er hat erstmals *trans*-Cyclohexan-1,2-dicarbonensäure in Enantiomere gespalten und die Nichtspaltbarkeit der entsprechenden *cis*-Verbindung experimentell belegt. Auch hat Werner regelmässig Fortschrittsberichte über neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Alkaloide, Zucker, metallorganischen Verbindungen, natürlichen Farbstoffe und der Terpene verfasst. Es scheint, dass Bischler ihn in vielen Diskussionen überzeugen konnte [9], dass er sich auf die anorganische Chemie konzentrieren solle. Bis etwa 1900 hin finden sich noch gelegentlich Publikationen

¹⁹⁾ Nach dem Krieg 1870/71 gegen Deutschland verlor Frankreich das Elsass. Werner wurde am 1.10.1885 zum Militärdienst nach Karlsruhe eingezogen. Er fand damals Zeit, einige Vorlesungen über Chemie an der Technischen Hochschule zu hören. Dass er später Zürich als Studienort wählte, lag am frankophonen Wesen seiner Familie und der Nähe von Mülhausen und Zürich.

²⁰⁾ Das Polytechnikum erhielt das Ius Promovendi 1909. Begutachter der Dissertation von Werner waren Abeljanz und Merz, die sich sehr günstig über Werner äusserten. Auch die Klausurarbeit «Über die Theorie der aromatischen Verbindungen» wurde als «ganz ausgezeichnet» qualifiziert. Als 23-jähriger wurde Werner «unter besonderer Anerkennung vorzüglicher Leistung» promoviert.

²¹⁾ Aus dieser Zeit dürfte die Porträtaufnahme stammen, die stets im Direktionszimmer, Rämistrasse 76, hing. Über seine Tätigkeit bei Berthelot ist wenig bekannt. Möglicherweise gehen etliche Vorlesungsversuche, die Werner in der grossen Experimentalvorlesung über anorganische Chemie vorführen liess, auf Anregungen in der Pariser Studienzeit zurück. Sein Nachfolger Karrer hat sie während vieler Jahre unverändert weiterbenutzt.

²²⁾ Vergleiche [9] und [10]. Die Berufungskommission bestand aus den Proff. A. Kleiner (Physik; Vorsitz), H. Abeljanz (Chemie), A. Heim (Geologie) und A. Lang (Zoologie). Aufgrund der Gutachten von Prof. A. v. Baeyer, M. Berthelot, J. Wislicenus, Emil Fischer, V. Meyer, A. Hantzsch und R. Gnehm wurden folgende Chemiker als mögliche Kandidaten in die engere Wahl gezogen: ao. Prof. Hans v. Pechmann (München), ao. Prof. F.K.J. Thiele (München) und Privatdozent A. Werner (Polytechnikum). Von Hantzsch, Fischer und v. Bayer wurde Werner über Thiele gestellt und mit dem 13 Jahre älteren v. Pechmann gleichgesetzt. Die Gutachten muten heute prophetisch an! Auch der Besuch von Werner's Vorlesung durch Kleiner und Heim sowie ein Vortrag von Werner vor der Naturforschenden Gesellschaft am 26.6.1893 überzeugte die Kommission derart, dass ihm eine formale Probevorlesung vor versammelter Fakultät erlassen wurde.

²³⁾ Daraus entwickelte sich allmählich eine unerfreuliche Kontroverse mit Abeljanz, die in der ausgezeichnet dokumentierten Biographie von Kauffmann [10] detailliert geschildert wird. Die ganze Angelegenheit hat Werner international mehr geschadet als ihm eigene Schuld zukam; vgl. [10].

²⁴⁾ Abeljanz' Verdienste um den Unterricht sind gleichwohl nicht gering zu achten; so vermerkt Staub [8]: «Mir war es noch vergönnt, als junger Student bei diesem durch und durch vornehmen Lehrer zu hören». Wissenschaftlich hat Abeljanz nichts Bemerkenswertes geleistet. — Es ist sonderbar, dass viel später Karrer die Experimentalvorlesung in anorganischer Chemie bis zu seinem Rücktritt (1959) las, obwohl mit Schwarzenbach der ungleich qualifiziertere Dozent im eigenen Institut zur Verfügung gestanden hatte. Nicht geringe Schuld an diesen Fehlentwicklungen trug ohne Zweifel die unglückselige Verquickung von Professorensalar mit den Kollegengeldern.



Abb. 7: Laboratorien im Keller von Rämistrasse 45 («Katakomben»)

mit organischen Themen, nachher brechen sie ab. Die äusseren Bedingungen, unter denen Werner's monumentales Werk entstanden ist, waren primitiv. Zwar ist anzuerkennen, dass ausser richtigem Mischen, gekonntem Kristallisieren und sorgfältigem Analysieren²⁵⁾ keine aussergewöhnlichen experimentellen Anforderungen gestellt wurden. Dementsprechend war der Arbeitsplatz eines Doktoranden einfacher ausgerüstet als der eines heutigen Anfängers in einem Nebenfachpraktikum.

Die Überfüllung mit Doktoranden und Mitarbeitern zwang, jede Ecke des Instituts auszunutzen: «In ehemaligen Kellern und Holzbehältern hatte man Arbeitstische eingerichtet, in Räumen, in denen das Tageslicht auch beim schönsten Sonnenschein nicht genügte, um die künstliche Beleuchtung unentbehrlich zu machen. Von Ventilatoren war keine Rede und die Dampfheizungsrohre, die etwas über Kopfhöhe angebracht waren, bildeten einen recht unangenehmen Gegensatz zum kalten Zementboden, der nach unten für Abkühlung sorgte» [3]. Von den Praktikanten wurden diese Räume treffend «Katakomben» ge-

nannt. Dass die Chemie an der Universität trotz solcher misslicher Verhältnisse aufblühte, ist dem Genius von Werner zu verdanken. Man bedenke, welche hervorragende Einrichtungen den Studierenden am Polytechnikum zur gleichen Zeit zur Verfügung standen und welche Kapazitäten dort als Dozenten der Chemie wirkten^{26), 27)}!

Nach zahlreichen Eingaben an die Erziehungsbehörden, Besuchen von Kommissionen und unter dem

²⁶⁾ Z.B. A. Hantzsch (SS 1885-1893), E. Bamberger (SS 1893-SS 1905), F.P. Treadwell (WS 1893/94-1918), G. Lunge (SS 1876-SS 1907), R. Gnehm (WS 1894/95-WS 1904/05), R. Willstätter (WS 1905/06-WS 1912/13), H. Staudinger (WS 1912/13-SS 1926).

²⁷⁾ Etwas einschränkend darf wohl bemerkt werden, dass Werner's Doktoranden zu einem grossen Teil aus dem Ausland kamen: Unter Werner's Leitung sind insgesamt etwa 230 Dissertationen entstanden. 46 Doktoranden stammten aus der Schweiz (davon eine Frau), 179 aus dem Ausland (21 Frauen eingeschlossen); bei einigen wenigen ist in der Dissertation keine Nationalitätsangabe zu finden. Zudem scheinen die Aufnahmebedingungen für das Studium an der Universität weniger streng gewesen zu sein als am Polytechnikum. — Die ETH hat auch heute noch in Mittelschulkreisen den Ruf, die «Schweizerischiere» Hochschule zu sein. Eine lebendige Schilderung der internationalen Atmosphäre zu Werner's Zeiten geben Karrer [9] und Tiburtius [11].

²⁵⁾ Werner's Privatassistenten hatten u.a. die Aufgabe, alle Analysen der Doktoranden zu verifizieren.



Abb. 8: Rämistrasse 76

Druck, dass Werner es mit einer Berufung an eine auswärtige Hochschule tatsächlich ernst meine²⁸⁾, beschloss der Regierungsrat, dem Kantonsrat eine Neubauvorlage vorzulegen, die dieser 1905 genehmigte und die am 25.6.1905 in einer Volksabstimmung mit einem sehr guten Resultat angenommen wurde. Der für damalige Verhältnisse hohe Kredit von Fr. 2'790'000 setzte sich aus folgenden Teilbeträgen zusammen: Fr. 500'000 einmaliger Beitrag der Stadt Zürich, Fr. 225'000 Buchwert für das Grundstück (Übertragung zu den nicht realisierbaren Aktiven), Fr. 600'000 für einen Neubau des kantonalen Technikums in Winterthur, Fr. 65'000 für Renovation und den Umbau des alten Kantonsschulgebäudes²⁹⁾ und Fr. 1'400'000 für die Errichtung des Neubaus Rämistrasse 74 und 76. Dieser konnte dann wegen Verzögerungen in der Ausführung erst im Sommersemester 1909 bezogen werden. Der Stolz der Studenten und ihres Professors kannte keine Grenzen [10]. Zur Eröffnung verfassten einige Chemiestudenten, deren Namen heute nicht mehr bekannt sind, eine ausführliche und als Dokument von früheren Zuständen wertvolle Festschrift [3].

Eine Eigentümlichkeit des Neubaus, dessen Planung ganz nach den Vorstellungen von Werner erfolgt war, soll erwähnt werden: Mit durchgehenden Türen konnte Werner von seinem Büro aus alle Räume dieses Flügels, so den kleinen Hörsaal, das Privatlabor, das Mikrolabor, die Bibliothek und einen Doktorandensaal,

erreichen, ohne einen Fuss in den Korridor zu setzen. Dazu konnte er mit je einer kleinen, eisernen Wendeltreppe aus seinem Büro direkt in das darunterliegende Praktikantenlabor oder in das im oberen Stock befindliche Vorbereitungszimmer zum grossen Hörsaal gelangen. Auch Karrer hat diese Türen und Wendeltreppen gerne benutzt. Sie sind erst unter H. Schmid vollständig entfernt worden³⁰⁾.

Werner als Mensch³¹⁾. Von seinen Biographen wird Werner, vor allem in seinen jüngeren Jahren als heitere, gesellige und zum Kontakt mit Gleichgesinnten hingezogene Persönlichkeit geschildert. Er neigte schon früh zu Korpulenz. Hervorgehoben wird auch sein geradliniger Charakter und seine direkte, unverblünte Art, die manchmal bei Andersgearteten auf Ablehnung stossen konnte. Den meisten erschien er, vor allem in seinen mittleren und späteren Jahren, als kraftstrotzendes, intellektuell fast übermenschlich begabtes Wesen mit unglaublicher Arbeitskraft. Manche fürchteten ihn, da er Halbheiten verabscheute und nicht leicht zu Kompromissen bereit war. Man spürt aber auch aus vielen Zeugnissen, dass er von den meisten als Forscher und Lehrer verehrt wurde. Die Studenten nannten in «den Alten». Werner kann den Arbeitsmenschen zugeordnet werden, die ein selbstgestelltes Ziel mit unglaublicher Beharrlichkeit verfolgen und stets die Sache über die Person stellen. Kauffmann kommt in seiner Analyse der komplexen Persönlichkeit von Werner zu folgenden Attributen, die natürlich je nachdem mehr oder weniger hervortraten: Hohe angeborene Intelligenz, sensibel, kreativ, intuitiv, imaginativ, ehrgeizig, unerschrocken, impulsiv bis aggressiv, egozentrisch. Man darf dem zufügen: Ausgeprägtes räumliches Vorstellungsvermögen, ausserordentliches Gedächtnis, systematische Arbeitsweise. Werner soll Tag für Tag der erste im Institut gewesen sein, auch wenn am Vorabend übermässig lang gebechert und gespielt worden war. Er war meist auch der letzte, der das Institut verliess. Mit den Assistenten wurde auch samstags gearbeitet. Auch die Sonntagvormittage verbrachte Werner oft im Institut, ausser wenn er mit Kollegen das Jagdrevier im Kanton Aargau besuchte.

Mit grosser Liebe hing Werner an vier wissenschaftlichen Gesellschaften, deren Veranstaltungen er regelmässig besuchte, in denen er selbst vortrug und in deren Vorständen er gerne mitarbeitete: Die ehrwürdige «Naturforschende Gesellschaft Zürich» (für die er von 1894 bis 1910 im Vorstand in verschiedenen Chargen diente); die «Schweizerische Naturforschende Gesellschaft»; die «Zürcher Chemische Gesellschaft»

²⁸⁾ Berufungen erfolgen 1895 an eine nicht mehr erkennbare deutsche Universität, 1897 Universität Bern, 1900 Universität Wien, 1902 Universität Basel, 1905 Eidgenössisches Polytechnikum, 1910 Würzburg, 1911 Universität Leipzig.

²⁹⁾ Offensichtlich Rämistrasse 59.

³⁰⁾ Nach dem Auszug der Chemie im Sommer und Herbst 1978 wurde die Liegenschaft Rämistrasse 74 und 76 vollständig umgebaut; siehe Kapitel 11.

³¹⁾ Lebensbeschreibungen, die für diese Darstellung benutzt wurden, siehe [3] [9 und 10] [10 - 16]. Besonders aufschlussreich ist diejenige von Kauffmann [10], da für sie sehr viele Akten verwendet wurden, die früher nicht zugänglich waren.



Abb. 9: Alfred Werner

und die «Schweizerische Chemische Gesellschaft» (er war Gründungsmitglied und ihr erster Präsident). Seine massige Gestalt mit der obligaten Zigarre war eine vertraute Erscheinung in den Versammlungen. Er half auch mit, als die Herausgabe einer eigenen Zeitschrift, der «Helvetica Chimica Acta», in die Wege geleitet wurde. Die erste darin publizierte Mitteilung stammt von ihm.

In seinen jüngeren Jahren war Werner durchaus sportlich. Seine Körperkräfte erlaubten ihm anspruchsvolle Wanderungen und Bergtouren, er liebte Radfahren, Eislaufen und Rudern. Werner war Mitglied des «Seeclubs Zürich». Eine andere Seite betraf das Spiel: Werner war leidenschaftlicher Jasser, er kegelte gern oder spielte Billard. Eine Zeitlang stand Schach im Vordergrund. Hier war er Mitglied und später Ehrenmitglied der Schachgesellschaft Zürich. Er sammelte auch Briefmarken und besass eine wertvolle Sammlung.

Allgemein bekannt ist seine Vorliebe für gutes Essen und guten Wein. Dem Alkohol sprach er mit zunehmendem Alter übermässig zu und wurde von ihm abhängig. Scheinbar — aber nur scheinbar — konnten diese Exzesse der kraftvollen Figur nichts anhaben. In die Geschichte eingegangen sind die grossen Feste, die er mit den Chemikern jeweils an Weihnachten oder an Institutsausflügen feierte.

Sein Biograph Karrer, der Werner hervorragend kannte, bemerkt in seiner zurückhaltenden Art: «Das Ausserordentliche war ihm angeboren: in der Arbeit, in der Pflichterfüllung und auch im geselligen Leben».

Wohlbekannt ist Werner's Fähigkeit, eine grosse Zahl von Doktorarbeiten gleichzeitig zu leiten. Über alle Einzelheiten liess er sich bei seinen täglichen Rundgängen genau berichten. Er selber soll, wie mehrfach bezeugt wird, ein gewiegener Experimentator gewesen sein: Auf seinem Arbeitsplatz waren Mikrobrenner, Mikrofilter, Platinspatel, ungezählte Uhrschildchen, Tonteller und einige Reagenzien aufgestellt. Er beherrschte Ligandaustauschreaktionen im Mikromassstab perfekt und konnte aus den Farbbänderungen auf die Natur der neuen Komplexe schliessen, bevor die Analysenresultate vorlagen.

In früheren Jahren veranstaltete Werner Diskussionsabende über neuere Themen der Chemie. Sie scheinen wegen ihres hohen Anspruchs auf Kenntnisse und Vorstellungsvermögen für die Teilnehmer schwierig gewesen zu sein, vor allem soll Werner den Gebrauch der Wandtafel für Erklärungen vermieden haben.

Werner liess sich bei seiner Verheiratung (1.10.1894) mit Emma Wilhelmine Giesker (14.12.1872-15.4.1962) ins Schweizer Bürgerrecht aufnehmen. Er liebte dieses Land und seine demokratischen Verhältnisse. An der Freiestrasse 111, nahe beim Institut, liess er 1898 für seine Familie ein Haus bauen. Sein Sohn Alfred wurde Arzt (22.7.1897-18.12.1954). Seiner Tochter Charlotte (16.4.1902-19.1.1980) verdanken die drei Chemischen Institute das grosszügige «Alfred Werner-Legat».

Werner' wissenschaftliche Leistungen³²). «Werner's coordination theory has been a guiding principle in inorganic chemistry and in the theory of valence since its publication sixty years ago. Indeed, it might be said to underline our modern concepts of molecular structure. The current theories of acidity, basicity, amphotericism and hydrolysis grew directly from it, and...» [21].

«... in attempting to clarify the fundamental ideas of valence, there is no work to which I feel so much personal indebtedness as to this of Werner's» (G.N. Lewis [23]).

«Werner's work has, indeed, been of the greatest importance for the development of chemistry. It is remarkable that a man with only an elementary knowledge of mathematics and physics should have been able to discover the principles according to which atoms combine, especially during a time when it had become fashionable to doubt the very existence of atoms (Wilhelm Ostwald). It was Werner's remarkable ingenuity and powers of intuition that enabled him to deduce these principles from a study of chemi-

³² Die nachfolgenden Ausführungen stützen sich auf die Darstellungen von [17-22].



Abb. 10: Alfred Werner mit Doktoranden (1. von links Paul Karrer, rechts neben Werner zuerst Hedwig Kuh, dann Sophie Matissen, ganz aussen rechts Chana Weizmann, Schwester des späteren 1. Staatspräsidenten von Israel)

cal phenomena alone» (G. Schwarzenbach [19]. Im folgenden soll an drei Arbeitsgebieten gezeigt werden, worauf die in den Zitaten zum Ausdruck kommende Hochschätzung Werner's beruht; auf die nicht zu unterschätzenden rein organischen Arbeiten wurde bereits hingewiesen.

a) *Die Oxim- und Hydrazon-Isomerie.* In seiner Dissertation von 1890 griff Werner das kontroverse Thema der Struktur der isomeren Oxime auf; vergleiche [17] und [24]³³⁾ und die Formulierungen von Meyer und Auwers (1888):

Diese Gegenüberstellung enthüllt mit aller Schärfe die Unsicherheit, die bei den damaligen Grossen der Chemie bezüglich der stereochemischen Grundlagen herrschte und stellt die Unvoreingenommenheit und Genialität der Denkweise von Werner ins hellste Licht. Jeder Anfänger in Chemie ist heute nach zwei Semestern in der Lage, die Anzahl der möglichen Isomeren fehlerlos herzuleiten. Es erstaunt deshalb

³³⁾ Hantzsch hat der ersten der Mitteilungen [24] das folgende Postscript angefügt: «Schliesslich erfüllt der Unterzeichnete nur eine Pflicht der Gerechtigkeit, indem er für den Fall, dass obigen Entwicklungen einige Bedeutung zuerkant werden sollte, die Erklärung abgibt: dass diese gemeinsam mit Herrn A. Werner veröffentlichte Theorie in allem Wesentlichen das geistige Eigenthum des Herrn Werner ist...».

nicht, dass Hantzsch' und Werner's Formulierung damals nicht widerspruchlos aufgenommen worden ist [10], denn die geometrische Denkweise von Werner war zu neu.

b) *Das Periodische System.* Werner erkannte als erster, dass die Perioden im PS verschiedene Länge haben: Nach zwei kleinen Perioden mit je acht Elementen nahm er zwei Perioden mit je 18 Elementen an. Diese Schlussfolgerungen fanden zehn Jahre später eine glänzende und unerwartete Bestätigung durch das neue Atommodell von Rutherford-Bohr und das Pauli-Prinzip. Weitergehende Schlüsse, die Werner bezüglich neuer Elemente zog, haben sich allerdings als unrichtig erwiesen.

c) *Die Koordinationslehre.* Werner ist vor allem als Schöpfer der Koordinationslehre und der damit verbundenen neuen Valenzlehre berühmt geworden. Am Anfang stand ein Bruch mit der Tradition und ein neues Konzept für die Struktur von Metall-Ammin-Verbindungen. Der Ausbau durch beweiskräftige Experimente kam später und nahm Werner zeitlebens gefangen. Hier erwies er sich als zäher und unbeirrter Forscher, als fleissiger und systematischer Sammler, sodass am Ende ein neues Wissensgebiet von unerhörter Ordnung und Systematik dastand.

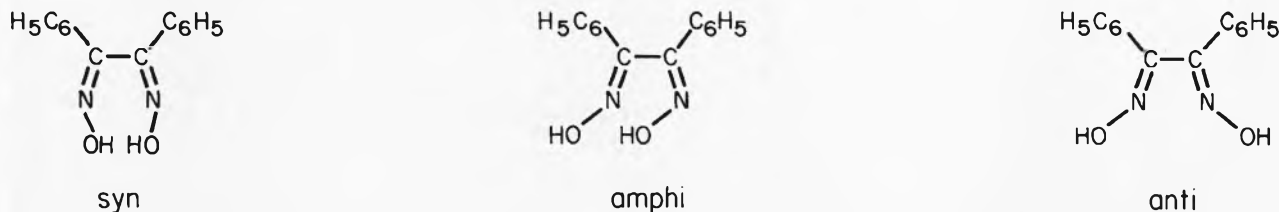
Wenn wir die allgemein angenommene Formulierung

Schema 4a und 4b: Oxim-Isomerie

4 (!) isomere Benzil-dioxime nach V. Meyer und K. Auwers (1888)



die drei Isomeren nach A. Werner und A. Hantzsch (1890)



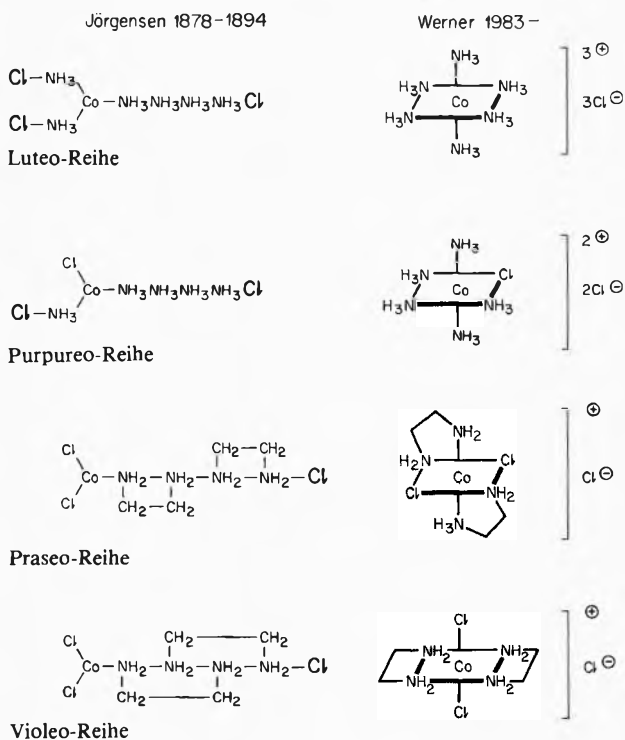
von Metallammoniakaten von S.M. Jörgensen mit derjenigen von Werner vergleichen, so erkennt man den Bruch mit dem unitarischen, auf Kekulé zurückgehenden Valenzschema.

Die Verwendung des «dreiwertigen Kobaltatoms», des «fünfbindigen Stickstoffatoms» und die nicht un-

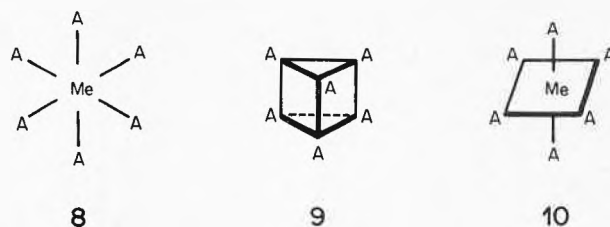
sinnige Annahme, dass nur an Stickstoff gebundenes Halogen leicht ausgetauscht werden könne, verhalf diesen Formeln zur Annahme. Werner muss von seiner Erfahrung in organischer Chemie die Formulierung von Kettenverbänden mit «fünfbändigem Stickstoff» gestört haben (Hydrazin ist 1899 erstmals von Curtius hergestellt worden; Triazin, sein NH₂-Homologes ist bis heute nicht bekannt geworden). Werner hatte selbst nie auf diesem Gebiet gearbeitet. Offenbar kannte er jedoch die diesbezügliche Literatur bis in alle Details und zog in seine Überlegungen auch die damals bekannten Isomeriefälle mit ein. Die in Schema 6 gezeichneten möglichen Anordnungen von sechs Liganden um ein Zentralatom lassen im Fall [MeB₂A₄] bei 8 und 9 drei, bei 10 aber nur zwei Isomere voraussehen. Die (spärliche) experimentelle Evidenz hatte nie mehr als zwei Isomeren im Falle [MeA₂B₄] ergeben. Da auch MeAB₅ in nur je einem Isomer auftrat, musste eine symmetrische Anordnung zugrunde liegen (8 oder 9 oder 10).

Die eleganten Formulierungen von Werner [25] wurden vom anerkannten Fachmann, Jörgensen, vehement abgelehnt. In der Folge musste Werner Beispiel um Beispiel geeigneter Komplexe synthetisieren, um seine Theorie zu beweisen.

Schema 5: Formulierungen von Metallamminkomplexen

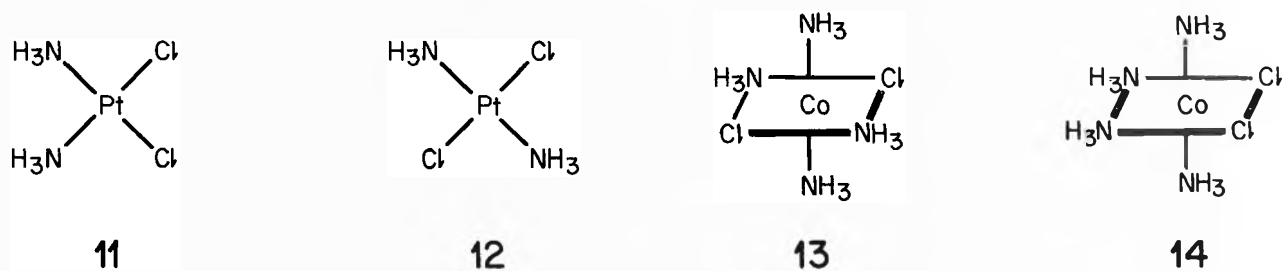


Schema 6: Planare, prismatische und oktaedrische Formulierung des Typus MeA₆

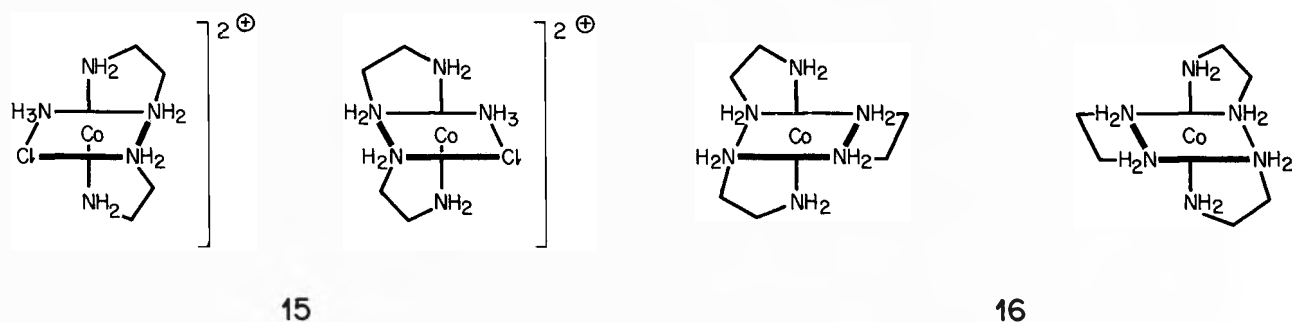


(Cl: «bewegliches Halogen»; später: ionische Gruppe, z.B. mit Ag[⊕] als AgCl fällbar)

Schema 7: Planare Pt(II)-Komplexe, cis/trans-isomere Co(III)-Komplexe



Schema 8: Enantiomere Kobaltkomplexe



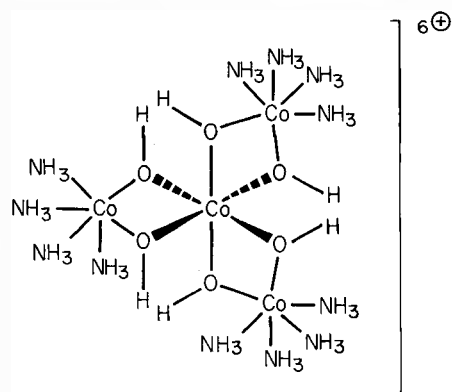
Viel Beachtung fand die mit Arturo Miolati hergestellte Komplexreihe mit Komplexladung 3^{\ominus} , 2^{\ominus} , 1^{\ominus} , 0 , 1^{\oplus} , 2^{\oplus} , 3^{\oplus} , die durch stufenweisen Ersatz von neutralen Liganden durch geladene, zunächst allerdings unvollständig, gewonnen wurde und bei der die Ladungen durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden. Jörgensen antwortete mit neuen Formulierungen. Auch die 1896 gegebene Deutung der cis/trans-Isomerie bei planar-quadratischen Pt(II)-Komplexen (11 und 12) stiess auf Ablehnung. Die für die Theorie so wichtigen cis/trans-Violeosalze 13 und 14 fielen Werner erst 1907 in die Hände. Jetzt erst anerkannte Jörgensen die Oktaederstruktur. Den Höhepunkt erreichte Werner, als es seinem amerikanischen Doktoranden Victor L. King 1911 gelang, die von der Theorie vorausgesagten Enantiomere von $[\text{Co Cl NH}_3 (\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2\oplus} \cdot 2 \text{X}^{\ominus}$ mit Hilfe der diastereomeren Bromcamphersulfonate zu trennen (Enantiomere von 15 und 16).

Die Spaltung gelang ohne Schwierigkeiten und die von Werner anfänglich befürchtete leichte Racemisierung blieb aus³⁴⁾. Das Resultat schlug in der chemischen Fachwelt und darüber hinaus wie ein Blitz ein und machte Werner weltberühmt. Diese Reaktion der Fachwelt ist von heute aus gesehen erstaunlich, bewies die Spaltung im Grunde doch nur die oktaedrale Anordnung von Liganden um ein Co(III)-Atom. Aber

die Reaktion zeigt, dass dahinter mehr verborgen war: Immer noch hingen viele dem halbmythischen Glauben an, dass «optische Aktivität» nur mit dem «Leben» und nur mit «asymmetrischem Kohlenstoff» verbunden sein könne, obschon optisch aktive Quarze und dergleichen schon lange bekannt waren. Werner erledigte die allerletzten Zweifel, als es ihm 1914 gelang, den tetranuclearen Kobaltkomplex 17 in Enantiomere zu spalten.

Die Zahl der von Werner und Mitarbeitern in Enantiomere gespaltenen Komplexe von Co, Cr, Fe, Rh

Schema 9: Der optisch aktive, kohlenstofffreie Kobaltkomplex



³⁴⁾ Eine authentische Schilderung von King findet sich in [16].

und Ir ist sehr gross. «Drehen und Spalten» waren geflügelte Begriffe im Institut³⁵).

Als die ersten Röntgenstrukturanalysen von Bragg und Bragg (1914) publiziert wurden, erkannten P. Pfeiffer sowie P. Niggli sofort, dass die Kristallstrukturen in wunderbarer Übereinstimmung mit der Werner'schen Koordinationstheorie standen. Auf weitere Entwicklungen kann hier, mit Ausnahme eines Hinweises auf moderne Textilfarbstoffe mit chelierten Cr(III)- und Co(III)-Zentralatomen und die cancerostatischen Platinkomplexe nicht eingegangen werden. Werner's Konzepte sind heute so sehr Allgemeingut der Chemie geworden, dass einige moderne Lehrbücher der «Allgemeinen Chemie» seinen Namen gar nicht mehr erwähnen.

Die grossen Ehrungen. Am 11. Dezember 1913 wurde Alfred Werner in Stockholm der *Nobel*-Preis für Chemie als 14. Chemiker und erstem Schweizer Chemiker überreicht. Werner's Nobelvortrag ist in [26] leicht zugänglich gemacht. In Zürich wurde er von Behörden, Kollegen, Mitarbeitern und vor allem von den Studenten auf eine Weise geehrt, die den überschwänglichen Glauben jener Generation an die Wissenschaft und ihren Stolz auf Werner sehr schön und rührend zum Ausdruck bringt. Die Schweizerische Chemische Gesellschaft ehrte ihr prominentes Mitglied mit einer Sondertagung am 2.5.1914 in Neuchâtel; eine Werner-Plakette wurde gegossen und ein Werner-Preis für junge Wissenschaftler gestiftet. Die lange Liste der Ehrungen, die Werner während seines Lebens erhalten hat, ist zusammengestellt in [10]. Zum 100. Geburtstag hat die Schweizerische Chemische Gesellschaft am 3. September 1966 in Zürich ein Symposium und anschliessend ein weiteres vom 5.-9. September in St. Moritz organisiert.

Auch von der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft ist Werner 1966 eindrücklich geehrt worden [22]. Die schöne und inhaltsreiche Biographie von G.B. Kauffmann [10] erschien ebenfalls zum 100. Geburtstag.

Das tragische Ende. Werner war schon lange krank, bevor es Aussenstehende bemerken konnten. Er litt mehrfach an tagelangen, rasenden Kopfschmerzen. Übermässiges Arbeiten, Zigarrenkonsum, Alkoholabusus und Beanspruchung durch vielerlei zerrütteten auch diese Kraftgestalt. Von 1915 an war der körperliche Zerfall für die Aussenstehenden erkennbar³⁶). Gegen Ende des Sommersemesters 1915 erbat Werner bei den Erziehungsbehörden den ersten Urlaub. Im Win-

tersemester 1915/16 musste er sich in der Vorlesung teilweise durch Prof. Pfeiffer vertreten lassen (er ersetzte ihn ganz im Sommersemester 1916); im darauffolgenden Wintersemester durch seinen Assistenten Agthe. Im Februar 1917 trat Werner einen neuen Urlaub an, auch im Sommersemester 1917 konnte er nicht lesen; Abeljanz übernahm die temporäre Direktion der Abteilung A! Im Wintersemester 1917/18 versuchte Werner, die Vorlesung wieder zu lesen und seine Abteilung selbst zu führen. Es war seine letzte Rückkehr! Sein Gedächtnis war erratisch geworden, er vergass oft die Namen seiner Doktoranden und, obwohl er die Vorlesung Satz für Satz mit Hilfe seines Assistenten präparierte, war sie mehrfach kaum mehr verständlich³⁷). Im Sommersemester 1918 richtete ein Teil der eingeschriebenen Hörer von Werner eine Petition an den Erziehungsrat zur Verbesserung der «unhaltbaren Situation»³⁸). Werner wurde wieder beurlaubt. Für das Wintersemester 1918/19 übernahm der neugewählte ao. Prof. Paul Karrer Vorlesung und Direktion. Mit Schreiben vom 6. Mai 1919 an die Erziehungsdirektion ersuchte Frau Prof. E. Werner um Entlassung ihres Mannes vom Amt. Der Rücktritt wurde auf den 15.10.1919 offiziell. Werner starb am 15.11.1919 im Burghölzli.

Dissertationen mit Themen von Werner sind noch bis 1922 erschienen (die allerletzte 1929). Sie wurden von jüngeren Kollegen betreut. Vermutlich sind zahlreiche Ergebnisse aus den letzten Jahren nie publiziert worden, besonders jene mit spektroskopischen und chiroptischen Messungen.

Wenn man heute zur Kenntnis nimmt, dass das Schriftenverzeichnis von Werner keine Patente umfasst, und dass seine Arbeiten keinen Bezug zu einer praktischen Verwendung aufgewiesen haben, so kann man sich fragen, weshalb er in seinen jüngeren Jahren so viele begabte Studenten angezogen hat. Sie konnten ja bei ihm keine neuartigen Labortechniken lernen, die ihnen später in der Berufsausübung von direktem Nutzen gewesen wären, ausser dass sich jeder genaues Beobachten und sorgfältiges Analysieren eignete. Ich neige heute dazu anzunehmen, dass Werner's Anziehungskraft darin gelegen hat, dass jeder in seiner Nähe spürte, dass dieser Wissenschaftler ganz und gar der *reinen Forschung* verpflichtet war und alle seine Kräfte *einer umfassenden und bedeutenden Idee* gewidmet hat.

³⁵) Die von Werner's Doktoranden und Mitarbeitern hergestellten Komplexe werden heute im Archiv der Chemischen Institute in der sog. «Werner-Sammlung» aufbewahrt. Sie umfasst Tausende von Einzelsubstanzen.

³⁶) Die Diagnose lautete auf «progressive, degenerative, generelle Arteriosclerose, speziell des Gehirns».

³⁷) Das Aufbäumen Werner's gegen seine Krankheit und sein in jedem Urlaubsgesuch zum Ausdruck kommender Glaube an vollständige Genesung hatte gewichtige Gründe: Werner hat immer wieder Zeiten mit völliger Klarheit des Denkens erlebt. Zeugnis dafür ist das Schreiben vom 28.1.1918 an die Philosophische Fakultät II, in dem er auf 12 Seiten gründlich und mit Weitsicht Stellung zur Nachfolge von Prof. Pfeiffer nimmt. Wie sehr muss Werner gelitten haben, wenn er sich seiner tatsächlichen Lage bewusst wurde!

³⁸) Siehe in diesem Zusammenhang die Ausführungen bei 47).

5. Paul Pfeiffer und weitere Dozenten am Chemischen Institut

Um Werner herum begann sich bald eine grössere Zahl von Privatdozenten zu scharen. Sie erweiterten und ergänzten das Angebot an Vorlesungen in vieler Hinsicht; genannt seien³⁹⁾ Roland Scholl* (Sommersemester 1893 - Wintersemester 1895/96), später Karlsruhe, Graz und Dresden; August Bischler (Wintersemester 1893/94 - Sommersemester 1899), dessen Name durch seine Isochinolinsynthese in die Literatur eingegangen ist; Franz Feist* (Sommersemester 1894 - Wintersemester 1900/01), später Kiel, von ihm stammt die berühmte Umlagerung eines Pyrons zur «Feist-Säure»; Karl Kippenberger* (Wintersemester 1895/96), später Jena, Kairo, Königsberg, Bonn; Walter Dilthey* (Wintersemester 1904/05 - Wintersemester 1907/08), später Kairo, Erlangen, Bonn, ein bekannter Farbstoffchemiker, Lehrer von Robert Wizinger; Adolf Grün (Wintersemester 1907/08 - Sommersemester 1912), Lipidchemiker, der als erster ein Kephalin und ein Lecithin synthetisierte; Gustav Jantsch (Sommersemester 1911 - Wintersemester 1919/20), später Karlsruhe, Bonn, Graz; Israel Lifschitz (Wintersemester 1914/15 - Sommersemester 1921), ein Physikochemiker und Spektroskopiker; Jan Václav Dubský (Wintersemester 1914/15 - Wintersemester 1919/20), später Groningen, Brno; David Reichinstein (Wintersemester 1911/12 - Sommersemester 1916); Oskar Baudisch (Sommersemester 1912 - Sommersemester 1916), Entdecker des «Kupferrons».

Etwas eingehender geschildert werden soll hier nur Paul Pfeiffer (21.4.1875 Elberfeld - 4.3.1951 Bonn). Er hatte 1898 bei Werner «Über Molekülverbindungen der Halogenide des vierwertigen Zinns und der Zinnalkyle» promoviert, ging 1899 als Postdoktorand zu Ostwald (Leipzig) und 1900 zu Hantzsch (Würzburg). Im Wintersemester 1901/02 habilitierte er sich an der Universität. Werner schätzte ihn als Mitarbeiter und später als Kollegen sehr. Das diskutierende und in den Korridoren promenierende Paar war während etlicher Jahre ein vertrautes Bild:

«Es geht der Alte durch's Labor
gefolgt von Doktor Pfeiffer;
Es schweigen alle Gesänge bald,
Es regt sich ries'ger Eifer...» (aus Bierzeitung [10]).

Pfeiffer's Arbeiten konzentrierten sich zunächst auf die Komplexchemie mit Einbezug von Zinnverbindungen. Der Umgang mit den Alkylzinn-Verbindungen führte zu einer Vergiftung, die ihn beinahe das Sehvermögen kostete.

Etwas später nahm Pfeiffer neue Themen auf, z.B. die Bestimmung der cis/trans-Isomerie bei Stilbenen und Zimtsäuren, Halochromierscheinungen, Lichtreaktionen von o-Nitrostilbenen, Komplexe von Nitroaromaten mit Alkenen (heute «Charge-Transfer»-Komplexe). Naturgemäss strebte er dahin, selbständi-

³⁹⁾ Die mit * gekennzeichneten Dozenten waren an beiden Zürcher Hochschulen habilitiert.



Abb. 11: Paul Pfeiffer

ger zu werden und sich dem übermächtigen Einfluss von Werner allmählich zu entziehen. Streitigkeiten scheinen aber nicht vorgekommen zu sein, dazu war Pfeiffer's Hochachtung vor seinem ehemaligen Lehrer zu gross. Eine schwere Entfremdung brachten erst die politischen Verhältnisse beim Ausbruch des 1. Weltkrieges: Werner war Frankreich-freundlich, Pfeiffer hielt dem Deutschen Reich die Treue. Zu einem Zeitpunkt, als Werner bereits krank war, verliess Pfeiffer das Chemische Institut und nahm auf das Wintersemester 1916/17 einen Ruf als Ordinarius an die Universität Rostock an⁴⁰⁾. Nach Ende des Weltkrieges übernahm er dann eine Professur an der Technischen Hochschule Karlsruhe (1919) und kam schliesslich als Nachfolger von R. Anschütz an die Universität Bonn (1922), der er 1931/32 als Rektor vorstand. 1947 wurde Pfeiffer emeritiert. Auf seine umfangreichen Arbeiten, die er in Deutschland ausgeführt hat, kann in diesem Zusammenhang nicht eingegangen werden⁴¹⁾. Wenn man heute sein damals sehr bekanntes Buch über die Molekülverbindungen [28] durchblättert, so ist man erstaunt, wie unmittelbar

⁴⁰⁾ Dem Protokoll des Regierungsrates (Sitzung vom 20.7.1916, RRB Nr. 1769) ist zu entnehmen, dass Erziehungsdirektion und Hochschulkommission vergeblich versucht hatten, Pfeiffer von seinem Entschluss abzubringen.

⁴¹⁾ Einen kurzen Nachruf auf Pfeiffer hat R. Wizinger verfasst [27].

Werner's Gedanken ihn veranlasst haben, mit ähnlichen Vorstellungen Ordnung in das Gebiet der «Molekülverbindungen» zu bringen. Pfeiffer musste letztendes in diesem Versuch scheitern, da er Zuviel und Nichtzusammengehörendes zu vereinigen suchte.

6. Frauen im Chemiestudium

Die Universität Zürich hatte einzelne Frauen schon seit 1840 zum Studium zugelassen; vergleiche [1, 11]. Zu einer grundsätzlichen Entscheidung kam es erst, als die Russin Nadeshda Suslowa aus Petersburg zum Medizinstudium zugelassen werden wollte. Die liberale Regelung verursachte ausserordentliches Aufsehen und ihre Promotion 1867 gilt heute mehr denn je als ehrenvolle Pioniertat der Universität Zürich. Erste Chemikerin, die den Dr. phil. der Universität erhielt, war Lydia Sesemann aus Wiborg, Finnland. Sie promovierte 1874 bei Merz und Weith mit einer Arbeit, betitelt «Über Dibenzylessigsäure und eine neue Synthese der Homotoluylsäure». Geuther hatte 1865 den Acetessigester entdeckt und in der Folge wurde seine Verwendbarkeit zu Synthesen durch «Metallierung» und Umsatz mit Alkylhalogeniden bekannt. Frl. Sesemann übertrug diese Technik erfolgreich auf Essigester.

1887 promovierte Rachel Lloyd aus Philadelphia mit einer englisch geschriebenen (!) Dissertation über die Synthese von kernsubstituierten Anilinen aus homologen Phenolen, ausgeführt bei Merz. Ob Ira Moore

(1890) weiblichen oder männlichen Geschlechts war, geht aus der Dissertation nicht hervor.

Ab 1900 promovierten zahlreiche Frauen bei Werner. Genannt seien Edith Humphrey aus London (1901); Anna Dorn aus Naundorf b/Dresden, die Leitfähigkeitsmessungen bei vielen Carbonsäuren durchführte (1905); Dora Stern aus Göttingen, ihre Dissertation (1906) behandelt Nitrophenanthrenchinone; Cornelia Geissler aus Neumarkt, Galizien (1907); Chana Weizmann aus Pinsk, Russland, die Schwester des 1. Staatspräsidenten von Israel (1912), siehe Bild 10. Die erste Schweizerin war Jeanne Schwyzer, geb. 1891 in New York. Sie hatte das Bryn Mawr College besucht, kam 1911 mit ihren Eltern zurück in die Schweiz, holte dann die Eidgenössische Maturität nach und begann zuerst ein Medizinstudium. Offensichtlich unter dem Einfluss der Vorlesungen von Werner wechselte sie in die Philosophische Fakultät II und begann ein Chemiestudium. Ihre Dissertation (1919) behandelt optisch aktive Chelatkomplexe von Kobalt. Jeanne Schwyzer heiratete 1920 den bekannten Professor für Pharmazie an der ETH, Robert Eder.

Auch unter den späteren Professoren haben immer wieder Frauen an chemischen Problemen gearbeitet; gegenüber ihren männlichen Kollegen waren sie aber stets in der Minderheit und wurden gerade deshalb oft zum Mittelpunkt eines Laborzirkels.

7. Die Zürcher Chemische Gesellschaft

Auf den Vorläufer, die «Chemische Harmonika», wurde bereits bei Wislicenus hingewiesen. Gründungsmitglieder waren u.a. Bolley und Kenngott (Polytechnikum) sowie Merz, Weith und Wislicenus (Universität). Bei Eröffnung am 4.7.1870 waren 57 Mitglieder eingeschrieben. Während etlichen Jahren fanden 8-12 Sitzungen pro Jahr in verschiedenen Lokalen der Stadt statt. Immer wurden Themen von eigenen Arbeiten diskutiert. Die Mitteilungslust scheint oft so gross gewesen zu sein, dass protokollarisch festgehalten werden musste, keine neuen Vorträge nach abends 10 Uhr zu beginnen.

Von fast allen Sitzungen wurden Protokolle geführt, die bis 1948 reichen. Von da an fehlen sie oder sind nicht mehr geführt worden. Unter den Protokollführern finden wir bekannte Namen wie R. Gnehm, W.D. Treadwell, E. Berl, W. Kuhn, F. Ebel, T. Reichstein, M. Furter, K. Bernhard, O. Gübeli, H. Schmid.

Erst 1920 beschloss der Vorstand, auch auswärtige Referenten einzuladen. Am 11.5. 1923 trugen z.B. Heinrich Wieland über «Die Chemie der Gallensäuren»; am 1.5.1925 Robert Emmanuel Schmidt über «Aus dem Gebiete der Anthrachinon-Farbstoffe»; am 28.5.1925 Hans Fischer «Über Blutfarbstoff und Porphyrine», vor.

Seit 1920 kamen als Versammlungsorte neben den beliebten Zunftlokalen «Zur Zimmerleuten», «Zur Waag», etc. die Hörsäle der Hochschulen in Gebrauch. Seit längerem wechseln jetzt die Hörsäle der



Abb. 12: Doktoranden (ca. 1916); links Jeanne Schwyzer, Lina Lang, Fritz Fröhlich (in der Mitte sitzend), Natalie Zaremba (?)

beiden Hochschulen im Turnus.

Die Zürcher Chemische Gesellschaft kann als Treffpunkt der Kollegen an beiden Hochschulen und als ein Symbol der wissenschaftlichen Aktivität auf dem Platz Zürich nicht mehr entbehrt werden. Allerdings ist eine Erosion ihrer Bedeutung durch vielfältige Aktivität der einzelnen Institute mit eigenen Kolloquien und Gastvorträgen nicht zu übersehen.

8. Die Aera Karrer

Wahl und Neuorientierung. In seinen Erinnerungen an Prof. Werner schreibt Karrer [9]: «Es war die Zeit des ersten Weltkriegs. Dieser hatte auch für das Chemische Institut der Universität Zürich tiefgreifende Folgen. Die zahlreichen ausländischen Studenten, besonders Russen und Polen, schwärmten wie ein Bienenschwarm aus und versuchten, in ihre Heimat zurückzukehren. Die wenigen Chemiestudenten schweizerischer Nationalität aber mussten grossenteils zu ihren militärischen Einheiten einrücken. Die Hörsäle und Laboratorien leerten sich; im Hause herrschte eine gedrückte Stimmung. Diese wurde noch dadurch erhöht, dass Professor P. Pfeiffer eine Berufung an die Universität Rostock erhielt und er die Absicht bekundete, ihr Folge zu leisten. Als der Schreibende (Paul Karrer) im Frühjahr 1918 als ao. Professor in das Institut eintrat, waren in diesem nur noch 5 Doktoranden (und Doktorandinnen) tätig».

Paul Karrer wurde auf den 15. April 1918 als Extraordinarius und Nachfolger von Pfeiffer angestellt, mit einer Lehrverpflichtung von 6-8 Stunden und einem Grundgehalt von Fr. 5'000⁴²⁾. Gleichzeitig wurde der frühere Lehrauftrag, der auf «Physikalische und theoretische Chemie» gelautet hatte auf «Aromatische und Spezialgebiete der organischen Chemie» geändert. Davon wurden speziell genannt: Farbstoffe, Alkaloide und Heterocyklen, Terpene und Campher, Eiweissstoffe, Glukoside und Zucker, Stereochemie. Erstaunlich und nicht geklärt ist, weshalb nach dem Wegzug von Pfeiffer drei Semester verstreichen mussten, bis ein Nachfolger gewählt war. Dabei erfolgte diese Wahl sowohl in der Fakultät wie auch in der Hochschulkommission einstimmig.

Der Wahlantrag stützte sich teilweise wortwörtlich auf das ausführliche Gutachten von Werner vom 28.1.1918 (siehe Fussnote 37), in dem dieser die Situation mit Klarheit und Weitsicht analysiert und die von ihm in Betracht gezogenen Kandidaten Adolf Grün, Ernst Berl, Paul Karrer, Adolf Kaufmann und Julius Schmidlin charakterisiert hatte. Werner schrieb über Karrer, den er ohne Zögern an die Spitze der Kandidaten stellte: «... weisen die Arbeiten ... eine Vieltätigkeit auf, welche die gründliche Behandlung der Probleme erkennen lässt ... und zeigen, dass Herr Dr. Karrer auf den verschiedensten Gebieten die physiologisch und therapeutisch wichtigen chemischen Verbindungen mit klarem Blick herausgreift und speziell auch mit vorzüglicher Technik bearbeitet. ... Ich bin der Überzeugung, dass sie uns die Sicherheit bieten, dass Herr Dr. Karrer wissenschaftlich mit sehr gutem Erfolg tätig sein wird. ...»

⁴²⁾ Protokoll des Regierungsrates, Sitzung vom 28.2.1918, RRB Nr. 508.

...»

Paul Karrer⁴³⁾ wurde am 21.4.1889 in Moskau als Sohn des Zahnarztes Dr. Paul Karrer und seiner Frau Julie geb. Lerch, als Bürger von Teufenthal AG geboren. Schon 1892 kehrte die Familie in die Schweiz zurück, lebte dann während drei Jahren in Erlenbach am Zürichsee und wurde schliesslich in Wildegg sesshaft. Paul besuchte die Primarschule in Möriken, die Bezirksschule in Lenzburg und das Gymnasium in Aarau. 1908 begann er das Chemiestudium an der Universität, das er schon 1911 mit einer Dissertation «Über Valenzisomerie beim Kobalt»⁴⁴⁾ abschloss. Nach drei Semestern als Vorlesungsassistent bei Werner wechselte er zu Geheimrat Dr. Paul Ehrlich an das Georg-Speyer Haus in Frankfurt a.M. Schon 1915 wurde er Leiter der chemischen Abteilung. Prof. M. Freund, Direktor des Chemischen Laboratoriums der Universität Frankfurt, war von Karrer so beeindruckt, dass er ihn einlud, sich an der naturwissenschaftlichen Fakultät zu habilitieren. Es ist nicht bekannt, weshalb Karrer dieses Angebot nicht annahm. Als Werner 1919 zurücktrat, stellte die Regelung dieser wichtigen Professur die Fakultät vor grosse Probleme. Zwar schlug sie Karrer als Nachfolger von Werner vor, doch kam der Vorschlag nur mit acht Stimmen zustande, während vier auf Pfeiffer und Karrer lauteten, mit Pfeiffer als direktem Nachfolger von Werner⁴⁵⁾. In geradezu unglaublicher Art holte die Minderheit weitere Gutachten⁴⁶⁾ ein und wandte sich direkt an die Erziehungsdirektion und damit gegen das Urteil der Mehrheit, wonach Karrer der vielseitigere und wissenschaftlich über Pfeiffer zu stellende Kandidat sei. Die Hochschulkommission stellte anschliessend in ihrem sorgfältigen Vergleich der beiden Kandidaten mit aller wünschenswerten Deutlichkeit fest, dass Pfeiffer, hätte er Zürich vor drei Jahren nicht verlassen, ohne Zweifel der gegebene Nachfolger von Prof. Werner wäre. Man erwog auch die Möglichkeit, drei Chemieprofessuren zu errichten (d.h. mit Abeljanz, der erst auf den 15.4.1921 pensioniert werden konnte). Allerdings bestanden starke Bedenken wegen der Ähnlichkeit der Arbeitsrichtungen von Karrer und Pfeiffer und weil mit einer solchen Lösung neue und wichtige Gebiete wie die physikalische Chemie auf Jahre hinaus ausgeschlossen worden wären. Schliesslich musste die Hochschulkommission bei direkten Verhandlungen mit Pfeiffer erfahren,

⁴³⁾ Biographien über Paul Karrer, siehe [29-31].

⁴⁴⁾ Sein Bruder Walter (19.8.1891-1961) promovierte 1919 bei den Prof. Karrer und Werner über «Optisch inaktive und aktive Diäthylendiamin-Co-propionyl-acetonato-Salze».

⁴⁵⁾ Protokoll der Sitzung des Regierungsrates vom 16.10.1919 (RRB Nr. 2748).

⁴⁶⁾ Leider konnten weder die Namen der Gutachter noch ihre Gutachten bisher eruiert werden.

dass er zwar gewillt war, nach Zürich zurückzukehren, aber nur unter der Bedingung, dass ihm die volle Institutsleitung ohne jede Einschränkung übertragen werde. Dies und die Einsicht, dass Karrer's deutliche Hinneigung zur organischen Chemie physiologischer Richtung, «was für einen Lehrer, der zahlreiche Mediziner zu Schülern haben werde», ihm in dieser Hinsicht einen Vorteil brachte, führte zur Entscheidung: Die Hochschulkommission schlug Karrer einstimmig als «Leiter des Chemischen Institutes» vor; der Regierungsrat wählte ihn auf den 16.10.1919.

Jetzt vollzog Karrer sorgfältig und mit grosser Einfühlungsgabe für das Notwendige die entscheidende Neuorientierung des Chemischen Instituts⁴⁷⁾: Auf den 15. Oktober 1920 wurde die Physikalisch-chemische Abteilung geschaffen und mit Prof. Victor Henri besetzt⁴⁸⁾. Für moderne qualitative Analyse erging ein Lehrauftrag an Prof. W.D. Treadwell von der ETH (er las während sieben Semestern), für Lebensmittelchemie ein solcher an Dr. Baragiola, Kantonschemiker (er nahm ihn während sechs Semestern wahr) und für Synthetische organische Chemie und Terpenchemie konnte er Dr. Leopold Ruzicka von der ETH gewinnen. Dieser habilitierte sich im Wintersemester 1920/21 und las während neun Semestern an der Universität. Für die hohe Einschätzung, die Karrer Ruzicka entgegenbrachte und mit dem er während der ersten Zeit freundschaftlich verbunden war, zeugt sein Gutachten an die Fakultät vom Juli 1920.

Neben den genannten Dozenten wirkten noch die Privatdozenten Jantsch, Lifschitz (las damals über Physikalische Chemie I und II, Elektrochemie, Photochemie), Dubsy und Agthe. Einige von ihnen waren allerdings häufig beurlaubt und schieden bald endgültig aus dem Institut. Nach kurzer Zeit zog Karrer weitere Mitarbeiter heran, auf die noch später zurückzukommen sein wird.

Sehr früh wurde ein eigenes Mikroanalytisches Labor als Dienstleistungsbetrieb eingerichtet, da Karrer den Zeitverlust beim Analysieren neuer Verbindungen durch ihren Hersteller und die schwankende Zuverlässigkeit der Resultate genau kannte. Viele der ehemaligen Mitarbeiter werden sich z.B. an Fr. Dr. Gertrud

⁴⁷⁾ Die Situation war für Karrer noch in anderer Hinsicht nicht einfach. Aus den Akten geht hervor, dass die Medizinische Fakultät schon bei der Nachfolge von Werner und später erneut bei der Wiederbesetzung des von Karrer innegehabten Extraordinariats und bei der Nachfolge von Abeljanz starken Druck auf die Philosophische Fakultät II und auf die Erziehungsbehörden ausübte, damit ihr bei der Wahl und bei der Neugestaltung des Unterrichtes ein Mitbestimmungsrecht eingeräumt werde und dass sie eventuell die Errichtung einer Chemieprofessur an der Medizinischen Fakultät beantragen werde (zulasten einer Professur an der Phil. II). Da sie aber darüberhinaus eine weitgehende Reduktion des Stoffes in Botanik, Zoologie und vergleichender Anatomie forderte, stellte sich die Philosophische Fakultät II eindeutig hinter Karrer. Der umsichtigen Behandlung des heiklen Geschäftes durch den Erziehungsdirektor Dr. Mousson ist es wohl zu verdanken, dass die Chemie nicht in die Rolle einer Hilfswissenschaft gedrängt wurde.

⁴⁸⁾ Näheres siehe Abschnitt 10.

Bussmann, die lange Jahre das Mikrolabor leitete, erinnern.

Man darf ruhig feststellen, dass die Neuorientierung der Forschungsrichtung und der systematische Ausbau der Infrastruktur des Instituts zu den wichtigsten Entscheidungen gehört, die der junge Karrer damals getroffen hat. Sie errichtete die Grundlage für das Aufblühen des Instituts. Tatsächlich hätte damals niemand wesentlich über Werner's Erkenntnisgrenze hinausgehen können. Das war erst später möglich, als die theoretischen Grundlagen der Atomstruktur geschaffen waren. Es ist von da aus gesehen ein Glück, dass nicht Pfeiffer, der «natürliche» Nachfolger von Werner, zum Zuge gekommen ist.

Karrer's wissenschaftliche Leistungen. In der ausserordentlich grossen Spanne von 42 akademischen Jahren als Professor an bestimmender Stellung, denen weitere 6 fruchtbare Assistentenjahre und ein knappes Dezennium als immer noch aktiver Emeritus zugezählt werden dürfen, ist ein staunenerregendes Werk entstanden, das hier wegen seines Umfangs und seiner Verästelung mit sehr verschiedenartigen Gebieten nur sehr unvollständig behandelt werden kann. Karrer's Biographie umfasst 1042 Originalarbeiten in wissenschaftlichen Zeitschriften, eingeschlossen Übersichtsartikel und gedruckte Vorträge. Dazu kommen 78 Patente. Vergessen wir nicht das «Lehrbuch der organischen Chemie», das zwischen 1927 und 1963 in 14 Auflagen erschienen ist und das in 7 weitere Sprachen übersetzt worden ist, sowie die mit E. Jucker verfasste Monographie «Die Carotinoide». Das Lehrbuch hat Karrer unablässig revidiert und — in stofflicher Hinsicht — neuen Ergebnissen angepasst. Es zählt zu den international erfolgreichsten Lehrbüchern der Chemie aller Zeiten!

Die Thematik der von Karrer und seinen ersten Mitarbeitern zwischen 1912 und 1925 publizierten Untersuchungen geht auf Einflüsse der durch P. Ehrlich inaugurierten modernen Chemotherapie sowie der beeindruckenden Naturstoffarbeiten des grossen Emil Fischer zurück. — Karrer hat sich viel später mir gegenüber mit grösster Hochachtung über Fischer ausgesprochen. Die Themen betrafen zunächst physiologisch wirksame Arsen- und Wismut-Verbindungen. Sie stehen in direktem Zusammenhang mit dem «Salvarsan» (Ehrlich 1910), dessen korrekte Struktur allerdings erst viele Jahre später erkannt wurde. Gleichzeitig arbeitete Karrer an der Konstitutionsaufklärung von Alkaloiden (Emetin- und Sanguinarin-Gruppe). Dann folgten Synthesen von Arylketonen, z.T. in Zusammenhang mit wurmtreibenden Filix-Stoffen. Breiten Raum nahmen auch schon Synthesen von Glykosiden ein neben eher tastenden Versuchen an Chinasäure, Quercit, Glycyrrhetinsäure, Gerbstoffen, Amylose, Inulin, Suberin (Korksubstanz) und Chitin. Trotz einzelnen guten Teilergebnissen (die neben Fehlschlüssen stehen) machen diese Arbeiten auf einen heutigen Leser, der die nachfolgende Entwick-

lung übersieht, keinen bleibenden Eindruck, da sie einen eher fragmentarischen Charakter aufweisen und keine grundlegend neue Einsichten gebracht haben. Einen ersten Schwerpunkt bilden Karrer's Arbeiten über Polysaccharide (ca. 50 Arbeiten zwischen 1920 und 1930 über Stärke, Cellulose, Inulin, Glykogen, Lichenin, Chitin, Xylan). Sie brachten ihm internationale Anerkennung ein — doch fanden weder er noch andere Spezialisten auf diesem Gebiet den Schlüssel zum Verständnis des molekularen Aufbaus der Polysaccharide. Dies gelang Hermann Staudinger (ETH), dessen grundlegend neue Auffassung von der kovalenten Verknüpfung von monomeren Grundeinheiten zum makromolekularen Kettenverband schliesslich über alle anderen Theorien siegte.

Bedeutendes haben Karrer und Mitarbeiter auf dem neuen Gebiet der Konfiguration der proteinogenen Aminosäuren geleistet: Mit frühen ORD-Vergleichen wurde auf einheitliche Konfiguration des aminosubstituierten Kohlenstoffatoms geschlossen und dieselbe Konfiguration auch in Alkaloiden, z.B. im Nicotin, bewiesen. Direkt damit im Zusammenhang stehen Untersuchungen über die Herstellung von Aminoalkoholen durch Reduktion von Aminocarbonsäuren und ihre Verwendung zu Synthesen von Lokalanästhetica, z.B. «Panthesin» (Patente 1920 und 1922).

Die wohl umfangreichste Reihe von thematisch zusammengehörenden Untersuchungen ist diejenige über «Pflanzenfarbstoffe». Sie begann 1927 und en-



Abb. 13: Paul Karrer

dete formal 1935 mit der 63. Publikation. Am Anfang standen die bedeutenden Untersuchungen über Anthocyanine, den roten wasserlöslichen Farbstoffen vieler Blüten und Früchte. Mit verbesserten Trennmethoden und Abbauverfahren klärten Karrer und Mitarbeiter die Struktur vieler Anthocyanine. Mit Richard Willstätter und Robert Robinson gehört Karrer zu den anerkannten Schöpfern der klassischen Anthocyaninforschung.

Polyenfarbstoffe der Terpenreihe wurden neben den Anthocyaninarbeiten begonnen. Die erste Publikation (1927) betrifft die Safranfarbstoffe Crocin und Crocetin. Von da an schaffte Karrer den Schritt zum international anerkannten Meister der Naturstoffchemie in wenigen Jahren:

- 1928 Korrekte symmetrische Formel für Crocetin.
- 1929 Cis/trans-isomere Bixine.
- 1930 Strukturen von Lycopin, β -Carotin, Lutein, Zeaxanthin, Squalen. Chromatographische Trennungen.
- 1931 Isolierung und Strukturaufklärung von Vitamin A (Axerophthol).
- 1935 Synthese von Vitamin B₂ (Riboflavin); Carotine in photosynthetischen Bakterien.
- 1938 Synthese von Vitamin E (Tocopherol).
- 1939 Isolierung von Vitamin K₁ (Phyllochinon).
- 1942 Struktur von NAD⁺ («Codehydrogenase»).
- 1945 Entdeckung der Carotinepoxide; Partialsynthesen.
- 1950 Synthese von β -Carotin.
- 1955 Pterine aus *Drosophila*.
- 1958 Struktur von Toxiferin (Curare-Alkaloid). Synthese von Canthaxanthin.

Diese Übersicht hebt nur einige Höhepunkte der Forschungstätigkeit hervor. Sie beruhen auf einer unglaublich intensiven Forschungstätigkeit und aktiven Mitarbeit von begabten Doktoranden und Assistenten, die z.B. durch die Anzahl von Publikationen belegt wird: 35 Arbeiten 1934 und 39 im darauffolgenden Jahr! Zum Teil wurden die neuen Erkenntnisse in scharfer Konkurrenz mit anderen Arbeitsgruppen gewonnen. Das letzte grosse Arbeitsgebiet, die Erforschung der Curare-Alkaloide, begann 1945 und bildete schliesslich in engster Zusammenarbeit mit H. Schmid und einer grossen Zahl von Mitarbeitern einen neuen Höhepunkt an wissenschaftlicher Erkenntnis mit gleichzeitiger Modernisierung der Arbeitstechniken am Institut. Es hat weit über Karrer's Rücktritt hinaus neue und für die gesamte Alkaloid-Chemie stimulierende Ergebnisse gebracht. Ähnliches darf auch für andere Forschungsgebiete gesagt werden, die mit oder bei Karrer begonnen wurden. So isolierte 1932 George Wald als Postdoktorand erstmals Vitamin A aus der Retina von Ochsen und leitete damit die strukturelle Erforschung der Sehfärbstoffe ein. Als 1946 die ersten Ergebnisse über die Konstitution der damals rätselhaften Glukoside Aucubin (mit

H. Schmid) und Verbenalin (mit H. Salomon) veröffentlicht wurden, ahnte keiner der Beteiligten, dass sie damit die Grundlage der neuen Chemie der grossen Gruppe der Iridoide geschaffen hatten. Mit Palustrin, dem giftigen Alkaloid aus Sumpfschachtelhalm, dessen Isolierung in reiner Form 1948 bekannt gegeben wurde, war, wie es sich später zeigte, das erste Spermidin-Alkaloid entdeckt worden; 1951 folgte im Fuerstion der erste Pflanzenfarbstoff mit Diterpenstruktur. Schliesslich sei auf die Pteridine hingewiesen, die später im Arbeitskreis von M. Viscontini zu einer eindrücklichen und in ihrer Bedeutung für die Therapie heute noch nicht voll überblickbaren Gruppe von Naturstoffen ausgebaut wurden.

Ehrungen und ausserwissenschaftliche Tätigkeit. Karrer ist für seine bahnbrechenden Arbeiten vielfach geehrt worden. Den höchsten schweizerischen Wissenschaftspreis, den *Marcel Benoist*-Preis erhielt er schon 1923; diesem folgte 1935 der *Cannizzaro*-Preis der italienischen Chemischen Gesellschaft und als Krönung der *Nobel*-Preis 1937; 1947 wurde Karrer «Foreign Member of the Royal Society» und 1954 «Officier de la Légion d'Honneur». Nicht weniger als 15 Hochschulen erteilten ihm Ehrendokorate und eine noch grössere Zahl von Akademien und wissenschaftlichen Gesellschaften ernannten ihn zum Ehrenmitglied. Karrer blieb trotz allen diesen Ehrungen derselbe zurückhaltende und bescheiden wirkende Wissenschaftler; er nahm sie als natürliche und ihm zukommende Auszeichnungen an. In vielen anderen Gremien diente Karrer mit aktiver Teilnahme: als Präsident der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (1924-1926), der Zürcher Naturforschenden Gesellschaft (1928-1930), des Stipendienfonds der Schweizerischen Chemischen Industrie (1944-1967), als Mitglied des Redaktionskomitees der *Helvetica Chimica Acta* (1924-1971), als Dekan der Philosophischen Fakultät II (1928-1930), als Rektor der Universität (1950-1952) und als Präsident und Organisator des internationalen Kongresses der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 1955 in Zürich.

Durch eine Stiftung von bedeutenden Firmen der Schweizerischen Chemischen Industrie wird seit 1959 an der Universität das Andenken an diesen grossen Naturforscher durch die «Paul Karrer-Vorlesung» sichtbar wachgehalten⁴⁹).

Es ist schwierig, wenn nicht sogar unmöglich, Karrer's Lebenswerk mit dem seines Lehrers Werner zu vergleichen. Zu gross sind die Unterschiede in persönlicher und thematischer Hinsicht. Trotzdem bemerkt man, dass Karrer viel mehr als meist beachtet wird, von Werner übernommen hat. Sehr verschieden

ist jedoch die grundsätzliche Natur der Probleme, die die beiden Forscher zur Bearbeitung angeregt hat. Werner hat sehr früh eine umfassende Konzeption für ein strukturelles Verständnis eines grossen, aber vernachlässigten Gebietes der Chemie gehabt und diese dann zeitlebens mit zäher Beharrlichkeit ausgebaut und bewiesen. Man kann sich die neuere anorganische Chemie ohne den Einfluss von Werner's Gedanken schwer vorstellen. Wirtschaftliche Beweggründe haben Werner offensichtlich nicht geleitet, und er hat sich auch um die praktische Verwertung seiner Erkenntnisse nicht bemüht.

Bei Karrer ist die sog. «Relevanz» seiner Themen mit Händen zu greifen; in den grossen und aufsehenerregenden Arbeiten ist es immer die nachgewiesene oder vermutete biologische Wirksamkeit bestimmter Inhaltsstoffe gewesen, die ihn zur Bearbeitung reizte. Aus diesem Grund ist der Einfluss der Karrer'schen Forschungstätigkeit auf die Entwicklung der chemischen Industrie deutlich spürbar.

Wer möchte entscheiden, welche Grundhaltung für einen Universitätsprofessor die bedeutsamere oder vielleicht weitreichendere sei? Werner und Karrer haben, jeder zu seiner Zeit, ihr Fach zur Blüte gebracht, beide wurden als überragende Kenner ihres Fachgebietes akzeptiert und beide haben Forschungsthemen angeboten, die auf junge Leute eine Anziehungskraft ausgeübt haben.

9. Professoren neben Karrer am Chemischen Institut

Nach dem Ausscheiden der letzten Dozenten, die sich noch unter Werner habilitiert hatten, wurde nach dem Rücktritt von Abeljanz aus der frei gewordenen Professur die Physikalisch-chemische Abteilung geschaffen (Henri's Wahl war aber schon früher erfolgt) und die Direktionen A und B zu einer einzigen Institutsdirektion vereinigt. Aus dem Extraordinariat entstanden zwei Abteilungsleiterstellen, von denen diejenige, die mit dem Praktikum für Mediziner verbunden war, 1924 von Charles Gränacher und die andere, für Lehramtskandidaten, von Ernst B.H. Waser besetzt wurde. Gränacher war Schüler von Dubsy, wurde anschliessend Assistent bei Werner und Karrer und gab nebenher Unterricht an der Sekundarschule Rafz und am Gymnasium Zürich. Im Wintersemester 1920/21 habilitierte er sich für organische Chemie. Gränacher's wissenschaftliche Arbeiten betrafen Verbesserungen der Pregl'schen Mikroanalyse von Halogen-, Schwefel- und Nitrogruppen-haltige Verbindungen. Seine späteren Hauptarbeitsgebiete waren Untersuchungen über die Oxydation von Paraffinen zu Fettsäuren und die Reaktionen von Rhodanin mit zahlreichen Elektrophilen zu Farbstoffen. Als die Erziehungsdirektion 1928 den Antrag der Fakultät, Gränacher zum Extraordinarius zu befördern, ablehnte, trat dieser 1929 in die Ciba über, in der er bald eine bedeutende Karriere machte.

Ernst Waser hatte bei Willstätter an der ETH mit der berühmten Synthese von Cyclooctenderivaten aus

⁴⁹ Die Persönlichkeit von Karrer wird in [28-30] gewürdigt. Auf die in späteren Jahren nicht in jeder Hinsicht erfreulichen Beziehungen zu Ruzicka soll in diesem Zusammenhang nicht eingegangen werden.

Pseudopelletierin promoviert und wurde nach Assistenten Jahren bei H. Wieland (München) und Cloetta (Pharmakologie, Universität Zürich) Chemiker bei der «Allgemeinen Maggi-Gesellschaft», Kempthal. Er habilitierte sich auf das Wintersemester 1921/22 für organische Chemie und erhielt zunächst einen Lehrauftrag für die Leitung des Lehramtskandidaten-Praktikums, bevor er zum Abteilungsleiter befördert wurde. Waser hat auch Lehraufträge für Lebensmittelchemie an der ETH wahrgenommen. Die Wahl zum Kantonschemiker (1928) und zum nebenamtlichen Extraordinarius für Lebensmittelchemie (1930) erlaubten ihm, einer verantwortungsvollen Tätigkeit in der Öffentlichkeit und seinen Neigungen zum Hochschullehrer gleichzeitig nachzugehen.

Waser hat an der Hochschule eine reiche Vorlesungstätigkeit über sehr viele Gebiete (Technologie, Farbstoffe, Alkaloide, Lebensmittelchemie, Eiweisschemie, Arzneimittelsynthese, Heterocyclus, Wasser- und Abwasserreinigung, sowie als Leiter des Kurses über Färberei) ausgeübt. Seine wissenschaftlichen Arbeiten betrafen vor allem aromatische Aminocarbonsäuren mit Hydrierungen, Decarboxylierungen, sterischen Verknüpfungen und Synthesen. Sein früher Tod (1941) hinterliess eine grosse Lücke [32].

Nachfolger von Waser auf der Abteilungsvorstellung wurde Karl Wilhelm Nägeli. Er hatte seine Dissertation noch bei Werner begonnen und sie unter Karrer 1921 abgeschlossen. Nach Assistenten Jahren als Ramsay-Memorial Fellow an der Universität Oxford und Arbeiten in physikalisch-chemischer Richtung unter Prof. Lambert kehrte er an die Universität Zürich zurück und habilitierte sich im Wintersemester 1925/26 für Chemie. Nägeli hat ein kurzes Lehrbuch der Chemie für Mediziner geschrieben, in dem er versuchte, der modernen Elektronentheorie der englischen Schule (R. Robinson, Lapworth etc.) im deutschen Sprachbereich Eingang zu verschaffen. Seine wissenschaftlichen Interessen kreisten um den Curtius-Abbau und seine Anwendung auf Strukturprobleme (Perhydronorbixin, Chaulmoograsäure) und die Synthese von Sulfonamiden mit Pyridinsubstituenten [33].

Nachfolger von Gränacher als Abteilungsvorsteher wurde Gerold Schwarzenbach (Wintersemester 1930/31). Auf seine Tätigkeit wird in Abschnitt 12 eingegangen.

Seit dem Sommersemester 1938 wirkte als Privatdozent und Titularprofessor Robert Wizinger. Er hatte 1924 an der Universität Bonn bei Prof. Pfeiffer promoviert und sich 1934 habilitiert. Kurz nach seiner Ernennung zum Extraordinarius wurde er 1938 aus politischen Gründen entlassen und kam mit seiner Familie als mittelbarer Flüchtling in die Schweiz. Die Anstellung als Abteilungsvorsteher und die Umhabilitation für das Lehrgebiet «Organische Chemie und organische Technologie» erlaubten ihm, seine akademische Laufbahn fortzusetzen. Im Sommersemester 1943 wurde er zum Extraordinarius ernannt. Wizinger zö-

gerte lange, ob er die Berufung an das neu geschaffene Institut für Farbenchemie an der Universität Basel annehmen sollte, insbesondere auch deshalb, weil Karrer und die Fakultät bemüht waren, Wizinger verbesserte Forschungsmöglichkeiten zu bieten. 1947 nahm Wizinger den Ruf an und übersiedelte nach Basel.

Wizinger brachte einen neuen Arbeitsstil nach Zürich, der sich in seiner lockeren Art wesentlich von dem straff organisierten bei Karrer abhob. Allerdings dehnten sich unter ihm etliche Doktorarbeiten derart in die Länge, dass dies für manche nicht mehr tragbar erschien. Auch hatte Wizinger eine ausgesprochene Neigung, Resultate seiner Schüler spät oder überhaupt nicht zu veröffentlichen. Als Lehrer begeisterte er uns mit seinen humorvollen und mit historischen Reminiszenzen angereicherten Vorlesungen über Themen der aromatischen Chemie. Beliebt waren seine Montagabend-Übungen über synthetische Chemie. Sie wurden, in abgewandelter Form, später von H. Schmid weitergeführt und sind heute noch Teil des Unterrichts für Fortgeschrittene.

Wizinger's wissenschaftliche Interessen kreisten grösstenteils um Farbstoffe: Mechanismus der Azokuppung, Synthesen von Formazanen, Triarylmethanen, Flavyliumsälze, Cyanin- und Hemicyanin-Farbstoffe. Wizinger hat wohl als erster einen korrekten ionischen Mechanismus der Bromaddition an Olefine beschrieben!

Robert Schwyzer hatte 1948 bei Karrer promoviert und habilitierte sich auf das Sommersemester 1951 für spezielle Gebiete der organischen Chemie. Seine erfolgreiche Lehr- und Forschungstätigkeit erlitt bei seinem Übertritt in die Ciba (März 1952) keine Unterbrechung. Schwyzer brachte damals das neue und zukunftsweisende Gebiet der Peptidsynthesen in das Forschungsspektrum des Organisch-chemischen Institutes ein. Als er im Wintersemester 1963/64 zum Ordinarius für molekulare Biologie chemischer Richtung an die ETH gewählt wurde, verzichtete er auf die Dozententätigkeit an der Universität.

Auf Prof. Hans Eduard Schmid wird im Abschnitt 13 eingegangen.

10. Die physikalische Chemie seit Victor Henri

Vorgeschichte. Als Pfeiffer auf Beginn des Sommersemesters 1908 zum Extraordinarius befördert wurde, umfasste sein Lehrauftrag «Physikalische und theoretische Chemie». Nach seinem Rücktritt blieb dieses Gebiet zunächst verwaist. Erst ab Wintersemester 1914/15 begann Privatdozent Dr. Israel Lifschitz wieder über Themen der physikalischen Chemie zu lesen und zwar meist im Lehrauftrag, da derjenige von Karrer neu umschrieben worden war.

Am 5.1.1920 forderte Erziehungsdirektor Mousson die Philosophische Fakultät II auf, Vorschläge für die Nachfolge von Abeljan zu unterbreiten (vgl. Fussnote 47!). Die Fakultät versuchte zunächst vergeblich, Dr. Arthur Stoll, Leiter der pharmazeutischen Abtei-

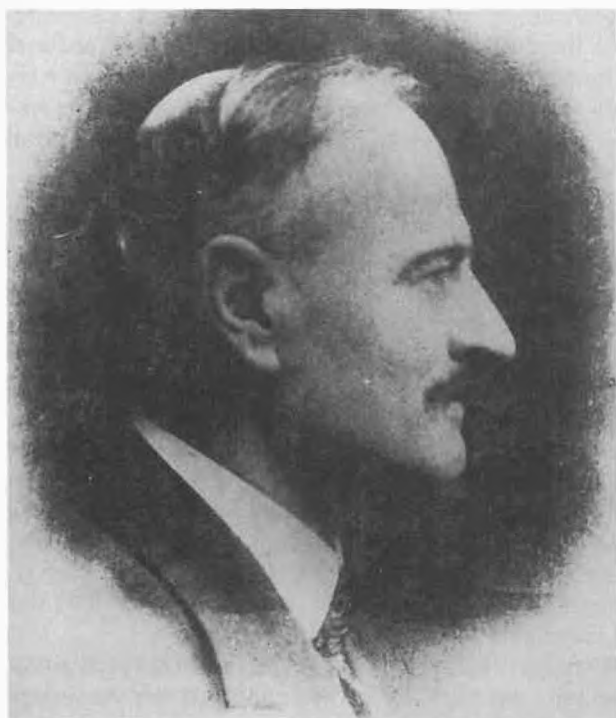


Abb. 14: Victor Henri

lung der Firma Sandoz, Basel, zu gewinnen⁵⁰) (organische Chemie!) und stellte dann Antrag, das Ordinariat vorläufig nicht zu besetzen und die Abteilungen A und B unter Karrer zu vereinigen. Gleichzeitig wurde eine umfassende Orientierung über die Gestaltung des physikalisch-chemischen Unterrichts an anderen schweizerischen Hochschulen angestrebt⁵¹). Karrer unterstrich in einem Gutachten die Notwendigkeit, eine physikalisch-chemische Professur zu schaffen. Als Kandidaten wurden u.a. in Betracht gezogen: J.E.C. Timmermans, Brüssel, E. Briner, Genf, A.L. Bernoulli, Basel und E.H. Büchner, Amsterdam. Letzterer wurde von der Fakultät zur Wahl vorgeschlagen, jedoch von Erziehungsdirektor Mousson nach einer persönlichen Besprechung abgelehnt. Schon am 28. Mai nannte Mousson in einem Brief an den Dekan den Namen von Victor Henri und bat, ihn in der Fakultät zu diskutieren. Henri's Name wurde ihm vom Gerichtsmediziner, Prof. Zangger, nahegebracht. Gutachten über Henri wurden von Pierre Weiss (Strassburg), Jean Perrin (Sorbonne) und Pierre Langevin (Collège de France) erstellt⁵²). Am 30.7.1920 verabschiedete die Fakultät einen neuen Wahlantrag mit

⁵⁰) Weitere Kandidaten, die diskutiert wurden, waren: Prof. Kaufmann, Genf; Dr. Baragiola, Zürich; Dr. Ruggli, Basel; Dr. Gränacher, Dr. Waser, Dr. Ruzicka, alle Zürich.

⁵¹) Bei den Akten liegen Briefe von Proff. Ph.A. Guye, Genf und A.L. Bernoulli, Basel.

⁵²) Vermutlich sind weitere Gutachten eingeholt worden. Das Aktenkonvolut enthält ferner ein ungünstiges Gutachten von Albert Einstein, Berlin, über Bernoulli (20.12.1919).

primo loco Dr. W. Treadwell, Ordinarius an der ETH und *secundo loco* Dr. Victor Henri, Paris. Da Treadwell ablehnte, wurde Henri auf den 15.10.1920 zum Extraordinarius für physikalische Chemie gewählt und ihm gleichzeitig zwei Assistentenstellen und ein ansehnlicher Einrichtungskredit zur Verfügung gestellt⁵³).

Victor Henri [34]. Mit dieser kühnen Wahl gewann die Universität einen weltoffenen und vielseitigen Wissenschaftler, der in Zürich eine spektroskopische Schule gründete, die zu den weltbesten gezählt werden durfte. Als Sohn eines Franzosen und einer Russin beherrschte er die Sprachen beider Eltern vorzüglich. Seine Kindheit verbrachte er in Marseille, Sebastopol, Riga und Petersburg. Als Fünfzehnjähriger kam er nach Paris. An der Sorbonne studierte er Psychologie bei Binet, in Göttingen promovierte er schliesslich mit einer physiologischen Dissertation (1897). Während seinen Assistentenjahren an der Sorbonne bei dem Physiologen Dastre begann er sich mehr und mehr physikochemischen Problemen zuzuwenden. Nach Kriegsausbruch wurde er 1915 in offizieller Mission nach Russland gesandt, um mitzuhelfen, die chemische Industrie aufzubauen. Der Ausbruch der russischen Revolution unterbrach diese Arbeiten und er kehrte nach Frankreich zurück. Jetzt wandte sich Henri der Photochemie zu und gewann in kurzer Zeit internationales Ansehen.

In Zürich begann Henri den «Allgemeinen Kursus der physikalischen Chemie» sowie «Anwendungen der physikalischen Chemie auf Biologie, Katalyse und Fermentreaktionen» zu lesen. Auch organisierte er Praktika in physikalischer Chemie für Chemiker sowie für Biologen. Unter seiner Leitung entstanden etwa 20 Dissertationen, die fast alle mit seiner photochemischen Arbeitsrichtung zusammenhängen. Henri baute die quantitativen Methoden der Molekülspektroskopie aus. Viele Absorptionsspektren wurden in flüssiger und gasförmiger Phase vermessen. Daraus entstanden mit der Zeit gesicherte Einblicke in Zusammenhänge zwischen Struktur und Elektronenspektrum, die wir heute mit dem Begriff «Chromophor» umschreiben. Diese Arbeiten wurden von grosser Bedeutung für die Organiker, die Mitte der Zwanzigerjahre die Strukturprobleme der Polyene zu bearbeiten begannen (P. Karrer, R. Kuhn). Henri entdeckte unabhängig von Bodenstein, dass es photochemische Reaktionen gibt, bei denen auf ein absorbiertes Lichtquant eine grössere Zahl von reagierenden Molekülen entfällt. Wir klassieren sie heute als Kettenreaktionen. Henri entdeckte auch das Phänomen der «Prädissoziation» bei Molekülspektren, die einen kontinuierlichen Übergang von Linien- zu Bandenspektren aufweisen.

Zu Beginn des Jahres 1927 gab Henri Gastvorlesun-

⁵³) Räume an der Rämistrasse 76: Praktikum im Raum 17, Doktoranden in Zimmern 9, 12, 14, 15.

gen am MIT in Cambridge, USA. Bereits im Sommer 1930 trat er vom Lehramt zurück und übernahm die Leitung eines industriellen Forschungsinstitutes in Berre (Südfrankreich). Nach kurzer Zeit wechselte er auf eine Professur an der Universität Lüttich. 1939 wurde er in den Dienst der «Recherches scientifiques appliquées à la défense nationale» aufgeboden und übernahm die Leitung eines Labors an der «Ecole de Physique et Chimie» in Paris. Nach dem Zusammenbruch der französischen Front erhielt das Labor den Befehl (12.6.1940) zur Übersiedlung nach Toulouse. Hinter der zurückflutenden Armee erreichte der Schwerkranke mit seiner Familie unter unsäglichen Strapazen La Rochelle und starb dort am 21.6.1940. Von seinen Zeitgenossen wurde Henri als Künstlertypus geschildert, der einen unwiderstehlichen Charme besass, es aber mit vielen Dingen des täglichen Lebens nicht so ernst nahm, wie es die Umgebung erwartete: Rechnungen wurden unerledigt in den Papierkorb geworfen und Briefe pflegte er meist nicht zu beantworten; trotzdem konnte ihm niemand ernstlich böse sein.

Einer der früheren Schüler von Henri war Werner Kuhn (1899-1963), der 1926 mit einer Dissertation «L'équilibre chimique thermique au point de vue cinétique et photochimique» promoviert hatte. Als Rockefeller-Stipendiat weilte er von 1924-1926 bei Niels Bohr (Kopenhagen). Nach der Rückkehr habilitierte er sich im Sommersemester 1927 für physikalische Chemie. Damals las er über «Absorption und Dispersion und deren Beziehung zur chemischen Konstitution». Andere Vorlesungen kamen wegen Beurteilungen nicht zustande. 1928 habilitierte er sich an der Universität Heidelberg und wurde Assistent bei Freudenberg, der sich damals intensiv mit der empirischen Behandlung der optischen Aktivität für Konfigurationszuordnungen beschäftigte. Zahlreiche Arbeiten über ORD- und CD-Messungen stammen aus dieser Zeit. Später wurde Kuhn Extraordinarius an der Technischen Hochschule Karlsruhe (1930) und Ordinarius an den Universitäten Kiel (1936) und Basel (1939)⁵⁴.

Als Henri zurücktrat, wurde Werner Kuhn als möglicher Nachfolger diskutiert, jedoch von der Fakultät nicht zur Wahl vorgeschlagen. Gewählt wurde Hans, Ritter von Halban⁵⁵ (1877-1947), ein Physikochemiker, der ursprünglich von der anorganischen Chemie herkam; seine bei Werner 1902 ausgeführte Dissertation behandelte ein komplex-chemisches Thema («Untersuchungen über Chromammoniakverbindungen»). Während fünf Jahren arbeitete v. Halban dann bei W. Ostwald und M. Le Blanc in Leipzig. An der Universität Würzburg habilitierte er sich 1909 für physikalische Chemie. Als der Krieg ausbrach, wurde er als Oesterreicher eingezogen und leistete als Artillerie-



Abb. 15: Hans v. Halban

rieoffizier zuerst an der Front und dann nach einer schweren Verwundung im «Wissenschaftlichen Komitee für Kriegswirtschaft» in Wien Dienst. 1919 kehrte v. Halban an die Universität Würzburg zurück; sie hatte ihn schon 1915 zum Extraordinarius ernannt. 1925 wurde er Forschungsleiter bei der «Metallgesellschaft Frankfurt a.M.»; 1924 hatte er eine Berufung an die Universität Bonn abgelehnt, die Nachfolge von Henri hingegen nahm er gerne an (Wintersemester 1930/31). Mit der Wahl von v. Halban wurde auch die administrative Verselbständigung des Physikalisch-chemischen Instituts vollzogen. Im Gegensatz zu seinem Vorgänger bestand sein Talent weniger im Auffinden neuer Effekte als in der Perfektionierung der Messmethodik und der sorgfältigen Deutung so gewonnener Daten.

Schwerpunkte der wissenschaftlichen Arbeiten von v. Halban wurden: optische Präzisionsmethoden zur Bestimmung der Konzentration von schwachen Elektrolyten; Ausbau der quantitativen Spektrophotometrie durch Einführung von edelgasgefüllten, lichtempfindlichen Alkalizellen; Untersuchung der Dissoziationsgleichgewichte und Bestimmung der Dissoziationskonstanten von schwachen Elektrolyten (Phenole); Untersuchung der Phänomene der Ionenpaarbildung und Ionenassoziation mit Spektren; Kinetik von rasch verlaufenden Reaktionen in flüssiger Phase mit einer Strömungsmethode; Lösungsmiteleinflüsse auf die Kinetik von Reaktionen und auf das chemische

⁵⁴) Nachruf auf Werner Kuhn und Würdigung des bedeutenden und vielseitigen wissenschaftlichen Werkes [35].

⁵⁵) Nachruf auf Hans von Halban [36].

Gleichgewicht; Polarographie von organischen Substanzen. Fast 40 Jahre beschäftigte ihn das Problem der Photoreaktion von 1,1,2,2-Tetrabenzoyläthen, zuletzt mit H. Schmid, der wesentliche Beiträge zur Strukturaufklärung einzelner Produkte und damit auch seine erste Berührung mit photochemischen Problemen erhielt⁵⁶.

H. v. Halban erschien uns als eine freundliche, aber eher zurückhaltende Persönlichkeit mit nobler Haltung. Später las er wegen seines Herzleidens nur noch sitzend. Er starb eine Woche vor seinem offiziellen Rücktritt. Unter seiner Leitung entstanden nur etwa 12 Dissertationen; die organische Chemie unter Karer entwickelte eine so grosse Anziehungskraft, dass nur wenige Studenten die physikalische Chemie zum Hauptfach wählten. Trotzdem ist die Zahl von nachmaligen Universitätsdozenten unter v. Halban's Schülern erstaunlich gross: L. Ebert, J. Eisenbrand, K. Rast, G. Kortüm, B. Szigeti, K. Wieland seien genannt.

Auf das Sommersemester 1935 habilitierte sich Felix Almasy für «Physikalisch-chemische Biologie» an der Veterinär-medizinischen Fakultät mit Arbeitsplatz im



Abb. 16: Klaus Clusius

⁵⁶ Die vollständige Strukturaufklärung der Photoprodukte von «Tetrabenzoyl-äthylen» ist viel später ausgeführt worden [37].

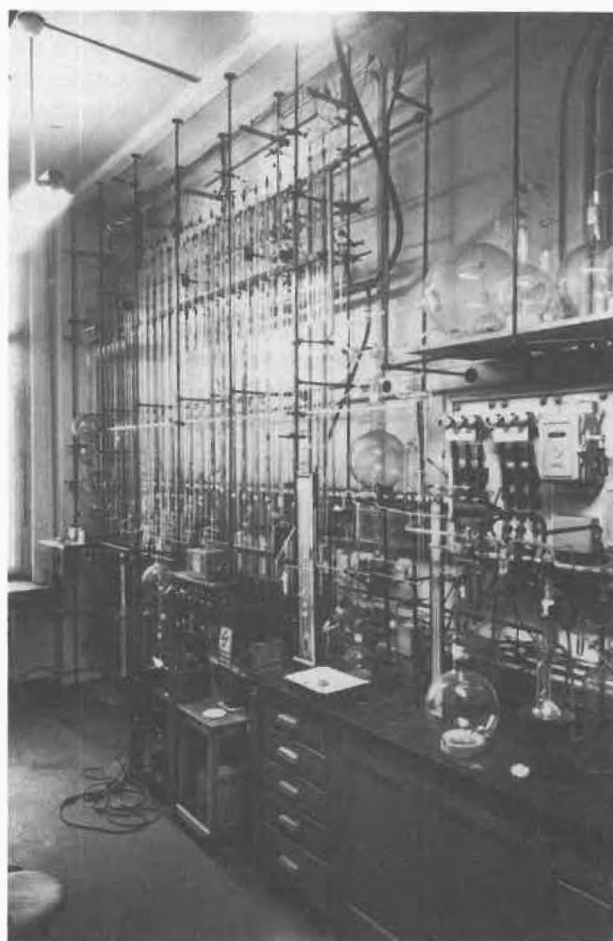


Abb. 17: Thermodiffusionsanlage zur Trennung isotoper Gase

Physikalisch-chemischen Institut. Er war Schüler von Henri und hatte 1933 promoviert. Seine Interessen lagen bei Absorptions-, Fluoreszenz- und Raman-Spektren von biologisch wichtigen Molekülen. Als weiterer Privatdozent habilitierte sich im Sommersemester 1941 Karl Wieland. Dem ursprünglichen Experimentalphysiker gelang der spektroskopische Nachweis von Radikalen in Gasgleichgewichten bei 800-1200°. Er untersuchte auch eingehend die thermische Umlagerung von Azulen in Naphthalin.

Als Nachfolger von v. Halban wurde auf das Wintersemester 1947/48 Klaus Clusius (1903-1963) gewählt⁵⁷. Mit diesem Mann gewann die Universität einen international bereits bekannten Thermodynamiker und Kinetiker von hohem Rang, der dem etwas eingeschlafenen Physikalisch-chemischen Institut in kurzer Zeit ein neues Gesicht gab und es zu einem aktiven und stimulierenden Zentrum neuer physikalisch-chemischer Forschung machte. Die Umstellung fiel, wie meist in solchen Fällen, den Organikern nicht leicht und ich erinnere mich als ehemaliger Hörer von

⁵⁷ Nachruf auf K. Clusius und Würdigung seines wissenschaftlichen Werkes [38].

H. v. Halban noch heute mit leisem Missbehagen an die Prüfung in physikalischer Chemie bei Clusius, den ich damals noch kaum kannte.

Clusius hatte 1928 bei A. Eucken in Breslau promoviert, war als Rockefeller-Stipendiat zu C.N. Hinshelwood in Oxford gegangen und kam dann etwas später bei W.H. Keesom im Kammerlingh-Onnes-Laboratorium an der Universität Leiden mit der Tieftemperatur-Physik in Berührung. Er entdeckte dort den Lambda-Punkt des flüssigen Heliums. 1930 habilitierte sich Clusius an der Universität Göttingen, wurde 1934 Extraordinarius an der Universität Würzburg und 1936 Ordinarius an der Universität München als Nachfolger von Kasimir Fajans.

Die wissenschaftlichen Arbeiten von Clusius umfassen etwa 300 Publikationen. Ihre Ergebnisse können hier nur stichwortartig wiedergegeben werden: Tieftemperatur-Kalorimetrie, Beweis für freie Drehbarkeit einer Molekel im Festkörper, Kinetik von Kettenreaktionen, thermodynamische Messungen an D_2 und HD , Festlegung des Kernspins 1 für D , Phasenumwandlungen in festem CH_4 , CH_3D , CD_4 , PH_3 , SiH_4 , GeH_4 , H_2S , D_2S , H_2Se , D_2Se etc. Berühmt wurde Clusius durch die Erfindung des Trennrohrs,

mit welchem Gasgemische entmischt werden können und die in ausgeklügelten Apparaten den Effekt der Thermodiffusion vervielfachen, bis reine Isotope abgetrennt werden können. Das erste und Clusius zu internationaler Anerkennung verhelfende Beispiel war die Trennung von $H^{35}Cl$ und $H^{37}Cl$. Weitere Trennungen gelangen an $^{20}Ne/^{21}Ne/^{22}Ne$, $^{84}Kr/^{86}Kr$, ^{18}O , ^{15}N , $^{36}A/^{38}A$, ^{13}C . Manche dieser Trennungen waren zeitlich enorm aufwendig und zogen sich über Jahre hinweg. Die reinen Isotope wurden nicht nur für thermodynamische Präzisionsmessungen verwendet, sondern kamen auch für allgemeine Zwecke in Gebrauch, so ^{86}Kr als neuer Längenstandard und für die Altersbestimmung von Mineralien. Nicht weniger als 40 Arbeiten sind der Herstellung von $^{15}N_2$ und seinen Derivaten gewidmet. Mit dem Trennrohr wurden $^{15}NH_3$, $H^{15}NO_3$, $H^{15}NO_2$ hergestellt und diese Reagentien erstmals zur Klärung von Strukturproblemen und Reaktionsmechanismen eingesetzt. Folgende Beispiele verdienen, in Erinnerung gerufen zu werden:

- Bei der Fischer'schen Indolsynthese aus Arylhydrazonen (19) wird der Hydrazon-Stickstoff als Ammoniak abgespalten.
- Die Diazotierung von Phenylhydrazin (21) liefert

Schema 10

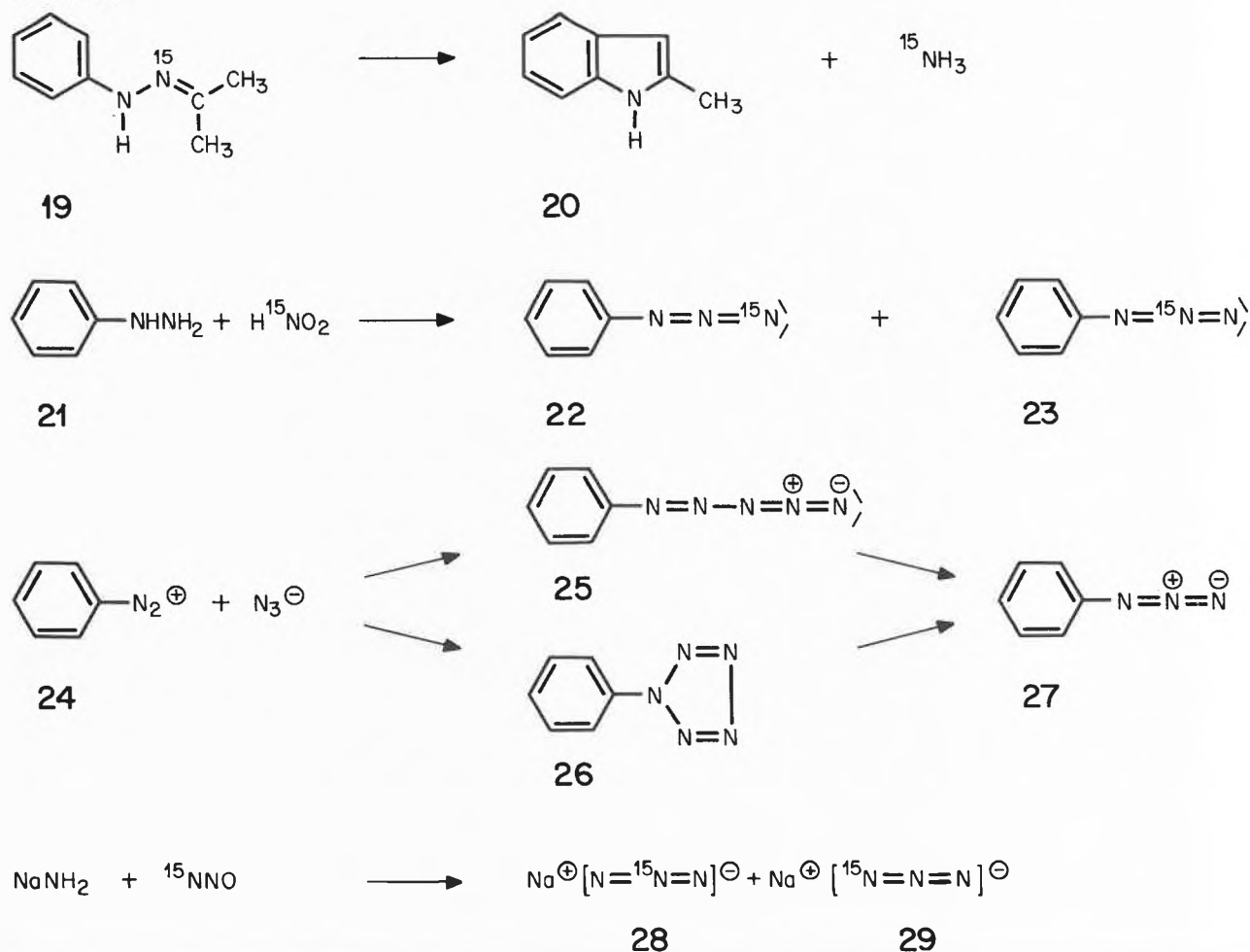




Abb. 18: Heinrich Labhart

isotopomere Phenylazide (22 und 23). Zur Deutung wurde ein protoniertes, aus Stickstoffatomen bestehendes Dreiring-Derivat (Triazan-Derivat) vorgeschlagen.

- Bei der Phenylazid-Synthese aus Phenyl Diazoniumsalzen (24) und Azid-ion musste ein lineares Pentazen (25) und ein Phenylpentazol (26) als Zwischenprodukt postuliert werden, das später isoliert werden konnte.

- Die lineare Struktur der Arylazide, des Diazomethans und des Diazoessigesters wurde bewiesen.

- Auch bei der Azidsynthese aus Natriumamid und N_2O bilden sich isotopomere Azide (28 und 29), die möglicherweise über ein symmetrisches Zwischenprodukt entstehen.

Clusius war ein stimulierender Lehrer und glänzender Redner mit hoher Ausstrahlungskraft. In der allzukurzen Zeit seiner Tätigkeit in Zürich promovierten bei ihm 35 Doktoranden. Seine hervorragende Experimentierkunst bewährte sich im Labor bei der Herstellung von komplizierten Apparaturen wie in seinen berühmten Experimentalvorlesungen mit Flammen oder mit flüssigem Wasserstoff. Als Diskussionspartner beeindruckte er durch sein enormes Fachwissen und seine breiten Kenntnisse in Geschichte. Seine Stimme in der Fakultät hatte Gewicht. Bei der Nachfolge Karrier und der Neuorganisation der Fachrichtungen in der Chemie spielte er als Dekan eine entscheidende

Rolle. Clusius ist vielfach geehrt worden: Er erhielt den *Cannizzaro-Preis*, den *Marcel Benoist-Preis*, den *Dechema-Preis* sowie den *Mario Giacomo Levi-Preis*. Clusius war Dr. h. c. der Technischen Hochschule Hannover und Mitglied mehrerer wissenschaftlicher Akademien.

Kurz nach dem Tod von Clusius habilitierte sich sein langjähriger Mitarbeiter Kuno Schleich auf Beginn des Sommersemesters 1964. Er hatte die interimistische Leitung des verwaisten Instituts inne. Seine Forschungsinteressen lagen in der Tieftemperaturtrennung von Isotopen, in der Kalorimetrie und Thermoanalytik von Isotopen Gasen. Er verliess schon im selben Jahr die Universität und übernahm eine Stelle in der Privatindustrie.

Als Nachfolger von Clusius konnte mit Beginn des Wintersemesters 1964/65 Heinrich Labhart (1919-1977) gewonnen werden⁵⁸). Er war ursprünglich Festkörperphysiker und hatte 1947 bei G. Busch und P. Scherrer an der ETH promoviert. Anschliessend übernahm er eine wissenschaftliche Stelle an der medizinischen Universitätsklinik des Kantonsspitals Basel, wo er u.a. an der Verfeinerung von elektropheretischen Trennungen von Proteinen arbeitete. Von 1951 an wurde er dann Mitarbeiter in der Physikalischen Abteilung der CIBA, Basel. Daneben habilitierte er sich an der ETH (SS 1952) und ab 1954 auch an der Universität Basel. 1958 wurde er zum nebenamtlichen Extraordinarius an der Universität Basel ernannt. Er hielt zunächst Vorlesungen über Festkörperphysik, später über Quantenchemie. Ein mehrmonatiger Studienaufenthalt an der Universität Chicago im Jahre 1956 brachte ihn in Kontakt mit theoretischen Chemikern wie Robert Mulliken und John Platt. Um 1960 übernahm er in der CIBA die Leitung einer neuen Forschungsgruppe für Farbstoff-Molekülphysik. Aus dieser Zeit stammen seine Erkenntnisse über das optische Verhalten von Molekülen in elektrischen Feldern, die ihn bekannt machten. Daneben war er an der Entwicklung der Quantenchemie interessiert. 1964 erhielt Labhart fast gleichzeitig einen Ruf an die Technische Hochschule der Universität Lausanne (EPUL) und an die Universität Zürich. Er entschied sich für letztere. Hier gab er dem Institut bald eine ganz neue Prägung. Es handelte sich um eine Neuorientierung in moderner spektroskopischer Richtung, die nicht von allen Beteiligten mit Freude aufgenommen wurde. Schwerpunkte der wissenschaftlichen Arbeiten wurden auch hier: das Phänomen der Elektrochromie, die Ermittlung von Dipolmomenten von angeregten Molekülzuständen, die σ , π -Wechselwirkung und die Berechnung der Ladungsverteilung in Heterocyclen. Immer mehr verlagerte sich Labhart's Interesse auf das Studium von photochemischen Primärprozessen und der komplizierten Wege, auf denen elektronisch angeregte Moleküle in

⁵⁸) Nachruf auf H. Labhart [39].

den Grundzustand zurückkehren. Zu nennen sind auch Photoreaktionen an aromatischen Heterocyclen, die ihm eine enge Zusammenarbeit mit der photochemischen Arbeitsgruppe von Hans Schmid einbrachten.

Labhart nahm alle seine Pflichten mit grosser Gewissenhaftigkeit wahr. Seine fünfbändige «Einführung in die Physikalische Chemie» zeugt von seiner Lehrbegabung. Gegen aussen wirkte er stets eher zurückhaltend; er drängte sich kaum auf. Seine zutiefst freundliche und heitere Natur und sein ausgewogenes Urteil in allen Sachfragen machten ihn zu einem Kollegen und Lehrer, dem man mit Respekt und Zuneigung zugleich begegnete. Es ist tragisch, dass er den Bezug des neuen Physikalisch-chemischen Instituts, an dessen Planung er intensiv mitgewirkt hatte, nicht mehr erleben durfte. Labhart hatte das Institut jedoch bereits so organisiert, dass sein Tod nicht zu einer derartigen Zäsur führte, wie sie bei früheren Todesfällen oder Rücktritten eintrat.

11. «Rämistrasse 76» und die Erweiterungen

In Abschnitt 4 wurde die Entstehung des Institutsgebäudes für die «Chemie» geschildert. Es genügte bis Anfang der Dreissigerjahre, als die Studentenzahlen zu steigen begannen; von da an folgten sich die Umbauten in immer rascherer Folge:

- 1931 1. Aufstockung für ein Medizinerlabor.
- 1946 2. Aufstockung für die Erweiterung des Physikalisch-chemischen Institutes.
- 1956 Übernahme eines Flügels der Oberrealschule (Rämistrasse 74); Erweiterung der Bibliothek.
- 1957/58 Umbau der Keller, Einzug eines Zwischenbodens, Errichtung von neuen Werkstätten und Speziallabors für Chromatographie, N₂-Verflüssigung etc.
- 1965 Umbau des Innenhofs mit zweistöckiger Unterkellerung.
- 1966 Übernahme eines weiteren Teils der Oberrealschule, vor allem für den Ausbau der Massenspektrometrie.
- 1966/67 Übernahme eines weiteren Flügels der Oberrealschule, u.a. für die Erweiterung des Physikalischen Instituts und der Bibliothek.
Umbau des ehemaligen Wohnhauses Schönleinstrasse 2 für die Festkörperchemie des Anorganisch-chemischen Instituts und später für die metallorganische und Komplexchemie von Prof. H. Werner.
- 1969 Ausbau eines weiteren Flügels der Oberrealschule im 3. Stock für Praktika des Organisch-chemischen Instituts und für Medizinerlabors.
- 1973/74 Neue Räume für Abwartwohnungen, für das Pädagogische Institut, die linguistische



Abb. 19: Schönleinstrasse 2

Abteilung des Deutschen Seminars, das Sprachlabor, das Biochemische Institut und eine Aussenstation des Rechenzentrums.

1979 Zuteilung von neuen Räumen für das Biochemische Institut.

Die kurze chronologische Zusammenstellung enthält die vielen kleineren Anpassungen und Umbauten nicht. Sie zeigt, wie grosszügig die Behörden auf den Anstieg der Studentenzahlen und der erweiterten Forschungsbedürfnisse der Chemischen Institute reagiert haben. Sogar als die interne Planung für die Chemie Neubauten bereits eingesetzt hatte, wurden notwendige Veränderungen noch bewilligt und ausgeführt. Nach dem Auszug der Chemischen Institute im Sommer 1978 wurde die gesamte Liegenschaft gründlich umgebaut. Der berühmte «Grosse Hörsaal» existiert nicht mehr und ein Ehemaliger würde sich heute im Gebäude kaum mehr auskennen! Die Gesamtnutzfläche von 7760 m² wird heute von einem Seminar und sechs Instituten aus vier Fakultäten belegt⁵⁹⁾, nämlich: Deutsches Seminar, Institut für medizinische Genetik, Institute für Mathematik und Angewandte Mathematik, Nordische Philologie, Pädagogisches Institut, Sprachlabor, Fernsehdienst und audiovisuelle Abteilung der Universität. Die in Teilen der ehemaligen Räume der Oberrealschule einquartierte Abteilung des Biochemischen Instituts wird zusammen mit dem ganzen Biochemischen Institut die Neubauten auf dem Ircelareal beziehen.

Die Liegenschaft Schönleinstrasse 2 dient heute dem Zahnärztlichen Institut.

⁵⁹⁾ Anlässlich der offiziellen Eröffnungsfeier von Regierungspräsident Dr. A. Gilgen etwas sarkastisch als «Akademischer Verschiebehof» charakterisiert.

12. Die anorganische Chemie seit Gerold Schwarzenbach

Schwarzenbach's Name ist allen Chemikern der damaligen wie auch der heutigen Generation so stark mit dem Begriff einer erneuerten anorganischen Chemie im deutschsprachigen Raum verbunden, dass etliche Leser mit Unglauben reagieren werden, wenn sie erfahren, dass während der ganzen Zeit von Schwarzenbach's Tätigkeit an der Universität ein selbständiges anorganisches Institut nicht bestanden hat. Es wurde bereits in den Abschnitten 8 und 9 geschildert, wie es zur Zusammenlegung der Lehraufgaben und Aufteilung der Professuren in die Physikalisch-chemische Abteilung und in die beiden Abteilungsleiterstellen kam. Nach dem Rücktritt von Gränacher wurde Gerold Schwarzenbach⁶⁰⁾ sein Nachfolger (1.1.1931). Er hatte bei W.D. Treadwell an der ETH mit einer Arbeit über «Studium über die Salzbildung von Beizenfarbstoffen» 1928 promoviert und anschliessend zusammen mit W. Bradley bei R. Robinson in Manchester und London über Synthesen von Flavonen und Anthocyanidinen gearbeitet. Seine Habilitation auf das Wintersemester 1930/31 bezog sich auf das «Gesamtgebiet der Chemie». Mit seinem Vorgesetzten Karrer publizierte er nur eine Arbeit, deren Thematik mit der spezifischen Azidität und der Struktur von Vitamin C zusammenhing. Ein Urlaub im Wintersemester 1937/38 und Sommersemester 1938 erlaubte ihm, als Rockefeller-Stipendiat bei L. Michaelis am Rockefeller Institute of Medical Research in New York und anschliessend bei L. Pauling, Pasadena, zu arbeiten. Dieser Aufenthalt wurde für Schwarzenbach von grosser Bedeutung für seine wissenschaftliche Entwicklung. Die weiteren äusseren Stationen waren: 1943 Extraordinarius für analytische Chemie und 1947 Ordinarius für «Analytische Chemie und Spezialgebiete der anorganischen Chemie». Wegen Berufung an die ETH als Nachfolger seines Lehrers Treadwell trat Schwarzenbach auf den 31.3.1955 zurück.

Im Verlauf seines 25-jährigen Wirkens an der Universität stieg Schwarzenbach's Ansehen als Lehrer und Forscher stetig an. Trotzdem konnte er sich nur in Praktika und Spezialvorlesungen an die akademische Jugend wenden, da Karrer die Hauptvorlesung in anorganischer Chemie bis zu seinem Rücktritt las. Zudem war den meisten Studenten bekannt, dass Karrer *de facto* weder in der mündlichen noch in der schriftlichen Schlussprüfung Fragen aus der anorganischen Chemie zu stellen pflegte. Diese merkwürdige Situation erzeugte innerhalb und ausserhalb des Instituts ein grosses Missbehagen, doch gab es keine Autorität, die Karrer zu einer Änderung hätte bewegen können. Karrer — und nicht nur er — scheint nicht erkannt zu haben, welche Ziele Schwarzenbach mit seinen ausgedehnten Aziditätsmessungen damals verfolgte, handelte es sich doch eher um eine Spezialmethode der

⁶⁰⁾ Nachruf auf G. Schwarzenbach [40].

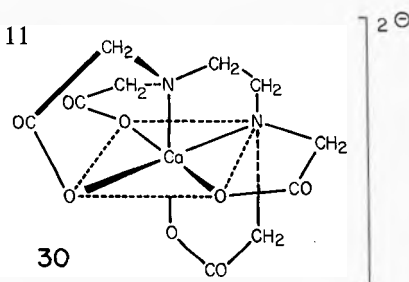
physikalischen Chemie, die zudem, wenn auch auf andere Art und Weise, bereits von v. Halban gepflegt wurde. Zwar war Schwarzenbach's Lehrbuch der «Allgemeinen und anorganischen Chemie» (1. Auflage 1941) von uns damaligen Studenten mit Begeisterung aufgenommen worden, da es die allgemeinen Gesichtspunkte vor die Fülle des faktuellen Wissens stellte, doch kritisierten es die Fachleute wegen offensichtlichen und vermeintlichen Fehlern recht unsanft. Man muss sich auch daran erinnern, dass Schwarzenbach's Bekanntheitsgrad sich erst von 1945 an entfaltete. Hätte Schwarzenbach die Geduld aufgebracht, bis zu Karrer's Rücktritt auszuhalten, wäre ihm ein selbständiges Institut sicher gewesen — und die Nachfolge von Karrer vermutlich dazu.

Schwarzenbach's wissenschaftliches Werk hat mehrere Schwerpunkte: Am Anfang steht ein Bemühen um ein modernes Verständnis der Natur von Säuren und Basen; dazu wurden Beiträge über Substituenteneffekte geleistet. Messungen von Keto-Enolgleichgewichten mit einer einfachen Strömungsapparatur ergaben Werte, die heute noch zitiert werden. Eine neue Richtung wurde eingeschlagen, als im Zusammenhang mit Studien über das Verhalten von Farbstoffen in einem weiten pH-Bereich entdeckt wurde, dass Kationen einen bedeutenden Einfluss auf das Gleichgewicht ausüben können, und dass Nitrilotriessigsäure und Aethylendiamin-tetraessigsäure beim Zusatz von Erdalkaliionen pH-Erniedrigungen zeigten. Damit eröffnete sich ein Zugang zum Studium von Metallkomplexen durch potentiometrische Messungen. Eine für die praktische Analyse bedeutsame Methode entstand, als spezifische Metallindikatoren, z.B. Eriochromschwarz T, entdeckt wurden⁶¹⁾.

In dieser Zeit begannen synthetische Arbeiten zur Klärung der strukturellen Grundlagen für den «Chelateffekt» und daneben viele Messungen von Komplexbildungskonstanten. Die Resultate haben einen tiefen Einfluss auf biologische, biochemische, limnologische und andere Fragestellungen ausgeübt.

Schwarzenbach hat sich kaum um die Isolierung der meist labilen Komplexe bemüht; trotzdem sei, um den Zusammenhang mit den Arbeiten von A. Werner herzustellen, die Struktur des chiralen (!) EDTA-Ca²⁺-Komplexes wiedergegeben (30):

Schema 11



⁶¹⁾ Gefunden von W. Biedermann, dem damaligen Mitarbeiter von Schwarzenbach, als er die sehr grosse Sammlung an künstlichen organischen Farbstoffen, die noch heute besteht, nach geeigneten Strukturen durchmusterte.

Nach Schwarzenbach's Übersiedlung an die ETH wurden auch biologische Chelatoren, wie ATP, Phosphoglycerinsäure und eisenkomplexierende Antibiotica studiert. Dazu kamen Arbeiten über Protonierungs- und Deprotonierungsvorgänge, Salzkryoskopie und polynucleare Komplexe von Cr(III), Co(III) usw., Metallsulfide und Aromatenkomplexe mit Hg.

Schwarzenbach war bei den Studenten sehr beliebt. Aus meiner eigenen Studienzzeit ist mir die eingehende persönliche Beratung bei analytischen Problemen in lebhafter Erinnerung geblieben. Als ich damals an der Zusammensetzung eines Panzerstahls interessiert war, entwarf er mir einen besonderen Analysengang. Beliebt waren auch Schwarzenbach's Übungen zur analytischen Chemie. Seine trockenen und oft sarkastischen Bemerkungen verletzten nicht, weil man spürte, dass ein überlegener Kopf dahinterstand.

Neben seiner Tätigkeit im aktuellen wissenschaftlichen Bereich vertiefte sich Schwarzenbach später auch in die Geschichte der Entwicklung von Konzepten in der Chemie, z.B. des Säure-Basen-Begriffs und der Valenzlehre. Schwarzenbach wurde mehrfach geehrt: Der *Werner*-Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (1936), der *Marcel Benoist*-Preis (1964) und mehrere Medaillen wurden ihm verliehen; die Universitäten Bern (1971) und Fribourg (1974) ernannten ihn zum Doctor honoris causa.

Als Schwarzenbach an der Universität zurücktrat, übernahm zuerst sein Schüler W. Schneider die interimistische Leitung der Analytischen Abteilung, hierauf E. Schumacher zunächst als Abteilungsleiter. Schumacher hatte bei Clusius promoviert, sich dann aber auf das Sommersemester 1956 für anorganische und analytische Chemie habilitiert. Nach Karrer's Rücktritt wurde er Ordinarius und erster Direktor des neugeschaffenen Anorganisch-chemischen Institutes (Wintersemester 1959/60). Unter seiner dynamischen Leitung richtete sich die Forschung vermehrt auf physikalisch-anorganische Fragestellungen aus und es erfolgte eine beträchtliche Erweiterung der Instrumentierung. Erwähnt seien: Schnellanalysen von Metallionen durch fokussierenden Ionenaustausch im elektrischen Feld, Aufbau eines vielseitig verwendbaren Massenspektrometers, geochemische Arbeiten mit Altersbestimmungen an Steinmeteoriten, Fluorchemie und Herstellung von Edelgasfluoriden. Schumacher benutzte als erster an der Universität Zürich die Eidophorübertragung von Experimenten in den grossen Hörsaal. Seine guten Beziehungen zu Chemielehrern an Mittelschulen und sein grosses didaktisches Geschick kamen der Modernisierung des Anfängerunterrichts zugute.

Es war für das junge Anorganisch-chemische Institut ein Verlust, als sich Schumacher, wohl enttäuscht durch die Verzögerungen, die seine damaligen Ausbauwünsche erfuhren, ein Angebot annahm, als Forschungsleiter in die Ciba-Fotochemie einzutreten



Abb. 20: Gerold Schwarzenbach

(1964)⁶². Zudem zog sich die Regelung seiner Nachfolge unerwartet in die Länge, sodass der Aufbau des Anorganisch-chemischen Instituts ganz zum Stillstand kam. Die administrativen Aufgaben und der Grundunterricht wurden in der Übergangszeit von Dr. W. Ludwig (Privatdozent seit Wintersemester 1967/68) sowie von Dozenten des Organisch-chemischen Instituts wahrgenommen.

Nachfolger von Schumacher wurde auf das Jahr 1966 Hans Rudolf Oswald. Er hatte 1960 bei Prof. W. Feitknecht an der Universität Bern mit einem Thema aus dem Gebiet der Strukturchemie von Hydroxidsalzen der 3d-Übergangsmetalle promoviert und anschliessend als Oberassistent und Lehrbeauftragter die Leitung der Röntgenabteilung und des Laboratoriums für Elektronenmikroskopie übernommen. Eine postdoktorale Weiterbildung wurde durch einen Aufenthalt am Cavendish Laboratory, Cambridge, England und durch Reisen in den USA ermöglicht. Seine Habilitation im Sommersemester 1965 erfolgte für «Anorganische Chemie, insbesondere Chemie der festen Körper». Kristallstrukturanalysen von Hydroxidsalzen, Chrom(II)chlorid, Manganoxiden und Arbeiten über topotaktische Reaktionen von hydroxidhalti-

⁶²) Schumacher wurde 1967 Professor an der Universität Fribourg und ist seit 1972 Ordinarius für anorganische und physikalische Chemie an der Universität Bern.

gen Phasen der Metalle Kupfer, Mangan und Zink machten ihn rasch bekannt.

Oswald verliess in Bern eine sehr gut ausgerüstete Arbeitsstätte und musste in Zürich nicht nur den Unterricht in anorganischer und analytischer Chemie neu gestalten, sondern auch die für seine Forschungsrichtung notwendige Infrastruktur erst aufbauen. Etliche junge wissenschaftliche und technische Mitarbeiter, die ihrem Chef nach Zürich folgten, halfen dabei tatkräftig mit. In Zürich weitete sich die neue «Festkörperchemie», in deren Mittelpunkt die Erfassung von Zusammenhängen zwischen Struktur, Morphologie und Reaktivität steht, bald stark aus. Während anfangs noch die Strukturchemie von Hydroxidverbindungen dominierte, wurde das Spektrum der Problemstellungen, eingesetzten Methoden und untersuchten Verbindungsklassen bis hin zu festen Metallkomplexen sehr viel breiter. Neue Möglichkeiten ergaben sich mit dem Aufbau einer modernen Thermoanalytik zum quantitativen Studium der Energetik, Kinetik und Mechanistik von Reaktionen im festen Zustand. Auch die röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden stark erweitert.

Eine seit langem gewünschte räumliche Erweiterung kam mit der Übernahme der Liegenschaft Schönleinstrasse 2 zustande; siehe Abschnitt 11. Fast gleichzeitig begann die Planung für das neue Institut auf dem Strickhofareal. Eine wesentliche Erweiterung in personeller und fachbezogener Richtung erfolgte mit der Berufung von Helmut Werner als Assistenzprofessor auf Beginn des Wintersemesters 1968/69. Er hatte 1961 bei E.O. Fischer an der Technischen Hochschule München promoviert, anschliessend eine postdoktorale Weiterbildung am California Institute of Technology, Pasadena, abgeschlossen und sich darauf an der Technischen Hochschule München habilitiert.

Werner begann eine fruchtbare Reihe von Untersuchungen über die präparative Synthese von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle, insbesondere solcher mit Sandwich-artiger Struktur, der Kinetik und des Mechanismus von Substitutionsreaktionen an metallorganischen Komplexen, der Reaktivität von Komplexen mit elektronenreichen Metallionen und der Insertionsreaktionen von Metallhydrid-, -alkyl- und aryl-Komplexen. In gewissem Sinn können diese Arbeiten als zeitgemässe Fortsetzung der früheren Komplexchemie von A. Werner betrachtet werden. H. Werner wurde bereits auf das Sommersemester 1970 zum Ordinarius befördert. Er nahm aktiv teil an der Neugestaltung des Chemieunterrichtes. Auf das Wintersemester 1975/76 folgte er zum Bedauern der Kollegen und der ganzen Fakultät einem Ruf an die Universität Würzburg.

Bereits auf das Sommersemester 1970 hatte sich A. Wytttenbach für Radiochemie und, ein Jahr später, R. Grauer für anorganische Chemie habilitiert. Beide übernahmen Lehraufgaben als externe Privatdozen-

ten. Ihnen folgten J.R. Günter (Wintersemester 1976/77), E. Dubler (Sommersemester 1977), S. Vepfek (Wintersemester 1977/78), alle drei für anorganische Chemie und vollamtlich am Institut tätig.

Als Nachfolger für H. Werner konnte auf das Wintersemester 1978/79 J.H. Ammeter — Vertreter einer theoretisch-kordinations-chemischen und spektroskopischen Forschungsrichtung — gewonnen werden. Auf das Wintersemester 1982/83 habilitierte sich A. Salzer für das Gebiet der Koordinationschemie.

13. Die organische Chemie unter Hans Schmid

Nach Karrer's Rücktritt und nach der Aufteilung des «Chemischen Instituts» wurde Hans Eduard Schmid (1917-1976) auf das Wintersemester 1959/60 erster Direktor des Organisch-chemischen Instituts. Schmid leitete zu dieser Zeit bereits eine aktive und ihm ganz ergebene Gruppe von Doktoranden. Neben ihm waren, ebenfalls mit eigenen Arbeitsgruppen am Institut tätig: M. Viscontini (Extraordinarius seit Wintersemester 1947/48), R. Schwyzer (siehe S. 217), A.S. Dreiding und C.H. Eugster (beide Privatdozenten seit Sommersemester 1955).

H. Schmid wurde in Hendschiken AG geboren⁶³), zog aber schon mit neun Jahren mit seinen Eltern nach Wien und besuchte dort die Schulen. Das Chemiestudium am II. Chemischen Institut der Universität Wien schloss er 1941 mit einer Dissertation bei E. Späth ab, deren Thema der Strukturaufklärung von natürlichen Cumarinen und des dimeren Aldols gewidmet war. Akademische Lehrer waren F. Feigl, C. Mayr, F. v. Wessely, H. Mark und E. Späth. Nach seiner Rückkehr in die Schweiz (1942) wurde er zunächst Assistent, dann Oberassistent unter Karrer. Auf das Wintersemester 1944/45 habilitierte sich Schmid mit einer Arbeit «Der heutige Stand der Biotinforschung und synthetische Versuche in der Biotinreihe».

Unter dem Eindruck der rapiden Entwicklung der organischen Chemie seit Ende des 2. Weltkriegs und des starken Zustroms von Studenten entschloss sich Karrer, die schmale Dozentenbasis zu verbreitern: H. Schmid und M. Viscontini wurden gleichzeitig als Extraordinarien und Abteilungsleiter gewählt.

Ein Studienaufenthalt bei M. Calvin in Berkeley (1949), der damals am Problem der CO₂-Fixierung in Algen arbeitete, brachte Schmid mit der modernen ¹⁴C-Technik in Berührung. Später baute er sie in Zürich rasch zu einem überaus erfolgreichen Arbeitsinstrument für das Studium von Reaktionsmechanismen und Biogenese sequenzen aus. Nicht wenige seiner Mitarbeiter auf diesem Gebiet haben anschliessend massgeblich mitgeholfen, in mehreren Firmen der chemischen Industrie Isotopenlaboratorien einzurichten.

⁶³) Nachruf auf H. Schmid [41].



Abb. 21: Hans Eduard Schmid

Als Schmid Nachfolger von Karrer auf dem Gebiet der organischen Chemie wurde⁶⁴⁾, hat er die wohl nicht ganz vermeidbaren Spannungen, die bei einem so einschneidenden Wechsel auftreten können, mit Umsicht gemildert und ausgeglichen. Er suchte damals oft Rat bei seinen Kollegen und bemühte sich um ihre Zustimmung bei wichtigen Neuerungen. Ganz bewusst versuchte er, die Respektaura, die Karrer umgeben hatte, durch ein ungezwungeneres Verhältnis zu Kollegen und Studenten zu ersetzen. Schmid bemühte sich auch mit grossem Erfolg um die Entkrampfung des etwas gespannten Verhältnisses zwischen der Chemie an der ETH und der Universität.

Weitere sichtbare Änderungen traten in der Organisation und Neugestaltung des Unterrichts ein; das Samstag-Seminar wurde eingeführt und die Kolloquien erfuhren eine Aktivierung. In den Forschungszielen wurde eine behutsame und allmähliche Erweiterung angebahnt, die stark auf Kontinuität ausgerichtet war und keinen Bruch mit Bisherigem erkennen liess. Dazu begann Schmid eine zielstrebige Modernisierung der Instrumentation und nahm zahlreiche bauliche Verbesserungen im Institut und eine Verbreiterung der Dienstleistungen an die Hand.

Schmid hatte schon vor seiner Wahl zum Institutsdirektor viel zur Verbesserung der allgemeinen Labor-technik im Institut beigetragen und z.B. die wertvolle

Kugelrohr-Destillationstechnik von Wien mitgebracht und sie ausgebaut. Überhaupt beherrschte er Mikro-techniken zur Isolierung und Reinigung von Verbindungen vorzüglich, und er hat auch noch in späteren Jahren kursmässige Darstellungen seines experimentellen Geschicks vorgeführt. In diesem Zusammenhang erstaunt uns die Tatsache, dass er zwar der Hauptinitiator der Einführung von modernen Spektrometern war, sich selber aber nie die Mühe nahm, ein Instrument so kennenzulernen, dass er selbst ein Spektrum hätte aufnehmen können. Messarbeiten überliess er stets seinen Mitarbeitern.

Schmid war ein begabter, aber nicht in formaler Hinsicht brillanter Dozent. Seine Vorlesungen überzeugten in erster Linie durch ihren Gehalt, den klaren Aufbau und durch die Ernsthaftigkeit, mit der er den Stoff den Hörern nahebrachte. Nie glitten die Vorlesungen in Routine ab, stets bemühte sich Schmid um die Einbeziehung von neuen Resultaten und modernen Gesichtspunkten. Während seiner ganzen Dozententätigkeit arbeitete er an der Verbesserung der Vortragstechnik und Verwesentlichung des Inhalts — er hat damit manchen Hörer als zukünftigen Doktoranden gewonnen. In den Spezialvorlesungen und später sogar auch in dem ihm zufallenden Teil der mittleren Ausbildung benutzte Schmid die jeweilige Vorlesung, um sich selbst in neue Gebiete einzuarbeiten, was ihm dank seiner raschen Auffassungs- und Assimilationsgabe vortrefflich gelang. Ich habe es stets als Auszeichnung empfunden, dass er mich eines Tages einlud, die Grundvorlesung abwechselnd mit ihm zu lesen. Schmid's Fähigkeit, seine Mitarbeiter fachlich zu fördern und sie zu Höchstleistungen anzuspornen, ist von uns anderen Dozenten stets bewundert worden. Seine Arbeitsgruppe war bekannt durch einen hohen und kohärenten Arbeitswillen.

Aus Neigung und zugleich geprägt von seiner Ausbildung in Wien, bevorzugte Schmid zunächst Isolierungs- und Strukturprobleme bei komplizierten Naturstoffen — von den nicht erfolgreichen Arbeiten über die Synthese von Biotin abgesehen. Dabei interessierten ihn die Organismen, aus denen die Substanzen stammten, kaum. Während etlicher Jahre hat Schmid solche Arbeiten eigenhändig ausgeführt. Er brachte es dabei zu einer ausgesprochenen Meisterschaft. Man darf einige Strukturherleitungen, die damals noch vorwiegend auf der Interpretation von ausgeklügelten Abbauversuchen beruhten, zu den Spitzenleistungen der Naturstoffchemie zählen. Sie verlangten neben viel Beobachtungsgabe und experimentellem Geschick auch einen grossen Arbeitseinsatz des jeweiligen Mitarbeiters. Schmid hatte deshalb immer darauf geachtet, dass seine Arbeitsgruppe mit motivierten Mitarbeitern ergänzt und erweitert wurde. Aus diesem Grund gab er die Kontrolle über jene Lehrveranstaltungen, wo er sich einen Einblick in die Qualitäten des Nachwuchses verschaffen konnte, nie aus der Hand. Dies betraf die Leitung des präparativ-

⁶⁴⁾ Auf Einzelheiten, die mit dieser Wahl verknüpft waren, soll hier aus verständlichen Gründen nicht eingegangen werden.

organischen Praktikums sowie die Ausgabe des Literaturpräparates (welches oft im Zusammenhang mit einem Problem eines seiner Mitarbeiter stand) und die Hausprüfung, die jeder Praktikant erst dann bei ihm ablegen konnte, wenn er eine oder mehrere Probeprüfungen beim jeweiligen Assistenten zu dessen Zufriedenheit bestanden hatte. Schmid hielt auch die Zuteilung der Assistentenstellen weitgehend in seiner Hand. Auch die freien Budgetmittel wurden während vieler Jahre fast ausschliesslich zur Unterstützung seiner eigenen Arbeitsgruppe eingesetzt, und es bedurfte einer energischen Intervention der sich benachteiligt fühlenden Dozenten bei den Erziehungsbehörden, dass die Situation etwas zu ihren Gunsten geändert wurde.

Als sich in späteren Jahren Schmid's Forschungsinteresse mehr und mehr auf anspruchsvolle mechanistische Konzepte verlagerte, kam der experimentelle Teil ebenfalls nie zu kurz. Alle diese Arbeiten aus seiner Arbeitsgruppe sind bis in Details genau und nachvollziehbar.

Das *wissenschaftliche Werk* ist in etwa 480 Publikationen niedergelegt. Diese weisen nicht nur eine grosse Themenvielfalt, sondern auch eine hohe Informationsdichte auf. Schmid liebte es, verschiedene Ziele gleichzeitig und unabhängig voneinander anzupacken. Schwerpunkte seiner Interessen waren: Naturfarbstoffarbeiten, mechanistische Studien, Photochemie. Hier können sie allerdings nur gestreift werden⁶⁵).

Die Anregung zur Bearbeitung der Curare-Alkaloide, vor allem des sog. Calebassentyps, kam von Karrer. In einer eindrucklichen Reihe von Arbeiten, die bis über den Tod von Schmid hinaus geführt wurde, entwickelte sich diese Chemie zu einem hervorragenden Beispiel, was die Naturstoffchemie zu dieser Zeit zu leisten imstande war⁶⁶). Das Curare-Projekt hatte als Einmann-Arbeit begonnen, wuchs dann stetig zu einer der grössten, mit einem Thema beschäftigten Arbeitsgruppen im Haus, in der zudem viele der fähigsten Mitarbeiter des Instituts beschäftigt waren. Nicht vergessen werden dürfen die Hintergrundarbeiten, die den Erfolg erst möglich machten: Beschaffung der vielen Curareproben aus Südamerika, Aufbau geeigneter Chromatographie-Systeme⁶⁷) und laufende Erweiterung der spektroskopischen Hilfsmittel. 1956 wurde bewiesen, dass C₄₀-Alkaloide, d.h. Dimere

vorliegen, 1958 war der Zusammenhang mit Indoltypen und besonders mit Strychnin erkannt⁶⁸). In der Folge wurde eine Struktur nach der anderen aufgeklärt. Bei der besonders schönen Leistung, die zur Konstitutionsaufklärung des Alkaloides Villalstonin mit Hilfe von Abbaureaktionen und spektroskopischen Mitteln führte (1965) waren jedoch fast gleichzeitig die Amerikaner Nordman und Kumra in der Lage, die vollständige Stereostruktur mittels einer Röntgenstrukturanalyse anzugeben.

Zu den weniger spektakulären, aber für etliche Naturstoffchemiker nicht minder bedeutsamen Arbeiten, gehören die Strukturaufklärungen von Fulvoplumierin (1953) und Plumierid (1958). Sie sind die ersten strukturell geklärten Beispiele aus einer grossen Gruppe geworden, die man heute mit dem Begriff «Iridoid» zusammenfasst. Später wurde klar, dass auch die Glukoside Aucubin und Verbenalin, die von Karrer und Salomon schon viel früher, aber ohne überzeugenden Erfolg bearbeitet worden waren, dazu gehörten. Den biogenetischen Zusammenhang zwischen Iridoiden und Indolalkaloiden machten R. Thomas (1961), E. Wenkert (1962) und andere klar. Es ist nachträglich wohl müssig, darüber nachzudenken, weshalb die Zürcher Arbeitsgruppe, die beide Grundeinheiten in Händen hatte, nicht erkannte, wie sie zusammengehören.

Die *mechanistischen* Arbeiten von Schmid und Mitarbeitern betrafen vor allem die exakte Abklärung des Verlaufs von molekularen Umlagerungen. Sie sind für die theoretische Chemie von Bedeutung geworden, lassen sich aber in diesem Rückblick nicht leichtverständlich darstellen. Schmid verwendete zur Kennzeichnung der wandernden Atomgruppen die ¹⁴C-Markierungstechnik, die natürlich einen kongruenten Synthese- und Abbauplan erfordert. Stichworte zu den wesentlichen Ergebnissen sind: Nachweis der intramolekularen Natur der Claisen-Umlagerung bei Allylphenyläthern; Nachweis von Zwischenprodukten durch Abfangreaktionen; Aufklärung des Verlaufs der anomalen Claisen-Umlagerung; Entdeckung der sigmatropen [3s,4s]- und [5s,5s]-Umlagerungen; intramolekulare Diels-Alder-Cycloadditionen bei Umlagerungen von Arylpropargyläthern und ihre säurekatalysierte Umwandlung in Tropyliumsalze.

Die photochemischen Arbeiten nahmen ihren Anfang in der gemeinsamen Arbeit mit v. Halban über die Photochemie des Tetrabenzoylethers; siehe Abschnitt 10. Später zeigte es sich, dass einzelne Curare-Alkaloide photolabil waren und sich in andere, ebenfalls aus Calebassen isolierte umwandeln lassen. Die nähere Untersuchung ergab, dass Heterocyclen mit C-N-Doppelbindungen bei Belichtung nicht nur oxidiert, sondern auch reduziert werden oder dass sie Lösungsmittel, z.B. Methanol, anlagern. Damit öffnete Schmid ein neues Gebiet für die Anwendung von photochemischen Reaktionen in der organischen Chemie. Bald entdeckte seine Arbeitsgruppe die gegenseitige

⁶⁵) Vergleiche die ausführlichen Angaben in [41].

⁶⁶) Die Beurteilung der Ergebnisse der Zürcher Arbeitsgruppe durch einen Konkurrenten, siehe [42].

⁶⁷) Als noch keine genügend grossen Glasrohre für die benötigten Chromatographie-Kolonnen zur Verfügung standen, wurde ein Rohr aus Edelstahl bereitgestellt, das durch eine Zürcher Waffenfabrik auf genaues Kaliber ausgebohrt und poliert wurde.

⁶⁸) Karrer hatte schon früh geahnt, dass die Calebassen-Alkaloide zum Strychnintypus gehören. Bereits 1948 regte er eine chemische und pharmakologische Studie über quaternäre Strychnidinsalze an.

Umwandlung von Heterocyclen mit zwei Heteroatomen ineinander bei Belichtung, so die Umwandlung von Pyrazolen in Imidazole, von Isoxazolen in Oxazole etc. Auch die gespannten Kleinringverbindungen vom Typus der Azirine, deren vielfältige Grundzustandsreaktionen vor allem mit H. Heimgartner untersucht wurden, waren einer neuen und überraschenden Photoreaktion zugänglich: Sie liessen sich in hochreaktive, ringgeöffnete Nitrilylide überführen, welche sich leicht an Doppelbindungen addieren lassen. Damit wurde eine grosse Gruppe von neuen Fünfringheterocyclen zugänglich.

Bereits 1964 erlitt Hans Schmid einen ersten Herzinfarkt, den er jedoch erstaunlich rasch überwand. Zwar gab er den vorher sehr hohen Zigarettenkonsum ganz auf, das Arbeitstempo wurde jedoch kaum gedrosselt. Dem Beobachter musste aber auffallen, dass er seit dieser Zeit deutlich reizbarer und misstrauischer gegenüber manchem, was nicht unmittelbar mit seinen eigenen Interessen zusammenhing, geworden war. Seine Ruhelosigkeit nahm zu und die rasch hingeworfene Bemerkung «keine Zeit, keine Zeit» war ein oft gehörter Ausdruck, wenn er sich einem Problem, das ihm nicht gelegen kam, entziehen wollte. Auch der Hinweis auf seine Schonungsbedürftigkeit diente ihm oft als Abwehr gegenüber Ansprüchen, denen er sich nicht stellen wollte. — Er muss geahnt haben, dass seine Lebenszeit begrenzt war. Trotzdem reduzierte er die anspruchsvollen Tätigkeiten auch ausserhalb seiner Arbeitsgruppe nicht: Er blieb Hausvorstand der Liegenschaft Rämistrasse 74/76, Präsident der Witwen-, Waisen- und Pensionskasse der Professoren der Universität, Vorstandsmitglied und Präsident der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, Präsident des Schweizerischen Komitees für Chemie usw.

Schmid liebte Vortragsreisen in viele Länder; allerdings gestalteten sich die Vorbereitungen und der Einbezug der allerneuesten Resultate in die Vorträge für ihn und die Beteiligten oft zu nicht geringen Aufregungen, und er kehrte mehrmals von den Kongressen erschöpft und gleichzeitig stimuliert nach Hause zurück. Schmid war auch ein beliebter und von den vielen durchreisenden Fachkollegen stets aufgesuchter Gesprächspartner. Als die Planung für die Neubauten auf dem Irchel einsetzte, geriet er unter einen zusätzlichen Druck, dem er jedoch, damit die Termine überhaupt eingehalten werden konnten, durch Delegation von Einzelplanungen an Kollegen, etwas entgegen konnte.

Ihn bedrückte auch die stets wachsende Zahl von Publikationen, die er bei seinen breiten Interessen auf verschiedenen Gebieten der Chemie im Detail verfolgen wollte — für alle unvergesslich ist, wie Schmid abends das Institut mit dicken Arbeitsmappen verliess!

Zunehmende Sorgen bereitete ihm die zurückfallende Zahl von Chemiestudenten, und er beschäftigte sich

ununterbrochen mit Massnahmen, um dieser Erscheinung entgegenzuwirken.

Der letzte, tödliche Herzinfarkt am 19.12.1976 traf einen Wissenschaftler und Kollegen, der den Zenit seiner Leistungen noch nicht erreicht hatte.

Hans Schmid hinterliess 35 Mitarbeiter, deren nicht geringe menschliche, wissenschaftliche und finanzielle Probleme von den zurückgebliebenen Kollegen und in Zusammenarbeit mit Prof. Hansen (Fribourg) sorgfältig, mit viel Geduld und mit grossen zusätzlichen Arbeitsaufwand gelöst wurden.

Nach seinem Tod wurde ein kollektives Direktorium errichtet und die Abteilungsleiterstellen aufgehoben.

14. Winterthurerstrasse 190

Die bauliche und betriebliche Konzeption des ehemaligen «Chemischen Instituts» an der Rämistrasse 76 beruhte auf einem niedrigen Spezialisierungsgrad, wie er eben für den damals vorherrschenden Stand der experimentellen Chemie angebracht war. Mit der Erweiterung der Instrumentation wurden mehr und mehr Spezialräume notwendig. Dazu kam eine steigende Zahl von Hauptfach- und vor allem auch von Nebenfach-Studenten und der als immer dringlicher eingeschätzte Ausbau eines modernen Anorganischen Instituts. In Abschnitt 11 ist festgehalten, wie die Behörden auf die Ausbauwünsche der Dozenten reagiert haben. Es wurde jedoch allen Beteiligten immer deutlicher, dass die Universität einer grundsätzlichen Erweiterung bedurfte.

Bereits im Frühjahr 1960 wurden die Raumbedürfnisse der Chemie auf Weisung der Erziehungsdirektion geklärt. Sie bildeten die Grundlage für einen internen Bericht an den Gesamtregierungsrat über den Ausbau der Universität. Er lud am 23.2.1961 die Erziehungsdirektion ein, ein generelles Raumprogramm zu erstellen. Die entsprechende Weisung des Erziehungsdirektors, Dr. W. König, an die Institutsdirektoren ist mit dem Datum des 13.3.1961 versehen. Sie drängte unmissverständlich zur Beschleunigung der Arbeit. Im gleichen Jahr nahm die regierungsrätliche Planungskommission ihre Arbeit auf. Sie kam, wie bekannt ist, zum Schluss, dass als Standort für die Neubauten nur das Areal der «Landwirtschaftlichen Schule Strickhof», im Quartier Oberstrass gelegen, in Betracht gezogen werden sollte. Es ist weniger als 3 km vom Hauptgebäude der Universität entfernt und grenzt unmittelbar an die Veterinärmedizinische Fakultät an. Der Ideen-Wettbewerb unter in- und ausländischen Architekten wurde im Juli 1965 ausgeschrieben⁶⁹.

Die Volksabstimmung vom 14.3.1971, in welcher das

⁶⁹ Auf die umfangreiche gesetzgeberische und planerische Arbeit, die der Teilverlegung der Universität vorausging, kann hier nicht eingegangen werden; näheres siehe [43]. Auch kann hier die teilweise heftige Agitation der massgebenden Studententypiker gegen das Irchelprojekt nicht behandelt werden. Es darf aber festgehalten werden, dass der Fachverein Chemie das Projekt eindeutig unterstützte.

Gesetz über die Teilverlegung der Universität zusammen mit einem Rahmenkredit von 600 Millionen Franken vorgelegt wurde, ergab eine über alle Erwartungen hohe Zustimmung. Es war die zweite kantonale Volksabstimmung, in der die Zürcher Frauen ihr Stimmrecht ausüben konnten.

Jetzt folgte die arbeitsintensive Detailplanung, an der alle Dozenten und Oberassistenten beteiligt waren. Ein grosser Anteil an der erfolgreichen Durchführung kommt dem früheren Oberassistenten, Dr. W. Frei, zu.

Verzögerungen in der Vollendung des ungewöhnlich grossen Bauwerkes entstanden durch die verspätete Verlegung der Landwirtschaftlichen Schule, was u.a. eine Spiegelung der Standorte der Institutsbauten um die Hauptachse notwendig machte. Die Grundsteinlegung für die erste Etappe fand am 7.12.1973 statt. Rückstände in der Bauausführung durch den Einbruch einer Wirtschaftskrise und nachträgliche Änderungen in der Belegung der Institutsbauten⁷⁰⁾ liessen bei den Betroffenen grosse Zweifel aufkommen, ob der Umzug auf den vorgesehenen Termin sinnvoll sei; doch hielt Erziehungsdirektor Dr. A. Gilgen am Zeitplan unbeirrbar fest. Die Verlegung der Grossgeräte begann unmittelbar nach dem Ende des Wintersemesters 1977/78; das Sommersemester 1978 wurde unter reduzierten Arbeitsmöglichkeiten an der Rämistrasse 76 verbracht und darauf folgte der Umzug der Institute nacheinander und gemäss interner Staffe lung der einzelnen Arbeitsgruppen. Pünktlich zu Beginn des neuen Semesters konnten die Vorlesungen, allerdings mit nicht geringen Aufregungen für die beteiligten Dozenten, in den neuen Hörsälen beginnen. Im Gegensatz zum Bezug des neuen Instituts an der Rämistrasse 76 (siehe S. 205) haben Professoren, Mitarbeiter und Studenten die neuen Laboratorien in einer sachlichen Stimmung und ohne jede Feier bezogen. Die Gründe für dieses gewandelte Verhalten gehen wohl auf folgende Tatsachen zurück: Weniger als zwei Jahre vor dem Bezug der neuen Institute waren zwei Dozenten, die an der Planung hohen Anteil genommen hatten, gestorben (H. Schmid und H. Labhart); der Zeitgeist und das Fehlen eines mit dem Fach Chemie sich im alten Sinn identifizierenden Chemikervereins; die sachlich-moderne Zweckarchitektur und die neue Betriebskonzeption, welche den überlieferten Institutsbegriff mit seinen übersichtlichen und definierten Bereichen aufgehoben hatte.

Objektiv ist aber festzuhalten, dass die Chemie hervorragend ausgerüstete Räume für Lehre und Forschung erhalten hat: Ihr stehen heute mehr als 20'000 m² zur Verfügung, Hörsaalbereich und allgemeine Aufenthaltszonen nicht eingerechnet. Die Vermehrung der Anzahl der Forschungsplätze verglichen mit dem alten Standort, ist verschieden ausgefallen; im Organisch-chemischen Institut ist sie gering gehalten

⁷⁰⁾ Übergabe der Raumreserven der Chemischen Institute an die Zoologie.

worden. Umso mehr fällt die Ausstattung mit Spezialräumen und die wesentliche Verbesserung der Infrastruktur ins Gewicht. Grosszügige Einrichtungskredite haben zudem erlaubt, die Instrumentation zu modernisieren. Die Gesamtausgaben für die erste Etappe der Universitätsverlegung beliefen sich auf runde 250 Millionen Franken⁷¹⁾.

Zweifellos bieten die Neubauten auf dem Irchelareal den chemischen Fächern eine materielle Grundlage, auf der sie sich zum Wohl unseres Landes und der Wissenschaft weiter entwickeln können.

Mit nicht geringer Sorge beobachten die Dozenten deshalb die seit etlichen Jahren rückläufige Zahl von Studienanfängern im Hauptfach Chemie. Daran sind viele Ursachen mitschuldig, über die schon viel diskutiert worden ist. Die Dozenten nehmen jede fundierte Kritik ernst und versuchen, den Unterricht zu verbessern und neue Forschungsziele zu bieten. Die Chemie ist als Wissenschaft immer mit der Erforschung der materiellen Basis des Lebens verbunden und wird Teil unserer Kultur und Zivilisation bleiben. Wir hoffen, dass der Aufschwung, der in anderen, massgebenden Ländern wieder eingesetzt hat, bald auch unser Land erreichen wird.

15. Rückblick und Ausblick

Die Chemischen Institute an der Schwelle der 150-Jahrfeier

Als P. Karrer anlässlich der 200-Jahrfeier der Gründung der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich 1946 in einem Rückblick [44] formulierte: «Die chemische Forschung hat im letzten Jahrhundert und besonders in den letzten 60 Jahren in Zürich einen Stand erreicht und Erfolge gezeitigt, die erheblich über das hinausgehen, was eine mittlere Universitätsstadt zu geben in der Lage ist. Grundlegende Entdeckungen unserer Wissenschaft werden immer mit dem Namen unserer Stadt verbunden bleiben... Dass der hohe Stand wissenschaftlich-chemischer Forschung, den die beiden Hochschulen unserer Stadt erreichten, einen wesentlichen Teil des Fundaments bildet, auf dem eine leistungsfähige schweizerische chemische Industrie aufgebaut werden konnte, ist ein Ereignis, das der Allgemeinheit zugute kam», hatte er die Leistungen der Chemischen Institute der Universität und der ETH im Auge. Es geht aber aus den vorangehenden Abschnitten dieser neuen Festschrift hervor, dass der Anteil der Universität nicht gering ist. Allerdings dürfen wir heute Karrer's Blickwinkel etwas erweitern: Seit der Gründung eines «Chemischen Laboratoriums» sind bis heute über 1200 Chemie-Dissertationen an der Universität abgeschlossen worden; die erste er-

⁷¹⁾ Sie umfasst heute folgende Institute: Anorganische, organische, physikalische Chemie, Zoologie, Zoologisches Museum (wissenschaftlicher Teil), Informatik (Benützerteil) sowie die Betriebsabteilung. Alle Studenten des ersten Jahreskurses in Naturwissenschaften und Medizin besuchen ihre Vorlesungen, Übungen und Praktika in dieser ersten Etappe.

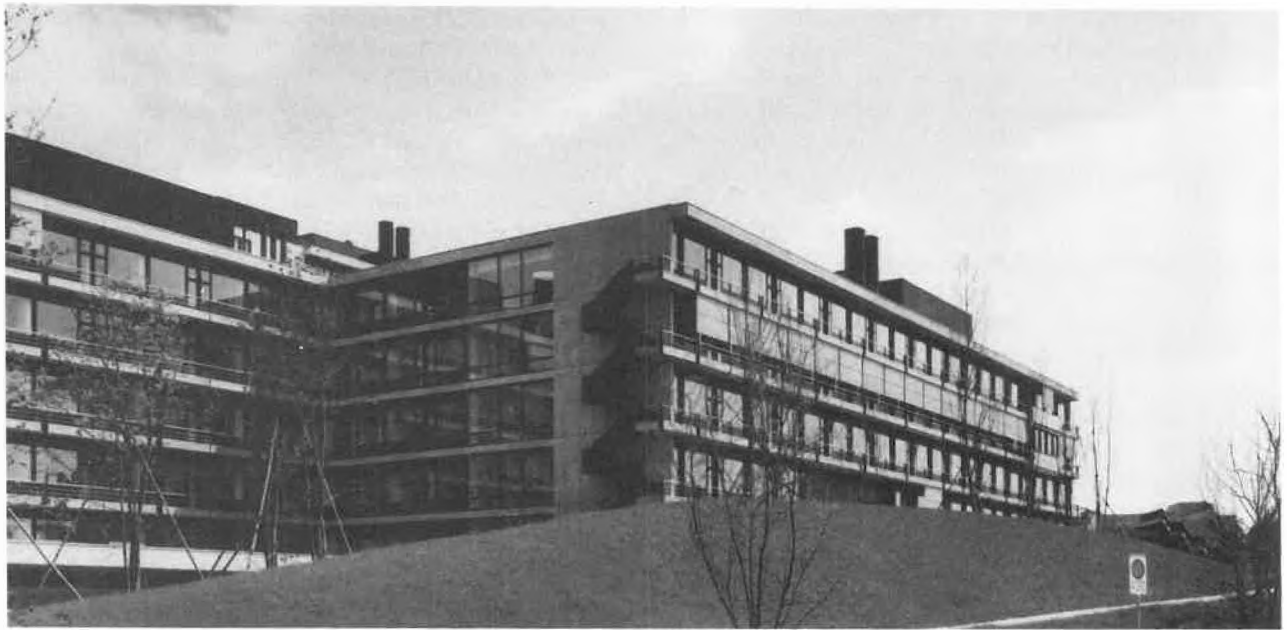


Abb. 22: Winterthurerstrasse 190, Teilaufnahme von Bau 32 (links) und Bau 11 (rechts)



Abb. 23: Gesamtansicht der Universität Zürich-Irchel, 1. Etappe (Flugaufnahme Swissair)

schien zudem erst 1847⁷²⁾ 73). Ohne Zweifel sind viele der Promovierten in verschiedene chemische Fabriken eingetreten, jedoch hat sich ein nicht kleiner Teil auch anderen Bereichen zugewandt. Erwähnt seien: Patentwesen, Lebensmittelkontrolle, Hygiene, medizinische Laboratorien, internationale Organisationen, Handel, Mittelschulen usw.⁷⁴⁾

Unter Werner und Karrer wurde der Ausbildung zum Mittelschullehrer verhältnismässig wenig Beachtung geschenkt. Sie ist seither stark gefördert worden.

Vergessen wir auch nicht den internationalen Austausch von Wissen, der sich nicht nur durch Publikationen und auf Kongressen abgespielt hat, sondern der auch durch Studenten aus anderen Ländern vermittelt wurde, welche in den Chemischen Instituten 1-2 postdoktorale Jahre zur Weiterausbildung verbracht haben. Nicht wenige von diesen werden unser Land als Freunde verlassen haben. Viel beigetragen zur Vermittlung unserer Wissenschaft haben auch die Lehrbücher unserer Dozenten. Vergessen wir auch andere Bereiche des Einflusses der Chemie an der Universität Zürich nicht: die Ausbildung von Lehrlingen, die ihre Berufslehre in Zusammenarbeit mit Assistenten und Doktoranden ausführen konnten; mehrere dieser jungen Berufsleute wurden zur Weiterausbildung an einem Technikum angeregt. Sehr bedeutend war und ist der Anteil an Dienstleistungen, welche Angehörige der Chemischen Institute im Studiengang der Mediziner, Biochemiker, Biologen, Sekundarlehrer usw. erbracht haben. In den medizinischen und naturwissenschaftlichen Gebieten sind heute so viele strukturelle und analytische Konzepte der Chemie im Gebrauch, dass die Ausbildung in den chemischen Grundlagenfächern eine Notwendigkeit bleibt.

Wenn wir heute, an der Schwelle zur 150-Jahrfeier, mit grosser Freude und berechtigter Genugtuung an all das denken, was in den Chemischen Laboratorien der Universität seit ihrer Gründung geleistet worden ist, so ist uns auch bewusst, wieviel davon dem Einsatz und der Hingabe unserer Vorgänger, den Professoren und allen ihren Mitarbeitern, zu verdanken ist. Wir schliessen in diesen Dank ausdrücklich auch die Behörden mit ein, welche die Grundstrukturen, die

⁷²⁾ Exakte Zahlenangaben sind deshalb nicht möglich, weil früher viele auswärts ausgeführte Dissertationen (z.B. bis 1909 vom Polytechnikum) der Universität zur Erteilung des Doktorgrades eingereicht wurden. Sie wurden, sofern der Ort ihres Entstehens ersichtlich ist, nicht in unser Register aufgenommen. Allerdings fehlen auch solche Dissertationen, die zwar an der Universität ausgeführt, jedoch auswärts als Promotionsarbeit anerkannt wurden.

⁷³⁾ Auf die nicht geringe Zahl der Diplomarbeiten muss hier nicht eingegangen werden, obschon die meisten den Umfang einer früheren Dissertation übertreffen, denn die Diplomierten haben, wenige Ausnahmen abgesehen, anschliessend eine Dissertation begonnen.

⁷⁴⁾ In einer Wanderausstellung, die im Jubiläumsjahr von der Universität veranstaltet wurde, haben die Chemischen Institute eine Diaschau mit den überraschend vielfältigen Berufen, in denen ehemalige Doktoranden der Chemie heute tätig sind, zusammengestellt.

der Chemie eine gedeihliche Entwicklung ermöglichen, geschaffen und erweitert haben.

Eine Übersicht über alle Dozenten, die seit der Gründung der Universität im Fach Chemie unterrichtet haben, ist in Tabelle 3 gegeben. Aus verständlichen Gründen sind in diesem Rückblick kaum Angaben über die heute an den drei Instituten tätigen Dozenten gemacht worden; dennoch sollen im Sinn einer Abrundung und eines Ausblicks ihre Tätigkeitsgebiete kurz geschildert werden.

Anorganisch-chemisches Institut

H.R. Oswald: Übergeordnete Problematik der vertretenen festkörperchemischen Arbeitsrichtung ist die Erforschung von Zusammenhängen zwischen der Kristallstruktur sowie der Morphologie von festen Stoffen einerseits und deren chemischen Reaktivität andererseits. Dies erfordert den kombinierten Einsatz genauer Röntgenstrukturbestimmungen, licht- und elektronenmikroskopischer Untersuchungen sowie insbesondere hochempfindlicher, quantitativer thermoanalytischer und massenspektrometrischer Verfahren. Damit lassen sich die in kleinen Einkristallen und in Pulvern ablaufenden Vorgänge reaktionskinetisch erfassen und auf atomarer Ebene mechanistisch deuten. Neben «klassischen» Systemen der Feststoffchemie (z.B. Salzhydrate, Hydroxide) werden vor allem Koordinationsverbindungen von Metallen untersucht. Die Arbeiten haben zum Teil modellhaften Charakter, zum Teil hängen sie auch mit Bedürfnissen der Praxis — z.B. Thermochromie oder einer gezielten Verbesserung der Herstellung von Heterogenkatalysatoren aus geeigneten «Vorläufern» — zusammen.

Weitere Interessen gelten der Kristallzucht benötigter Substanzen mit verschiedenen Methoden sowie der Bearbeitung von bestimmten fest-fest Phasenumwandlungen (kooperativer Jahn-Teller-Effekt in Oxidsystemen und Komplexen).

J.H. Ammeter: Im Vordergrund stehen Beschreibung und Rationalisierung von stofflichen Umwandlungen auf elektronischer Ebene und die Erfassung der Elektronenstruktur von elektronisch und stereochemisch labilen Metallkomplexen mit modernsten spektroskopischen Methoden sowie mit Hilfe von quantenchemischen Modellrechnungen.

W. Ludwig: Herstellung und Untersuchung von Komplexverbindungen. Neben präparativen Arbeiten und spektroskopischen Strukturuntersuchungen ist auch die Identifizierung der niedrigsten elektronischen Zustände in anorganischen Chromophoren ein Hauptinteresse der Gruppe.

J.R. Günter: Topotaxie; Chemische Elektronenmikroskopie. Im Zentrum dieser Forschungsinteressen stehen die gegenseitigen Beziehungen zwischen

Ausgangs- und Endprodukten in Reaktionen fester Stoffe. Das Gebiet der Topotaxie beschäftigt sich mit kristallographisch-strukturellen gegenseitigen Orientierungen mehrerer Phasen. Daneben wird die Hochauflösungselektronenmikroskopie dazu eingesetzt, die Mikromorphologie mehrphasiger Reaktionsprodukte aufzuklären, d.h., die gegenseitige örtliche Verteilung, allfällige Verwachsung und die strukturellen Zusammenhänge der Produktphasen, die aus einem einphasigen Edukt entstanden sind. Anwendungen finden derartige Resultate in Metallurgie, Keramik- und Werkstoffwissenschaft, Mineralogie und heterogener Katalyse.

E. Dubler: Festkörperchemische Aspekte der Bioorganischen Chemie: Mit experimentellen Methoden der Festkörperchemie (Röntgenographie, thermische Analyse, Elektronenmikroskopie) werden in pathologisch biogenen Festkörpern wie Gallensteinen, Harnsteinen oder Gelenkablagerungen auftretende Substanzen untersucht. Dabei interessieren vor allem temperaturabhängige Phasenumwandlungen, welche in einzelnen Verbindungen wie z.B. Cholesterin beobachtet werden sowie der Nachweis allfälligen orientierten Wachstums einzelner kristalliner Phasen auf anderen biogenen Kristallen (Epitaxie).

Daneben werden Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden wie z.B. Harnsäure oder schwermetallhaltigen Aminosäuren synthetisiert und strukturell charakterisiert.

St. Vepřek: Plasmachemie, insbesondere Reaktionen fest-gasförmig in elektrischen Entladungen; Plasma-chemische Verdampfung und -Abscheidung; Oberflächenchemie. Darstellung und Eigenschaften von amorphen Halbleitern und Dielektrika. Restaurierung von antiken metallischen Gegenständen. Photoelektronenspektrometrie, Massenspektrometrie, Thermogravimetrie.

A. Salzer: Untersuchung der Struktur und Dynamik zweikerniger Metallkomplexe mit organischen Brückenliganden. Studium nukleophiler und elektrophiler Additionsreaktionen, insbesondere stereo- und regioselektiver C-C-Verknüpfungen, an metallkoordinierten Di- und Oligoolefinen.

Organisch-chemisches Institut⁷⁵⁾

M. Viscontini: Stoffwechsel von Mikroorganismen (Biogenese von Proferrerosamin aus *Pseudomonas roseus fluorescens* und eines blauen Farbstoffs aus *Bacillus mesentericus niger*); Synthese von Pyrrolizidin-Alkaloiden; Pteridinchemie: Synthesen von L-Biopterin, Tetrahydro-L-biopterin, Tetrahydro-L-Folsäure und Derivaten. Tetrahydro-L-

biopterin ist das Coenzym der enzymatischen Hydroxylierung des Phenylrings in L-Tyrosin, L-DOPA usw. Bei Biogenesestörungen treten am Menschen die atypische Phenylketonurie, die endogene Parkinson'sche Erkrankung, endogene Depressionen und bestimmte Formen von Schizophrenie auf. Die Krankheiten können durch orale Verabreichung von Tetrahydro-L-biopterin behandelt werden.

A. Dreiding: Ziel der Forschungsarbeiten ist die Ausarbeitung von einfachen Modellvorstellungen zur Deutung des Verhaltens von Materie in ihren ungezählten Formen, auch von biologischen Systemen. Wir studieren: — Inhaltsstoffe von Pflanzen und Insekten, um neuen biosynthetischen Prozessen auf die Spur zu kommen; — Synthesen von ausgewählten Substanzen, um ihre Eigenschaften als chemische Kommunikationsmittel, Heilmittel, Farbstoffe und als physikalische Messobjekte kennenzulernen; — den Einsatz von energiereichen Bausteinen für die Herstellung von gespannten Systemen; — die Anwendung von Prinzipien der chemischen Symmetrie zur Erhöhung der Selektivität in gewissen Reaktionen; — die Übertragbarkeit der sich in Kohlenstoffsystemen bewährten strukturellen und mechanistischen Vorstellungen auf Stickstoffsysteme; — die Erarbeitung von mathematischen Modellen zur Beschreibung und Handhabung von Molekülstrukturen.

C.H. Eugster: Naturstoffe (Drüseninhaltsstoffe aus Blattdrüsen von afrikanischen Labiaten; Farbstoffe aus Täublingen, Isolierung und Strukturaufklärung von Carotinoiden), Trennmethode (Hochleistungsflüssigchromatographie zur Trennung von komplexen Gemischen von Carotinoiden), Stereochemie (Chiralität von Carotinepoxiden), Synthesen (O-, N-, S-Heterocyclen, optisch aktive Synthons für Polysynthesen, Modelle für CD-Studien). Biosynthese von cyclischen Carotinen.

W. v. Philipsborn: Die Forschungsprobleme umfassen präparative, strukturelle und physikalische Aspekte von metallorganischen Verbindungen. Ein Schwerpunkt ist die Anwendung und Entwicklung von Methoden der hochauflösenden kernmagnetischen Resonanz auf Probleme im Grenzbereich von organischer und anorganischer Chemie. Im einzelnen werden bearbeitet: Synthese von ein- und mehrkernigen Olefinkomplexen, von Übergangsmetall-Clustern in der Gasphase; Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie von organischen Verbindungen; Anwendung der ¹⁵N-Kernresonanz auf organisch-chemische Strukturprobleme und auf biochemische Fragestellungen.

M. Hesse: Im Mittelpunkt unserer Forschungsaktivitäten stehen sowohl Untersuchungen (Isolierung, Strukturaufklärung) an Naturstoffen (besonders Indol-, Spermidin- und Spermin-Alkaloide) und de-

⁷⁵⁾ Die Privatdozenten und Titularprofessoren H. Streuli und K. Bernauer sind in der Industrie tätig und führen am Organisch-chemischen Institut keine eigenen Arbeitsgruppen.

Tabelle 3: Die Chemie an der Universität Zürich seit 1833
(Standorte, Bezeichnungen, Direktoren und Dozenten)

Physikalisch-chemische Abt.

1920 *V. Henri* (ao und Abt.-Vorsteher 1920, o 1924;
1930 → Industrie und Univ. Lüttich)
W. Kuhn (PD 1927; 1928 → Univ. Heidelberg)

1930 *H. v. Halban* (o 1930, †1947)
F. Almasy (PD 1935, Tit.Prof. 1944, Rücktritt 1967)
K. Wieland (PD 1941, Tit.Prof. 1953, Rücktritt 1962)

1931 **Physikalisch-chem. Inst.**

H. v. Halban
1947 *K. Clusius* (o 1947, †1963)
K. Schleich (PD 1963; 1965 → Industrie)

1964 *H. Labhart* (o 1964, †1977)
G. Wagnière (Ass. Prof. 1965, ao 1969, o 1978)
H. Fischer (ao 1969, o 1971)

1977 *G. Wagnière* (Kollektive Direktion)
H. Fischer

Winterthurer-
strasse 190

1978 *J.R. Huber* (o 1979)
K. Lendi (PD 1981)
H. Paul (PD 1981)
W. Heinzelmann (PD 1982)

wig (PD 1976)

ner (Ass.Prof. 1968, o 1970;
1975 → Univ. Würzburg)

rometer (ao 1978)

nter (PD 1976, Ass.Prof. 1981)

er (PD 1977)

ec (PD 1977)

r (PD 1981)

ren Relevanz als chemotaxonomische Indikatoren, als auch Arbeiten zur Synthese von Macrocyclen (Lactame, Lactone, Carbocyclen) durch Ringerweiterungsreaktionen aus kleineren Carbocyclen (Zip-Reaktion).

A. Vasella: Im Mittelpunkt stehen Kohlenhydrate und ihre Verwendung als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von anderen Naturstoffen (Nucleoside, Antibiotica, Aminosäuren, Phosphonsäuren, Enzymhemmer). Es werden neue Wege gesucht zur asymmetrischen Induktion im Zusammenhang mit dem anomeren Effekt. Neuartige Nitrozucker werden hergestellt und zur Abklärung von präparativ nützlichen Reaktionswegen und zur Herstellung von seltenen Zuckern (Aminozucker, Neuraminsäuren) verwendet. Methoden zur Glykosidsynthese und Synthesen von komplexen Kohlenhydraten werden begonnen.

H. Heimgartner: Die Forschungsinteressen betreffen: Mechanismen thermischer und photochemischer Reaktionen kleiner Ringe; Bildung von Metallkomplexen; Verwendung von 2H-Azirinen und 1-Azetinen zur Synthese stickstoffhaltiger Heterocyclen. — Synthese mittlerer und grosser Ringe durch Ringerweiterungs- und Ringschlussreaktionen. — Photochemie von Heterocyclen; Erzeugung reaktiver Zwischenprodukte; Regio- und Ortsselektivität 1,3-dipolarer Cycloadditionen von Nitrilium-betainen. — Synthesen und Umlagerungsreaktionen schwefelhaltiger Heterocyclen.

Physikalisch-chemisches Institut

H. Fischer und H. Paul: Freie Radikale. Bei vielen chemischen Reaktionen, wozu auch die Primärprozesse der pflanzlichen Photosynthese, Reaktionen in der Erdatmosphäre und die technisch wichtigen Vorgänge der Kunststoffherzeugung und Lackhärtung gehören, treten als kurzlebige Zwischenstufen freie Radikale auf. Dies sind Molekülfragmente mit einem freien, nicht an einer Bindung teilnehmenden Elektron. Aufgrund ihrer besonderen magnetischen Eigenschaften gelingt es, diese Teilchen während der Reaktion mit physikalisch-chemischen Methoden zu beobachten und zu identifizieren, sowie den Mechanismus und die Geschwindigkeit ihrer Reaktionen zu bestimmen. Hierzu eingesetzt werden Elektronenspinresonanz, Kernresonanz, Myon Spin Rotation und optische Spektroskopie, wobei zur Steuerung und Auswertung moderne Computertechnologie zur Anwendung gelangt.

G. Wagnière: Es werden die natürliche und die magnetfeldinduzierte optische Aktivität in Molekülen gemessen und quantenmechanisch gedeutet. Die verwendeten Methoden umfassen den gewöhnlichen Zirkulardichroismus (CD), den magnetischen Zirkulardichroismus (MCD), die zirkularpolarisierte Lumineszenz (CPL) und den fluoreszenzdetektierten Zir-

kulardichroismus (FDChD). Das Hauptinteresse gilt organischen Molekülen, insbesondere solchen von biologischer Bedeutung. Daneben werden theoretische Arbeiten über neue magneto-optische und nichtlineare optische Effekte ausgeführt. Das Ziel ist die Anwendung der modernen nichtlinearen Optik als Molekülspektroskopische Methode.

J.R. Huber: Schwerpunkte der Forschung sind: Moleküldynamik (Energieaufnahme, Energieumverteilung, Relaxation), Laserspektroskopie von Molekülen im Molekülstrahl und in Matrizen, sowie Untersuchungen lichtinduzierter chemischer Prozesse.

K. Lendi: Im Rahmen einer möglichst allgemeinen Theorie irreversibler Prozesse werden theoretische Vorhersagen neuer Effekte in polyatomaren Molekülen gemacht, wie z.B. Quantenoszillationen (Beats) oder Magnetresonanzphänomene in chemisch reagierenden Systemen.

Verdankungen

Ich danke allen Kollegen in den Chemischen Instituten für Diskussionen und Beiträge, Frau B. Leissing (Dekanatssektretärin Phil. Fak. II) und den Herren G. Graglia und A. Schumacher (Rektoratsarchiv) für die Hilfe bei der Beschaffung der Akten. Die Veröffentlichung dieser Arbeit wurde ermöglicht durch einen grosszügigen Beitrag des «Dr. Emil Bindschedler-Fonds zum Andenken an Prof. Dr. A. Werner». Zahlreichen Personen und Institutionen danke ich für die bereitwillige Überlassung von Photographien.

Literaturquellen

Allgemein: Personalakten im Universitätsarchiv und im Staatsarchiv des Kantons Zürich. Umfragen bei den Universitätsarchiven.

- 1 Festschrift «Die Universität Zürich 1833-1933 und ihre Vorläufer», E. Gagliardi, H. Nabholz & J. Strohl, Zürich 1938.
- 2 Gottfried Kellers Leben, E. Ermatinger, Artemis, Zürich 1950.
- 3 Festschrift «75 Jahre chemischer Forschung an der Universität Zürich», verfasst von Studierenden der Chemie, Zürich 1909.
- 4 *Victor Meyer*, Leben und Wirken eines deutschen Chemikers und Naturforschers 1848-1897, R. Meyer, Akad. Verlagsges., Leipzig 1917.
- 5 *E. Beckmann*, Nachruf auf J. Wislicenus, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 4861 (1904).
- 6 *A. Werner & O. Meister*, Verhand. Schweiz. Naturf. Ges., 1904, LX.
- 7 *V. Meyer*, Nachruf auf W. Weith, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15, 3291 (1882).
- 8 *M. Staub*, «Das chemische Laboratorium des Kantons Zürich 1877-1952», Denkschrift zum 75-jährigen Bestehen, Zürich 1952.
- 9 *P. Karrer*, Nachruf auf Alfred Werner, Helv. Chim. Acta 3, 196 (1919); idem, Gesnerus (Zürich) 23, 273 (1966); idem, Helv. Chim. Acta, Fasc. extraord. 7 (1967).
- 10 *G.B. Kauffmann*, «Alfred Werner, Founder of Coordination Chemistry», Springer, Berlin 1966.
- 11 *Franziska Tiburtius*, «Erinnerungen einer Achtzigjährigen», C.A. Schwetschke & Sohn, Berlin 1923.

- 12 *P. Pfeiffer*, Nachruf auf Alfred Werner, *Chemiker Zeitung* 1913, 1517.
- 13 *E. Berl*, «Some personal Recollections of Alfred Werner», *J. Chem. Educ.* 19, 153 (1942).
- 14 *I. Lifschitz*, «Alfred Werner», *Z. Elektrochem.* 26, 514 (1920).
- 15 *J. Read*, «Humour and Humanism in Chemistry», G. Bell & Sons, London 1947.
- 16 *D.H. Wilcox jr.*, «Werner and Dyes», *Adv. Chem. Series* 62, 86 (1966).
- 17 *A. Werner*, *Lehrbuch der Stereochemie*, Gustav Fischer, Jena 1904.
- 18 *A. Werner*, «Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie», Vieweg & Sohn, Braunschweig 1920.
- 19 *G. Schwarzenbach*, «Alfred Werner and his Accomplishments», *Helv. Chim. Acta*, Fasc. extraord. 38 (1967); idem, «Die Entwicklung der Valenzlehre und Alfred Werner», *Experientia* 22, 633 (1966).
- 20 *F. Feigl, J.C. Bailar jr., L. Horner, F.A. Cotton, Chr. Klixbüll Jørgensen, L. Malatesta, K.B. Yatsimirskii, D.H. Busch, A.D. Wadley*, Mitteilungen in *Helv. Chim. Acta* 1967, Fasc. extraord.
- 21 *J.C. Bailar jr.* (Ed.), «The Chemistry of the Coordination Compounds», Reinhold, N.Y. 1956 mit 23 Übersichtsartikeln von verschiedenen Autoren.
- 22 *R.F. Gould* (Ed.), «Werner Centennial», *Adv. Chem. Series* 62, Amer.Chem. Soc. 1967 mit 42 Übersichtsartikeln von verschiedenen Autoren.
- 23 *G.N. Lewis*, «Valence and the Structure of Atoms and Molecules», The Chemical Catalog Co., N.Y. 1923.
- 24 *A. Hantzsch & A. Werner*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 23, 11, 1243, 2336, 2764 (1890).
- 25 *A. Werner*, «Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen», *Z. Anorg. Allg. Chem.* 3, 267 (1893).
- 26 *A. Werner*, «Über die Konstitution und Konfiguration von Verbindungen höherer Ordnung», *Helv. Chim. Acta*, Fasc. extraord. 24 (1967).
- 27 *R. Wizinger*, *Helv. Chim. Acta* 36, 2032 (1953).
- 28 *P. Pfeiffer*, «Organische Molekülverbindungen», Enke, Stuttgart 1922.
- 29 *C.H. Eugster*, *Vierteljahresschrift der Naturf. Ges. Zürich* 116, 506 (1971); idem, *Verhand. Schweiz. Naturf. Ges.* 1971, 253; idem, *Chemie in unserer Zeit* 6, 147 (1972).
- 30 *A. Wettstein*, *Helv. Chim. Acta* 55, 313 (1972).
- 31 *O. Isler*, *Biograph. Mem. Fellows Royal Soc.* 24, 244 (1978).
- 32 *P. Karrer*, Nachruf auf Prof. Ernst B.H. Waser, *Helv. Chim. Acta* 24, 852 (1941).
- 33 *P. Karrer*, Nachruf auf Carl Naegeli, *Helv. Chim. Acta* 26, 730 (1943); *Vierteljahresschrift der Naturf. Ges. Zürich* 87, 525 (1942).
- 34 *H. v. Halban*, Nachruf auf Victor Henri, *Vierteljahresschrift der Naturf. Ges. Zürich* 86, 308 (1941).
- 35 *H. Kuhn*, Nachruf auf Werner Kuhn, *Helv. Chim. Acta* 47, 689 (1964).
- 36 *M. Kofler*, Nachruf auf Hans v. Halban, *Helv. Chim. Acta* 31, 120 (1948).
- 37 *J.R. Cannon, V.A. Patrick, C.L. Raston & A.H. White*, *Aust. J. Chem.* 31, 1265 (1978).
- 38 *K. Schleich*, Nachruf auf Klaus Clusius, *Helv. Chim. Acta* 47, 234 (1964).
- 39 *G. Wagnière*, Nachruf auf Heinrich Labhart, *Helv. Chim. Acta* 61, 30 (1978).
- 40 *W. Schneider*, Nachruf auf Gerold Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* 61, 1949 (1978).
- 41 *H.-J. Hansen, M. Hesse & W. v. Philipsborn*, Nachruf auf Hans Schmid, *Helv. Chim. Acta* 61, 1 (1978).
- 42 *A.R. Battersby & H.F. Hodson*, *Quart. Rev. Chem. Soc. London* 14, 77 (1960).
- 43 Universität Zürich-Irchel, 1. Etappe, Schrift der Direktion der öffentlichen Bauten und der Direktion des Erziehungswesens des Kantons Zürich, Juli 1979.
- 44 *P. Karrer*, «Zürich als Stätte chemischer Forschung in den letzten 100 Jahren», in «Festschrift zur 200-Jahr-Feier der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich», S. 178 (1946).

Polymere organische Metallkomplexe als organische Leiter*

Michael Hanack

Institut für Organische Chemie, Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Tübingen.
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen / West-Germany

Abstract

After a short introduction into the field of organic conductors giving as examples stacked charge-transfer complexes and doped polyenes, polymeric macrocyclic metal complexes as organic conductors are discussed in more detail: Beside iodine doped phthalocyaninato-IVB-metalloxanes $[R_4PcMO]_n$ ($R = H, tBu$) which show conductivities up to $1.4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, the synthesis and characterization of polymeric macrocyclic transition metal complexes shown in fig. 4 with $M = Fe, Co$ and Ru are described. The stacked arrangement of such polymers is achieved by bridging ligands L which can be linked to the central transition metal atom e.g. by two coordinative bonds (type b-polymer) or by one coordinative and one σ -bond (type c-polymer).

Numerous examples are described for the type b-polymers e.g. $[PcML]_n$, $M = Fe, Co, Ru$; $L = pyz, dib$ (fig. 6), which show conductivities up to $0.2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ after doping with iodine.

Type c-polymers are synthesized using the cyano group as the bridging ligand: The preparation and characterization of (μ -cyano)-phthalocyaninatometal(III), $[PcMCN]_n$ is reported (fig. 7). With $M = Co^{3+}$ and Fe^{3+} conductivities up to 10^{-2} were found without doping.

Chemiker und Physiker beschäftigen sich neuerdings zunehmend auch mit einer physikalischen Eigenschaft organischer Verbindungen, die lange Zeit vernachlässigt wurde: der elektrischen Leitfähigkeit. Während die meisten organischen Materialien nur sehr geringe spezifische elektrische Leitfähigkeiten σ aufweisen, sie liegen bei Zimmertemperatur vorwiegend unterhalb $10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ **, ist es in den letzten Jahren gelungen, organische Verbindungen zu synthetisieren, die auch höhere, in manchen Fällen sogar metallische Leitfähigkeit zeigen.

Schicken wir voraus: Die meisten organischen Leiter haben anisotrope Eigenschaften. Während in Metallen die für den elektrischen Ladungstransport verantwortlichen Elektronen in allen Raumrichtungen frei beweglich sind (Metallkristalle besitzen einen isotropen Aufbau), finden die Elektronen in organischen Molekülkristallen in den drei Raumrichtungen unterschiedlich strukturierte molekulare Bausteine vor. Die freien Elektronen in organischen Verbindungen, die meist durch chemische Methoden erzeugt werden müssen, wandern damit bevorzugt in einer Raumrichtung. Der oft für diese Verbindungsklasse verwendete Begriff «eindimensionale Leiter» trägt sowohl der Tatsache Rechnung, dass die organischen Leiter aus parallelen Ketten oder stapelförmig angeordneten Molekülen bestehen, als auch, dass der Ladungstrans-

port in einer Vorzugsrichtung um den Faktor 10^2 bis 10^5 besser ist, als in den anderen beiden Raumrichtungen.

Ob ein Verbindungstyp den elektrischen Strom leitet, wird nicht nur von seiner chemischen Konstitution, sondern auch von seinen makroskopischen und morphologischen Eigenschaften bestimmt werden. Ladungsträger in organischen Leitern haben im allgemeinen eine weniger hohe Beweglichkeit als in Metallen, da die Einzelmoleküle im Kristallverband nur durch relativ schwache van der Waals-Bindungskräfte untereinander verbunden sind.

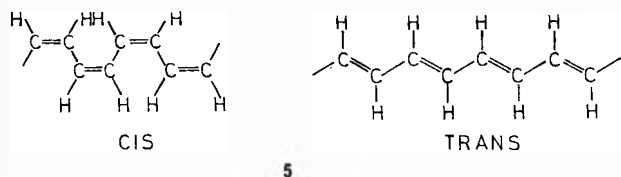
Es gibt eine Reihe relevanter Gründe, warum dieses interdisziplinäre Forschungsgebiet von vielen Chemikern und Physikern mit grosser Intensität bearbeitet wird. Dazu einige Beispiele: Leitende plastische Polymere, besonders solche hoher thermischer Stabilität, wären von grossem wirtschaftlichem und technischem Interesse. Schon geringe Leitfähigkeiten bei Kunststoffen könnten die dringend benötigten antistatischen Eigenschaften bei Textilien, Bodenbelägen und vergleichbaren Materialien hervorrufen. Derartige Kunststoffe könnten auch für eine elektromagnetische Abschirmung von Computeranlagen verwendet werden. Polymere organische Schichten werden bereits für integrierte Schaltungen, Mikroschaltungen und nichtkorrodierende Elektroden verwendet. Erwähnt seien die photoleitfähigen organischen Verbindungen, die in der Reproduktionstechnik eine zunehmende Bedeutung erlangen, sowie die potentiellen Einsatzgebiete von organischen Leitern bei photovoltaischen Elementen und in Brennstoffzellen. Organische Leiter könnten überall dort eingesetzt werden, wo das hohe Gewicht von Metallen ihren Ersatz durch organische Leiter attraktiv erscheinen lässt: So konnten z.B. in neuerer Zeit Batterien mit organischen Leitern als Elektroden entwickelt werden [1].

Die in den letzten Jahren sehr verstärkte Forschungstätigkeit über organische Leiter wurde nicht zuletzt durch ein anderes, attraktives Ziel angeregt, nämlich durch das von *W.A. Little* vorgeschlagene strukturelle Konzept eines organischen Supraleiters. Little nahm an, dass bestimmte organische Strukturen nicht nur metallische Leitfähigkeit, sondern Supraleitfähigkeit bei höheren Temperaturen, vielleicht sogar bei Zimmertemperatur, als die bisher bekannten anorganischen Supraleiter zeigen könnten [2]. Die Littlesche Modellverbindung in ihrer ursprünglichen Form gilt heute als nicht realisierbar. Jedoch ist es gelungen, organische Charge-Transfer-Komplexe zu synthetisieren, die zwischen 1 und 3 K Supraleitfähigkeit zeigen.

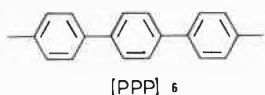
* Nach einem Vortrag, gehalten am 8. März 1983 vor der Chemischen Gesellschaft in Fribourg (CH). Eingang des Manuskriptes: 24. April 1983.

** S (Siemens) = Ω^{-1}

(TMTSF)₂PF₆ zeigt bei 12 kbar Druck keinen Isolatorübergang und wird bei 1.4 K supraleitend, (TMTSF)₂ClO₄ zeigt sogar ohne Druck unterhalb 1.5 K Supraleitfähigkeit [7].

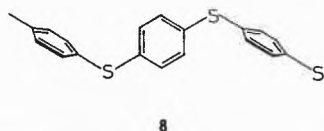
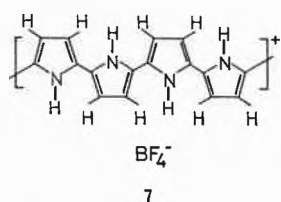


Der wichtigste Vertreter leitfähiger konjugierter Polymere ist das Polyacetylen (PA) (5), das nach *H. Shirakawa* teilkristallin durch *Ziegler-Natta*-Polymerisation aus gasförmigem Acetylen hergestellt wird [8]. Es bildet silbrige dehnbare Folien. PA kommt in der cis- und der trans-Konfiguration vor, wobei sich die cis-Form durch Tempern in die trans-Form umlagern lässt. Cis-PA zeigt eine Leitfähigkeit von 10^{-9} S·cm⁻¹ bei Zimmertemperatur, während für trans-PA bis zu $4.5 \cdot 10^{-5}$ S·cm⁻¹ gemessen wurde. Polyacetylen lässt sich mit Halogeniden der fünften Hauptgruppe, z.B. AsF₅ oder mit Halogenen dotieren, wobei die Raumtemperaturleitfähigkeit bis auf etwa 10^3 S·cm⁻¹ ansteigt [9]. Die schwarz-metallisch glänzenden Polymeren sind jedoch luft- und feuchtigkeitsempfindlich und geben das Dotierungsmittel unter Verringerung der Leitfähigkeit wieder ab.



Weiterhin seien das Poly-p-phenylen (PPP) (6) sowie das Polypyrrol (PP) (7) genannt. 6 zeigt nach der Dotierung mit Arsenpentafluorid metallische Leitfähigkeit ($\sigma_{RT} = 150$ S·cm⁻¹) [10]. PP (7), ein thermisch stabiles Polymer, entsteht durch elektrochemische Polymerisation von Pyrrol mit BF₄⁻ als Gegenion. Es zeigt Leitfähigkeiten bis zu 100 S·cm⁻¹ [11].

Auch nichtkonjugierte Polymere können nach Dotierung elektrische Leitfähigkeiten zeigen. Hier sei als

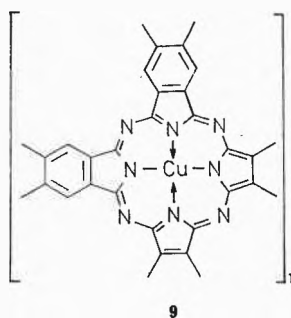


Beispiel das Poly-p-phenylensulfid (PPS) (8) herausgegriffen, das mit $\sigma_{RT} = 10^{-16}$ S·cm⁻¹ ein Isolator ist. Nach Dotierung mit Arsenpentafluorid steigt die Leitfähigkeit von 8 um 16 Zehnerpotenzen auf 1 S·cm⁻¹ [12].

Polymere makrocyclische Metallkomplexe

Organische Leiter auf der Basis von metallorganischen Verbindungen gewinnen in letzter Zeit mehr an Bedeutung.

Metallkomplexe können z.B. flächenvernetzte Polymere oder Polymere mit Stapelanordnung bilden. Von den flächenvernetzten Polymeren sei hier nur das Polyphthalocyaninatokupfer (9) genannt, das gegenüber dem monomeren Phthalocyaninatokupfer eine Leitfähigkeitssteigerung von 10 Größenordnungen zeigt.



Besonderes Interesse haben in jüngster Zeit polymere makrocyclische Metallkomplexe mit stapelförmigem Aufbau erlangt.

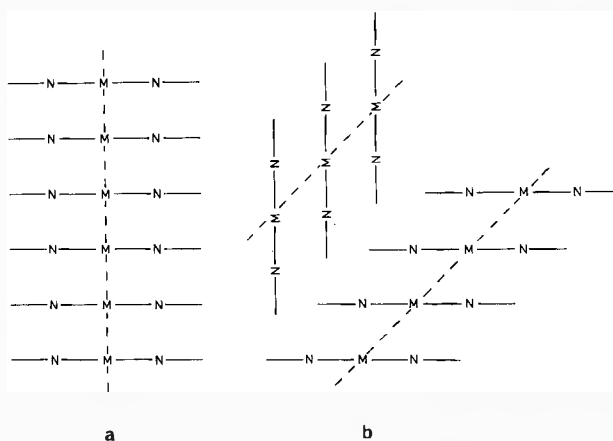


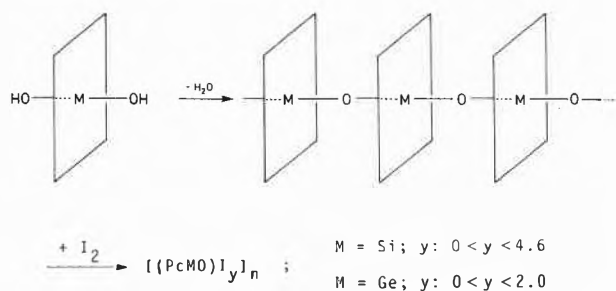
Abb. 2: Stapelanordnungen planarer Metallmakrocyclen.

Bekannt sind Metallmakrocyclen, die in einer stapelförmigen Anordnung mit Metall-Metall-Kontakt kristallisieren. Metallmakrocyclen, z.B. Phthalocyaninatometalle kristallisieren jedoch nur selten in der in Abb. 2a gezeigten Stapelanordnung. Meist wird die in Abb. 2b dargestellte Packung beobachtet (sie entspricht schematisch der α - oder β -Modifikation), die für eine Überlappung der Orbitale und damit für die

Ausbildung eines Leitungsbandes durch π - π -Überlappung weniger günstig ist. Für die in Abb. 2a gezeigte stapelförmige Anordnung der Metallmakrocyclen im Kristallverband gibt es nur wenige Beispiele. Ein Vertreter wäre das Phthalocyaninatoblei(II) in seiner monoklinen Modifikation [13], das bei Raumtemperatur eine elektrische Leitfähigkeit von 10^{-4} S.cm $^{-1}$ parallel zur Stapelachse zeigt [14]. Phthalocyaninatonicke(II), Tetrabenzporphyrinatonicke(II) und Dihydrodibenzotetraazacyclotetradecinatonicke(II) kristallisieren nicht dotiert in der in Abb. 2b dargestellten Form und sind Isolatoren. Die entsprechenden dotierten Verbindungen hingegen bilden 2a analoge Stapelstrukturen und zeigen deutlich höhere Leitfähigkeiten (10^2 - 10^3 S.cm $^{-1}$) [15].

Während die Bildung dieser Kolumnarstruktur keiner synthetischen Kontrolle unterliegt, können stapelförmige, quasi-eindimensionale Anordnungen der Metallmakrocyclen gezielt durch Verknüpfung der zentralen Metallatome über Brückenliganden erreicht werden. Die schon von Kenney erhaltenen Phthalocyaninato-IVB-metalloxane zeigen undotiert Pulverleitfähigkeiten von $3 \cdot 10^{-7}$ S.cm $^{-1}$ (M = Si) und 10^{-9} S.cm $^{-1}$ (M = Ge) [16]. Wie T.J. Marks zum ersten Mal gezeigt hat, werden nach Dotierung mit Iod bei Raumtemperatur stabile mikrokristalline Pulver der Zusammensetzung $[(PcMO)I_y]_n$ erhalten, die, in Abhängigkeit vom Iodgehalt, Leitfähigkeiten bis 1.4 S.cm $^{-1}$ (für M = Si) und 0.1 S.cm $^{-1}$ (für M = Ge) aufweisen [17] (Schema 1). Bei der Dotierung entstehen als Gegenionen I_3^- und I_5^- .

Schema 1



Axial zu Polymeren verbrückte Metallphthalocyanine $[PcMX]_n$ wurden auch für M = Al, Ga, Cr und für X = F beschrieben. Nach Dotierung mit Iod steigt auch bei diesen Systemen die Leitfähigkeit um 5-8 Grössenordnungen auf etwa 1 S.cm $^{-1}$ an [18]. Sowohl die sauerstoff- als auch die fluorüberbrückten Polymeren sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Wie wir gezeigt haben, können durch Einführung geeigneter Substituenten R (R = C(CH $_3$) $_3$, Si(CH $_3$) $_3$) in die Peripherie des Phthalocyaninringes die entsprechenden sauerstoffverbrückten Polymeren in organischen Lösungsmitteln löslich gemacht werden. Die polymeren μ -oxo-Tetra-t-butylphthalocyaninato-

metall(IVB)-derivate **10** und **11** lassen sich durch thermische Kondensation der entsprechenden tetrasubstituierten monomeren Dihydroxophthalocyaninatometall(IVB)verbindungen gewinnen. Die gute Löslichkeit dieser Metalloxane erlaubt eine homogene Reaktion mit dem Dotierungsmittel (I $_2$). Tabelle 1 zeigt die elektrischen Leitfähigkeiten der undotierten und dotierten Metalloxane [19].

Tabelle 1: Raumtemperaturdunkelleitfähigkeiten σ_{RT} der peripher substituiereten Phthalocyaninatometalloxane $[R_4PcMO]_n$ vor und nach Dotierung mit Iod.

nicht dotiert	σ_{RT} [S.cm $^{-1}$]* (2 kbar)	dotiert	σ_{RT} [S.cm $^{-1}$]** (1 kbar)
$[(t-Bu)_4PcSiO]_n$ 10	2×10^{-7}	$\{[(t-Bu)_4PcSiO]I_2\}$	2×10^{-3}
$[(t-Bu)_4PcGeO]_n$ 11	3×10^{-11}	$\{[(t-Bu)_4PcGeO]I_2\}$	2×10^{-4}
$[(tms)_4PcGeO]_n$	6×10^{-11}	$\{[(tms)_4PcGeO]I_2\}$	2×10^{-4}

* 2-Kontakt-Methode

** 4-Kontakt-Methode

In den genannten polymeren Phthalocyaninatometalloxanen werden die Makrocyclen durch die oxidative Dotierung in die entsprechenden Radikalkationen überführt: die Elektronenleitung erfolgt durch π - π -Wechselwirkung über die parallel angeordneten Makrocyclen. Die Brückenliganden O oder F sind an dem Leitungsvorgang nicht beteiligt, sie dienen nur zur Fixierung der eindimensional stapelförmigen Anordnung [20].

Neben Sauerstoff kann auch Schwefel als Brückenligand zum Aufbau von Phthalocyaninatometallpolymeren verwendet werden. Phthalocyaninato(μ -thio)germanium $[PcGeS]_n$ lässt sich aus $PcGe(OH)_2$ durch Umsetzung mit H $_2$ S unter Druck gewinnen. Durch Dotierung mit Iod werden jedoch die Ge-S-Bindungen gespalten und damit die polymere Struktur zerstört [21].

Anstelle der IVB-Elemente Si und Ge haben wir zum ersten Mal Übergangsmetalle als zentrale Metallatome des Makrocyclen verwendet. Zum Aufbau der Polymerstruktur wurden lineare Brückenliganden eingesetzt, welche delokalisierbare π -Elektronen enthalten. Durch die Kombination eines Übergangsmetallmakrocyclen mit diesen Brückenliganden sollte erreicht werden, dass der Leitungsweg der Elektronen entlang der zentralen Achse des Polymeren erfolgen kann.

Für den Aufbau dieser Polymeren besteht eine grosse Variationsbreite. Variiert wurde zunächst der Makrocyclen: Neben dem Phthalocyanin (PcH $_2$), dem Tetrabenzporphyrin (TBPH $_2$) und dem Dihydrodibenzo[b,i]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulen (H $_2$ taa) sind das Tetraphenylporphyrin (TPPH $_2$) und das Hemiporphyrin (HpH $_2$) verwendet worden (Abb. 3).

In diese Makrocyclen wurden als zentrale Metallatome solche Übergangsmetalle eingeführt, die eine Hexakoordination bei oktaedrischer Anordnung bevor-

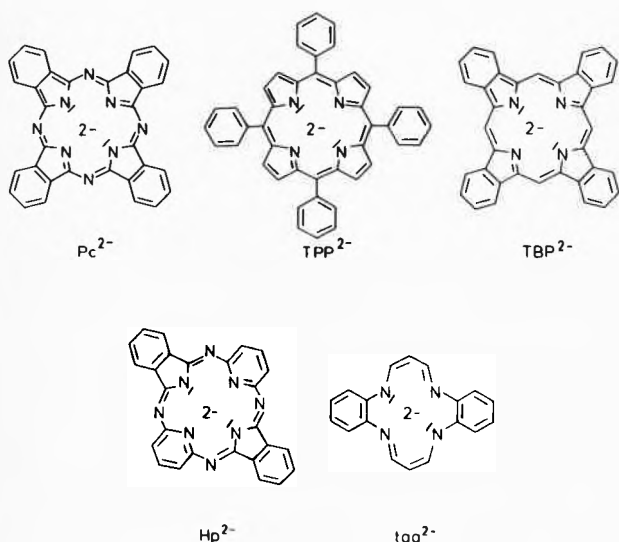


Abb. 3: Strukturen der Dianionen planarer, macrocyclischer Systeme.

zugen, z.B. Fe, Ru, Co, Mn und Cr. Der Brückenligand L kann auf verschiedene Weise an das zentrale Metallatom des Makrocyclus gebunden sein (vgl. Abb. 4):

a: durch zwei σ -Bindungen

b: durch zwei koordinative Bindungen

c: durch eine σ - und eine koordinative Bindung.

Bei der Besprechung der Polymeren des Typs a - c in Abb. 4 beschränken wir uns hier auf solche, die Pc^{2-} und taa^{2-} als Makrocyclus enthalten.

a: Polymere mit zwei σ -Bindungen vom Brückenliganden zum zentralen Metallatom des Makrocyclus (Abb. 4a).

Als Brückenligand bietet sich hier das Acetylidion ($C\equiv C^{2-}$) an. Nach EHMO-Berechnungen ist für die Modellverbindung mit dem Tetraazaporphinato-system (TAP^{2-}) als Makrocyclus, Fe^{2+} als Zentralatom und dem Acetylidion C^{2-} als Brückenliganden aufgrund eines nur teilweise besetzten Leitfähigkeitsbandes bereits ohne Dotierung metallische Leitfähigkeit zu erwarten [22].

Phthalocyaninato-IVB-Polymere des Typs $[PcMC\equiv C]_n$ für $M = Si, Ge$ und die entsprechenden löslichen, peripher substituierten Derivate $[R_4PcMC\equiv C]_n$ konnten für $R = t-Bu; M = Ge, Sn$ und für $R = Si(CH_3)_3; M = Ge$ als stabile Verbindungen synthetisiert werden [19a, 23a]. Sie zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Monomeren $R_4PcM(C\equiv CR)_2$ keine signifikante Steigerung der Leitfähigkeit.

Die Darstellung von Phthalocyaninatoübergangsmetallpolymeren mit C_2^{2-} als Brückenliganden stösst auf grosse Schwierigkeiten. Schon die Monomeren $Li_2[PcFe(C\equiv CR)_2] \times n THF$ ($R = C_6H_5, t-Bu$) sind sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich [23b]. Das Polymer $[Li_2(PcFeC\equiv C)]_n$ konnte bisher nicht dargestellt werden.

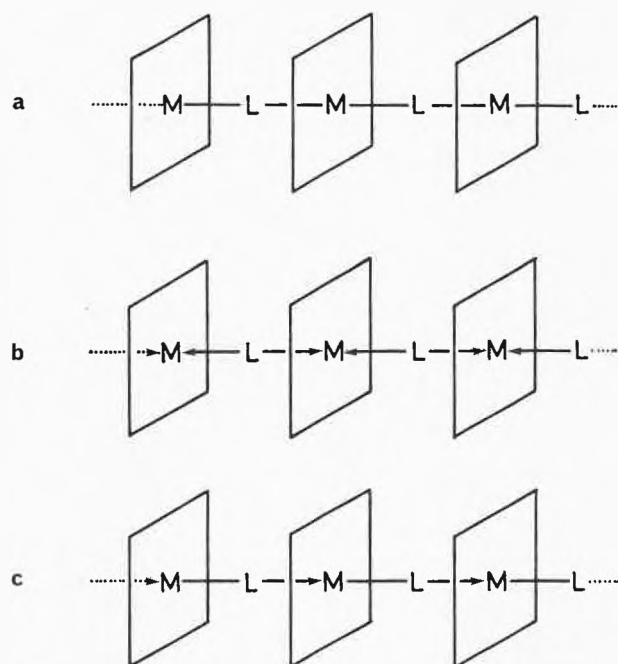


Abb. 4: Bindungsmöglichkeiten zwischen Metall und Brückenligand (s. Text).

b: Polymere mit zwei koordinativen Bindungen vom Brückenliganden zum zentralen Metallatom des Makrocyclus (Abb. 4b).

Im Gegensatz zu dem unter a) geschilderten Polymertyp lassen sich Polymere mit zwei koordinativen Bindungen vom Brückenliganden zu benachbarten Übergangsmetallatomen als stabile Verbindungen gewinnen. Als lineare, π -Elektronen enthaltende bidentate Brückenliganden bieten sich das Pyrazin (pyz), das 4,4'-Bipyridin (bpy) und das 1,4-Diisocyanobenzol (dib) an. Mit diesen Brückenliganden wurden Polymere mit $PcM, Mtaa, TPPM, TBPM$ und HpM als Makrocyclen und Fe, Ru und Co als zentrale Metallatome hergestellt.

Die Darstellung und Charakterisierung dieser Koordinationspolymeren seien am Phthalocyaninato(μ -pyrazin)eisen(II) näher erläutert: $PcFe$ reagiert mit einem Überschuss Pyrazin in der Schmelze zum monomeren bisaxialen $PcFe(pyrazin)_2$ (Abb. 5).

Durch Umsetzung von $PcFe$ mit Pyrazin in Chlorbenzol bei $135^\circ C$, aber auch durch Abspaltung von einem Molekül Pyrazin aus dem monomeren $PcFe(pyrazin)_2$

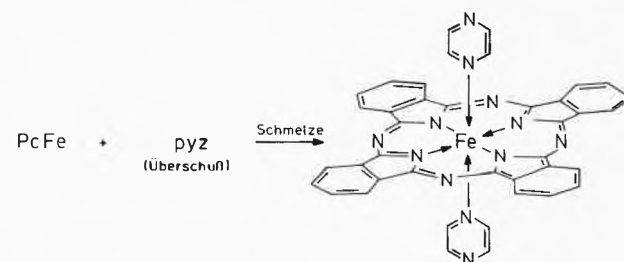


Abb. 5: Darstellung von Phthalocyaninobis(pyrazin)eisen(II).

wird das Koordinationspolymer $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$ (**12**) erhalten (Abb. 6). **12** ist bis $\sim 240^\circ\text{C}$ stabil (TG/DTA-Messungen), seine polymere Struktur wurde durch IR-, UV/VIS- und durch Mössbauer-Spektroskopie sowie durch magnetische Messungen (die Verbindung ist diamagnetisch) bewiesen [24]. Aus IR-Untersuchungen konnte ein Polymerisationsgrad $n > 20$ abgeleitet werden [25]. **12** zeigt bereits ohne gezielte Dotierung eine Leitfähigkeit von $\sim 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur mit einer Aktivierungsenergie von 0.40 eV (Pulverpresslinge). Die Leitfähigkeit von **12** ist $\sim 10^6$ mal höher als die des monomeren $\text{PcFe}(\text{pyz})_2$.

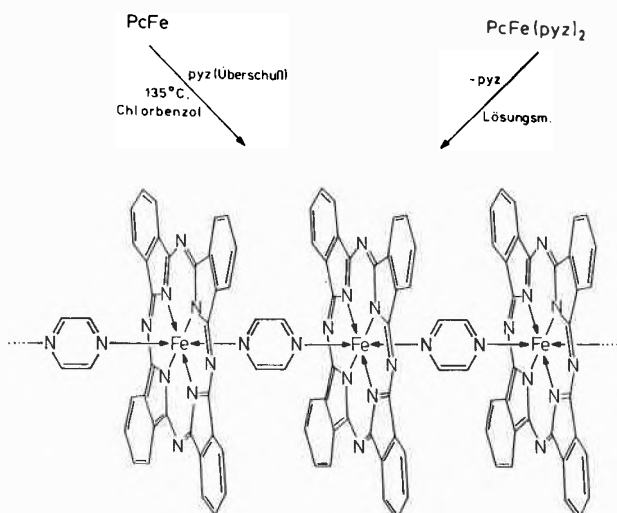


Abb. 6: Synthese des polymeren Phthalocyaninato(μ -pyrazin)eisen(II) (**12**).

Die Leitfähigkeit ändert sich nicht signifikant, wenn der Phthalocyaninring in den peripheren Positionen durch Alkylgruppen substituiert wird [26].

Durch Umsetzung von PcFe mit dib oder bpy wurden die entsprechenden Polymeren $[\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ (**13**) und $[\text{PcFe}(\text{bpy})]_n$ (**14**) erhalten. Die Leitfähigkeit von **13** liegt mit $\sigma_{\text{RT}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ im selben Bereich wie die von **12**, obwohl der Abstand der Pc-Ringe in **13** $\sim 1150 \text{ pm}$ im Vergleich zu $\sim 700 \text{ pm}$ bei **12** beträgt [27]. In beiden Fällen ist eine π - π -Wechselwirkung der Makrocyclen innerhalb einer Polymerkette auszuschliessen.

Diese Daten werden als Hinweis darauf gewertet, dass in den Polymeren **12** und **13** die Leitfähigkeit entlang der zentralen Achse erfolgt. Dafür sprechen auch die folgenden Ergebnisse: PcFe reagiert mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (dabco) in der Schmelze unter Bildung des monomeren $\text{PcFe}(\text{dabco})_2$ oder in einem Lösungsmittel (CHCl_3) unter Bildung des Polymeren $[\text{PcFe}(\text{dabco})]_n$ (**15**). Im Gegensatz zu **12** und **13** enthält der Brückenligand in **15** keine π -Elektronen. Seine Leitfähigkeit liegt mit $\sigma_{\text{RT}} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ um 3 Größenordnungen niedriger als die von **12** bzw. **13** und unterscheidet sich praktisch nicht von der Leitfähigkeit

des monomeren $\text{PcFe}(\text{dabco})_2$ ($\sigma_{\text{RT}} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [28].

Ausser Fe wurden auch Co und Ru als zentrale Metallatome verwendet und die entsprechenden Pyrazinpolymeren $[\text{PcCo}(\text{pyz})]_n$ (**16**) und $[\text{PcRu}(\text{pyz})]_n$ (**17**) hergestellt [29,30]. $[\text{PcCo}(\text{pyz})]_n$ (**16**) zeigt mit $\sigma_{\text{RT}} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ eine um 3 Zehnerpotenzen geringere Leitfähigkeit als $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$ (**12**). Dies wird auf den im Vergleich zu Fe-N_{pyz} grösseren Co-N_{pyz} -Abstand zurückgeführt [31]. Die Raumtemperaturleitfähigkeit von **17** übersteigt die von **12** nicht.

Koordinationspolymere mit Pyrazin als Brückenligand konnten auch mit TPPH_2 , HpH_2 und H_2taa als Macrocyclen erhalten werden. Während die Leitfähigkeiten von $[\text{TPPFe}(\text{pyz})]_n$ und $[\text{HpFe}(\text{pyz})]_n$ nur bei $\sim 10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ liegen [32,33], zeigt das leicht zugängliche $[\text{Fetaa}(\text{pyz})]_n$ (**18**) ohne gezielte Dotierung die gleiche Leitfähigkeit wie die Polymeren **12**, **13** und **17** [34]. Der Phthalocyaninring in den Koordinationspolymeren kann, wie dieses Ergebnis zeigt, durch andere, stabile planare Makrocyclen wie z.B. durch das H_2taa ersetzt werden. Nichtplanare Makrocyclen wie das TPPH_2 oder das HpH_2 erscheinen weniger günstig.

Wenn als Brückenligand das s-Tetrazin (tz) verwendet wird, lässt sich die Leitfähigkeit des Phthalocyaninatometall-Koordinationspolymeren deutlich steigern. $[\text{PcFe}(\text{tz})]_n$ (**19**), aus PcFe durch Reaktion mit Tetrazin in Chlorbenzol zugänglich, zeigt mit $\sigma_{\text{RT}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ die höchste, bisher gemessene Pulverleitfähigkeit von Koordinationspolymeren des Typs **b** (s. Abb. 4b) [35].

Die bisher besprochenen nichtdotierten Koordinationspolymeren **12**, **13** und **17** lassen sich, wie die weiter oben beschriebenen Polymeren $[\text{R}_4\text{PcMO}]_n$ bzw. $[\text{PcMF}]_n$ ebenfalls oxidativ, z.B. mit Iod dotieren, wobei die Leitfähigkeit mit zunehmendem Iodgehalt ansteigt. Dabei entstehen Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{PcMLI}_y]_n$, die sich gegenüber den nichtdotierten Polymeren durch beträchtliche Leitfähigkeitssteigerungen auszeichnen.

Am Beispiel des $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$ (**12**) sei die Dotierung der Koordinationspolymeren erläutert: Die Dotierung von **12** kann heterogen erfolgen, wobei das Polymer **12** direkt mit Iod umgesetzt wird oder homogen, wobei das Monomer $\text{PcFe}(\text{pyz})_2$ in Gegenwart von Iod gleichzeitig polymerisiert und dotiert wird.

Nach beiden Verfahren werden Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{PcFe}(\text{pyz})\text{I}_y]_n$ erhalten, wobei unabhängig von der Dotierungsmethode der maximal erreichte Iodgehalt bei $y = 2.6$ liegt. Die höchste gemessene Leitfähigkeit einer homogen dotierten Probe von **12** liegt bei $\sigma_{\text{RT}} = 0.2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$; die temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung ergibt eine deutlich geringere Aktivierungsenergie als für $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$. Die dunkelblauen bis schwarzen mikrokristallinen Pulver sind luftstabil. Die Polymerstruktur wird, wie durch Mössbauer-Spektren festgestellt werden konnte, bei

Dotierung nicht zerstört. Durch Resonanz-Raman-Spektroskopie wurde I_5^- als Gegenion nachgewiesen. Nach thermogravimetrischen Untersuchungen ist $[\text{PcFe}(\text{pyz})\text{I}_y]_n$ bis 120° stabil, zwischen 120 und 200°C wird Iod abgespalten, wobei undotiertes **12** zurückbleibt [36].

c: Polymere mit einer σ - und einer koordinativen Bindung vom Brückenliganden zum zentralen Metallatom des Makrocyclus.

Im Gegensatz zu den Typ-a-Polymeren mit zwei σ -Bindungen zum Metallmakrocyclus erwarteten wir von diesem Polymertyp höhere Stabilitäten. Als ein möglicher Brückenligand kam die mit dem Acetylid-dianion C_2^{2-} isoelektronische CN^- -Gruppe in Frage. Verwendet wurde zunächst das Cobalt als zentrales Metallatom und wiederum Pc^{2-} als Makrocyclus. Ein möglicher Syntheseweg für das in Abb. 7 ($\text{M} = \text{Co}^{3+}$) gezeigte Polymer besteht in dem Ersatz eines axialen Anions X^- durch CN^- in einer Phthalocyaninatocobaltverbindung PcCoX , wobei direkt das gewünschte $[\text{PcCoCN}]_n$ (**20**) entstehen könnte. Dieser Reaktionsweg konnte jedoch nicht realisiert werden. Die in der Literatur beschriebene Synthese von PcCoCl ergab die peripher chlorierte Verbindung ClPcCo [31].

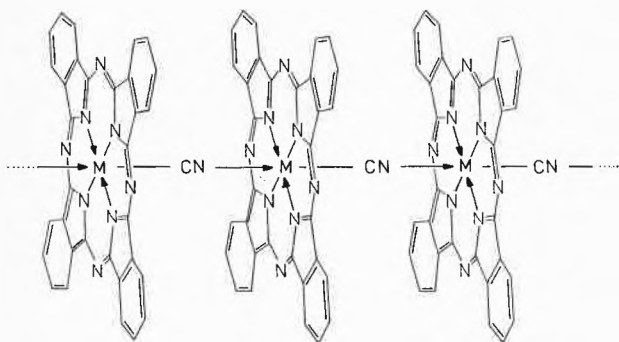


Abb. 7: Polymere cyanidverbrückte Phthalocyaninatometall-Komplexe.

20: $\text{M} = \text{Co}^{3+}$
23: $\text{M} = \text{Fe}^{3+}$

Ein geeignetes Ausgangsprodukt zur Darstellung des polymeren μ -Cyano(phthalocyaninato)cobalt(III) (**20**) ist dagegen das Dichloro(phthalocyaninato)cobalt(III), PcCoCl_2 (**21**), das in Ethanol mit einem Überschuss von Natrium- oder Kaliumcyanid in das lösliche $\text{M}[\text{PcCo}(\text{CN})_2]$ (**22**) ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) übergeht. **22** kann auch durch Umsetzung von PcCo mit Natriumcyanid unter gleichzeitiger Oxidation mit Luftsauerstoff erhalten werden. **22** reagiert in Wasser beim Kochen unter Abspaltung von MCN wobei das Polymer $[\text{PcCoCN}]_n$ (**20**) direkt erhalten wird (Abb. 7).

Die polymere Struktur von **20** wurde durch IR- und FIR-Spektroskopie, magnetische und thermogravimetrische Messungen gesichert [37]. $[\text{PcCoCN}]_n$ (**20**)

zeigt eine hohe Leitfähigkeit; ohne gezielte Dotierung wird bei Zimmertemperatur bereits $\sigma_{\text{RT}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ gemessen, ein Wert, der mit den dotierten μ -Oxo-, μ -Fluoropolymeren und den Phthalocyaninato(μ -pyrazin)-eisen-Verbindungen vergleichbar ist. Bei der Umsetzung von $[\text{PcCoCN}]_n$ (**20**) mit Basen (L') wie z.B. Pyridin, Piperidin oder *n*-Butylamin, entstehen monomere Komplexe der Zusammensetzung $\text{PcCo}(\text{CN})\text{L}'$, deren Leitfähigkeiten um 6 - 10 Zehnerpotenzen geringer sind als die des Polymeren **20** [37].

Anders als bei Co^{3+} ist das Chloro(phthalocyaninato)-eisen(III), PcFeCl , bekannt und kann direkt mit KCN in wässriger Lösung zum $[\text{PcFeCN}]_n$ (**23**) umgesetzt werden [35]. **23** entsteht auch aus PcFe mit einem Überschuss von KCN in wässriger Lösung unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft, wodurch das Eisen zu Fe^{3+} oxidiert wird. **23** zeigt mit $\sigma_{\text{RT}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ eine dem $[\text{PcCoCN}]_n$ vergleichbare Leitfähigkeit.

Die hier geschilderten eigenen Arbeiten wurden vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert. Für Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes danke ich den Herrn Drs. *J. Metz* und *O. Schneider*.

Literatur

- 1 *P.J. Nigrey, A.G. MacDiarmid und A.J. Heeger:* Mol. Cryst. Liq. Cryst. **83**, 1341 (1982).
- 2 *W.A. Little:* Phys. Rev. A **134**, 1416 (1964).
- 3 Eine umfassende Zusammenstellung neuester Ergebnisse findet man in Mol. Cryst. Liq. Cryst. **79**, 85, 86 (1982).
- 4 *G.A. Thomas et al.:* Phys. Rev. **B13**, 5105 (1976).
- 5 *S. Etemad:* Phys. Rev. **B13**, 2254 (1976).
- 6 *D. Jerome et al.:* J. Phys. Lett. **41**, 295 (1980); *D. Jerome, M. Ribault und K. Bechgaard:* New Sci. **1980**, 104.
- 7 *K. Bechgaard et al.:* J. Am. Chem. Soc. **103**, 2240 (1981).
- 8 *H. Shirakawa und S. Ikeda:* Polymer J. **2**, 231 (1971).
- 9 *A.G. MacDiarmid und A.J. Heeger:* Synth. Met. **1**, 101 (1980); *P.J. Nigrey, A.G. MacDiarmid und A.J. Heeger:* Chem. Commun. **1979**, 594; *S.C. Gau et al.:* *ibid.* **1979**, 662.
- 10 *W.L. Shacklette et al.:* Synth. Met. **1**, 307 (1980).
- 11 *K.K. Kanazawa et al.:* Synth. Met. **1**, 329 (1980).
- 12 *J.F. Rabolt et al.:* Chem. Commun. **1980**, 347.
- 13 *K. Ukei:* Acta Cryst. **B29**, 2290 (1973).
- 14 *Y. Iyechika, K. Yakushi, I. Ikemoto und H. Kuroda:* Acta Cryst. **B38**, 766 (1982).
- 15 a) *M. Hunziker, B. Hilti und G. Rihs:* Helv. Chim. Acta **64**, 82 (1981).
 b) *J.A. Ibers, L.J. Pace, J. Martinsen und B.M. Hoffman:* Struct. & Bond. **50**, 1 (1982).
 c) *T.J. Marks und D.W. Kalina* in «Extended Linear Chain Compounds», Hrsg. J.S. Miller, Bd. 1, S. 197, Plenum Press, New York 1982.
- 16 a) *A.R. Kane, J.F. Sullivan, D.H. Kenny und M.E. Kenney:* Inorg. Chem. **9**, 1445 (1970).
 b) *G. Meyer und D. Wöhrle:* Mater. Sci. **VII**, 265 (1981).
- 17 *K.F. Schoch (Jr.), B.R. Kundalkar und T.J. Marks:* J. Am. Chem. Soc. **101**, 7071 (1979).
- 18 *P.M. Kuznesof, R.S. Nohr, K.J. Wynne und M.E. Kenney:* J. Macromol. Sci.-Chem. **A16**, 299 (1981).
- 19 a) *M. Hanack, J. Metz und G. Pawlowski:* Chem. Ber. **115**, 2836 (1982).
 b) *J. Metz, G. Pawlowski und M. Hanack:* Z. Naturforsch. **38b**, 378 (1983).

- c) *M. Hanack, J. Metz und G. Pawlowski*: DE 3119392 A1 15.5.81.
- 20 *T.J. Marks*: Sixth International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State, Freiburg 1982.
- 21 *K. Fischer und M. Hanack*: Chem. Ber. 116, 1860 (1983).
- 22 *F.F. Seelig*: Z. Naturforsch. 34a, 983 (1979).
- 23 a) *M. Hanack, K. Mitulla, G. Pawlowski und L.R. Subramanian*: J. Organomet. Chem. 204, 315 (1981).
b) *H.J. Schulze und M. Hanack*: Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 24 *O. Schneider und M. Hanack*: Angew. Chem. 92, 391 (1980); Int. Ed. 19, 392 (1980).
- 25 *J. Metz, O. Schneider und M. Hanack*: Spectrochim. Acta 38A, 1265 (1982).
- 26 *O. Schneider*: Dissertation, Tübingen 1983.
- 27 *O. Schneider und M. Hanack*: Angew. Chem. Suppl. 1982, 41.
- 28 *O. Schneider und M. Hanack*: Chem. Ber. 116, 2088 (1983).
- 29 *J. Metz und M. Hanack*: Nouv. J. Chim. 5, 541 (1981).
- 30 *W. Kobel und M. Hanack*: unveröffentlicht.
- 31 *J. Metz*: Dissertation, Tübingen 1983.
- 32 *M. Mezger und M. Hanack*: unveröffentlicht.
- 33 *A. Datz und M. Hanack*: unveröffentlicht.
- 34 *J. Koch und M. Hanack*: Chem. Ber. 116, 2109 (1983).
- 35 *O. Schneider und M. Hanack*: Angew. Chem., im Druck.
- 36 *B.N. Diel, T. Inabe, N.K. Jaggi, J.W. Lyding, O. Schneider, M. Hanack, C.R. Kannewurf, T.J. Marks und L.H. Schwartz*: Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 37 *J. Metz und M. Hanack*: J. Am. Chem. Soc. 105, 828 (1983).

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.

Neue Elektronen-Relais und erstmalige Verwendung von Ruthenium-trisbipyrazyl zur photochemischen Wasserstoffentwicklung*

Heinz Dürr, Gisela Dörr, Klaus Zengerle und Bärbel Reis
Fachbereich 14, Organische Chemie, Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken
und
André M. Braun**

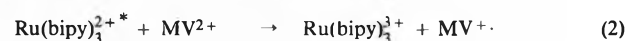
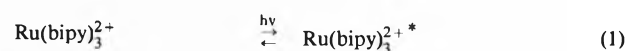
Institut de chimie physique, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Ecublens, CH-1015 Lausanne, Schweiz

Abstract

Ruthenium-trisbipyridyl ($\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, 1) as the sensitizer and methylviologen (MV^{2+} , 2) as the relais compound for the sacrificial hydrogen production have been replaced by ruthenium-trisbipyrazyl ($\text{Ru}(\text{bipz})_3^{2+}$, 3) and by various viologens methylated in positions 1, 2 and 3, respectively. Photolysis show best results using the $\text{Ru}(\text{bipz})_3^{2+}/\text{MV}^{2+}$ combination but with an early fatigue of the sensitizer. The temperature dependent H_2 production and corresponding activation parameters are reported for some relais compounds.

Das Problem der photochemisch induzierten Wasserspaltung steht zur Zeit im Zusammenhang mit Projekten der Sonnenenergiekonversion im Mittelpunkt des Interesses [1]. Zentrale Bedeutung hat dabei der im Sonnenspektrum absorbierende Komplex $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ (Gleichung (1)), dessen angeregter Zustand in einer Elektronentransfer-Reaktion ein Elektron auf das als Elektronen-Relais wirkende MV^{2+}

überträgt (2). In unserer Versuchsanordnung wird der photochemisch zu $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ oxidierte Rutheniumkomplex durch ein Reduktionsmittel wie z.B. EDTA wieder reduziert bzw. recyclet (3), während das Viologen-Radikal ($\text{MV}^{\cdot+}$) an der Oberfläche



bipy = 2,2'-Bipyridin;

MV^{2+} = 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-dichlorid

EDTA = Ethylendiamintetraessigsäure

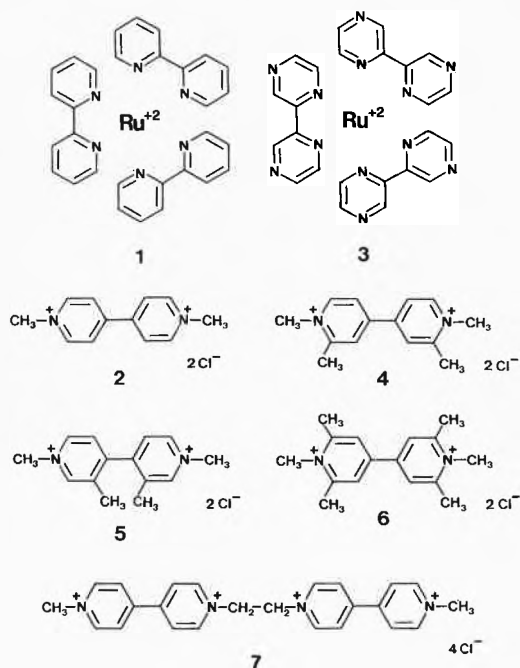
* Eingang am 31. März 1983

** Adressat für Korrespondenz: PD.Dr. A.M. Braun

eines Pt-Katalysators die Reduktion der Protonen zu Wasserstoff induziert (4). Als Brutto-Reaktion erscheint damit die Bildung von Wasserstoff unter Verbrauch von EDTA (5).

Die Entwicklung neuer Relaisverbindungen ist Teil der Anstrengungen zur Optimierung des Gesamtprozesses der photochemischen Wasserspaltung. Neue Viologene-Derivate ermöglichen z.B. eine optimale Elektronen-Transferreaktion (2) und Ladungstrennung [2], vermindern die Bedeutung des Elektronen-Rücktransfers (2a) [3] und könnten auch die Hydrierung der Bipyridinium-Funktion unterdrücken oder zumindest reduzieren und damit die chemische Stabilität des Gesamtsystems wesentlich erhöhen [4]. Über Struktureffekte bezüglich der Wechselwirkung von reduzierter Relaisverbindung und Katalysatoroberfläche liegen noch keine Resultate vor.

In dieser Arbeit beschreiben wir die Effizienz modifizierter Viologene bei der Wasserspaltung in Abhängigkeit der Temperatur und die Verwendung von $\text{Ru}(\text{bipz})_3^{2+}$ (3, bipz = 2,2'-Bipyrazin) als neuen Sensibilisator für die reduktive Wasserspaltung unter H_2 -Produktion.



Als modifizierte Elektronen-Relais wurden die Viologene 1,1',2,2'-Tetramethyl-4,4'-bipyridinium-dichlorid (2-TMV²⁺, 4) [5,6], 1,1',3,3'-Tetramethyl-4,4'-bipyridinium-dichlorid (3-TMV²⁺, 5) [5], 1,1',2,2',6,6'-Hexamethyl-4,4'-bipyridinium-dichlorid (2,6-HMV²⁺, 6) [5,6], sowie das 1',1''-(Ethano)bis(1-methyl-4,4'-bipyridinium)-tetrachlorid (Bis-MV⁴⁺, 7) [5], zur Wasserstoffentwicklung eingesetzt.

N_2 -gespülte wässrige Lösungen von $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ (1), Viologen, EDTA und kolloidalem Pt [7] wurden mit einer Xenon-Höchstdrucklampe 450 W mit IR-Filter

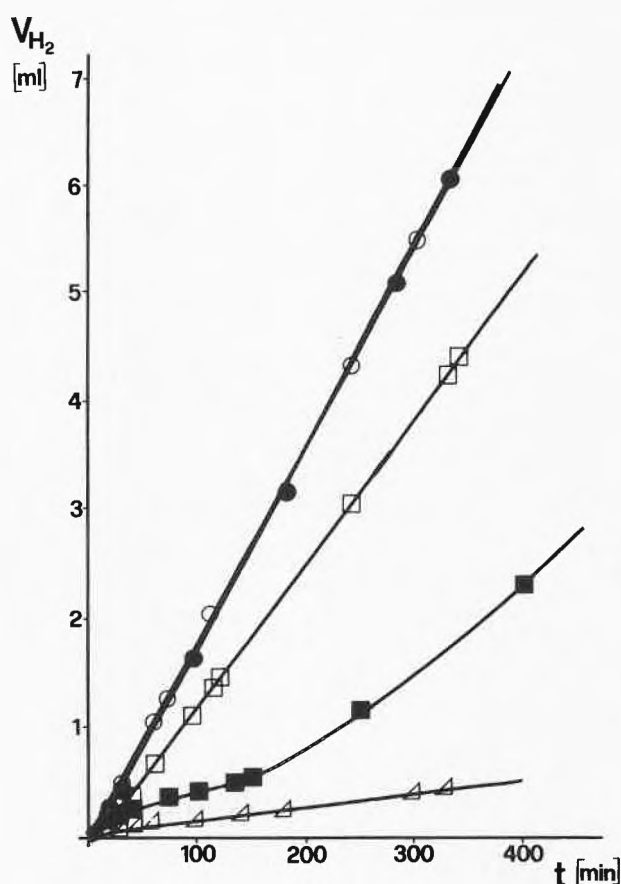


Abb. 1: Zeitabhängigkeit der H_2 -Entwicklung; (●) MV^{2+} (2), (○) 2-TMV²⁺ (4), (□) HMV²⁺ (6), (■) Bis-MV⁴⁺ (7), (△) 3-TMV²⁺ (5)

(1 = 10 cm H_2O) und Kanten-Filter ($\lambda > 418\text{nm}$) in einer thermostatisierten Zelle ($\Delta T \pm 1,5^\circ$) von 25 ml bestrahlt. In Tabelle 1 sind die Messergebnisse, zusammen mit den Halbstufenpotentialen der Viologene, wiedergegeben.

Man erkennt, dass mit der Einführung von Donatoren, also mit steigender Alkylierung des MV^{2+} (2) eine Abnahme des Halbstufenpotentials $E_{1/2}$ einhergeht. In diesem Sinne sollte auch die Effizienz der H_2 -Produktion besser werden. Während sie bei 2-TMV²⁺ (4) vergleichbar mit MV^{2+} (2) ist, wird bei Verwendung von HMV²⁺ (6) ein geringerer Wert gemessen. Die Resultate von 3-TMV (5) sind wohl hauptsächlich auf sterische Gründe zurückzuführen, und das Verhalten von Bis-MV⁴⁺, (7) das nicht unseren Erwartungen entspricht, scheint die Folge substanzspezifischer Aggregationseffekte zu sein [8]. Die im Vergleich zu den Resultaten von Sasse et al. [6] festgestellten qualitativen Unterschiede sind wahrscheinlich auf experimentelle Faktoren zurückzuführen (Durchfluss-Reaktor [6]).

Ein wesentlich günstigeres Modell als $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ (1) Viologen/EDTA/Pt ist offenbar $\text{Ru}(\text{bipz})_3^{2+}$ (3)/Viologen/EDTA/Pt, das eine um den Faktor 3 grössere Effizienz der H_2 -Produktion besitzt. Allerdings ermüdet dieses System schneller als das «klassi-

Tabelle 1: Effizienz, Geschwindigkeit und Quantenausbeute der reduktiven Wassersplattung (Temp. 20°C)^a, Halbstufenpotentiale modifizierter Viologene

Elektronen-Relais (Viologen)	Sensibilisator	H ₂ [ml]	t [h]	r _{H₂} [ml/h]	∅ ^b ½H ₂	E _½ [gegen NHE] [V]
MV ²⁺ (2)	Ru(bipy) ₃ ²⁺ (1)	8,95	8,0	1,12 (1,32 [6]) (1,25 [11])	0,085	-0,44 (-0,44 [6])
2-TMV ²⁺ (4)	Ru(bipy) ₃ ²⁺ (1)	7,36	6,5	1,12 (1,64 [6])	0,085	- (-0,51 [6])
3-TMV ²⁺ (5)	Ru(bipy) ₃ ²⁺ (1)	0,42	5,5	0,08	0,006	-0,89 (-0,83 [13])
HMV ²⁺ (6)	Ru(bipy) ₃ ²⁺ (1)	6,52	8,16	0,79 (1,51 [6])	0,060	-0,59 (-0,64 [6])
Bis-MV ⁴⁺ (7) ^c	Ru(bipy) ₃ ²⁺ (1)	2,30	7,50	0,31	0,023	-
MV ²⁺ (2)	Ru(bipz) ₃ ²⁺ (3)	8,61	4,5	3,22 ^d	0,243 ^d	-0,44 (-0,44 [6])

^a Ru(bipy)₃²⁺ : 2 × 10⁻⁴ Mol/l; Viologen: 2 × 10⁻³ Mol/l; EDTA: 5 × 10⁻² Mol/l, pH = 5, Pt-PVA-Katalysator [7]

^b Aktinometrie mit Aberchrome 540 (418 < λ < 513nm) [10]

^c Bis-MV⁴⁺ : 1 × 10⁻³ Mol/l

^d Anfangswert

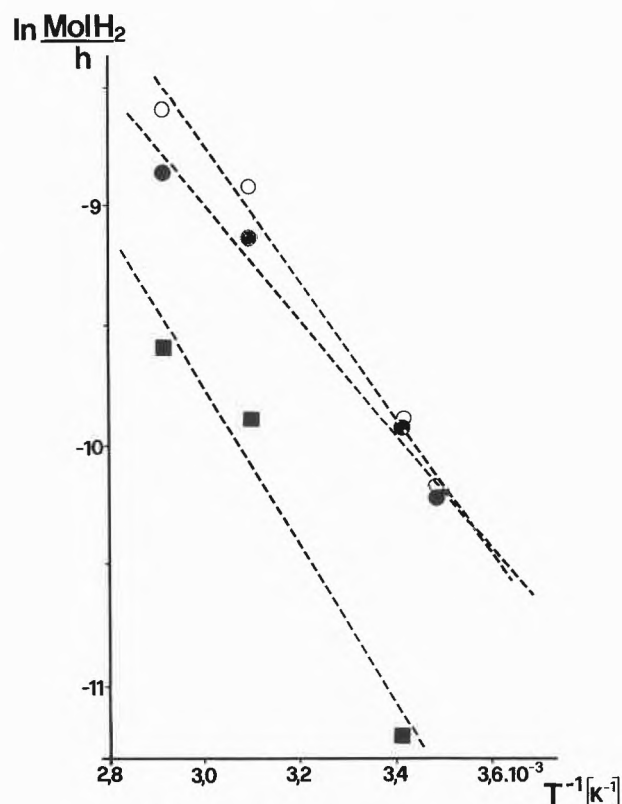


Abb. 2: Temperaturabhängigkeit der H₂-Entwicklung; (○) MV²⁺ (2), E_A = 24 kJ/Mol; (●) 2-TMV²⁺ (4), E_A = 19 kJ/Mol; (■) Bis-MV⁴⁺ (7), E_A = 28 kJ/Mol.

sche» System mit Ru(bipy)₃²⁺ (1) als Sensibilisator. Lumineszenzmessungen mit 3 lassen auf einen analog zu (2) verlaufenden Elektronentransfer von Triaethanolamin schliessen [9].

Abb. 2 zeigt, die mit steigender Temperatur zunehmende Effizienz der photoinduzierten H₂-Entwicklung. Unterschiede zwischen den einzelnen Viologen-Derivaten ergeben die folgende Reihe abnehmender Effizienz der H₂-Entwicklung:

MV²⁺ > 2-TMV²⁺ > HMV²⁺ >> Bis-MV⁴⁺. Bei 2-TMV²⁺ und HMV²⁺ kommt es dabei im Bereich tieferer Temperatur zu einer interessanten Umkehr der Effizienz der H₂-Entwicklung. Die Komplexität des Gesamtsystems berücksichtigend, sind die Aktivierungsenergien der H₂-Produktion (s. Legende zu Abb. 2) mit dem von Grätzel et al. publizierten Wert [12] vergleichbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Schweizerischen Nationalfonds sei für finanzielle Unterstützung gedankt. G.D. dankt der European Photochemistry Association für die Ermöglichung eines Studienaufenthaltes in Lausanne.

Literatur

- 1 E. Schumacher: *Chimia* 32, 193 (1978); H.D. Scharf, J. Fleischauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schleker und R. Weitz: *Angew.Chem.* 91, 696 (1979); C. Creutz und N. Sutin: *Proc.Nat.Acad.Sci. USA* 72, 2858 (1975); J. Kiwi und M. Graetzel: *Angew.Chem.* 90, 900 (1978); C.R. Bock, T.J. Meyer und D.G. Whitten: *J.Amer.Chem.Soc.* 96, 4710 (1974); A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller und H. Kagan: *Nouv.J.Chim.* 2, 547 (1978); E. Amouyal und B. Zidler: *Isr.J.Chem.* 22, 117 (1982); R. Sulzberger und G. Calzaferri: *J.Photochem.* 19, 321 (1982).
- 2 M.-P. Pileni, A.M. Braun und M. Graetzel: *Photochem.Photo-biol.* 31, 423 (1980); T. Matsuo: *proceedings, IXth IUPAC Symposium on Photochemistry, Pau, 1982, PL 18.*
- 3 N.J. Turro, M. Graetzel und A.M. Braun: *Angew.Chem.* 82, 712 (1980).
- 4 C.L. Bird und A.T. Kuhn: *Chem.Soc.Revs.* 10, 49 (1981).

- 5 G. Dörr: Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1982.
- 6 A. Launikonis, J.W. Loder, A.W.H. Mau, W.H.F. Sasse und D. Wells: *Isr.J.Chem.* 22, 158 (1982).
- 7 J. Kiwi und M. Graetzel: *J.Amer.Chem.Soc.* 101, 7214 (1979); D. Duonghong, E. Borgarello und M. Graetzel: *J.Amer.Chem.Soc.* 103, 4685 (1981)
- 8 J.-M. Curchod, G. Dörr, H. Dürr, A.M. Braun: unpublizierte Resultate.
- 9 R.J. Crutchley und A.B.P. Lever: *J.Amer.Chem.Soc.* 102, 7128 (1980).
- 10 H.G. Heller und J.R. Langan: *J.C.S. Perkin II* 1981, 341.
- 11 J.M. Lehn, J.P. Sauvage und R. Ziessel: *Nouv.J.Chim.* 5, 291 (1981).
- 12 E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca und M. Graetzel: *J.Amer.Chem.Soc.* 103, 6324 (1981).
- 13 A. Launikonis, J.W. Loder, A.W.H. Mau, W.H.F. Sasse, L.A. Summers und D. Wells: *Aust.J.Chem.* 35, 1341 (1982).

Vortragsreferate

Complexes of Transition Metals with Molecular Oxygen

Dr. A.F. Williams Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée, 30, quai Ernest Ansermet, 1211 Genève 4

Chemische Gesellschaft Fribourg 23. November 1982

Complexes containing a dioxygen ligand bound to one or two transition metals have appeared in many fields of chemistry since the first report of such a compound by Frémy 130 years ago. In biological systems transition metal complexes are known to participate in the transport of molecular oxygen, in its reduction to, or production from, water, and in the auto-oxidation of organic substrates. The interest of the coordination chemist is aroused by the very wide variety of compounds formed, by the comparisons possible with other simple ligands such as CN^- , CO and NO, and by the possible catalytic use of these complexes. As increasing structural data became available, Vaska was able to classify all dioxygen complexes then known into four structural classes [1]. The structures currently identified [2] are shown in the figure below, and illustrate the many modes of coordination of the dioxygen ligand.

To understand the structures and the physical and chemical properties of these complexes it is necessary to develop a simple model of the binding of dioxygen to a transition metal complex. The high electronegativity of dioxygen results in the dominant interaction being that between the metal d-orbitals and the π antibonding orbitals of dioxygen, in contrast to the other diatomic ligands mentioned above. All the structures shown in the figure may be derived from metal d - $\text{O}_2 \pi^*$ orbital interactions. A further consequence of the high electronegativity of O_2 is that the neutral dioxygen acts as an acceptor of electrons from the transition metal. When the metal donates a pair of electrons the η^2 mononuclear geometry is adopted; if less than two electrons are donated, an η^1 mononuclear complex (in which a secondary π acceptance by dioxygen is allowed), or a binuclear complex is formed. As one crosses the transition series, the d electrons of the transition metals become increasingly more tightly bound, and dioxygen can only bind to these metals when they are in low oxidation states and when one of the d-orbitals is destabilised by the other ligands present. This effect accounts for the frequent correlation of the stability of dioxygen complexes with the donor strength of the other ligands present, and for the stereochemistry of many complexes. Recent vibrational spectroscopic studies by Nakamoto show a drop in the amount of charge donated by the metal atom to dioxygen in the complexes $\text{M}(\text{porphyrin})\text{O}_2$ as M changes from Mn to Fe and Co [3].

The reactivity of these complexes is readily discussed in terms of their bonding. The acceptance of electrons by dioxygen when it is complexed renders it nucleophilic and the mononuclear η^2 complexes (where the metal donates two electrons) react almost exclusively as nucleophiles. Only when the dioxygen is bound to an oxidising metal (as in the peroxy complexes of $\text{MO}(\text{VI})$) does it show sufficient electrophilic character to react with non-activated olefins [4]. The only η^1 complexes studied in any detail are those of cobalt,

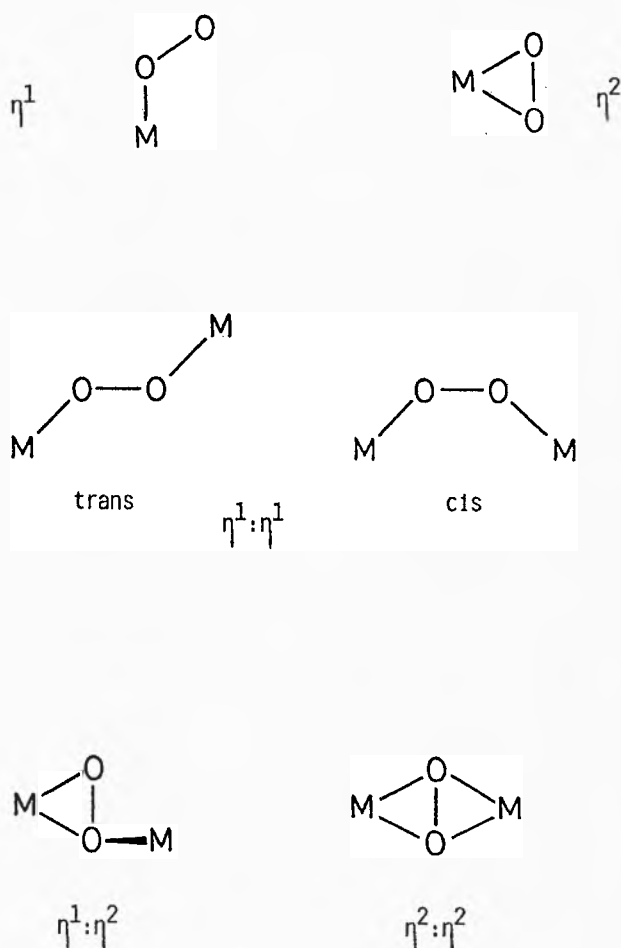


Fig. 1: Complexes of transition metals with molecular oxygen

where the dioxygen moiety has one unpaired electron, and these complexes show radical abstraction and inner-sphere electron transfer reactions as well as nucleophilic attack. The binuclear complexes where the dioxygen accepts two electrons also show nucleophilic character.

The early hopes of useful catalytic properties of these complexes have been unfulfilled. Although complex formation quenches the spin of free molecular oxygen, the nucleophilic character of bound dioxygen limits its usefulness for the oxidation of common organic substrates. The future is perhaps brighter for the catalysis of electrochemical reduction, but it is not currently possible to mimic the

properties of metalloenzymes with simple transition metal complexes.

Summarized by the author

References

- 1 Vaska, L.: *Acc. Chem. Res.* 2, 175 (1976).
- 2 Gubelmann, M.H. and Williams, A.F.: *Structure and Bonding*, in press.
- 3 Urban, M.W., Nakamoto, K. and Basolo, F.: *Inorg. Chem.* 21, 3406 (1982).
- 4 Regen, S.L. and Whitesides, G.M.: *J. Organometal. Chem.* 59, 293 (1973); Mimoun, H.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 21, 734 (1982).

Cobalt(III) Promoted Hydrolysis of Phosphate Esters and Polyphosphates

Prof. Dr. R.M. Milburn, Department of Chemistry, Boston University, Boston, Massachusetts 02215, U.S.A.

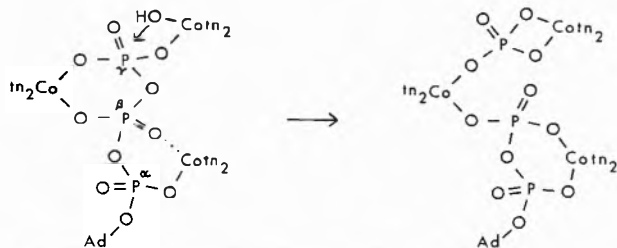
Chemische Gesellschaft Fribourg · 22. February 1983

Investigations of metal ion involvement in the hydrolysis of phosphate species are of particular interest because of the essential roles which metal centers play in biological phosphoryl transfer. For non-enzymatic processes, model systems utilizing a variety of labile metal ions have been studied [1]. Model systems using cobalt(III) complexes offer the special advantage that coordination sites at the metal open to phosphate substitution can be limited, permitting studies of a type not readily available when using fully labile metal centers.

Complexes of type $N_4Co^{III}(aq)$ [N = nitrogen base ligand; (aq) = $(H_2O)_2$ or $(H_2O)(OH)$; charges omitted] have been used to promote the hydrolysis of orthophosphate mono- and di-esters [2,3], and of pyrophosphate [4], triphosphate [5], and adenosine diphosphate and triphosphate (ADP and ATP) [6,7]. The use of ^{31}P NMR enables one to elucidate details about the species in solution, as well as to follow the hydrolysis process.

A very useful complex is $tn_2Co^{III}(aq)$ [tn = $H_2N(CH_2)_3NH_2$]. In the middle pH region where $tn_2Co(OH)(OH_2)^{2+}$ predominates, *trans* \rightleftharpoons *cis* isomerization and water substitution are extraordinarily rapid [8], and complex formation with an added phosphate species is accordingly rapidly achieved.

Mixing $tn_2Co^{III}(aq)$ and pyrophosphate in a 1:1 molar ratio, while maintaining weakly acidic or neutral solution, leads to the bidentate six-membered pyrophosphate chelate, $tn_2CoP_2O_7$; this 1:1 complex has a very low reactivity towards hydrolysis of pyrophosphate to orthophosphate. However, addition of further $tn_2Co^{III}(aq)$ produces 2:1 and 3:1 cobalt to pyrophosphate complexes, as seen by ^{31}P NMR [4], and these exhibit large enhancements in rates of hydrolysis compared to the unpromoted reaction under otherwise identical conditions ($\sim 10^5$). A similar situation is seen for ADP and ATP, where the 1:1 six-membered chelates are fully developed and are quite unreactive toward polyphosphate hydrolysis, while the 2:1 and (for ATP) 3:1 complexes exhibit high reactivity. The greatly enhanced reactivity is attributed to the availability, on a complexed cobalt, of a coordinated hydroxide which can attack an adjacent phosphorus center, as shown in Fig. 1 for a 3:1 cobalt to ATP complex [Ad = adenosine].



An even more effective reagent in promoting phosphate hydrolysis reactions is $trpnCo^{III}(aq)$, where *trpn* is the tripodal ligand $N(CH_2CH_2CH_2NH_2)_3$ [3].

A comparison between the effectiveness of $trpnCo^{III}(aq)$ and $tn_2Co^{III}(aq)$ in promoting the hydrolysis of two orthophosphate esters [bis(2,4-dinitrophenyl) phosphate and 2,4-dinitrophenyl phosphate] favors *trpn* over *tn* by rate ratios of 25 and 30 [Ester, 5.0×10^5 M; Co^{III} , 1.25×10^{-3} M, $25^\circ C$, ionic strength 0.50 M; pH = 5.8 for *trpn* and pH = 6.5 for *tn*, corresponding to the respective maximum rates and in each case equal to the pH at which the $N_4Co(OH)(OH_2)^{2+}$ form is maximized.]

Also, for the hydrolysis of ADP to AMP and P_i , $trpnCo^{III}(aq)$ is more effective than $tn_2Co^{III}(aq)$. For each $N_4Co^{III}(aq)$ reagent, and for the same conditions [$20^\circ C$, ADP = 0.02 M, pH 7.0], the 1:1 cobalt to ADP six-membered chelate is formed almost quantitatively and is of very low reactivity, while stoichiometric excess of $N_4Co^{III}(aq)$ leads to marked increases in rate. However, the higher the cobalt to ADP ratio, the greater the relative effectiveness of $trpnCo^{III}(aq)$ compared to $tn_2Co^{III}(aq)$. For the highest cobalt to ADP ratio studied [8:1] the ratio for the observed first-order rate constants (k_{trpn}/k_{tn_2}) is > 10 . For this condition, the hydrolysis half-life for the *trpn* system is < 1 min, which corresponds to an acceleration over the unpromoted ADP hydrolysis rate of $> 1 \times 10^6$.

The extraordinary effectiveness of $trpnCo(OH)(OH_2)^{2+}$ in promoting these phosphoryl transfer reactions relates to the rapidity with which complexation takes place by water substitution on cobalt, the *cis* requirement for coordinated oxygens dictated by the tripodal amine ligand, and the availability and reactivity towards phosphorus of coordinated hydroxide on a suitably positioned cobalt.

Summarized by the author

References

- 1 M. Tetas and J.M. Lowenstein: *Biochemistry*, 2, 350 (1963); P.W. Schneider and H. Brintzinger: *Helv. Chim. Acta*, 47, 1717 (1964); H. Sigel and P.E. Amsler: *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 7390 (1976).
- 2 B. Anderson, R.M. Milburn, J.M. Harrowfield, G.B. Robertson and A.M. Sargeson: *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 2652 (1977).
- 3 G. Rawji, M. Hediger and R.M. Milburn: *Inorg. Chim. Acta*, in press (1983).
- 4 P.W.A. Hübner and R.M. Milburn: *Inorg. Chem.*, 19, 1267 (1980).
- 5 P.R. Norman and R.D. Cornelius: *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2356 (1982).
- 6 M. Hediger and R.M. Milburn, in «Phosphorus Chemistry», Am. Chem. Soc. Symposium Series No. 171, 1981, Ch. 43, pp 211-216.
- 7 M. Hediger and R.M. Milburn: *J. Inorg. Biochem.*, 16, 165 (1982).
- 8 I.R. Jonasson, R.S. Murray, D.R. Stranks and J.K. Yandell: *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.*, 12th, 1969, 32.

Nutritional and Biochemical Aspects of Malnutrition

Prof. Dr. Jean Mauron und Ilse Antener, Nestlé Products Technical Assistance Co. Ltd, Research Department, 1814 La Tour-de-Peilz Société Vaudoise des Sciences Naturelles

4. Mai 1983

Protein-energy malnutrition, a multi-factorial disease, has been described predominantly in the infant. It was the aim of this research to give a biochemical assessment of the adult form and to compare it to the infantile syndrome within the same socio-cultural context of central Zaïre (Kwilu region).

Thirty-four children, 22 women and 2 men suffering from marasmic kwashiorkor at the hospital of Yasa-Bonga (Kwilu) were submitted to a complete set of 7 anthropometric and 60 biochemical tests. The control values were taken from healthy well-fed children

and adults from Yasa-Bonga; for certain parameters, rural adult control values were also obtained.

Dyspigmentation was found in all patients, children and adults alike. The other symptoms were, in decreasing order of importance: oedema, dermatitis, apathy and liver enlargement, often accompanied by associated secondary pathology. In the children, all anthropometric indices were well below normal.

In serum, total protein, albumin, pre-albumin, ceruloplasmin and haemoglobin were reduced; the α_1 , α_2 and β -globulins were slightly reduced in infants but not much modified in adults, whereas γ -globulins were slightly increased in adults only. IgG and IgM were increased in both infants and adults; the enhancement was less pronounced for IgA.

Essential amino acids in serum were reduced in the patients and most non-essential amino acids raised, with the exception of tyrosine and arginine which were reduced like the essential amino acids. Some ratios (phenylalanine/tyrosine, serine/threonine, and non-essential/essential amino acids) proved to be very sensitive parameters for this type of protein-energy malnutrition. No differences were found in the amino acid levels between adult and infant patients, with the exception of alanine which was higher in the adults. Alanine levels were also high in the rural adult controls as compared to the European controls, probably due to the extremely high carbohydrate (manioc) diet.

Serum electrolytes were normal in adult patients, with the exception of low Ca, whereas in children P and Mg were also low.

Total lipids and cholesterol were reduced in adult and infant patients.

The urinary excretion of all parameters measured (N, urea, creatinine, hydroxyproline, electrolytes, trace elements and some vitamins) was reduced in the patients with only small differences between adults and infants.

Starch was present in the faeces in two-thirds of the patients, disaccharides in 15% and an increased amount of glucose in 85% showing the mal-absorption syndrome.

Two of eight serum enzymes determined showed a typical pathological behaviour: γ -glutamyl-transpeptidase (γ -GT) was enhanced and cholinesterase (CHE) was diminished in the malnourished infants and adults. The abnormal γ -GT isoenzyme pattern was similar in infant and adult patients; especially, the appearance of a band near albumin (A- α_1 - γ -GT) carried a very poor prognosis in both children and adults.

Another feature of our investigation was the design of dietary treatment using mainly local foods. Upon dietary rehabilitation, the parameter in serum showing the most sensitive response was transferrin, followed by albumin and ceruloplasmin, whereas prealbumin was very slow to react, especially in adults, showing that the improvement of the general nutritional status of the individual is rather sluggish. In general, the response of the adults to the diet was slower than that of the children but it was not qualitatively different. In urine, increased secretion of urea and hydroxyproline were striking, especially in children. In faeces, starch and sugars disappeared.

The evolution of the illness during treatment is best followed by measuring γ -GT and CHE. Concomitant decrease of γ -GT and increase in CHE to normal levels signifies good response to the treatment and favourable evolution. Where the normalisation of the 2 enzyme levels cannot be obtained, the prognosis is bad indeed. The normalisation of γ -GT isoenzymes is also an excellent prognostic tool.

In assessing nutritional rehabilitation we tried, finally, to distinguish between parameters responding more to the adequacy of the diet and those more related to the state of the individual and having therefore a certain prognostic value.

Since most clinical signs and all biochemical parameters measured were practically identical in infants and adults suffering from malnutrition and since dietary rehabilitation, although slower in adults, was accompanied by the same biochemical modifications, we conclude that the syndrome, described here in some detail for adults, is the same as that found in infants and does not depend in this rural environment upon the age of the individual but on a particular stress situation due to poor diet, poverty and infection, affecting the most vulnerable groups of individuals.

Lastly, the syndrome is not truly protein-energy malnutrition, but generalized malnutrition including minerals and vitamins, with a particular involvement of the liver.

Summarized by the author *J. Mauron*

Ein Vierteljahrhundert Dünnschicht-Chromatographie — eine Zwischenbilanz

Prof. Dr. E. Stahl, Fachbereich 15 der Universität des Saarlandes, Pharmakognosie und Analytische Phytochemie, D-6600 Saarbrücken

Chemische Gesellschaft Zürich

4. Mai 1983

Seit 1958 wird die DC allgemein angewendet. Der wissenschaftliche Fortschritt liegt in der Verwendung eines sehr feinkörnigen Materials zur Schichtherstellung und darin, dass gezeigt werden konnte, dass nicht nur die Trennung lipophiler Stoffgemische, sondern auch von Herzglykosiden, Alkaloiden, Zuckern u.ä. Substanzen auf dünnen Silicagelschichten schnell und einfach möglich ist. Beindruckt von den Trennleistungen der Methode versuchte man später, Sorptionsmittel mit feiner und eng fraktionierter Korngröße auch in der Säulen-Chromatographie anzuwenden. Um einen Durchfluss zu erzielen, musste man höhere Drücke anwenden: Die Hochdruckflüssigkeitschromatographie war somit aus der Taufe gehoben. In apparativer Hinsicht stand ihr die Gaschromatographie Pate.

Die chromatographischen Verfahren werden heute nach der Transportphase eingeteilt: Flüssigkeits-Gas- und «Elektro»-Chromatographie. Oft benötigt die Probenvorbereitung mehr Zeit als die eigentliche Chromatographie. In der DC brachten thermische Schnellabtrenn- und Auftrageverfahren (TAS, TFG) wesentliche Vorteile. Die Kunst des Chromatographierens besteht nach wie vor darin, die stationäre auf die mobile Phase und beides auf die Trenntechnik abzustimmen. Neuartige Möglichkeiten ergibt die Gradient-DC in der stationären Phase. Man kann hierdurch zahlreiche Informationen über den Charakter einzelner Substanzen eines Gemisches erhalten und auch beachtliche Fokussierungseffekte erzielen. Im Rahmen der Behandlung der dc Trenntechniken wurde u.a. die Sequenz-DC erwähnt und auf die Zentrifugal-Entwicklung eingegangen. Ferner wurde die Frage untersucht, ob die vor 25 Jahren formulierten Standardbedingungen der DC noch Gültigkeit haben und wie die Variationen zu beurteilen sind. Besondere Aufmerksamkeit wurde den zahlreichen Möglichkeiten der Detektion der getrennten Substanzen geschenkt. Neben den universal-wurden die gruppen- und substanzspezifischen Detektionsmöglichkeiten behandelt. Auch auf die quantitative Auswertung wurde kritisch eingegangen und den HPLC-Methoden in dieser Hinsicht eine bessere Zukunftsentwicklung vorausgesagt. Auf die Bedeutung von Kombinations- und Kopplungsverfahren wurde im Hinblick auf eine sichere Substanzidentifizierung hingewiesen. In einem Ausblick wurden die Gründe untersucht, warum die DC das einfachste, wenig spektakuläre, preisgünstigste und am meisten angewendete chromatographische Trennverfahren ist und bleiben wird.

Autoreferat

Symposium: Struktur und Reaktivität

Gemeinsame Veranstaltung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie am 25. März 1983 in Zürich an der ETH.

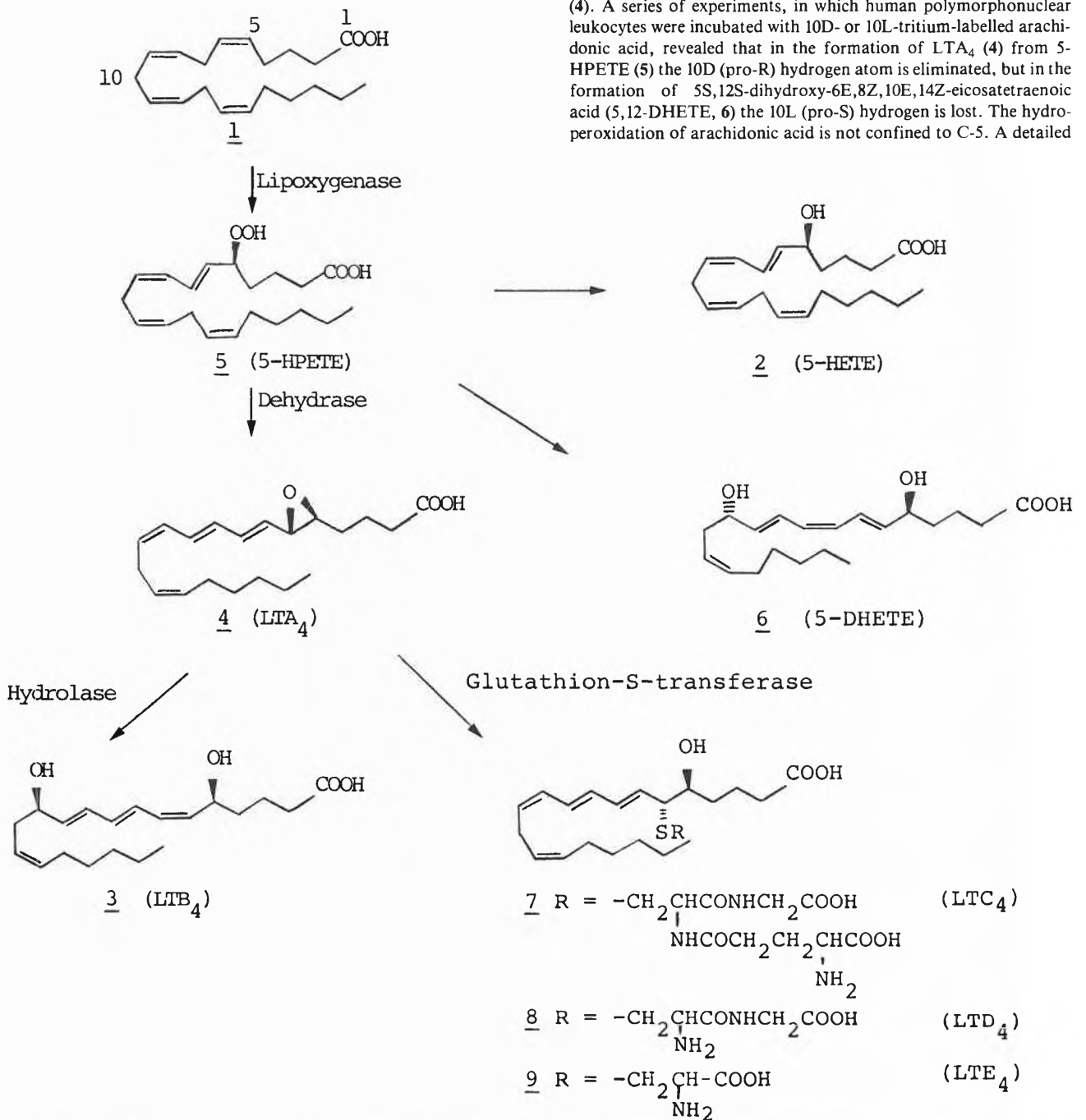
Die nachstehenden Zusammenfassungen der fünf auf Einladung gehaltenen Vorträge stammen nicht aus der Feder der Autoren, sind von diesen aber textlich genehmigt worden.

The Leukotrienes: Chemistry and Biology

Prof. Dr. B. Samuelsson, Karolinska Institutet, Stockholm, Schweden

In the first part of his lecture, Prof. Samuelsson discussed some of the experiments which had led to the elucidation of the structure of the leukotrienes [1].

In the presence of polymorphonuclear leukocytes (white blood cells) from the peritoneal cavity of rabbits, arachidonic acid (5Z,8Z,11Z,14Z-eicosatetraenoic acid, **1**) is metabolized to several oxidation products, namely 5S-hydroxy-6E,8Z,11Z,14Z-eicosatetraenoic acid (5-HETE, **2**), 5S,12R-dihydroxy-6Z,8E,10E,14Z-eicosatetraenoic acid (LTB₄, **3**), and some isomeric 5S,12-dihydroxy-E,E,E,Z- and 5,6-dihydroxy-E,E,E,Z-eicosatetraenoic acids. It could be demonstrated by labelling experiments with ¹⁸O that the oxygen of the hydroxy group at C-5 is derived from molecular oxygen (i.e. air), whereas the oxygen at C-12 arises from water. Together with results from trapping experiments in acidic methanol, this led to the discovery of an unstable intermediate, namely the 5,6-epoxide LTA₄ (**4**). The structure and the stereochemistry of the leukotrienes LTA₄ and LTB₄ is firmly established by comparison with synthetic material prepared by the group of E.J. Corey [2]. 5S-Hydroperoxy-6E,8Z,11Z,14Z-eicosatetraenoic acid (5-HPETE, **5**) is an intermediate in the formation of the epoxide LTA₄ (**4**). A series of experiments, in which human polymorphonuclear leukocytes were incubated with 10D- or 10L-tritium-labelled arachidonic acid, revealed that in the formation of LTA₄ (**4**) from 5-HPETE (**5**) the 10D (pro-R) hydrogen atom is eliminated, but in the formation of 5S,12S-dihydroxy-6E,8Z,10E,14Z-eicosatetraenoic acid (5,12-DHETE, **6**) the 10L (pro-S) hydrogen is lost. The hydroperoxidation of arachidonic acid is not confined to C-5. A detailed



analysis of the fractions containing the dihydroxyeicosatetraenoic acids led to the discovery of an 11,12- and a 14,15-epoxide besides the 5,6-epoxide LTA_4 .

«SRS» and «SRS-A» (slow reacting substance of anaphylaxis) could be identified as leukotrienes. These factors induce slow contraction of guinea pig jejunum (part of the small intestine) and seem to play an important role as mediator in asthma and other hypersensitivity reactions. The structure of SRS was secured first by chemical degradation and then by comparison with synthetic material. SRS (and SRS-A) constitutes a mixture of 6R-S-glutathionyl- (LTC_4) , S-cysteinylglycyl- (LTD_4) , and S-cysteinyl- (LTE_4) 5S-hydroxy-7E,9E,11E,14Z-eicosatetraenoic acids 7, 8, and 9. The biosynthesis of LTC_4 was shown to involve opening of the epoxide function in LTA_4 by the thiol group of glutathione. The metabolism of the leukotrienes LTC_4 , LTD_4 and LTE_4 could also be elucidated.

The second part of the lecture dealt with the physiological role of the leukotrienes. LTB_4 causes a large increase in leukocyte adhesion to the endothelium in small venules of hamster cheek pouch. Furthermore, LTB_4 shows a chemotactic effect: leukocytes migrate towards increasing concentration of this leukotriene. These results demonstrate that LTB_4 plays an important role in inflammation. The cystein-containing leukotrienes LTC_4 , LTD_4 and LTE_4 effect bronchoconstriction. They might be mediators in immediate hypersensitivity reactions such as asthma. Information to this point is available from a recent experiment with human lung tissue of an asthmatic: Addition of the ionophor A 23187 stimulates the formation of LTB_4 and the sulfur-containing leukotrienes LTC_4 , LTD_4 and LTE_4 as usual. Birch pollen also induce the formation of LTC_4 , LTD_4 and LTE_4 , but not the formation of LTB_4 . When birch pollen and at the same time the inhibitor U 60257 are added to this lung tissue, the formation of all the leukotrienes is suppressed. LTC_4 and LTD_4 increase the vascular permeability of the hamster cheek pouch already in concentrations 1000-fold lower than histamine. The plasma leakage leads to edema. This effect is also found with prostaglandins and is more pronounced in combination with these. However, plasma leakage induced by LTC_4 is not affected by indomethacin, which is known to suppress the effect of prostaglandins.

The synergism of leukotrienes with cyclooxygenase products of arachidonic acid, e.g. prostaglandins, thromboxanes, and prostacyclin, may be of general importance. Anti-inflammatory, non-steroidal drugs suppress the cyclooxygenation of arachidonic acid (I) and therefore perhaps stimulate the formation of leukotrienes from I. Increased knowledge about the leukotrienes and their metabolism is essential for the rational development of more specific therapeutic agents for diseases related to immediate hypersensitivity reactions and inflammation.

Summarized by K. Becker

References

1. B. Samuelsson: *Angew. Chem.* 94, 881 (1982), *Int. Ed. Engl.* 21, 902 (1982).
2. E.J. Corey: *Experientia* 38, 1259 (1982).

Applications of Biochemistry in Organic Synthesis; Applications of Organic Synthesis to Biochemistry

Prof. Dr. G.M. Whitesides, Harvard University, Cambridge, USA

Biochemical reactions or even complete bioorganic reaction sequences can be applied at different levels or complexity involving either enzymes, whole microbial cells or cells of multicellular organisms. For example the first three of the following large-scale industrial processes involving enzymatic reactions are in operation world-wide, and the last two are in discussion:

- Isomerization of glucose to fructose (glucose isomerase)
- Degradation of penicillin G to 6-aminopenicillanic acid (penicillin acylase)
- Transformation of fumarate to aspartate (aspartase)

- Oxidation of alkanes to primary alcohols (monooxygenase)
- Oxidation of alkenes to epoxides (monooxygenase)

These processes are generally characterized by high reaction rates, high selectivity and simple regulation.

The basic problems for the construction of an enzymatic process are:

- Isolation of cofactors and enzymes
- Cofactor-regeneration: NAD(P)H, ATP [G,U,T]TP, SAM etc.
- Enzyme stabilization
- Enzyme immobilization
- NAD(P)H synthesis, repair and stabilization.

The immobilization of an enzyme results not only in the facilitation of recovery but also in a significant increase of enzyme stability. Problems with enzymatic reactions can occur due to impurities in the reaction system. For instance, the presence of Fe^{3+} (and consequent iron-catalyzed generation of H_2O_2 from molecular oxygen) accelerates the oxidation of thiol groups present in many enzymes and leads to inactivation.

The production costs of enzymatic synthesis steps depend strongly on the type of the enzymes used:

- Hydrolases, epimerases (production costs \geq \$ 0,10/mole)
- Synthetic systems (\geq \$ 1/mole)
- Redox systems (\geq \$ 20/mole).

The following turnover numbers are characteristic for enzymes: 10^9 for invertase, 10^8 for many enzymes and 10^7 as a general standard. ATP, one of the most important cofactors (for kinases etc.) costs \sim \$ 2000/mole. Therefore ATP regeneration is very important to make enzymatic processes economically attractive. ATP regeneration systems may involve either acetyl phosphate and acetate kinase or phosphoenol pyruvate and pyruvate kinase. Acetyl phosphate can easily be synthesized from phosphoric acid and acetic anhydride, and phosphoenol pyruvate can be synthesized from pyruvate and trimethyl phosphite (involving a bromination step)¹⁾. ATP regeneration based on phosphoenol pyruvate and pyruvate kinase has both advantages and disadvantages relative to ATP regeneration based on acetyl phosphate and acetate kinase. The synthesis and physical properties of phosphoenol pyruvate (K-salt) are considerably more convenient for laboratory-scale work (several moles) than those of acetyl phosphate (NH_4 -salt), but the cost of the starting materials is higher. Phosphoenol pyruvate is a stronger phosphorylating agent than acetyl phosphate and can be used more satisfactorily to drive thermodynamically unfavorable reactions. The stability of phosphoenol pyruvate in solution is much higher than that of acetyl phosphate, therefore the former can be added in one portion at the beginning of the reaction but the latter must be added continuously. Because the K_m of ADP for pyruvate kinase is lower than that for acetate kinase, it is possible to use lower concentrations of A(T,D)P and achieve higher turnover numbers with pyruvate kinase than with acetate kinase¹⁾. An enzymatic synthesis of ATP can be achieved by the following route: RNA is digested with nuclease P_1 and a mixture of AMP, GMP, UMP and CMP is obtained. This mixture is then transformed into a corresponding mixture of ATP, GMP, UTP and CMP with acetyl phosphate as the phosphorylating agent and acetate kinase and adenylate kinase as catalysts. This mixture of ATP, GMP, UTP and CMP can directly be used in ATP-dependent enzymatic processes without further purification. The costs for NAD (\$ 1500/mole) and NADPH (\$ 250'000/mole) are also very high. Therefore regeneration is very important.

A classical method of NAD(P)H regeneration is based on the enzymatic formation of glucose-6-phosphate (from glucose and ATP) which then acts as a hydrogen donor for NAD or NADP in the glucose-6-phosphate dehydrogenase reaction yielding 6-phosphogluconate and NADH or NADPH, respectively. Another possibility is NADH regeneration with cheap substrates such as methanol, formaldehyde or formate involving the enzymes methanol dehydrogenase (PQQ-dependent in bacteria), formaldehyde dehydrogenase and formate dehydrogenase.

The enzymatic synthesis of biochemicals or special organic chemicals is not limited to simple one-step reactions. Elaborate systems with entire sequences of cooperating enzymes are also used for the generation of special chemicals:

- Biosynthesis of ribulose diphosphate from glucose. Ribulose diphosphate is an important substrate (CO_2 -acceptor in the dark reaction of photosynthesis, CO_2 -assimilation).
- Condensation of aldehydes with dihydroxyacetone by the aldolase reaction, e.g. synthesis of labelled glucose from dihydroxyacetone phosphate.
- Enzymatic synthesis of polysaccharides using 6 or 7 cooperating enzymes.

In order to develop an enzymatic synthesis or transformation process one has to think about the following criteria:

- Definition of reactants, desired products and needed enzymatic activities.
- If a suitable enzyme (or enzyme sequence) is known, it must fulfil three important requirements: adequate specificity, adequate stability, simple and efficient preparation technique (readily available).

If no suitable enzyme is known or if the known enzymes do not fulfil the three requirements needed for engineering a screening program has to be established in order to find suitable enzymes.

Summarized by *O. Ghisalba*

Reference

B.L. Hirschbein, F.P. Mazenod and G.M. Whitesides: Synthesis of Phosphoenolpyruvate and its Use in Adenosine Triphosphate Cofactor Regeneration. J. Org. Chem. 47, 3765-3766 (1982).

Three-Dimensional Structures of Non-crystalline Biological Macromolecules by High Resolution Nuclear Magnetic Resonance

Prof. Dr. *K. Wüthrich*, Institut für Molekularbiologie und Biophysik, ETH Zürich, Hönggerberg, 8093 Zürich.

The detailed structural information obtained by X-ray studies of proteins in single crystals has long called for complementary techniques to obtain corresponding data for polypeptide chains in solution and other non crystalline environments. With the use of high magnetic fields and two-dimensional NMR techniques individual assignments for almost all the resonance lines in protein ^1H + n.m.r. spectra can be obtained [1]. These assignments provide access to information about the solution conformation (average spatial structure) and intramolecular motions of proteins. There is evidence from experiments with smaller sets of assigned resonances, that the three dimensional structure could be determined entirely from the known amino acid sequence and a suitable set of n.m.r. data [2].

The presented data are based on extensive work done with the basic pancreatic trypsin inhibitor (BPTI), a small globular protein of 58 amino acid residues, micelle bound glucagon and a few other small proteins. The general scheme for the determination of spatial protein structures by proton magnetic resonance relies on experimental observation by two dimensional (2D) NMR-techniques of complete through-bond and through-space proton-proton connectivity maps.

Fig. 1 shows a 2 D autocorrelated spectrum of the basic pancreatic trypsin inhibitor which provides through bond connectivities. The normal spectrum lies on the diagonal which is characterized by $\omega_1 = \omega_2$. Off diagonal peaks that are characterized by $\omega_1 = \omega_A$ and $\omega_2 = \omega_B$ show that two peaks with chemical shifts of $\omega_A = \omega_B$ are J-coupled. 2 D NOE spectra have a similar appearance, their cross peaks indicate a close spatial proximity between two protons, however.

A combination of these connectivity maps is used to obtain sequential resonance assignments for the individual residues step by step along the amino acid sequence and to characterize the spatial polypeptide structure by a tight network of semi-quantitative, intramo-

BPTI in H_2O COSY

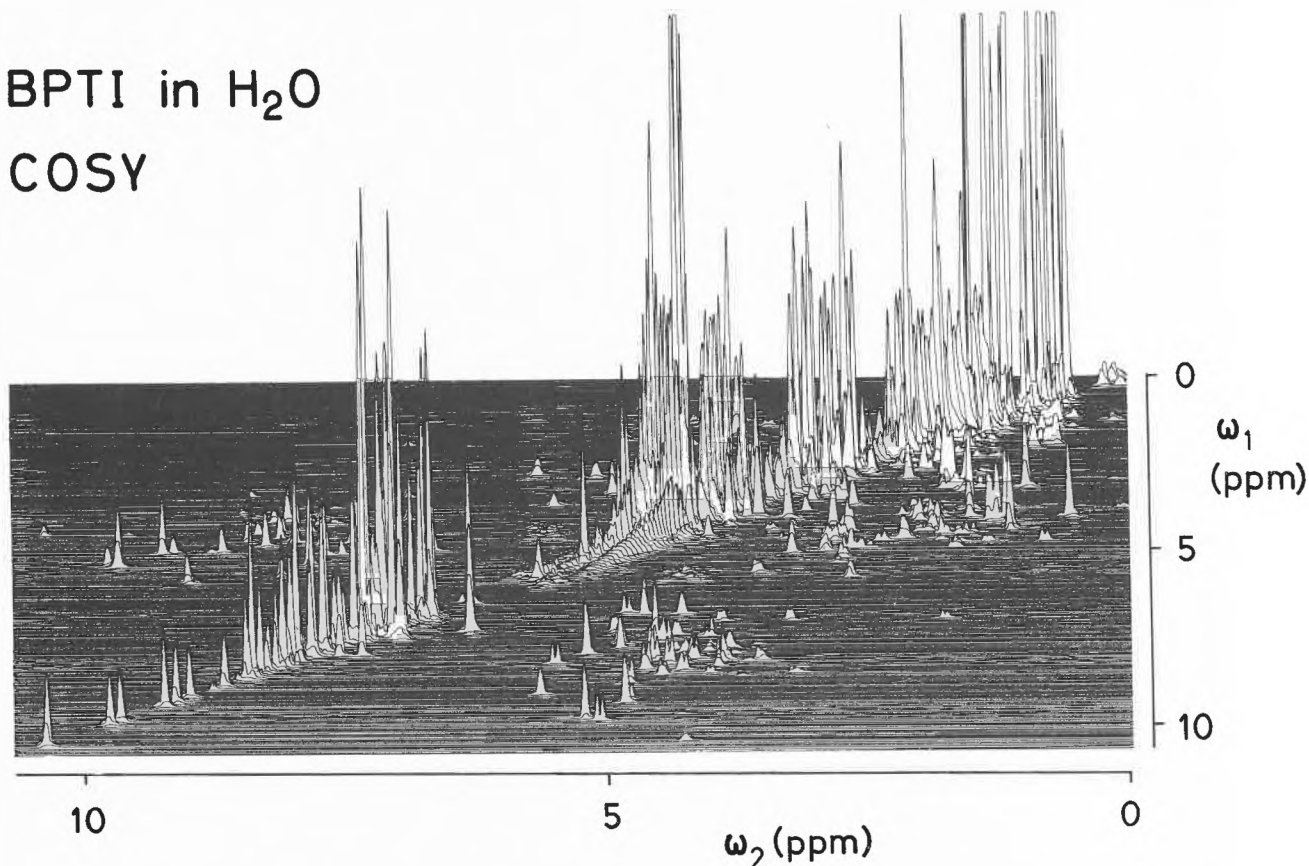


Fig. 1: stacked plot representation of a 2 D correlated spectrum of a 0.02 M solution in H_2O of the basic pancreatic trypsin inhibitor at pH 4.6, 80°C . The normal spectrum appears on the diagonal while off-diagonal peaks indicate J-coupling between the corresponding peaks on the diagonal [3].

lecular distance constraints [3,4]. Such non bonding distances (range of 2 to 5 Å) between backbone amide, C α and C β hydrogen atoms in residues that are closely spaced in the sequence are used to determine the secondary structure (β -sheets, α -helices). Connectivities with peripheral side chain hydrogen atoms are used to orient the amino acid side chains, thus obtaining a characterization of the tertiary structure. Additional n.m.r. experiments, such as measurements of spin-spin coupling constants by J-resolved 2D spectroscopy, studies of pH-titrations, effect of paramagnetic shift and relaxation reagents and others can be used for final structure refinements of the protein surface or interior regions of restricted local mobility.

Complete three dimensional structure determination of the polypeptide hormone Glucagon in a lipid/water interface is in progress. The primary target organ for this 29 amino acid residues, linear polypeptide chain is the plasma membrane of liver and other cells. Evidence from earlier work that recognition between Glucagon and its receptor site depends on ordered lipid structures will be confirmed by n.m.r. experiments of Glucagon bound to perdeuterated dodecylphosphocholine micelles [5]. Preliminary data indicated that the polypeptide backbone was found to be roughly parallel to the micelle surface. From combined use of distance constraints obtained from NOESY-spectra and a distance geometry algorithm, a spatial structure for the Glucagon segment 19 to 27 was determined. The assignment of the ^1H n.m.r. spectrum of micelle-bound Glucagon is now almost complete and provided evidence for an adopted 3D structure of the hormone at the receptor site, different from its conformation in solution or in a single crystal.

In summary the combined use of individual resonance assignments with the data on the core of the protein structure obtained by the new techniques outlined, and «conventional» n.m.r. experiments should contribute towards a rather complete determination of protein conformations in noncrystalline environments.

Summarized by W. Märki

References

- 1 Wüthrich, K., Wider, G., Wagner, G. and Braun, W.: J. Mol. Biol. 155, 311 (1982).
- 2 Braun, W., Bösch, C., Brown, L.R., Gö, N., and Wüthrich, K.: Biochim. Biophys. Acta 667, 337 (1981).
- 3 Wagner, G. and Wüthrich, K.: J. Mol. Biol. 155, 347 (1982).
- 4 Wagner, G., Kumar, A. and Wüthrich, K.: Eur. J. Biochem. 114, 375 (1981).
- 5 Wider, G., Lee, K.H. and Wüthrich K.: J. Mol. Biol. 155, 367 (1982).

Monoclonal Antibodies as Probes for Molecular Structure

Prof. Dr. T. Staehelin, Pharma Research Division, H. Hoffmann-La Roche and Company Ltd., 4002 Basel.

When an animal is injected with a foreign substance (antigen), e.g. protein, virus, bacteria or cells from another animal, the so-called humoral immune response involves the stimulation of those lymphocytes displaying surface antibodies that specifically recognize and bind with their combining site to a particular defined molecular shape or structure (antigenic determinant or epitope) of the antigen. Since macromolecular antigens display several or many epitopes and since the repertoire of antibodies expressed on the B-lymphocytes of an animal is immense, many lymphocytes can be stimulated by any one epitope of a given antigen. Thus, after immunisation with an antigen, the resulting antiserum contains, according to the polyclonal immune response, a mixture of many antibodies that differ in their epitope specificity, but also greatly in their affinity and in the potential crossreactivity with a similar determinant of another antigen. For many research and application projects in immunology, biochemistry, cell biology or medicine it would be highly advantageous to get a single specific antibody against a certain antigen.

A spectacular breakthrough in this respect was achieved by Köhler and Milstein by the fusion of cells from a malignant tumor of the immune system, called myeloma cells, with lymphocytes from the spleen of mice immunized with a particular antigen [1]. The resulting hybrid cells («hybridoma») have both the lymphocyte's property of specific-antibody production and the immortal character of the myeloma (tumor) cells. Individual hybrid cells can multiply indefinitely. Thus, hybridoma cultures produce large amounts of identical antibodies directed against a single antigenic determinant. The detection of a particular antigen-specific monoclonal antibody (MAB) is performed by solid phase antibody binding assay: the antigen is adsorbed to a well of a microtiter plate and incubated with hybridoma culture medium containing the monoclonal antibody. After removal of excess MAB, specifically labelled sheep anti-mouse antibodies are added. Excess second antibody is again removed by washing. The amount of bound sheep anti-mouse antibody which can be determined, is a direct measure for the amount of MAB bound to the original antigen in the dish.

A similar «sandwich-type» assay can be used to distinguish between different antigenic determinants (epitopes) on an antigen. One monoclonal antibody is adsorbed to a well of a microtiter plate followed by incubation with trace amounts of radiolabelled antigen and excess of a second antibody. After washing bound radioactive antigen is determined. If no significant radioactivity is found the antibody in solution blocked antigen binding by competing for the same epitope as the immobilized antibody. Unimpaired radioactive antigen binding indicates recognition of two different epitopes by the antibodies.

This technique was used to determine a number of epitopes on the two polypeptide hormones choriogonadotropin, hCG, and luteinizing hormone, hLH. These hormones are composed of two polypeptide chains α and β . The α -chain is the same in both hormones, but the β -chains which are responsible for the hormone specificity show some marked differences. In hCG the β -chain is larger than in hLH by about 30 amino acid residues at the C-terminal end. Using a set of monoclonal antibodies it was possible to determine a number of common epitopes on both hormones, located on the α -chain as well as on some parts of the β -chain. In addition two other epitopes on the β -chain of hCG not present on hLH were determined. One of the additional epitopes was located on the extra part of the β -chain of hCG, the other one probably represents a structural difference between hCG and hLH within the common part of the β -chain [2]. Thus by using two different monoclonal antibodies one can differentiate between the two hormones and use this technique as a highly sensitive diagnostic tool in pregnancy tests.

In other solid phase antibody binding studies relative affinities of different MAB to certain types of recombinant human leukocyte interferons were determined [3]. For the isolation of some of these interferons in large quantities the most powerful step of purification turned out to be immuno-affinity chromatography using MAB against leukocyte interferon chemically coupled to a suitable chromatography support [3,4].

Monoclonal antibodies can also be used to probe the surface structure of whole viruses or even intact cells. One example of such an approach is the determination of the antigenic structure of the influenza virus A hemagglutinin [5]. The hemagglutinin (HA) is the major glycoprotein of influenza virus and mediates the adsorption and penetration of virus into the host cell. The virus can escape the existing antiviral immunity of the host population by changing the antigenicity of the HA (i.e. by mutation). So far five antigenic regions (sites) could be located on HA by the identification of changed amino acid residues in mutant viruses that are antigenically altered at each site.

Synthetic oligopeptides corresponding to amino acid sequences mimicking only very small regions of the HA are now being used as immunogens in animals in order to determine which sequences elicit the production of protective (neutralizing) antibodies. Such peptides or short protein chains eventually could be used as synthetic vaccines giving rise to antibodies of predetermined specificity that confer immunity against the virus [6].

There are uncountable numbers of antigens on the surface of whole

cells. With the availability of MAB it is now possible to determine the presence or absence even of a single individual antigen on the cell. Thus a clear distinction can be made between two kinds of cells, e.g. normal and tumor cells.

In both tumor diagnostics and therapy two kinds of roles are foreseen for MAB. One role is the detection and localisation of tumors in vivo with radiolabelled MAB. Another one is the targeting of toxic substances: antibodies to specific tumor antigens could be attached to such molecules to concentrate their effects. Alternatively it may be possible to produce antibodies that will themselves mediate or activate endogenous defence mechanisms against tumor cells.

Summarized by N. Cerletti

References

- 1 G. Köhler and C. Milstein: Nature 256, 495 (1975).
- 2 C. Stähli, V. Miggiano, M. Le Dain, D. Janelli, R. Fessler, P. Häring, J. Schmidt and T. Staehelin: in «Monoclonal antibodies and T-cell hybridomas» (G.J. Hämmerring, U. Hämmerring and J.F. Kearney, eds.) Elsevier / North Holland, Biomedical Press, New York and Amsterdam, 1981, 201.
- 3 T. Staehelin, B. Durrer, J. Schmidt, B. Takacs, J. Stocker, V. Miggiano, C. Stähli, H.F. Kung and D.S. Hobbs: Tex. Rep. Biol. Med. 41, 43 (1982).
- 4 T. Staehelin, D.S. Hobbs, H.F. Kung, C.Y. Lai and S. Pestka: J. Biol. Chem. 256, 9750 (1981).
- 5 A.J. Caton, G.G. Brownlee, J.W. Yewdell and W. Gerhard: Cell 31, 417/1982).
- 6 R.A. Lerner: Scient. Amer. 248, 48 (1983).

Retinal-Based Light-Transducing Proteins: Molecular Biological Approaches to Structure-Reactivity Studies

Prof. Dr. H. Gobind Khorana, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts/USA

There are at least two main light-transducing systems known in biology. Photosynthesis in plants and in photosynthetic bacteria is based on chlorophyll. On the other hand, visual systems of higher or-

ganisms are universally based on retinal, vitamin A aldehyde, as the chromophore. Thus, 11-*cis* retinal functions as a chromophore in rhodopsin found in the discs of the rod and cone cells of the retina. More recently, a light-transducing protein, bacteriorhodopsin, containing *all trans* retinal as the chromophore has been found in certain extremely halophilic bacteria, which are members of the general class, archaebacteria.

Earlier, it was shown that rhodopsin undergoes a photocycle during the visual process. This cycle is characterized by different short-lived intermediates of rhodopsin having characteristic absorption maxima. Rhodopsin regulates the opening and closing of sodium channels in the cytoplasmic membranes of cone and rod cells. Two transmitters have been proposed: One involves a balance between GMP and cyclic GMP and the second is calcium ions. The channels are open in the dark and closed in the light.

Bacteriorhodopsin offers a defined, highly attractive, energy-transducing system for mechanistic investigations. Bacteriorhodopsin which is the only protein present in the purple membrane of *H. halobium* pumps protons from inside to outside of the cell and the resulting membrane potential is used by the cell to generate ATP [1]. Most of the recent studies have been concerned with this protein and its function [2].

Bacteriorhodopsin consists of a single polypeptide chain of 248 amino acid residues, 70-75% of which are hydrophobic. One molecule of bacteriorhodopsin contains one molecule of retinaldehyde linked as a Schiff's base to the ϵ -amino acid group of a lysine (lys-216) residue. The amino acid sequence of the protein is known and a three dimensional model has been developed that is compatible with this sequence and the diffraction data. According to this model the polypeptide chain traverses the membrane seven times in the form of α -helical rods. There must be strong interactions between the individual helices of the protein and there appear to be no lipids that interrupt the interactions between the helices. The nature of the interactions is not known yet but obviously they are important in the mechanism of proton translocation. It is possible to completely denature the protein and then to regenerate the typical chromophore (purple color) and proton-pumping function when appropriate detergents, retinal and phospholipids are added [2]. Indeed, efficient renaturation can also be carried out by recombining chymotryptic and other fragments of the protein [3].

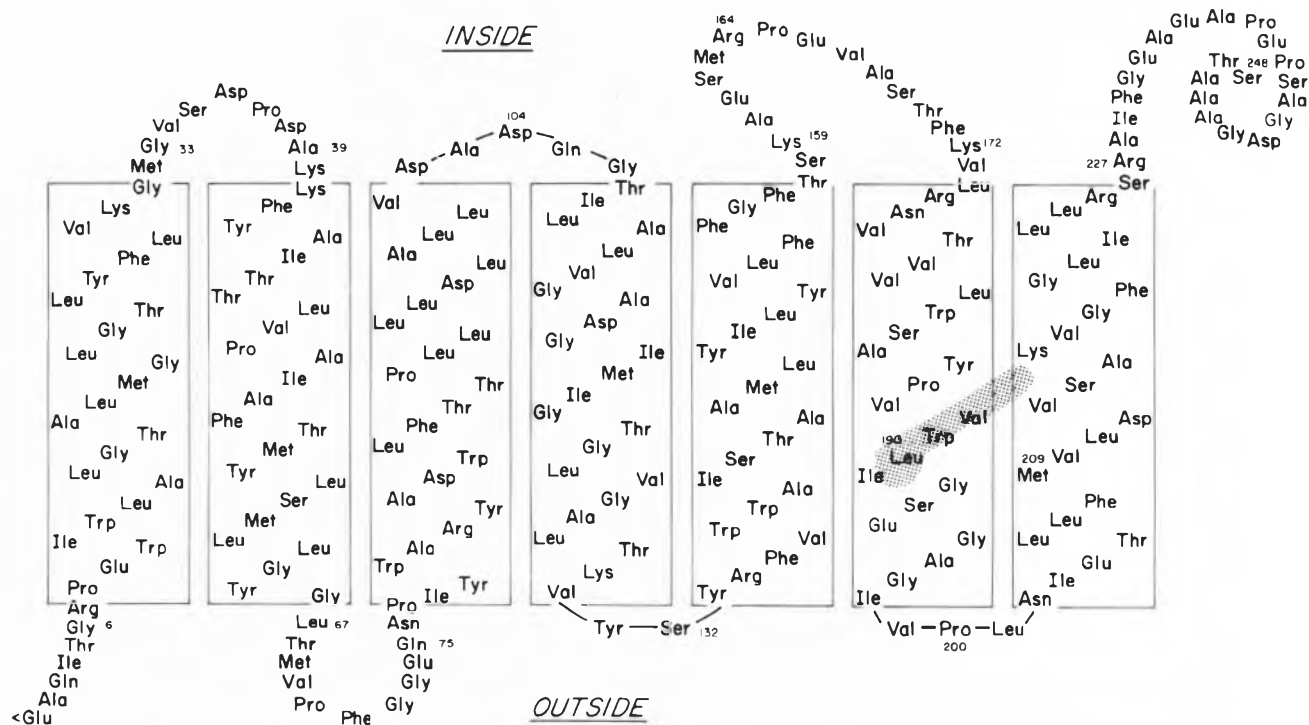


Fig. 1: Current Model of Secondary Structure of Bacteriorhodopsin

Bacteriorhodopsin, like rhodopsin, exhibits a photocycle, presumably, reflecting changes in the conformational states of the protein. An important area of investigation is the nature of the photochemical intermediates of bacteriorhodopsin, on the role of electrostatic interactions within the membrane-embedded helices and, finally, the overall mechanism of proton translocation. Are proton conductance channels involved and is the mechanism of general importance in biology? Recombinant DNA methods provide a precise and powerful approach to the study of these questions.

As a first step, one has been able to identify, isolate and sequence the bacteriorhodopsin gene and find that the amino acid sequence deduced from DNA is in complete agreement with the sequence previously obtained by protein sequencing methods [4]. The next step requires construction of suitable bacteriorhodopsin expression vectors. An inducible system was constructed and *E. coli* cells were transformed by the plasmid. Bacteriorhodopsin was synthesized in modest amounts (0.02-0.1% of total protein) but it was isolated in a pure state by selective binding to an immobilized monoclonal antibody. The protein synthesized in *E. coli* regenerates the typical chromophore and shows proton pumping activity.

Finally, the techniques of site-specific mutagenesis is being used to introduce specific amino acid replacements in the bacteriorhodopsin molecule at positions expected to be crucial for function. Five tryptophan codons in particular have been converted to chain-terminating codons, which in turn can be replaced by leucine [5], serine, glutamine or tyrosine. Attention is being focused on helix 6 which is close to where the chromophore is located. Mutations in this regions have been introduced by excising a fragment of about 60 base-pairs and synthesizing the fragment with defined nucleotide alterations. A number of DNA duplexes have thus been prepared.

Structure-reactivity studies will involve proton pumping, photokinetics, resonance Raman spectrometry and Fourier transform Raman spectroscopy among other methods. A variety of bacteriorhodopsin molecules having different amino acid substitutions will be tested. Hopefully these results in turn will lead to more incisive predictions for further work on the mechanism of the proton pump. More importantly, these results with bacteriorhodopsin, hopefully, will indicate directions for investigations on the visual pigments and the visual processes.

Summarized by H.-P. Schär

References:

- 1 W. Stoeckenius, R.H. Lozier and R.A. Bogomolni: *Biochim. Biophys. Acta* 505, 215-278 (1979)
- 2 R.J. Anderegg, H. Bayley, K. Biemann, S.H. Chang, R.J. Dunn, G.E. Gerber, C.P. Gray, W.C. Herlihy, B. Höjeberg, K.-S. Huang, V.C. Joshi, H.G. Khorana, K. Kimura, M.-J. Liao, C. Lind, E. London, A. Majumdar, O. Makabe, J.M. McCoy, R. Radhakrishnan, U.L. RajBhandary, A.H. Ross, M. Simsek, Y. Takagaki and D. Wildenhauer: *Proc. of the Second Sunya Conversation in the Discipline Biomolecular Stereodynamics, Volume II*, ISBN 0-940030-01-2, Ed., Ramaswamy H. Sarma, Adenine Press, New York, New York, p. 37-54 (1981).
- 3 Mei-June Liao, E. London and H.G. Khorana: *J. Biol. Chem.* (1983) in press.
- 4 R. Dunn, J. McCoy, M. Simsek, A. Majumdar, S.H. Chang, U.L. RajBhandary and H.G. Khorana: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78, 6744-6748 (1981).
- 5 J.M. McCoy and H.G. Khorana: *J. Biol. Chem.* (1983) in press.

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

Radioimmunologische Analytik: spezifisch, empfindlich, kostengünstig

Roger Y. Andres
Eidg. Institut für Reaktorforschung, CH-5303 Würenlingen

Abstract

Based on the introduction of radioimmunological assay methods the determination of minute quantities of material in complex media (blood plasma, waste water, etc.) has been greatly facilitated. Two of the most frequently used systems, radioimmunoassay and radioimmunometric assay, are presented and discussed with respect to sensitivity, precision and reagents required. The advantage of monoclonal antibodies is explained and an outlook is given into the future of this rapidly expanding field.

1. Einleitung

Die Ansprüche an eine moderne Analyseverfahren sind vielfältig: Empfindlich, spezifisch und billig. Diese drei Forderungen werden von den modernen radioimmunologischen Messmethoden in geradezu beispielhafter Weise erfüllt. Nur dank ihrer Einführung gelang es, die Hormonanalytik im klinisch-chemischen Labor auf den heutigen Stand zu bringen. So werden zum Beispiel im Rahmen endokrinologischer Tests routinemässig Messungen im ppt-Bereich durchgeführt. Die Bearbeitungsdauer für eine einzelne Probe beträgt dabei meist nur einige Minuten, obwohl es sich oft um äusserst komplexe Stoffgemische biologischen Ursprungs handelt (z.B. Blutplasma). Der kleine Zeitaufwand, zusammen mit den relativ billigen Reagenzien, resultiert in bescheidenen Analysekosten, die sich in der Grössenordnung von sFr. 10.— pro Probe bewegen.

Die ausserordentliche Leistungsfähigkeit radioimmunologischer Messmethoden beruht auf der kombinierten Anwendung von zwei scheinbar unabhängigen Gebieten der Wissenschaft: der Immunologie und der Nukleartechnik. Die grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiet wurden vor ca. 20 Jahren von *Berson* und *Yalow* durchgeführt [1]. Frau Dr. *R. Yalow* wurde dafür mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

2. Radioimmunologische Reagenzien

Zur Durchführung einer radioimmunologischen Hormonmessung sind nebst der Probe mindestens zwei spezielle Reagenzien nötig:

Spezifische Antikörper gegen das Hormon und ein radioaktiver Tracer. Je nach Verfahren handelt es sich

bei letzterem um radioaktiv markiertes Hormon (→ Radioimmunoassay, RIA) oder um markierte Antikörper gegen das Hormon (→ Immunoradiometrischer Assay, IRMA).

Antikörper

Beim Eindringen von körperfremdem Material (z.B. Infektion) reagiert der Körper sofort mit der Bildung von Abwehrsubstanzen, den sogenannten Antikörpern, die sich an das eingedrungene Material binden und dieses neutralisieren. Diese immunologische Reaktion kann auch künstlich hervorgerufen werden, am einfachsten durch Injektion einer Substanz. Damit dieses Material als sogenanntes Antigen wirken und das immunologische System stimulieren kann, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: Die Substanz muss körperfremd sein, und sie muss ein Molekulargewicht von über 5000 Daltons haben. Diese Bedingungen sind zum Beispiel für Insulin erfüllt: Injektion von menschlichem Insulin in Meerschweinchen führt zur Bildung von Anti-Insulin-Antikörpern, die aus dem Blut des Tieres isoliert werden können.

Schwieriger ist die Herstellung von Antikörpern gegen kleinmolekulare Substanzen, zum Beispiel Oestradiol. Diese müssen vor der Injektion an grossmolekulare Substanzen, zum Beispiel Albumin, gekoppelt werden (Abb. 1A). Dadurch werden die beiden erwähnten Bedingungen erfüllt: Oestradiol-Albumin ist eine körperfremde Substanz und hat ein Molekulargewicht von etwa 65'000 Daltons. Antikörper werden vorzugsweise gegen die dem Albumin abgewandte Seite des Oestradiols hergestellt. Antikörper haben eine weitere Eigenschaft, die für das Gelingen einer radioimmunologischen Messung fundamental ist: die Spezifität. So bindet zum Beispiel Anti-Oestradiol nur Oestradiol, nicht jedoch Progesteron oder Testosteron (Abb. 1B). Offenbar genügen bereits kleinste Abweichungen in der dreidimensionalen Struktur des Hormons, um ein Passen des «Schlüssels» (= Hormon) ins «Schloss» (= Antikörper) zu verhindern. Die Kreuzreaktion (= Bindung des falschen Antigens) von Progesteron und Testosteron mit Oestradiol an Anti-Oestradiol ist also gering.

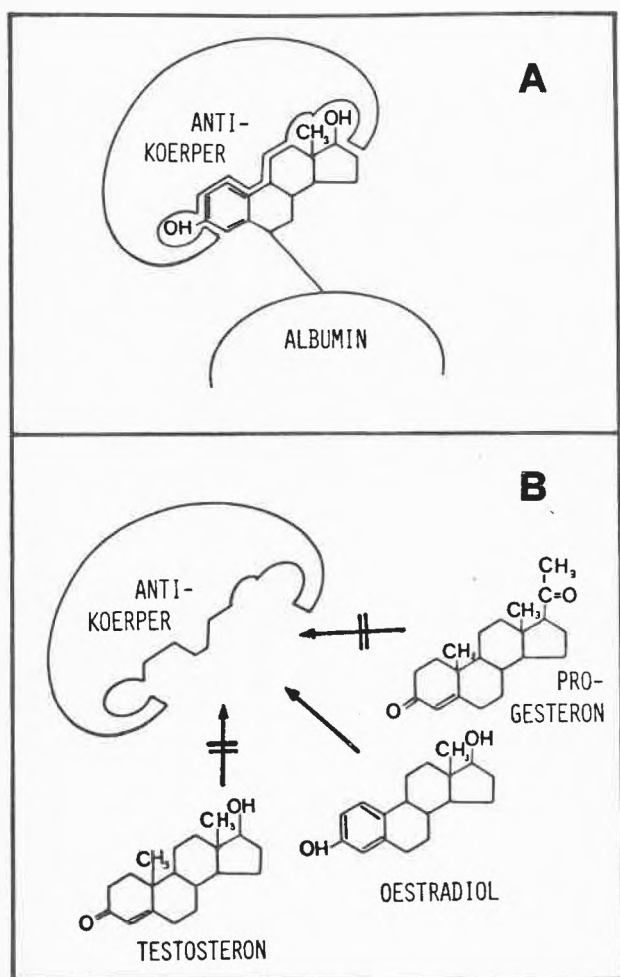


Abb. 1:

A Schematische Darstellung des Antigen (Oestradiol-6-Albumin) zur Herstellung von Anti-Oestradiol.

B Spezifität von Anti-Oestradiol.

Die Spezifität von Antikörpern kann in einem gewissen Rahmen gesteuert werden durch die Wahl des Kopplungspunktes an das Albumin. Wird Albumin an der «Rückseite» von Oestradiol gekoppelt (z.B. an C₆, C₇ oder C₁₅) wird vom Antikörper vor allem die «Vorderseite» (z.B. C₃, C₁₁, C₁₇) erkannt. In diesen Stellungen findet man die funktionellen Gruppen, die die einzelnen Steroide voneinander unterscheiden. Deshalb hat der gegen Oestradiol-6-Albumin hergestellte Antikörper die beste bis heute bekannte Spezifität.

Nebst der konventionellen Herstellungsmethode für Antikörper durch Antigen-Injektion in Tiere (in vivo) können seit einigen Jahren auch Antikörper mittels Zellkulturen (in vitro) hergestellt werden [2]. Zum Verständnis der Herstellungsmethode dieser sogenannten monoklonalen Antikörper ist es nötig, die Vorgänge bei der natürlichen immunologischen Reaktion genauer zu kennen (Abb. 2,I). Nach der Injektion eines Antigen bilden sich verschiedene Typen von Antikörper gegen die verschiedenen Oberflächen-

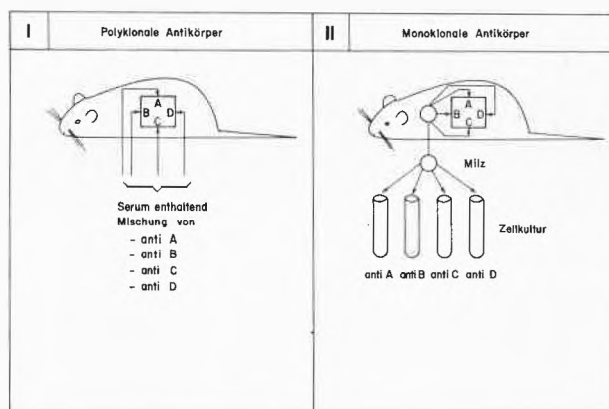


Abb. 2:

I Herstellung polyklonaler Antikörper gegen verschiedene Epitope (A, B, C, D) des Antigen.

II Herstellung monoklonaler Antikörper.

strukturen (= Epitope) eines Antigen. Jeder Typ Antikörper wird von den Nachkommen einer einzigen Zelle gebildet; im abgebildeten Beispiel bilden also vier verschiedene Zelllinien vier verschiedene Antikörper. Diese polyklonalen Antikörper liegen im Blut als Gemisch vor. Obwohl sie gegen verschiedene Epitope gerichtet sind, sind sie spezifisch, da allen das gleiche Antigen zugrunde liegt.

Bei monoklonalen Antikörpern ist die Situation nun anders (Abb. 2,II). Nach Injektion des Antigen und einer ersten immunologischen Reaktion wird das Tier geopfert und die Milz entfernt. Diese enthält eine grosse Anzahl antikörperproduzierende Zellen, die einzeln in Kultur genommen und (unter Erhaltung der Fähigkeit zur Antikörperbildung) weitergezüchtet werden. Die Antikörper können also auf diese Weise aussortiert werden. Man nennt sie (da sie ja von einer einzigen Zelle abstammen) «monoklonale» Antikörper.

Die Vorteile von monoklonalen Antikörpern sind evident. Das zu bindende Epitop kann gewählt werden; die Antikörper sind rein, und es können im Prinzip beliebige Mengen des gleichen Antikörpers gebildet werden. Demgegenüber hat die Methode den Nachteil des enorm vergrösserten Aufwandes (hauptsächlich wegen der Zellkulturarbeit).

Die ideale räumliche Komplementarität von Antikörper und Antigen hat nebst der Spezifität eine weitere Konsequenz: eine hohe Bindungskonstante. Affinitätskonstanten in der Grössenordnung von 10^{11} Mol/l sind keine Seltenheit und sind die Grundlage für die hohe Messempfindlichkeit von radioimmunologischen Analyseverfahren.

Tracer

Der radioaktive Tracer wird hergestellt, indem reines Hormon (für RIA) oder isolierter Antikörper (für IRMA) mit radioaktiven Nukliden markiert wird. Aus der Vielzahl der möglichen Nuklide werden vor allem

zwei für radioimmunologische Messverfahren gebraucht: ^3H (= Tritium) und ^{125}I .

Neben physikalischen Eigenschaften (geeignete radioaktive Strahlung, keine zu kurze Halbwertszeit; siehe Tab. 1) muss vor allem eine biochemische Forderung an einen guten Tracer gestellt werden: Der Tracer muss dem natürlichen Hormon so ähnlich sein, dass der Antikörper beide mit gleicher Affinität bindet.

Tabelle 1: Vor- und Nachteile verschiedener Markierungstechniken

Markiert mit	Vorteile	Nachteile
^3H	<ul style="list-style-type: none"> - chemisch identisch zu natürlichem Hormon - kleines Bestrahlungsrisiko für Personal - lange Lebensdauer der Tracer (Halbwertszeit: ca. 12 Jahre) 	<ul style="list-style-type: none"> - kleine spezifische Radioaktivität - schwierig zu messen (Szintillator)
^{125}I	<ul style="list-style-type: none"> - einfach zu messen - hohe spezifische Aktivität 	<ul style="list-style-type: none"> - Tracerherstellung schwierig - Lebensdauer von Tracer beschränkt (Halbwertszeit: 60 Tage) - mässiges Bestrahlungsrisiko
Enzyme	<ul style="list-style-type: none"> - keine radioaktiven Abfälle 	<ul style="list-style-type: none"> - Empfindlichkeit der Assays vorläufig gering
Fluoreszenzfarbstoffe	<ul style="list-style-type: none"> - Tracerlebensdauer theoretisch unbeschränkt 	<ul style="list-style-type: none"> - Messgeräte und Technologien noch nicht ausgereift

Diese Bedingung ist leicht erfüllbar für eine Markierung mit ^3H : Es werden ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Tritium ersetzt (Abb. 3A, [3]). Der resultierende Tracer ist chemisch identisch zum natürlichen Hormon. ^3H als Markierungsnuklid hat jedoch

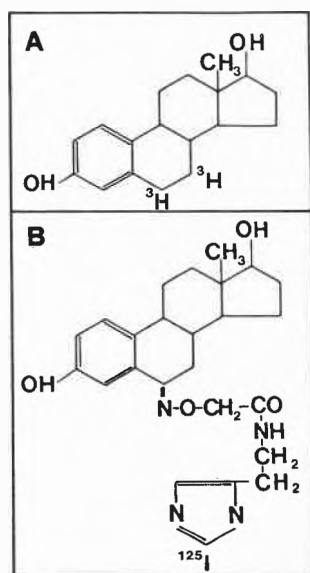


Abb. 3: Oestradiol-Tracer
A: (6,7) ^3H -Oestradiol
B: Oestradiol-6- ^{125}I -Jodohistamin.

zwei schwerwiegende Nachteile: die niedere spezifische Radioaktivität (= Radioaktivität pro Masse) und die Schwierigkeiten bei der Messung. Die β -Strahlung von Tritium hat eine sehr kurze Reichweite (< 1 mm im Wasser). Zur Messung muss die Probe mit einem Szintillator gemischt werden, der die radioaktive Strahlung in Lichtstrahlung umwandelt, die dann mit einem Photomultiplier gemessen wird. Der grosse apparative, materielle und zeitliche Aufwand zur ^3H -Messung beschränkt die Nützlichkeit dieses Nuklids für radioimmunologische Analysen. Ausserdem führt die tiefe spezifische Radioaktivität dazu, dass grössere Mengen von Tracer eingesetzt werden müssen, um den zeitlichen Messaufwand in vernünftigem Rahmen zu halten. Erhöhung der Tracermenge führt jedoch zur Verminderung der Empfindlichkeit. Die Tracerherstellung mit ^{125}I ist schwieriger, ergibt jedoch einen besseren Tracer [4]. Oft wird zuerst eine Hilfssubstanz (z.B. Histamin oder Tyramin) jodiert und diese dann in das Hormonmolekül in einer Weise eingeführt, dass die Bindung an den Antikörper nicht gestört wird. Im Falle von Oestradiol geschieht dies wieder an der vom Antikörper nicht erkannten «Rückseite». Die Affinitäten des Antikörpers für Oestradiol und Oestradiol-6- ^{125}I -Histamin (Abb. 3B) sind also identisch.

Proteine werden meist direkt jodiert (an der Aminosäure Tyrosin). Die Reaktion ist jedoch schwierig zu steuern. Erfahrungsgemäss wird die Mehrzahl der Moleküle so jodiert, dass sie immer noch an den Antikörper binden.

^{125}I ist auch messtechnisch besser für radioimmunologische Analysen geeignet. Als γ -Strahler kann es ohne zugegebenen Szintillator gemessen werden. Ausserdem ist die spezifische Radioaktivität so hoch (für ^{125}I -Oestradiol bis $6000 \mu\text{Ci}/\mu\text{g}$, dass die Strahlung von 10^{-12} g Substanz rasch und präzise gemessen werden kann.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass heute auch nichtradioaktive Tracer verwendet werden. Die Radioimmuno-, Enzymimmuno- oder Fluoroimmuno-Messungen beruhen alle auf den selben Prinzipien, wie sie unten dargestellt werden; nur die Erfassung des Mess-Signals ist unterschiedlich (Fluoreszenz bzw. Enzymaktivität statt Radioaktivität).

Probe

In den meisten klinisch relevanten Fällen ist die Probe eine Körperflüssigkeit, in einzelnen Fällen auch ein Gewebeextrakt. Sie soll das zu messende Hormon möglichst in freier Form (nicht gebunden an eine Träger-substanz) enthalten. Überdies sollen keine mit der immunologischen Reaktion interferierenden Stoffe (z.B. hohe Salzkonzentration, kreuzreagierende Substanzen) vorhanden sein. Gelegentlich müssen aufwendige Extraktionen (zur Entfernung von Trägerproteinen) oder Chromatographien (zur Abtrennung von kreuzreagierenden Substanzen) durchgeführt

werden, bevor eine Substanz radioimmunologisch quantifiziert werden kann.

3. Messmethodik

Es gibt heute eine verwirrende Vielfalt von radioimmunologischen Messmethoden, die sich jedoch alle auf zwei Grundtypen zurückführen lassen: Radioimmunoassay (RIA) oder Radioimmunometrische Messung (IRMA). Diese beiden Messprinzipien sollen nun kurz erklärt werden:

RIA

Jeder RIA basiert im wesentlichen auf folgenden Prinzipien:

- Eine bestimmte, für alle Ansätze gleiche Menge von Tracer wird in einem Reagenzglas mit einer konstanten Menge Antikörper gemischt (Abb. 4, oberer Teil). Der im Unterschuss vorliegende Antikörper bindet einen Teil des Tracers (im vorliegenden Fall 50%).
- Der Tracer-Antikörper-Komplex wird isoliert (z.B. durch Aussalzen, Alkoholpräzipitation oder Adsorption des freien Tracers an Aktivkohle).
- Die Radioaktivität des Tracer-Antikörper-Komplexes wird gemessen.

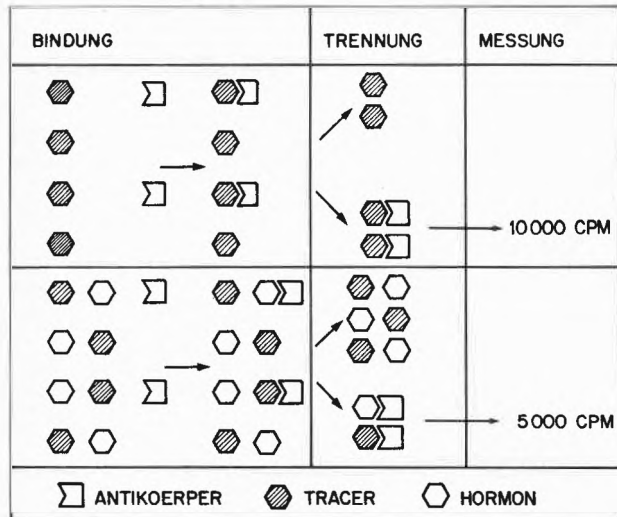


Abb. 4: Schematische Erklärung des RIA-Prinzips.

Wird nun zu einem zweiten Set von Tracer und Antikörper die Probe zugegeben, bindet der Antikörper zufällig Tracer oder nichtmarkiertes Hormon aus der Probe (der Antikörper kann nicht zwischen Tracer und nativem Hormon unterscheiden: siehe Definition des Tracers). Die Zugabe der Probe führt also zu einer Reduktion der Radioaktivität im isolierten Tracer-Antikörper-Komplex (Abb. 4, unterer Teil).

Durch Zugabe bekannter Mengen von Hormon kann eine Eichkurve erstellt werden, auf der die Konzentration einer unbekannt Probe abgelesen werden kann (Abb. 5).

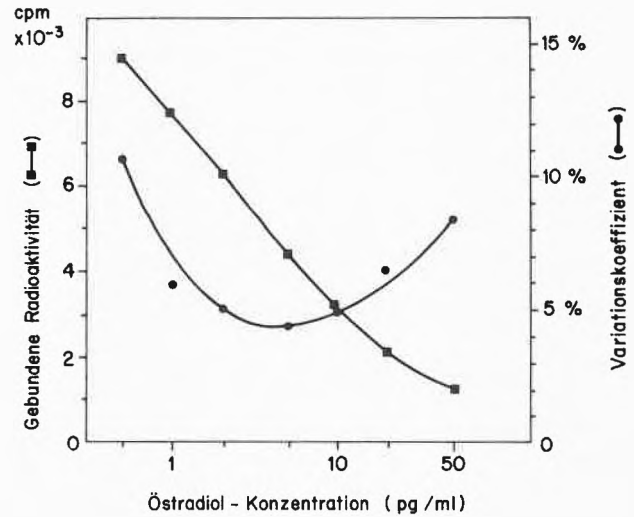


Abb. 5: Eichkurve (■—■) und Präzisionsprofil (●—●) eines Oestradiol-RIA.

Durch mathematische Operationen kann die geschwungene Eichkurve in eine Gerade transferiert werden, die die Interpolation erleichtert. Im modernen klinisch-chemischen Labor werden diese Auswertungen von Mikroprozessoren durchgeführt [5], die oft direkt in das Radioaktivitätsmessgerät integriert sind.

IRMA

Im Gegensatz zum RIA, wo ein markiertes Hormon (analyt-labelled assay) verwendet wird, kommt im IRMA ein markierter Antikörper (reagent-labelled assay) zum Einsatz. Das Verfahren kann kurz wie folgt beschrieben werden (Abb. 6): In einem ersten Schritt

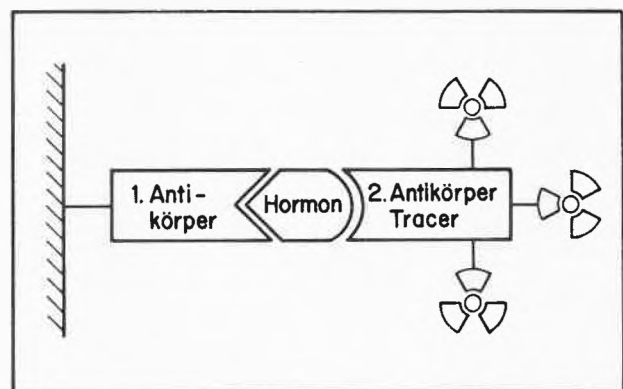


Abb. 6: Prinzip des IRMA: Das Hormon wird sandwichartig eingeklemmt zwischen einen festkörpergebundenen (links) und markierten (rechts) Antikörper.

wird das Hormon aus der Probe an immobilisierten Antikörper gebunden. Dann wird markierter Antikörper zugegeben, der sich an das immobilisierte Hormon heftet. Nach Wegwaschen des überschüssigen

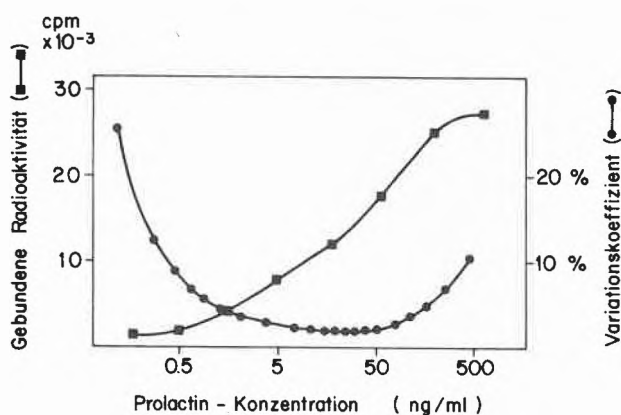


Abb. 7: Eichkurve (■—■) und Präzisionsprofil (●—●) eines IRMA zur Messung des Proteo-Hormons Prolactin.

(d.h. nicht hormonebundenen) Tracers wird die Radioaktivität gemessen, die in einem weiten Messbereich proportional zur Hormonmenge ist (Abb. 7).

Vergleich RIA - IRMA

Obwohl die beiden beschriebenen Mess-Systeme auf immunologischen Prinzipien beruhen, unterscheiden sie sich doch in einer Reihe von wichtigen Punkten: Nachweisgrenze: Beim RIA-System kann eine untere Grenze der Empfindlichkeit nicht unterschritten werden. Diese ist gegeben durch die spezifische Aktivität des Tracers und die Affinität des Antikörpers. Sie liegt heute bei ca. 10^{-15} Mol. Beim IRMA ist theoretisch ein einzelnes Molekül nachweisbar, heutige Messmethoden erreichen eine Empfindlichkeit von ca. 1000 Molekülen [6].

Präzision: Das Präzisionsprofil (Abhängigkeit der Messgenauigkeit von der Menge Analyt [7]) eines IRMA (Abb. 7) ist über einen weiten Messbereich besser als beim RIA (Abb. 5).

Art des Analyten: Beim IRMA können nur Substanzen gemessen werden, die mindestens zwei Epitope haben. Nur dann kann der Analyt zwischen zwei Antikörper (einer immobilisiert, der andere markiert) sandwichartig eingeklemmt werden. Im RIA kann im Prinzip jede Substanz gemessen werden.

Antikörperverbrauch: Beim RIA wird pro Messung wesentlich weniger Antikörper verbraucht, der weder speziell gereinigt, noch gegen ein bestimmtes Epitop gerichtet sein muss. Beim IRMA muss, zumindest für die Herstellung des Tracers, hochgereinigter Antikörper verwendet werden. Ausserdem sollten zwei Antikörper von definierter (und ungleicher) Epitopbindung verwendet werden. Im Gegensatz zum RIA ist deshalb hier mit vermehrtem Einsatz von monoklonalen Antikörpern zu rechnen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die beiden Methoden sich in ihrer Anwendung ergänzen, und dass für jede Fragestellung das geeignetste Verfahren ausgesucht werden muss.

4. Anwendungen von radioimmunologischen Messungen

Obwohl die ersten RIA-Systeme für die Messung von Hormonen konzipiert wurden, werden heute auch viele andere klinisch wichtige Substanzen mittels radioimmunologischen Tests bestimmt (Tabelle 2). Drei Stoffgruppen sind von spezieller Wichtigkeit:

- Tumormaker: Dies sind Substanzen, deren erhöhte Serumkonzentration auf eine krebsartige Erkrankung hinweist (z.B. α -Fetoprotein).
- Substanzen zur Schwangerschaftsüberwachung (z.B. Chorion-Gonadotrophin, Estriol).
- Medikamente mit schmalen therapeutischem Wirkungsbereich: Durch periodische Überwachung können zu tiefe (= wirkungslose) oder zu hohe (= toxische) Serumkonzentrationen vermieden werden (z.B. Digoxin).

Tabelle 2: Anwendungsbeispiele für RIA

Substanzgruppe	Beispiele
Peptidhormone	Gastrin
	Insulin
	Prolactin
	Wachstumshormon
Nicht-Peptid-Hormone	Steroide Thyroxin
Enzyme	Trypsin Pepsinogen
Serumproteine	Albumin Immunglobuline
Vitamine	Vitamin B ₁₂
Tumorassoziierte Antigene	Alphafetoprotein Saure Prostata-Phosphatase
Medikamente	Digoxin / Digitoxin Barbiturate
Verschiedenes	Folsäure
	DNS
	Cyclisches AMP

Alle oben erwähnten Anwendungsbeispiele stammen aus dem medizinisch-diagnostischen Bereich. Sowohl RIA wie auch IRMA werden jedoch in einer ganzen Reihe von weiteren Gebieten eingesetzt, so zum Beispiel in der Toxikologie, Veterinärmedizin und der Forensik (Gerichtsmedizin).

Die Grenzen der radioimmunologischen Techniken scheinen nur durch die Phantasie des Anwenders gegeben.

5. Tendenzen

Mit dem rasanten Aufschwung der radioimmunologischen Technik in der klinischen Chemie haben auch grössere Lieferanten von klinischem Testmaterial RIA- und IRMA-Kits in ihr Programm aufgenommen. Der starke Konkurrenzdruck führt zu einer rasanten Entwicklung der Technik, vor allem entlang von vier Hauptrichtungen.

1. Herstellung von neuen Antikörpern zur Messung neuer Substanzen, vor allem in den oben erwähnten drei Hauptgebieten. Dabei beflügeln sich Wissenschaft (z.B. Finden eines neuen Tumormarkers) und Technologie (Herstellung eines neuen radioimmunologischen Testsystems dafür) gegenseitig.

2. Verbesserung bestehender Antikörper zur Erreichung höherer Empfindlichkeit und tieferer Kreuzreaktionen. Die Spezifität moderner Antikörper erlaubt oft die Elimination der zeit- und materialaufwendigen Probenaufbereitung (Extraktion, Chromatographie).

3. Verbesserung der Tracer, zum Beispiel Umstellung von ^3H -Tracern auf ^{125}I -Tracer (Empfindlichkeitssteigerung). Ausserdem werden heute, auch kommerziell, bereits vereinzelt Tracer hergestellt, die nicht mehr mit radioaktiven Nukliden, sondern mit Enzymen oder Fluoreszenzfarbstoffen markiert sind. Diese «non-isotopic»-Assays sind möglicherweise ernsthafte Konkurrenten zum radioimmunologischen Verfahren, sobald gewisse technische Probleme gelöst sind (Tab. 1).

4. Automatisierung: Bereits sind mehrere RIA-Automaten auf dem Markt. Der Einsatz von Automaten bedingt die Abstimmung der Methode auf das Gerät. So werden heute oft Maschine und Reagenzien als «Paket» angeboten. Naturgemäss werden deshalb zuerst die am häufigsten gebrauchten RIA (z.B. Thyroxin) automatisiert, während sich der Anpassungsaufwand für selten durchgeführte Messungen (z.B. Gastrin) nicht lohnt.

Wegen seiner Versatilität, Empfindlichkeit und Einfachheit ist der RIA heute zu einem wichtigen Bestandteil der modernen medizinischen Diagnostik geworden, und seine Bedeutung ist weiterhin im Zunehmen.



Roger Y. Andres

geb. am 14. August 1948 in Bern, promovierte 1975 am Institut für Zellbiologie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich unter der Leitung von Prof. Dr. H. Ursprung zum Doktor der Naturwissenschaften. Von 1975 bis 1977 ermöglichte ihm ein Nachwuchsstipendium des Schweiz. Nationalfonds einen Aufenthalt in den USA, wo er an der Washington University, St. Louis, in der Forschung tätig war.

1978 bis 1979 war er Assistent am Institut für Biochemie der Universität Zürich. Im Januar 1980 übernahm er die Leitung der Gruppe Entwicklung von Radioimmunoassays in der Abteilung Isotopenproduktion am EIR.

Referenzen

- 1 S.A. Berson and R.S. Yalow: In «The Hormones» Vol IV, eds: G. Pincus, K.V. Thimann, E.B. Astwood, Academic Press, p.557 (1964).
- 2 C. Milstein: *Sci.American* 243/4, 56 (1980).
- 3 V.M.E. Chambers: Review 21: Radiolabelled steroids, The Radiochemical Center, Amersham, England.
- 4 R.Y. Andres: In «Radioimmunoassay and Related Procedures in Medicine», IAEA Vienna 1982, p.133.
- 5 D. Rodbard: *Clin.Chem.* 20, 1255, (1974).
- 6 R. Ekins: *The Ligand Quarterly* 4, 33 (1981).
- 7 C.C. Harris et al.: *Proc.Natl.Acad.Sci.USA* 76, 5336 (1979).

Neues aus Wissenschaft und Technik

Zur Zukunft der chemischen Information und Dokumentation

P. Rhyner
Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

Abstract

This paper is in connection with the 75th anniversary of the Chemical Abstracts Service and deals with a short review about the historical development of chemical information and documentation, the present situation and the expectations for the future. The problems connected with the chemist as end-user of the most modern electronic data systems are also dealt with.

Die American Chemical Society feierte im September 1982 an ihrem Meeting in Kansas City das 75-jährige Bestehen des Chemical Abstracts Service (CAS). Dieses Jubiläum bildete den Anstoss für den Autor, zur Frage nach den zu erwartenden Entwicklungen auf dem Gebiete der chemischen Information und Dokumentation einige Überlegungen anzustellen¹.

Der Chemiker hat mit der Formelsprache eine wohl nur mit der Mathematik vergleichbare, von Sprachen unabhängige, universelle Kommunikationsmöglichkeit. Die damit international unabhängige und gleichzeitig für den Fachmann unverhältnismässig schnelle Informationsaufnahme-fähigkeit ist von ungeheurer Bedeutung. Mit der chemischen Formel wird eine Aussage weit unmissverständlicher als jede, selbst unter Anwendung internationaler Nomenklaturregeln, anderweitige Beschreibung.

In diese Situation wächst der Chemiker während der Ausbildung hinein. Die Benutzung der einschlägigen Literatur wird zur Selbstverständlichkeit. Die Voraussetzungen zur Entstehung und insbesondere die bereits im Gang befindlichen Wandlungen werden dem Studierenden wie dem Praktiker wenig bewusst. Es erscheint deshalb sinnvoll, einmal etwas Zeit der Geschichte, Gegenwart und Zukunft der chemischen Information zu widmen.

Die Wurzel der Fachliteratur liegt wohl insbesondere bei den Fachkreisen des 18. Jahrhunderts. Das Bedürfnis des Einzelnen, neue Erkenntnisse weiterzugeben und mit Gleichgesinnten zu diskutieren, führte zur Gründung von Fachgesellschaften. Aus den Sitzungsprotokollen entwickelten sich Informationsorgane, welche für die Schnelligkeit der Informationsvermittlung und damit zur Förderung der Wissensgebiete bestimmend wurden². Es gab Gesellschaften, welche gewissermassen geschlossene Kreise darstellten, deren Sitzungsakten nur für die Angehörigen der Gesellschaft bestimmt waren. Dort wo die Informationen der interessierten Öffentlichkeit zugänglich wurden, entstand eine bedeutende Aus-

strahlung. In Europa erlangten das Chemische Zentralblatt³, der Beilstein⁴, und die Zusammenfassung der Patentliteratur durch Friedländer⁵, die grösste Bedeutung als geradezu weltweiter Maststab für die chemische Literatur. Schon 1907 befasste sich die American Chemical Society mit der Problematik einer neutralen und weltweiten Erfassung der chemischen Literatur. Sie erkannte die Gefahr einer Abhängigkeit von Europa und entschloss sich zur Gründung ihres Chemical Abstracts Service (CAS), um mit der Herausgabe der Chemical Abstracts eine Kurzfassung, mit Angabe der Original-Literatur, aller Publikationen auf dem grossen Gebiet der Chemie zur Verfügung zu stellen.

Diese kleine Pflanze entwickelte sich anfangs gewissermassen im Schatten des bedeutenden Chemischen Zentralblattes. Der Zweite Weltkrieg machte dann dramatisch deutlich, wie bedeutungsvoll der Entschluss aus dem Jahr 1907 werden sollte. Die Chemical Abstracts wurden trotz gewisser Mängel immer bedeutungsvoller, bis schliesslich das Chemische Zentralblatt im Schatten der Chemical Abstracts stand und sein Erscheinen einstellte. Es gebührt sich, in einer solch groben Zusammenfassung ehrend den Hut zu ziehen und den Gründern und Trägern des Chemischen Zentralblattes wie den Verantwortlichen für die Gründung und Fortentwicklung der Chemical Abstracts den Dank der heutigen Generation uneingeschränkt zum Ausdruck zu bringen. Nicht geringere Würdigung verdienen natürlich auch Werke wie der Beilstein, dessen Bedeutung auch für die Zukunft ausser Frage steht, sowie der Friedländer, welcher in dieser Form nicht mehr existiert, u.a.m.⁶. Der Respekt vor der erbrachten Leistung soll mit wenigen Zahlen unterstrichen werden: Man kann dazu die Anzahl referierter Zeitschriften, den Umfang der Original-Veröffentlichungen u.a.m. betrachten. Alle Masstäbe weisen auch Mängel auf. Es wurde deshalb Zuflucht bei der Seitenzahl des Zentralblattes resp. der Abstracts gesucht.

¹ Gratulationsadresse zur 75-Jahrfeier des American Chemical Abstracts Service, anlässlich des 184. National American Chemical Society Meeting in Kansas City/Missouri, am 14. September 1982. Thema: The International Importance of CAS. Text bisher nicht publiziert.

² Die Herausgabe des ersten chemischen Periodicums ist auf die Initiative von *L. von Crell* (1744-1816), Professor in Göttingen, zurückzuführen. Er ist auch als der Vater der Sekundärliteratur zu betrachten, weil er bereits Artikel (allerdings im vollen Text) aus anderen Schriften, z.B. aus den *Transactions of the Royal Society*, übernahm. Damit war er der allgemeinen Entwicklung wohl um viele Jahre voraus. Die schon seit 1665 existierenden *Transactions of the Royal Society*, London, waren nur für die Mitglieder bestimmt. Erst ab 1832 wurden sie als *Proceedings* auch Aussenstehenden zugänglich.

³ Chemisches Zentralblatt, 1830 als Pharmaceutisches Centralblatt gegründet. Der erste Jahrgang (1830) umfasste 544 Seiten mit 403 Referaten, 110. Jahrgang 1939: 12'294 Seiten mit 70'575 Referaten, 1968: 16'268 Seiten mit 165'260 Referaten. 1969 wurde das Erscheinen eingestellt. (Quelle: Römpp's Chemie Lexikon, O.A. Neumüller Hrsg., Franckh, Stuttgart, 1979, Bd. 1, S. 684).

⁴ *F.K. Beilstein*, St. Petersburg, 1838-1906. Professor an der Technischen Hochschule von St. Petersburg. 1881 erschien die erste Auflage des Beilstein-Handbuchs, 2200 Seiten, 15'000 Verbindungen. Die Fortsetzung des Werkes überstieg bald die Möglichkeiten von Prof. Beilstein. Die 4. Auflage von Beilsteins Handbuch wurde von der Deutschen Chemischen Gesellschaft realisiert (1918-1938, 31 Bände und seither Ergänzungsbände). Seit 1951 ist das Beilsteininstitut der Herausgeber (Verlag Springer, Berlin). Die jüngsten im Beilstein, 4. Ergänzungswerk, erfassten Publikationen stammen aus dem Jahre 1959. Eine Verminderung des Zeitabstandes von der Originalpublikation bis zur Beilsteinpublikation wird angestrebt.

⁵ *R. Friedländer* (1857-1923), Professor an der Technischen Hochschule Darmstadt, Herausgeber des nach ihm benannten Nachschlagewerkes.

⁶ Über den Stand der Technik im Jahre 1958 und viele wertvolle Literaturangaben vgl. *E. Rickli*, *E. Auer* und *H. Zschokke*: *Chimia* 12, 162 (1958).

Chemisches Zentralblatt (1830 - 1969)

(Seitenzahlen pro Jahr)

1877:	832
1887:	1'580
1897:	2'464
1907:	3'912
1917:	2'014
1927:	6'032
1937:	9'520
1947:	5'160
1957:	14'184
1967:	17'194

Chemical Abstracts

(Seitenzahlen pro Jahr)

1907:	3'074
1917:	3'470
1927:	4'098
1937:	8'996
1947:	7'819
1957:	18'706
1967:	45'630
1977:	61'876
1982:	75'938

Zur Gegenwart

Nach diesem oberflächlichen Blick in die Geschichte eines bedeutenden Teiles der chemischen Information und Dokumentation scheint es sehr wichtig, dem heute Studierenden oder praktisch tätigen Chemiker die bereits existierenden Möglichkeiten ins Bewusstsein zu rufen.

Es muss immer wieder festgestellt werden, dass der Benutzer der Literatur über die heutigen Möglichkeiten viel zu wenig Kenntnis hat und weltweit Millionen an Forschungsgeldern verloren gehen, weil die Literatur-Recherchen nicht mit der möglichen Technik ausgeführt werden, oder bereits beschriebene Arbeiten unnötigerweise nochmals ausgeführt werden.

Wir stehen heute, im Zeitalter der Elektronik, auch auf dem chemischen Informations- und Dokumentationsgebiet vor ganz neuen Möglichkeiten, und zwar solchen, die für den Kenner schon tägliche Routine bedeuten, und solchen, die in den nächsten 5 Jahren zur Selbstverständlichkeit werden. Es ist das Gebot der Wirtschaftlichkeit, dass an den Hochschulen hier mehr getan wird. Auf diesem Gebiet ist z.B. die Basler Chemie, was den Informationsbenutzer betrifft, mit an der Spitze der Entwicklung.

Aus der Sicht des Benutzers sind dementsprechend die folgenden Ausführungen zu verstehen. Der Fluss der Entwicklung soll lediglich soweit erwähnt werden, wie er zum Verständnis des heutigen Standes und der Forderungen der Zukunft notwendig ist.

Noch vor 50 Jahren konsultierte der Chemiker die Literatur persönlich, sowohl was die allgemeine Fachinformation als auch was das für seine Arbeiten spezielle Wissen betraf. Mit dem steigenden Volumen der durchzugehen Literatur stieg das Bedürfnis nach einer Arbeitsteilung und für eingehendere Literaturrecherchen wurde die Hilfe von entsprechenden Fachspezialisten gesucht. Der sogenannte «Literaturchemiker» wurde zum begehrten Helfer. Diese Entwicklung veranlasste auch die Produzenten der sogenannten Sekundärliteratur wie Chemical Abstracts, ihre Informationsmittel zu verbessern. Die Flut der Information führte zu einem neuen Schritt - der Indexierung. Nach wenigen Jahren vermochte auch das nicht mehr zu genügen und mit einem weitsichtigen Entschluss wurde die Gegenwart der Zukunft geöffnet - der elektronischen Datenverarbeitung. Was Chemical Abstracts zunächst für die «in-house» Anwendung zur Registrierung und Vorbereitung des gedruckten Materials diente, wurde schon bald weltweit zum Instrument der Benutzer der Information.

Die Verfügbarkeit der chemischen Information in maschinenlesba-

rer Form eröffnete die Möglichkeit des direkten Zugriffes zur Information ab Computer.

Diese neue Technologie ist mehr als nur eine Alternative zum klassischen Weg über das gedruckte Material. Mit ihr können Fragen angegangen werden, die bisher unlösbar waren, deren Beantwortung dem Chemiker aber neue Impulse für seine Forschung geben kann.

Für die Wirkstoff-Forschung von grosser Bedeutung ist beispielsweise die Frage, welche der bekannten Verbindungen einen Satz von bestimmten Substrukturen enthalten. Bei mehr als 5 Millionen heute in der Literatur beschriebenen Verbindungen ist diese Frage anders als mit Computertechnologie nicht zu beantworten. Die Möglichkeiten der verbalen Nomenklatur sind dieser Aufgabe nicht gewachsen und ihre Bedeutung wird wohl zukünftig nicht zuletzt gerade aus diesem Grunde eher sinken als steigen.

Mit der sogenannten On-line-Verfügbarkeit der chemischen Information hat Chemical Abstracts den Grundstein für eine neue Generation von chemischen Informationssystemen gelegt, die nicht allein dem Auffinden bekannter Fakten dienen, sondern als eigentliche Forschungsinstrumente eingesetzt werden können.

Die von den Basler Chemiefirmen 1966 gegründete Benutzergruppe (BASIC) hat beste Kräfte eingesetzt, um die entstehenden Möglichkeiten zu nutzen. Es besteht kein Zweifel, dass die Zukunft diesen auf Computertechnologie basierenden Informationssystemen gehört.

Welche Wünsche und Erwartungen stehen zur Diskussion?

Sowohl die vom Chemical Abstracts Service aufgebauten und in Bearbeitung befindlichen Systeme wie auch das Beilsteinwerk sind von grosser internationaler Bedeutung. Sollen die bedeutenden Leistungen von CAS in ihrer wissenschaftlichen und technischen wie auch wirtschaftlichen Bedeutung noch wirksamer werden, muss vorerst festgestellt werden, wer diese On-line-Benutzer eigentlich sind.

Aus einer historischen Entwicklung heraus war der anfängliche Benutzer sicher der Informations-Spezialist: Generell war ja der Einsatz von Computer-basierten Informationssystemen am Beginn ihrer Entwicklung anspruchsvoll. Kenntnisse von Computer-Betriebssystemen, von umständlichen und ganz verschiedenen Codes und Anfragesprachen, sowie von den Tücken der Terminals und der Telekommunikation waren notwendig.

Der Informations-Spezialist war gewohnt und auch bereit, sich mit diesen Problemen auseinanderzusetzen und sie bei der Erfüllung seiner Aufgabe zu überwinden. Es ist daher verständlich, dass er auch für CAS On-line das anfängliche Zielpublikum war.

Die Fähigkeiten und die Erfahrung prädestinieren den Informations-Spezialisten auch in Zukunft für eine Reihe von Aufgaben:

Gewisse Fragestellungen erfordern den kombinierten Einsatz ganz verschiedener Suchtechniken. Substruktursuche wird etwa mit Suche nach Patentinformation und übrigen Textdaten zu verbinden sein, wobei mehrere verschieden aufgebaute Datenbanken anzufragen sind. Solche aufwendigen Recherchen können nur vom Spezialisten effizient durchgeführt werden.

Sogenannte «once a year users» - beispielsweise aus dem Management - richten nur selten Anfragen direkt an Informationssysteme. Die Bearbeitung solcher Anfragen durch den Spezialisten ist ebenfalls die einzig richtige Lösung.

Die Schulung anderer Benutzer ist eine weitere wichtige Aufgabe, und schliesslich soll der Spezialist eine katalytische Funktion haben, indem er auf Existenz und Einsatzmöglichkeiten von Informationssystemen im allgemeinen hinweist und weiterhin zur Entwicklung neuer Möglichkeiten beiträgt.

In jüngster Zeit sind auf dem Gebiet der chemischen Informationsverarbeitung eine ganze Reihe von Methoden und Systemen entwickelt worden, die es heute dem Laborchemiker erlauben, sich in den meisten Fällen selbst die benötigte Information zu beschaffen. Diese neue Entwicklung wurde ganz wesentlich dadurch erleichtert, dass der Chemiker heute den Dialog mit Informationssystemen in seiner eigentlichen Muttersprache führen kann, d.h. in der Sprache der Strukturformeln. Die interessierenden Strukturelemente werden dabei auf den Bildschirm eines Graphics Terminals gezeichnet, die Antwort erfolgt ebenfalls in Form von Formeln und ist ergänzt

mit zugehöriger Information in alphanumerischer Form.

Als Konzept sind diese Methoden natürlich schon im heutigen CAS On-line realisiert. Die Formel als raschestes Kommunikationsmittel des Chemikers kommt aber nur dann zur vollen Auswirkung, wenn die Formulierung der Anfrage ohne Hilfe eines Spezialisten möglich ist. Die optimale Lösung dieses Problems könnte durchaus in Zusammenarbeit mit Benutzern erarbeitet werden.

Die Konsequenz der hier nur skizzenhaft dargestellten Tatsache, dass solch benutzerfreundliche Technologien verfügbar sind, ist von entscheidender Bedeutung. Es ergibt sich daraus nämlich für die On-line Services von CAS ein neues Zielpublikum: Der Labor-Chemiker als End-user.

Aus der Sicht der Basler Benutzergruppe kann kein Zweifel darüber bestehen, dass heute und in Zukunft die Entwicklung und das Angebot chemischer Informationssysteme auf diese Gruppe von End-usern ausgerichtet werden sollen.

Diese Ueberzeugung ergibt sich zu einem wesentlichen Teil aus der Tatsache, dass in Basel so gut wie anderswo firmenintern solche Systeme bereits eingeführt worden sind und sich bei eben diesen End-usern bereits einer grossen Beliebtheit erfreuen.

Es ist also heute ein durchaus realistisches Konzept, jeder grösseren oder kleineren Gruppe von Chemikern ein billiges Graphics Terminal zur Verfügung zu stellen, über welches sie selbst auf On-line Informationssysteme zugreifen können.

In der Vergangenheit war der Chemiker der «End-Benutzer» der gedruckten Information; in Zukunft wird er es genauso für die On-line Services werden.

Die dominierende Situation der CAS ist offensichtlich. Man kann für das folgende davon ausgehen, dass die gesamte chemische Gemeinschaft auf CAS On-line zugreifen könne. Es stellt sich dann als nächstes die Frage nach dem wünschbaren Inhalt dieses Systems.

Es ist gewiss recht offensichtlich, dass bei einem primär chemischen Informationssystem auch die verschiedenen Aspekte der chemischen Struktur eine zentrale Rolle spielen.

Der Chemiker möchte auf einfache - graphische - Art nach Vollstrukturen und nach Substrukturen suchen können. Dabei sollen alle Aspekte eines strukturellen Elementes für die Suche eingesetzt werden können. Dazu gehört im besonderen auch die Stereochemie.

Als Antwort erhofft sich der Benutzer dann möglichst detaillierte Informationen ganz verschiedener Art zu einer gefundenen Struktur. Beispielsweise hätte er gerne Hinweise auf zutreffende Literaturzitate in möglichst einfacher Form.

Diese Art von Struktursuche wird ja zum Teil schon heute durch CAS On-line ermöglicht. Es wäre aber ein dringender Wunsch vieler Benutzer, dass dabei sämtliche Substanzen bis zurück zum Band 1 der CAS von 1907 einbezogen würden; erste Bestrebungen in dieser Richtung sind auch bereits im Gange.

Neben den strukturellen Aspekten gibt es nun aber noch eine Reihe von anderen Informationsdaten, welche die Chemiker gerne On-line verfügbar hätten.

Wohl bekannt ist die Wichtigkeit der Suche in Textdatenbanken aus den Erfahrungen mit «Lockheed»⁷, «SDC»⁸, und ähnlichen Anbietern entsprechender On-line Services. Es ist für den Chemiker ebenso von grosser Bedeutung, nach Stichworten, Autoren, Handelsnamen oder nach Titeln von Zeitschriften und Büchern suchen zu können, wenn möglich auch nach Kombinationen solcher Suchbegriffe. Ein On-line Textsystem hat deshalb für sich allein schon

einen grossen Wert. Es wird aber besonders wertvoll, wenn Fragen nach Text und Strukturen miteinander verbunden werden können. Letztlich interessant sind für den Chemiker in vielen Fällen die Eigenschaften von Strukturen. Zu diesen gehören physikalisch-chemische Daten, toxikologische Daten, biologische Aktivitäten etc. Gerade für die Wirkstoff-Forschung ist die On-line Verfügbarkeit solcher Daten von zentraler Bedeutung.

Speziell für die industrielle Forschung ist nicht nur die Kenntnis der «realen» Substanzen wesentlich, sondern auch diejenige der «legalen». Damit sind jene Substanzen gemeint, die in den Patenten erfasst sind. Dass auch Patentinformation sehr wohl ab einem On-line System verfügbar gemacht werden kann, demonstriert ja der entsprechende Service bei «Derwent»⁹.

Zukunftserwartungen

Erstaunlicherweise ist auf einem anderen Gebiet der chemischen Informationsverarbeitung bis heute nur wenig entwickelt worden, obwohl dieses Gebiet für akademisch und industriell tätige Chemiker von entscheidender Bedeutung ist. Es fehlt bis heute an umfassenden Reaktionsdatenbanken. Gewiss existieren Systeme für Syntheseplanung und kleinere Reaktionsdatenbanken. Was dem Chemiker aber noch fehlt, ist ein benutzerfreundlicher - graphischer - Zugang zu einem möglichst umfassenden On-line System für Reaktionen. Und für diese Aufgabe ist wohl CAS im selben Masse prädestiniert, wie bei der Strukturinformation.

Aus dieser Uebersicht über den wünschenswerten Inhalt eines zukünftigen CAS On-line Systems wird klar, dass hier eine integrierte chemische Informationsvermittlung anvisiert wird. Diese ist aber nur dann vollständig, wenn auch andere dokumentarische Werke verbunden werden, seien sie nun On-line oder gedruckt verfügbar.

Als Repräsentanten für solche grossen Werke, welche Information in kondensierter und auf Verlässlichkeit geprüfter Form enthalten, seien hier Beilstein und Theilheimer¹⁰ genannt, wohl wissend, dass diese Liste in keiner Weise vollständig ist.

Als Endziel wird also ein inhaltlich weltweit integriertes System anvisiert. Der Forscher könnte dabei über ein universelles User-Interface auf alle ihn interessierenden Datenbanken bei den entsprechenden Anbietern von On-line Systemen direkt zugreifen und erhielte die geeigneten Einstiegsinformationen bei gedruckten Werken. Der Chemiker hätte dann von seinem Terminal aus die gesamte für ihn relevante Information an seinen Fingerspitzen verfügbar. Entscheidend ist dabei, dass er sich in diesem integrierten System einer einheitlichen, extrem benutzerfreundlichen Anfragesprache bedienen kann. Nur dann wird das gewaltige Potential dieses integrierten Systems ausgeschöpft werden können.

Als Verbindung zwischen allen Elementen dieses Systems könnte sehr wohl die CA Registry Number dienen. Bedingung wäre wohl allerdings, dass diese ohne wesentlichen Aufwand für jedermann erhältlich ist. Die CA Registry Number stellt gewissermassen den Fingerabdruck der nach 1965 registrierten chemischen Substanzen dar. Diese eindeutige Etikettierung einer Substanz sollte auch zurück bis 1907 erfolgen und die Registry Number sollte zum obligaten Teil jeder kommerziellen Produkteinformation werden. Das würde bei Bedarf den Schlüssel zu schnellster und umfassender Produkteinformation bringen.

Gelingt es, CAS On-line aus seiner heutigen Form in dieses weltweit integrierte Informationssystem zu entwickeln, so bleibt die internationale Bedeutung von CAS nicht nur erhalten, sie wird im Gegenteil bedeutend zunehmen.

Der Labor-Chemiker als End-user und ein inhaltlich weltweit integriertes On-line System sind neue Dimensionen, die auch konzeptionelle Konsequenzen haben.

⁷ LOCKHEED DIALOG Information Retrieval Service, 3460 Hillview Avenue, Palo Alto, CA 94304 (USA).

Gegr. 1965, 1972 Online Service mit ca. 170 Datenbanken, vor allem über: Agrikultur, Chemie, Erziehung, Energie und Umwelt, Medizin und Biologie, Soziologie, Geschichte, Philosophie, Technik und Wirtschaft.

⁸ SDC System Development Corporation, Search Service, 2500 Colorado Avenue, Santa Monica, CA 90406 (USA).

Gegr. 1970, 1972 Online Service, ca. 60 Datenbanken, vor allem über: Agrikultur, Biologie, Chemie, Derwent-Patentdatenbanken, Energie und Umwelt, Technik.

⁹ Derwent Publication Ltd., Rochdale House, 128, Theobalds Road, London WC1X 8RP (UK).

Gegr. 1951, 1976 Online Service, vor allem über: Sämtliche Patente aus 30 Ländern, wichtige Zeitschriften aus den Bereichen Pharmazie, Veterinärmedizin und Agrochemie, neue chemische Reaktionen (Patente und Zeitschriften).

¹⁰ W. Theilheimer Synthetic Methods of Organic Chemistry, gegr. 1948 (Verlag Karger, Basel), annual survey.

Erstens möchte eine sehr viel grössere Zahl von Forschern jederzeit und rasch Zugang zu diesem System haben.

Zweitens müssen kurze, störungsfreie Telekommunikationswege vorhanden sein, die stets offen sind und nicht durch technische Versagen gestört werden können.

Drittens sollen unter der einheitlichen Abfragesprache des integrierten Systems auch Datenbanken von primär regionaler Bedeutung verfügbar sein.

Für die Lösung dieser Probleme sind zweifellos sogenannte «host centers» auch ausserhalb der USA notwendig, eine Entwicklung, welche von Chemical Abstracts Services bereits eingeleitet wurde. Die Konzepte des Labor-Chemikers als End-user eines integrierten chemischen On-line Systems haben aber noch weitere Konsequenzen.

Insbesondere der industrielle Benutzer von Informationssystemen möchte nicht nur die öffentlichen Daten auf einheitliche Art absuchen können. Mit derselben Einfachheit, sogar mit demselben System möchte er auch auf die firmeninternen Daten zugreifen können. Denn offensichtlich sind es ja dieselben Kategorien von Informationen, die jede grössere chemische Firma auch intern speichern und verfügbar machen will.

Die Kompatibilität externer und interner Daten spielt natürlich für die chemische Industrie eine grosse Rolle. Diese ist nur denkbar, wenn die Produzenten von Informationssystemen und die Benutzer der Systeme und Datenbanken zusammenarbeiten. Auch dies ist bereits eine Realität geworden, insbesondere was die schweizerische chemische Industrie betrifft.

Wie steht es mit der Wirtschaftlichkeit? Natürlich kann es hier nicht darum gehen, eine detaillierte Kosten-/Nutzenanalyse zu präsentieren. Ein ausgewähltes Argument soll hier angeführt werden, welches Investitionsüberlegungen beeinflussen könnte. Industrielle Abschätzungen haben gezeigt, dass bei gewissen Forschungsprojekten bis zu 20% experimentelle Arbeit eingespart werden kann, wenn alle vorhandenen Informationssysteme voll ausgenutzt werden. Die

wirtschaftlichen Konsequenzen davon sind jedem Forschungsleiter sofort klar, ganz unabhängig davon, ob er in der industriellen oder akademischen Forschung tätig ist.

Die Zukunftserwartungen gehen aber bedeutend über die erwähnten Problemkreise hinaus. Auch hier kann gesagt werden, dass die Zukunft schon begonnen hat. Die Nutzung der bestehenden und in Entwicklung begriffenen Systeme wird neue Anwendungsmöglichkeiten im Bereich von Molecular Modelling, Struktur-Wirkungsprognosen und vielen anderen Einsatzgebieten eröffnen.

Zusammenfassung

Wer immer im Bereiche der Chemie auf wissenschaftliche und technische Information angewiesen ist, muss sich bewusst sein, dass die Geschwindigkeit und Wirtschaftlichkeit seiner Arbeit ganz wesentlich von der Nutzung der bereits vorhandenen und demnächst greifbaren elektronischen Informationssysteme bestimmt wird. Ein entsprechender Einsatz setzt aber an der Hochschule voraus, dass der Gebrauch der Systeme mit in das Studienprogramm gehört.

In der Industrie ist der Einsatz dieser Mittel zum Teil bereits zur Selbstverständlichkeit geworden.

Für den Chemiker und insbesondere den Forscher muss das Wissen um die Möglichkeiten elektronischer Informationssysteme und deren praktische Anwendung das werden, was für unsere Vorgänger das Reagenzglas war - ein selbstverständliches und ungeheuer rasches Hilfsmittel.

Literaturhinweise

Zur Entwicklung im besprochenen Themenkreis sei auf die folgenden Beiträge, die in dieser Zeitschrift erschienen sind, verwiesen:

- 1 H.G. Leemann und H.R. Schenk: Ueber eine neuartige Lösung der Spektrendokumentation, *Chimia* 14, 228 (1960).
- 2 G. Langer: Dokumentation von Peptiden, *Chimia* 17, 292 (1963).
- 3 L.M. Rose: Uebersicht über die gegenwärtig verfügbaren Datenbanken für physikalische Eigenschaften, *Chimia* 33, 256 (1979).

Probleme der Schweizer Chemie: Rückblick auf 1982

Wirtschaftliche Aspekte

Im vergangenen Jahr hatte sich die Schweizer Chemie mit einer ganzen Reihe von Problemen zu befassen. Entgegen den Prognosen liess der Wirtschaftsaufschwung noch auf sich warten. Anhaltende Wachstumsschwäche, hohe Zinsen, ungenügende Rentabilität sind nur einige der Faktoren, die sich negativ auf den Geschäftsgang auswirkten. Vorab den Bemühungen zur Eindämmung der Kostenentwicklung ist es hingegen zu verdanken, dass es der chemischen Industrie dennoch gelungen ist, die Ertragslage teilweise zu verbessern. Die kommenden Jahre können jedoch nur mit aktiven Mitteln bewältigt werden; den Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen wird damit eine noch grössere Bedeutung zukommen.

Der sich ausbreitende Protektionismus stellt einen Faktor dar, welcher der chemischen Industrie zunehmend zu schaffen macht. Immer mehr Industriestaaten verbilligen die Produkte der einheimischen Industrie, um den Auslandabsatz zu fördern. Dadurch begegnet die chemische Industrie einer härteren Konkurrenz.

Zwar war es den exportierenden Firmen rein statistisch gesehen weiterhin möglich, ihre Ausfuhren nach einer grossen Zahl von Destinationen zu erhöhen. Die Bezahlung der gelieferten Produkte sowie eine angemessene Rückführung der Erträge in die Schweiz ist in manchen Fällen jedoch ungewiss. Dabei kommt der Frage, wie diese Exportrisiken abgesichert werden können, grundlegende Bedeutung zu; insbesondere, weil die firmeneigene Uebernahme von Exportrisiken zusehends an betriebswirtschaftlich vernünftige Grenzen stösst. Dieser Umstand ist von Bedeutung, wenn man bedenkt, dass die mangelnde Zahlungsfähigkeit verschiedener Länder und wichtiger Kunden längerfristig andauern dürfte. Infolge des hohen Fixkostenanteils ist die Chemie auf eine grösstmögliche ländermässige Verteilung der Exportrisiken angewiesen. Der Möglichkeit der Absicherung von politischen und Transferrisiken durch die

Exportrisikogarantie (ERG) wird dabei absolute Priorität zugemessen.

Pharmazeutische Industrie

Schwierigen Problemen sah sich im vergangenen Jahr auch die Pharmabranche gegenüber. Die staatlichen Eingriffe in die Preisgestaltung und in den volumenmässigen Absatz von Medikamenten haben sich weltweit verschärft. Es handelt sich dabei vorwiegend um sozialpolitisch motivierte Interventionen, welche die Finanzierung der pharmazeutischen Forschung längerfristig gefährden. In einer grossen Anzahl von Ländern war es aus den erwähnten Gründen nur teilweise möglich, die weiterhin ansteigenden Produktionskosten aufzufangen. Einen positiven Beitrag zur Entwicklung konnten hingegen einige neue, hochinnovative Produkte leisten.

Auch auf nationaler Ebene war die pharmazeutische Industrie mit zahlreichen Problemen konfrontiert. Zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang die Totalrevision der Interkantonalen Vereinbarung über die Heilmittelkontrolle und die geplanten, patientenge-rechten Packungsprospekte für Arzneimittel. Mit dem Bundesamt für Sozialversicherung (BSV) wurden erneut Verhandlungen über die Praxis bei der Zulassung von teuerungsbedingten Preisanpassungen aufgenommen. Obwohl hier einige Erfolge erzielt werden konnten, lässt der eigentliche Durchbruch noch auf sich warten.

Auch mit der Revision der Krankenversicherung hatte sich die pharmazeutische Branche zu befassen. Obwohl die Industrie Verständnis für eine auf die Vermeidung von Missbräuchen ausgelegte Preisaufsicht hat, ist sie der Ansicht, dass die vorgesehenen Massnahmen (amtliche Festsetzung der Arzneimittelpreise und Einschränkung der Medikamentenvergütung durch die Krankenkassen) ihr Ziel verfehlen und teilweise sogar verfassungswidrig sind.

Umweltschutz und Chemiefeindlichkeit

Beträchtliche Bedeutung kam im vergangenen Jahr dem geplanten Umweltschutzgesetz zu. Die chemische Industrie steht dem Gese-

tzesentwurf und den darin formulierten Grundsätzen zum Schutze des Menschen und seiner natürlichen Umwelt grundsätzlich positiv gegenüber. Sie ist aber der Ansicht, dass die jetzige, vom Nationalrat bereits gutgeheissene Fassung nochmals einer kritischen Ueberprüfung bedarf. Die zum Teil einschneidenden neuen Bestimmungen würden gerade die Lage der mittleren und kleinen Unternehmen erschweren, die gesamtschweizerisch ein erhebliches Industriepotential verkörpern.

Auf der Basis einer sachlichen Information versuchte die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) der wachsenden Chemiefeindlichkeit entgegenzutreten. Mit verschiedenen Massnahmen wurde die breite Öffentlichkeit über die positiven Leistungen der chemischen Industrie informiert und dokumentiert. Der Tatsache, dass die SGCI 1982 ihr 100-jähriges Bestehen feierte, war es zu verdanken, dass gerade auf diesem Gebiet vermehrte Anstrengungen (TV-Spots, Chemie-Zeitung) unternommen werden konnten. *IC*

Beurteilung der schweizerischen Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen

Um eine Übersicht der Gesamtsituation im Bereich von Forschung und Entwicklung (F + E) zu erhalten, die einerseits den finanziellen Aufwand und andererseits den Einsatz des höher ausgebildeten Personals berücksichtigt, ist es zweckmässig, die Werte von verschiedenen Branchen miteinander zu vergleichen. Im Bericht über Forschung und Entwicklung in der schweizerischen Privatwirtschaft (Vorort des Schweizerischen Handels- und Industrievereins, Ende 1982) findet man einige interessante statistische Angaben zu diesem Thema: In der nachstehenden Tabelle wurden die beiden wichtigsten Branchen, die Maschinenindustrie und die Chemie, herausgegriffen (alle Angaben für 1980, nur Inland). Die Gesamtzahlen zeigen das erfreuliche Resultat, dass trotz der wirtschaftlichen Schwierigkeiten Ausgaben und Personalzahlen von 1975 bis 1980 klar zugenommen haben, erstere real um ca. 5%. Diese Zunahme

ist weniger markant als in der Zeitperiode 1970/75. Interessant ist der Umstand, dass auch die Zahl des Forschungs- und Entwicklungspersonals mit höherer Ausbildung (Hochschulen und Ingenieurschulen) diesmal weniger zugenommen hat als die entsprechende Gesamtzahl des Forschungspersonals. Der Vorgang einer gewissen Sortimentsbeschränkung und der damit verbundenen Forschungsspezialisierung findet hier seinen Niederschlag; die Unternehmen suchen die Forschungseffizienz zu steigern. In diesem Sinne ist auch die starke Zunahme des technischen Fachpersonals zu verstehen.

Die geschilderte Gesamtentwicklung verteilt sich ungleich auf die einzelnen Branchen. Je nachdem, ob der personelle Einsatz oder die absoluten Ausgaben als Kriterium genommen werden, ist die Maschinenindustrie oder die Chemie als Nummer 1 bezüglich Forschung zu betrachten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Kostenstrukturen dieser beiden Hauptbranchen im Forschungs- und Entwicklungsbereich recht verschieden sind. Die Laboratorien der Chemie und ihre apparative Ausrüstung erfordern zur Verbesserung der Effizienz ständig grössere Mittel. Auf der anderen Seite erlaubt dies, den personellen Zuwachs in Grenzen zu halten.

Die Chemie trägt auch in wachsendem Umfang zusätzliche Kosten, die ausserhalb der Firmen anfallen und aus der Zusammenarbeit mit anderen Forschungsinstituten und den stetig steigenden Anforderungen für die Registrierung von neuen Arznei- und Pflanzenschutzmitteln resultieren. Auch ist interessant, bei dieser Branche festzustellen, dass der personelle Bestand in F + E bei den grösseren Firmen stagnierende Tendenz aufweist, während in den letzten Jahren das Forschungspotential bei den mittleren Firmen im Zusammenhang mit der zunehmenden Verlagerung der Spezialitätenchemie überproportional zugenommen hat.

Branchenmässig können Steigerungen der Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen vor allem in der Gruppe Nahrungsmittel-, Papier- und Kunststoffindustrie in der Maschinen- und Elektroindustrie, dann aber auch bei der Chemie festgestellt werden. Die Uhrenindustrie blieb stationär, während die Baubranche einen Rückschritt aufwies. *IC*

	Stand 1980	Fr./Pe* in 1000 Fr.	Veränderung in % seit 1975
<i>Chemische Industrie</i>			
Aufwand	in Mio. Fr. 1490		+ 19
Personal höhere Ausbildung total	Pe 8201		+ 7
Höhere Ausbildung, in F + E tätig	Pe 3339	446	- 1
Gesamtpersonal in F + E (inkl. techn. Fachpers.)	Pe 6668	223	- 8
<i>Maschinenindustrie</i>			
Aufwand	in Mio. Fr. 1124		+ 20
Personal höhere Ausbildung total	Pe 14813		+ 24
Höhere Ausbildung, in F + E tätig	Pe 6292	179	+ 17
Gesamtpersonal in F + E (inkl. techn. Fachpers.)	Pe 10860	103	+ 51
<i>Industrie gesamt</i>			
Aufwand	in Mio. Fr. 2770		+ 19
Personal höhere Ausbildung total	Pe 26084		+ 17
Höhere Ausbildung, in F + E tätig	Pe 10306	269	+ 10
Gesamtpersonal in F + E (inkl. techn. Fachpers.)	Pe 19010	146	+ 20

*Pe = Personaleinsatz

Scientists Achieve lowest-ever Liquid Temperature

Physicists at Lancaster University in northern England are claiming the lowest liquid temperature ever achieved anywhere.

A five-man team from the university's physics department says it has achieved the successful cooling of liquid helium-3 to around one tenthousandth of a degree above absolute zero. This is three million times colder than normal room temperature.

Low temperature physics has always been one of Lancaster University's research specialities and the department claims its recent achievements in this field have established the university as one of the foremost laboratories in ultra-low temperature physics.

The present research programme was started in 1977 and has received major support from the UK Science and Engineering Research Council. New techniques developed by the Lancaster researchers for cooling liquid helium are said to represent a significant advance on those used elsewhere.

Scientists worldwide are working to further understand the very unusual properties of matter in this frontier region. The Lancaster group is particularly interested in the properties of «superfluid» helium-3, a state of matter which only exists below about one thousandth of a degree above zero.

These properties have been probed by vibrating a wire, in the same way that a string is plucked on an electric guitar, and measuring the damping of the wire as it moves in the fluid. Superfluidity is demonstrated by the fact that damping falls by a factor of a million in the temperature band achieved at Lancaster below one thousandth of a degree.

A university spokesman said that the new temperature range that has now become available as a result of the record low liquid temperature just achieved opens the door to a variety of new types of experiment on this «unique» state of matter. *John F. Webb/LPS*

Forschungsziel: Antikörperproduktion in grösserem Umfang*

Die Universität von Surrey nimmt ein grossangelegtes Forschungs- und Entwicklungsprojekt in Angriff, bei dem es darum geht, festzustellen, ob es möglich ist, hochreine Antikörper in weit grösserem Umfang zu produzieren, als dies mit den bereits vorhandenen Techniken möglich ist. Durchgeführt wird das Projekt von der Abteilung für Biotechnik in Zusammenarbeit mit den Abteilungen für Biochemie und Verfahrenstechnik.

Antikörper sind Proteine, die der Organismus als Reaktion auf das Eindringen eines fremden chemischen Stoffes produziert; sie verbinden sich nur mit den Fremdstoffen, durch die ihre Produktion ausgelöst wird. Diese hochspezifische Reaktion kann zur Feststellung der Qualität bestimmter Hormone und Medikamente im Blutstrom genutzt werden, und zwar selbst dann, wenn diese in kleinsten Konzentrationen vorhanden sind.

Die Produktion und Verwendung von Blutseren, die bekannte Antikörper enthalten, sogenannter Antiseren, ist jetzt bei so hochentwickelten Messverfahren wie den Radioimmunotests und diagnostischen Systemen wie der Immunhistologie weit verbreitet. Die Universität von Surrey ist international bekannt für die Entwicklung vieler verschiedener Antisera zur Entdeckung einer ganzen Reihe von Proteinen, Hormonen und Arzneimitteln in den Körperflüssigkeiten. Unter Leitung der Abteilung für Biochemie produziert und verteilt eine Organisation im Namen der Universität und örtlicher Gesundheitsbehörden alljährlich Antisera im Wert von 250 000 Pfund für Krankenhauslabors in dieser Region; eventuelle Ueberschüsse werden an Krankenhausbehörden und Forschungszentren andernorts in Grossbritannien und im Ausland verkauft. Die Einkünfte aus diesen Verkäufen - zur Zeit etwa 50 000 Pfund im Jahr - werden zur Unterstützung weiterer Forschungsarbeiten verwandt.

Wenn das neue Projekt erfolgreich ist und man die Möglichkeit hat, die Produktionsmenge hochreinen Antiserums beträchtlich zu steigern, könnte es rentabel sein, Antikörpertechniken auch in Bereichen ausserhalb der Medizin in weit stärkerem Masse einzusetzen. Angesichts der mit einer solchen Produktionsvermehrung verbundenen beträchtlichen Schwierigkeiten ist es jedoch unwahrscheinlich, dass vor Mitte 1984 definitive Ergebnisse vorliegen werden.

BN

*Siehe auch: R. Y. Andres: dieses Heft, Seite 257

Neue therapeutische Möglichkeiten dank Immunität*

Das Immunsystem besteht, vereinfachend gesagt, aus einer Gruppe hochspezialisierter Zellen, die im Blut, in den Lymphknoten, in der Milz und im übrigen Körper verteilt sind. Seine schwierige Aufgabe ist es, Fremdstoffen dort, wo sie nicht hingehören, zu erkennen und wegzuschaffen. Aus diesem Grund muss das Immunsystem zuerst einmal alle Moleküle und molekularen Komplexe erkennen können, die an einen bestimmten Ort hingehören.

Obwohl auf dem Gebiet der Immunologie schon längere Zeit geforscht wird, betrachtet man diese Disziplin erst seit ein paar Jahren als Grundlage für neue Behandlungsarten. Man weiss auch seit längerem, dass gewisse Bakterienarten, insbesondere die Mykobakterien, zu denen auch die Tuberkuloseerreger zählen, eine ausgezeichnete, stimulierende Wirkung auf das Immunsystem ausüben. Praktisch bedeutet das die Aktivierung der Makrophagen, das heisst, jener wichtigen «abfallverschlingenden» Zellen im Blut, die jeden Eindringling attackieren. Forscher verschiedener Laboratorien haben herauszufinden versucht, welcher Bestandteil der Mykobakterien die Makrophagen zu dieser Aggressivität anregt. Dabei ist es gelungen, diesen Bestandteil auf ein einfaches Molekül zurückzuführen. Es besteht aus zwei Aminosäuren und einem Zucker und wird als Muramyldipeptid (oder kurz MDP) bezeichnet. Diese MDP-Derivate versucht man einerseits zur Wirkungssteigerung von

*siehe auch: R. Y. Andres: dieses Heft, Seite 257

Impfstoffen — also zur Verhütung von Krankheiten — und andererseits bei der Behandlung bestimmter, bereits bestehender Krankheiten einzusetzen.

Die Aufgabe des körpereigenen Abwehrsystems in der Behandlung verschiedener Krankheiten

Die Immunologen beschäftigen sich heute ebenso mit der Lösung der Gesundheitsprobleme in der Dritten Welt (Programm gegen die rheumatische Herzerkrankung, Tropenkrankheiten) wie auch mit neuartigen Behandlungsmethoden für Krebs — die Krankheit der entwickelten Länder. Eine vom Immunologen F.M. Burnet vorgeschlagene Hypothese zur Krebsentstehung hatte auf immunologische Grundlagen zu diesem Thema einen nachhaltigen Einfluss. Burnet schlug vor, dass die Funktion des Immunsystems unter anderem darin bestehe, ständig im Körper entstehende krebsig entartete Zellen wegzufangen. Nach dieser Hypothese ist Krebs das Resultat eines verhängnisvollen Durchbrechens dieses Überwachungssystems. Die Theorie ermöglicht demnach unmittelbar Therapieansätze, die auf eine Wiederherstellung der immunologischen Überwachung abzielen. Obwohl andere Forscher dieser Theorie skeptisch gegenüberstehen, sind auch sie der Meinung, dass die Immunologie bei der Entwicklung neuer Therapieformen gegen Krebs eine wichtige Rolle spielen könnte.

Man wird immer wieder daran erinnert, dass die Früherfassung ein entscheidendes Element einer erfolgreichen Krebsbehandlung ist. Gleichermassen entscheidend ist auch die frühe Metastasennachweis für die Therapieaussichten, denn selten ist der Primärtumor die Todesursache. Speziell markierte (isotop-markierte) tumorspezifische Antikörper können bei der Lokalisierung neu angesiedelter Sekundärgeschwülste eine wichtige Aufgabe übernehmen. Einen gefundenen Tumor muss man aber auch beseitigen können. Hier könnte die Spezifität von Antikörpern dazu verwendet werden, tumor-abtötende Medikamente an die Krebszellen heranzutragen.

Verbesserung der Wirkung von Zytostatika

Antitumor-Medikamente (Zytostatika) sind überaus giftig, weil sie nämlich alle sich teilenden, sich vermehrenden Zellen abtöten — und das sind nicht nur Krebszellen. Wenn es gelänge, Zytostatika so an Antikörper zu koppeln, dass diese aufgrund der Spezifität von Antikörpern direkt an den Wirkungsort verfrachtet werden könnten, dann würde der gezielte Einsatz und die Wirksamkeit der medikamentösen Krebsbehandlung entscheidend verbessert. Bisher ergaben sich in diesem Zusammenhang vor allem zwei Schwierigkeiten: entweder wird das Zytostatikum mit Hilfe des Antikörpers zwar sicher an den Tumor herangebracht, kann aber im Wirkungsort zur Entfaltung der vollen Wirksamkeit von seinem Träger nicht abgelöst werden, oder das Zytostatikum löst sich bereits im Blutstrom vom Antikörper ab und schädigt so auch normale Zellen. Trotz aller Schwierigkeiten wird an diesem neuen Konzept weitergearbeitet.

IC

Quelle: «Immunität — der natürliche Weg», Ciba-Geigy Magazin 4/82

Ägypten: Mit Strahlung gegen Insekten

Um die ägyptische Obst- und Gemüseproduktion qualitativ und quantitativ zu verbessern, wird die Internationale Atomenergieorganisation (IAEO) gemeinsam mit der ägyptischen Regierung ein Projekt zur Ausrottung der Mittelmeerfruchtfliege durchführen. Dieser Schädling beeinträchtigt die Obstproduktion des Landes wesentlich. Am 25. Oktober wurde in Ägypten ein entsprechendes Abkommen unterzeichnet.

Mit Hilfe ionisierender Strahlung soll die Mittelmeerfliege innerhalb von vier Jahren ausgerottet werden. Bei diesem Verfahren werden Fliegen in riesiger Anzahl gezüchtet, die Männchen durch starke radioaktive Strahlung sterilisiert und anschliessend ausgesetzt. Wenn genügend viele Weibchen sich mit sterilen Männchen paaren, bleibt die Nachkommenschaft aus. Die Kosten des Programms werden auf über \$ 19 Mio geschätzt, wovon die IAEO mehr als die Hälfte beisteuern wird.

SVA

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Chronik

Verleihung der Werder-Medaille

Bei der Werder-Medaille handelt es sich um einen im Jahr 1944 von verschiedenen Organisationen der schweizerischen Lebensmittelindustrie und des Lebensmittelhandels sowie vom Kantonschemikerverband zu Ehren des langjährigen, verdienten Chefs der Abteilung Lebensmittelkontrolle beim Bund, Herrn Prof. J. Werder, geschaffenen Preis. Dieser wird an Persönlichkeiten, die sich auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie ausgezeichnet oder die in anderer Weise grosse Verdienste um die Kontrolle, Gesetzgebung oder Technologie der Lebensmittel erworben haben, erteilt.

Am 8. April 1983 fand im Grossratsgebäude des Kantons Aargau in Aarau erneut eine Verleihung der Werder-Medaille statt. Preisträger waren Herr Prof. E. Matthey, gewesener Chef der Abteilung Lebensmittelkontrolle am Bundesamt für Gesundheitswesen und Herr E. Merk, Kantonschemiker des Kantons Thurgau.

Herr Prof. Matthey war während seiner ganzen beruflichen Laufbahn in der Lebensmittelkontrolle tätig. Bevor er nach Bern kam, amtierte er als Kantonschemiker des Kantons Waadt. Die Hauptverdienste von Herrn Matthey liegen in seiner internationalen Tätigkeit, wo er besonders erfolgreich war. Im Rahmen des Codex Alimentarius leitete Herr Matthey nicht nur verschiedene Komitees, sondern präsidierte ebenfalls die FAO/WHO-Kommission des Codex Alimentarius.

Mit Herrn Merk wurde ein Laborspezialist ausgezeichnet. Der ausgebildete Chemiker fand früh eine Neigung zur Mikrobiologie und seine grössten Verdienste sind auf diesem Gebiet zu finden. So leistete er Pionierarbeit auf dem Gebiet des Bakteriennachweises und der Bestimmung mikrobieller Giftstoffe.

Hochschulnachrichten

Universität Basel

Dr. Bernd Ludwig erhielt die *venia docendi* für Biochemie.

Universität Fribourg

Dr. Valentin Rautenstrauch wurde zum Titularprofessor für organische Chemie ernannt.

Universität Zürich

Prof. Dr. Max Viscontini, Ordinarius für organische Chemie, trat am 15. April 1983 altershalber zurück. Vergleiche den Artikel zu seinem 70. Geburtstag in CHIMIA 37, 25 (1983).

Veranstaltungen

Inland

Berner Chemische Gesellschaft

29. Juni 1983: Dr. K. Egger (Amt für Umweltschutz und Lebens-

mittelkontrolle der Stadt Bern), Chemische Reaktionen in der Umwelt.

(Um 16.30 Uhr im Hörsaal 16, Erdgeschoss Nordblock, der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, Bern).

Chemische Gesellschaft Zürich

29. Juni 1983: Prof. Dr. G. Wilke (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr), Übergangsmetallkomplexe in der homogenen Katalyse.

6. Juli 1983: Prof. Dr. G. Wegener (Institut für Makromolekulare Chemie, Universität Freiburg), Organische Metalle und Polymere mit metallähnlicher Leitfähigkeit.

(Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal 15-G-19 der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich).

The International Association of Environmental Analytical Chemistry

1st Workshop on Carcinogenic and/or Mutagenic Metals (Environmental Chemistry, Analytics, Biological Effects)

September 12-14, 1983

with short course on «Speciation Techniques in Analytical Chemistry», September 15-16, 1983,

Université de Genève, Sciences II, Geneva (Switzerland).

Address for information and registration:

Workshop Office. Depart. of Inorganic, Analytical and Applied Chemistry. Sciences II. Quai E. Ansermet 30, CH-1211 Geneva 4 - Switzerland. Tel. 41/22/21 93 55, Telex: CH-421 159 SIAD.

INELTEC 83 / SWISSDATA 83

Fachmesse für industrielle Elektronik, Elektro- und Installationstechnik/ Fachmesse für Datenverarbeitung in Technik und Forschung

5.-10. September 1983

Schweizer Mustermesse, Basel

INELTEC/SWISSDATA, Postfach, CH-4021 Basel

163. Jahresversammlung der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft

13.-16. Oktober 1983

Delémont und Porrentruy

Generalsekretariat der SNG, Hirschengraben 11, Postfach 2535, 3001 Bern

Ausland

Society of Chemical Industry

102nd Annual Meeting «Adapting to the Future»

4-7 July 1983

Trinity College, Dublin

Conference Secretariat: Society of Chemical Industry, 14/15 Belgrave Square, London SW1X8PS, England

International Conference on On-line Surveillance and Monitoring of Plant Reliability / ICOSM 83

31 August - 2nd September 1983 London
Conference Secretariat: Society of Chemical Industry, 14/15 Belgrave Square, London SW1X8PS, England

IXth Colloquium on Heterocyclic Chemistry

26.-28.9.1983 Bruxelles, Belgium
Université Libre de Bruxelles
Further informations: Prof. A. Maquestiau, Université de Mons, Faculté des Sciences, Chimie Organique, Avenue Maistriau, 19, B-7000 Mons, Belgium

Buchbesprechungen

World Energy Supply

Resources, Technologies, Perspectives.
By *Manfred Grathwohl*. 1982. X + 450 pages, 86 figures, 66 tables. Walter de Gruyter-Verlag Berlin/New York. Hardcover DM 120.—
Schon nach dem ersten, sicher aber nach dem zweiten «Erdöl-schock» hat sich jedes verantwortungsbewusste Mitglied unserer Industriegesellschaft mit dem Problemkreis Energie auseinandergesetzt. Sparmöglichkeiten wurden gesucht, alternative Energiequellen studiert. Das vorliegende Buch versucht eine umfassende Erklärung der weltweiten Zusammenhänge und Möglichkeiten. Neben einer Darstellung des Energieverbrauchs werden die einzelnen Energieträger wie Kohle, Erdöl, Erdgas, Kernenergie, Sonnenenergie u.a. besprochen und deren Anteil an der weltweiten Energieversorgung erläutert. Ausführlich werden dabei auch Umwelt- und Sicherheitsprobleme diskutiert und ihre Bedeutung gewichtet. — Für den am Energieproblem interessierten Leser bietet das Buch mit seinen über 200 Literaturzitaten einen ausgezeichneten Überblick über den ganzen Fragenkomplex. *W. Richarz*

Crystals. Growth, Properties, and Applications.

Vol. 6: Field-Ion Microscopy.
By *R. Wagner*. 1982. V + 117 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 86.—

Das von E.W. Müller 1951 beschriebene Feldionenmikroskop liefert bei Vergrößerungen von etwa einer Million direkten Einblick in den atomaren Aufbau der Oberfläche einer Wolfram-Spitze. Inzwischen hat das konventionelle Durchlicht-Elektronenmikroskop die Schwelle atomarer Auflösung ebenfalls erreicht. Ausserdem stellt die Beugung langsamer Elektronen (Low Energy Electron Diffraction; LEED) ein weiteres Instrument zur Untersuchung der ersten Atomlage eines festen Stoffes dar. Das Feldionenmikroskop hat sich seit 1951 erheblich entwickelt, worüber der Band von R. Wagner berichtet. Fortschritte wurden insoweit erzielt, als ausser Wolfram auch andere Metalle untersucht werden können. Neueren Datums ist ferner die Möglichkeit der Mikroanalyse einzelner Atome. Das Buch ist in sechs Kapitel unterteilt. Nach einer kurzen Einleitung wird auf 30 Seiten das Grundlegende abgehandelt. Es folgen 12 Seiten über die Massenspektroskopie einzelner Atome. Ausführlicher ist mit über 70 Seiten das Kapitel 4 mit neueren Ergebnissen: Gitterschäden durch ionisierende Strahlung, Erholung nach Bestrahlung, implantierte Spezies, Clusters, Ordnungsphänomene, Korngrenzen, Segregation und Ausscheidungen. Einige Seiten behandeln am Schluss Halbleiter und metallische Gläser. Die Referenzen umfassen 269 Zitate meist neueren Datums d.h. aus den Jahren 1970 - 1980. Die wichtigste Beschränkung für das Feldionenmikros-

kop ist nach wie vor, dass das Untersuchungsobjekt in Form einer Spitze mit 100 Å Radius vorliegen muss. Dies ist nunmehr ausser für Wolfram auch für die Elemente Fe, Cu, Pt, Ni, Ti u.a.m. möglich. Das Buch gibt einen guten Überblick über das in den letzten Jahrzehnten Erreichte. *G. Giovanoli*

Principles of Soil Chemistry

By *Kim H. Tan*. 1982. XII + 288 pages, bound, illustrated. Marcel Dekker, Inc., New York and Basel. Price SFr. 104.—

Die Hinwendung vieler Wissenschaftler auf ökologische Probleme hat es mit sich gebracht, dass das Interesse am Boden und den in ihm ablaufenden chemischen und biologischen Vorgängen enorm zugenommen hat. Ausgezeichnete Monographien, welche die Bodenchemie in all ihren Aspekten auf wissenschaftlich fundierter Basis im Detail behandeln, sind in den letzten Jahren erschienen. Was bislang fehlt, ist eine kurze, ausgewogene Darstellung, die sich auch als Lehrbuch für Studenten höherer Semester (Agronomen, Biologen, Oekologen usw.) eignen würde. Das vorliegende Buch könnte von seinem Konzept her diese Lücke füllen. Leider ist der Text aber so unsorgfältig und unausgewogen verfasst, dass man das Werk mit dem besten Willen nicht empfehlen kann. Man gewinnt beim Lesen den Eindruck, dass hier in aller Eile einzelne Abschnitte aus verschiedenen anderen Texten zusammengestellt wurden, ohne dass dem Autor die notwendige Synthese gelang. So werden zum Beispiel im Kapitel «Adsorption in Soils» 4 verschiedene Adsorptionsgleichungen vorgestellt, ohne dass deren Anwendbarkeit auf Vorgänge im Boden diskutiert wird.

Zwischen den einzelnen Kapiteln bestehen beträchtliche Unterschiede im Tiefgang. Während im einführenden Kapitel ein Review der grundlegenden chemischen Prinzipien auf Sekundarschulstufe geboten wird, werden später EPR- und NMR-Spektren von Huminstoffen gebracht, ohne dass näher auf das Prinzip dieser Methoden eingegangen wird.

Das Buch enthält zur Illustration des Textes zahlreiche Abbildungen und Figuren, von denen viele recht unglücklich ausgewählt sind. Einige sind missverständlich, irreführend, unvollständig oder ganz einfach falsch (vgl. z.B. S. 69, 94, 103, 119). Das gleiche gilt für viele Formelschemata (S. 175, 186, 208).

Im Appendix A werden einige physikalische Konstanten im cgs-System angegeben (OK = + 273°C!). Dafür bringt Appendix E die Grundeinheiten des SI-Systems, welche aber im Buch nirgends Verwendung finden. Die Liste der Ungereimtheiten liesse sich beliebig vermehren.

Alles in allem ein unerfreuliches Buch, das den hohen Preis in keiner Weise rechtfertigt. *H. Sticher*

Moderne Regressionsanalyse

Mit Anwendungsbeispielen aus Biologie, Chemie und Medizin.
Von *Harry Mager*. 1982. X + 342 Seiten. Otto Salle Verlag Frankfurt a.M./Berlin/München und Verlag Sauerländer Aarau/Frankfurt a.M./Salzburg. Preis ca. DM 150.—

Dieses Buch behandelt in zwei Teilen in ausführlicher Weise die Methoden und Techniken der linearen Regression. Im ersten Teil werden die theoretischen Grundlagen eingehend diskutiert. Angenehm fällt hier auf, das sich der Autor, wo immer zweckmässig, der Matrixschreibweise bedient, was die Lesbarkeit der Formeln sehr begünstigt. Im zweiten Teil werden diese beschriebenen Verfahren anhand praktischer Beispiele aus der Chemie, der Biologie und der Medizin illustriert und erläutert. Diese Zweiteilung führt gezwungenermassen zu Doppelspurigkeiten im Text. Ich finde den Titel des Buches etwas zu vielversprechend. In einer Monographie über moderne Regressionsanalyse erwartete ich eigentlich eine ausführliche Diskussion über nichtlineare Regressionsmethoden nebst den klassischen linearen Verfahren. Davon ist aber in diesem Buch überhaupt nicht die Rede. Da die modernen quantitativen Wissenschaften immer mehr auf nichtlineare Modelle zurückgreifen und zu-

rückgreifen müssen, empfinde ich dieses Nichteingehen auf einen wichtigen Zweig der modernen Regressionsanalyse in diesem Buch als eine empfindliche Lücke.

J.W. Stucki

Encyclopaedia of the Terpenoids. A - H

Encyclopaedia of the Terpenoids. I - Z

By *John S. Glasby*. 1982. 2646 pages. John Wiley + Sons. Chichester / New York / Brisbane / Toronto / Singapore. Price £ 250.—.

Das von vielen an der Terpenchemie Interessierten mit Spannung erwartete Kompendium liegt nun in zwei dicken Bänden vor. Das Vorwort umfasst ganze 7 Druckzeilen und enthält leider keinen einzigen Hinweis auf frühere, referierende Literatur. Terpene und Terpenoide werden in alphabetischer Reihenfolge aufgezählt mit jeweiliger Angabe von Summenformel, einigen (nicht immer sinnvollen!) physikalischen Daten, gelegentlichen Hinweisen auf Reaktionen, Spektren, 1 bis 2 Literaturstellen und einer meist sorgfältig gezeichneten Formel.

Auf den ersten Blick ein erfreuliches, sauber ausgestattetes Werk! Doch erregt schon bei «Abienol» der Satz «absolute configuration determined from IR and MS» Stirnrunzeln. Der Leser wird misstrauisch und beginnt genauer hinzusehen, und siehe da: ungewöhnlich viele Formelzeichnungen sind unvollständig und fehlerhaft; Angaben über Vorkommen eines spezifischen Terpenoids ganz unvollständig und teilweise unrichtig, etliche botanische Bezeichnungen enthalten Fehler; Zitate sind oft willkürlich herausgegriffen; Formelbilder, die weder eine relative noch eine absolute Konfiguration wiedergeben, werden konstant als «Struktur» bezeichnet; die Auswahl der Verbindungen mit gemischter Biogenese ist vollkommen willkürlich und überhaupt nicht repräsentativ; Pteroside und Polyene sind keine Terpenoide; Undulatin ist kein Quassinoid usw. usw.

Dass die alphabetische Aufführung von Verbindungen das Erkennen von biogenetischen Zusammenhängen verunmöglicht, sei nur am Rande angemerkt. Alles in allem: ein Buch aus der Retorte, möglicherweise zusammengestellt aus einem unvollständigen und fehlerhaften Computerprogramm. Schade um den Druckaufwand und die Verlagskosten!

C.H. Eugster

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie

4. Auflage.

Band 22: Stähle bis Textilfärberei. Herausgegeben von *E. Bartholomé* et al. 1982. XIV + 716 Seiten, 210 Abb. und 185 Tabellen. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel. Preis DM 545.—.

Die Schwerpunkte dieses 22. Bandes der bekannten Encyklopädie liegen am Anfang und am Schluss: Unter dem (ersten) Stichwort «Stähle» wird auf insgesamt 164 Seiten ein vollständiger Überblick von der Erzeugung über die Behandlung und Verarbeitung, bis zu den verschiedenen Stahlqualitäten gegeben. Gemäss ihrer grossen Bedeutung beanspruchen Festigkeitsstähle und chemisch beständige Stahlsorten relativ viel Raum. Der Abschnitt berücksichtigt nicht einseitig Theorie, Praxis oder Normen, sondern ist ausgewogen und leicht lesbar. Das ausführliche Literaturverzeichnis enthält Zitate bis zum Jahr 1982.

Der zweite Schwerpunkt verteilt sich auf die beiden letzten Stichworte, nämlich «Textildruck» und «Textilfärberei». Diese Kapitel nehmen total 152 Seiten ein und stammen von insgesamt 16 (!) kompetenten Fachleuten. Auch hier ist die Darstellung, illustriert durch typische Beispiele und Richtrezepte, bemerkenswert vollständig und auf dem neuesten Stand (Lit.-Hinweise vereinzelt sogar bis 1983!).

Recht umfangreich sind ferner die Kapitel «Tenside» (61 S.) und «Stärke» (44 S.), beide ebenfalls mit vielen Abbildungen, Diagrammen und Tabellen. Weil man die Qualität eines Beitrags und seine Bedeutung für den einzelnen Leser kaum anhand des Umfangs

beurteilen kann, seien hier auch die andern (kürzeren) Kapitel des Bandes genannt: Steingut, Steinzeug, Stickstoff, Stickstoffwasserstoffsäure, Strahlenchemie, Strontium, Styrol, Sulfaminsäure, Sulfone und Sulfoxide, Supraleitung, Süsstoffe, Tabak und Tabakwaren, Tallöl, Tantal und Ta-Verbindungen, Tee, Teer und Pech, Tellur und Te-Verbindungen.

Druck und Ausstattung des auch einzeln erhältlichen Bandes sind, wie gewohnt, vorzüglich.

M. Brönnimann

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Tc - Technetium. Supplement Volume 2: Metal. Alloys. Compounds. Chemistry in Solution. Ed. by *H.K. Kugler* and *C. Keller*. 1983. 66 ills. XVI + 307 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 993.—.

Technetium ist das leichteste Element, von dem keine stabilen Isotope bekannt sind. Seinen endgültigen Namen erhielt das Element 1947, zehn Jahre nach der offiziellen Entdeckung. 1941 publizierte das Gmelin-Institut einen Band mit dem Titel «Masurium» über dieses Element. Die Diskussion der Eigenschaften von Technetium wurde im Ergänzungsband 1 (1982 erschienen) begonnen und wird im vorliegenden Band 2 fortgeführt und abgeschlossen. Er ist vollständig in englischer Sprache geschrieben und enthält Beiträge von Wissenschaftlern aus Hochschulen und Kernforschungszentren. Dem kurzen Kapitel 11 (K. Schwochau, Jülich) «Technetium Metal and Alloys» folgen die umfangreichen Kapitel 12 (C. Keller, Karlsruhe; I.B. de Alleluia, Rio de Janeiro; R.D. Peacock, Leicester; K. Schwochau, Jülich) «Compounds of Technetium» und 13 (J. Burgess und R.D. Peacock, Leicester) «Chemistry in Solution». S. Möbius, Karlsruhe, ist der Verfasser der abschliessenden kurzen Kapitel 14 «Solvent Extraction», 15 «Ion Exchange», 16 «Other Separation Methods» und 17 «Extraction Behavior in Molten Salts, Molten Metals, and Nonaqueous Solutions». Auffallend im Kapitel 12 ist das Fehlen detaillierter Strukturinformation und zuverlässiger thermodynamischer Daten. Der Grund liegt sich in den kleinen verfügbaren Mengen, welche sich für spektroskopische Untersuchungen und anschliessende Vergleiche mit analogen nichtradioaktiven Verbindungen besser eignen. Es gibt in der Literatur einige Arbeiten über optische Spektren (Absorption, Lumineszenz) von Ionen wie TcO_4^- , $TcCl_6^{2-}$ in Wirtsgittern wie $KClO_4$, Cs_2TeCl_6 , Cs_2ZrBr_6 . Sie gehörten eigentlich in diesen Band, konnten aber vom Rezensenten nicht gefunden werden. Die Literatur wurde bis Mitte 1981 ausgewertet.

H. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Fe- Organoiron Compounds. Part. B 11: Mononuclear Compounds 11. Ed. by *Ulrich Krüerke*. 1983. 29 ills., XI + 447 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 1'240.—.

Nicht weniger als zwanzig Gmelin Bände über Eisen-organische Verbindungen sind seit 1974 erschienen, teils im Hauptwerk und teils im Ergänzungswerk. Weitere Bände sind angekündigt. Bei einer derartigen Fülle von Verbindungen kommt offensichtlich in einem Referenzwerk wie dem Gmelin Handbuch der Organischen eine besondere Bedeutung zu. Es werden drei Reihen geführt. Serie A: Ferrocen und Derivate, Serie B: einkernige Verbindungen, Serie C: Verbindungen mit mehreren Eisenatomen pro Molekül. Der vorliegende Band B11 ist den Verbindungen mit 5L Liganden gewidmet, das sind organische Liganden, welche mit fünf Kohlenstoffatomen koordinieren. Damit steht der Band ganz im Zeichen von Cyclopentadienylkomplexen. Er ist unterteilt in die beiden Kapitel «Compounds with one 5L Ligand» (48 Seiten) und «Compounds with one 5L Ligand and Additional 1L Ligands» (308 Seiten), wobei das letztere noch nicht abgeschlossen ist und im Folgebund 12B

fortgeführt werden soll. Der Band enthält einen empirischen Formelindex und einen ausführlichen Ligandenformelindex. Die Vielfalt der zu diskutierenden Verbindungen führt zu einer sehr feinen Verästelung der Kapitel in Abschnitte, Unterabschnitte usw. So gibt es zum Beispiel einen Abschnitt 1.5.2.2.12.3.4., welcher immerhin 22 Seiten umfasst. Der Band enthält zahlreiche Tabellen mit Schmelzpunkten, spektroskopischen Parametern und andern relevanten Charakteristika der aufgeführten Verbindungen. Die Zahl der erfassten Verbindungen kann aufgrund des Formelregisters auf etwa 2000 geschätzt werden. Die Literatur wurde systematisch nur bis Ende 1979 erfasst, in Einzelfällen dagegen bis 1982. Der ganze Band ist in englischer Sprache verfasst.

H. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. U - Uranium. Supplement Volume A6: General Properties. Criticality. Chief Editors: *K.-C. Buschbeck* and *C. Keller*. 1983. 73 ills. XVI + 251 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price cloth DM 950.—.

Der vorliegende, hochaktuelle Ergänzungsband A6 mit dem Titel «General Properties, Criticality» schliesst die A-Reihe «Uran» ab. *C. Keller* vom Kernforschungszentrum Karlsruhe zeichnet auch für diesen Band, wie für andere in den letzten Jahren erschienene Ergänzungsbande zum Uran und den Transuranen, als hauptverantwortlich. Der Band besteht aus einer Sammlung von auswärtigen Spezialisten in englischer Sprache verfasster Übersichtsartikel. Behandelt werden chemische, physikalisch-chemische und radiochemische Aspekte der Uranchemie im allgemeinen, ohne auf Einzelverbindungen einzugehen. Der Band enthält die folgenden Kapitel: 1. General Properties of the Uranium Atom and Uranium Ions (*B. Kanellakopoulos*). 2. Properties of the UO_2 ($n = 1, 2$) Ions (*R.G. Denning*). 3. Photochemistry of Uranium (*H. Güsten*). 4. Effects of Ionizing Radiations (*J. Fuger*). 5. Uranium Recoil Reactions (*K. Rössler*). 6. Chemical Thermodynamic Properties-Selected Values (*J. Fuger*). 7. Criticality of Uranium: Control and Safety (*E. Duane Clayton, S.R. Bierman*). Interesse für diesen Band kann nicht nur an Hochschulinstituten erwartet werden, sondern auch bei allen jenen Institutionen, welche für den Betrieb sowie die Versorgung und Entsorgung von Kernanlagen verantwortlich sind, erwartet werden. Seit etwa zehn Jahren werden zudem recht intensiv die Möglichkeiten untersucht, mittels selektiver spektroskopischer Anregung und Photoionisation oder auf photochemischem Weg die Isotope ^{235}U und ^{238}U zu trennen. Wieweit diese meist klassifizierten Untersuchungen Eingang in der Gmelin finden können, ist schwer abzuschätzen. Im Band A6 wurde die Literatur vollständig bis Mitte 1981 ausgewertet.

H. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. U - Uranium. Supplement Volume D 4: Cation Exchange and Chromatography of Uranium. Ed by *R. Keim et al.* 1983. 59 ills. XVIII + 319 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 993.—.

In der D-Reihe der Ergänzungsbande «Uran» werden die lösungsschemischen Eigenschaften von Uran beschrieben. Letztes Jahr erschienen sind die Bände D 2 «Solvent Extraction» und D 3 «Anion Exchange». Der vorliegende, ganz in englischer Sprache verfasste Band D 4 ist mit «Cation Exchange and Chromatography» überschrieben. Die ersten drei Kapitel (Autoren: *J. Schön* und *H.O. Hang*) stammen aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe: 1. Cation Exchange of Uranium. 2. Ion Exchange of Uranium on Inorganic Materials. 3. Ion Exchange of Uranium on Chelate-Forming Resins. Autor der beiden folgenden, mehr analytisch ausgerichteten Kapitel ist *Y. Marcus*: 4. Uranium Isotope Separation by Ion Exchange. 5. Uranium Transfer Through Membranes. *S. Specht* verfasste die letzten vier Kapitel: 6. Extraction Chromatography of

Uranium. 7. Paper Chromatography of Uranium. 8. The Paper Electrophoresis of Uranium. 9. The Thin-Layer Chromatography of Uranium. Im Gegensatz zu den im Band D 3 beschriebenen Anionenaustauschverfahren haben die im vorliegenden Band diskutierten Methoden bisher praktisch keine technische Anwendung gefunden zur Urananreicherung. Die Methoden sind hauptsächlich von analytischem Interesse. Der Band wird dadurch aufgewertet, dass die einzelnen Kapitel von Wissenschaftlern verfasst wurden, welche auf den betreffenden Arbeitsgebieten aktiv sind. Man darf sicher annehmen, dass durch die Mitarbeit und den Einsatz der Literaturabteilung des Kernforschungszentrums Karlsruhe eine vollständige Erfassung der Literatur auf diesem Gebiet gewährleistet ist. Die Literatur wurde bis Ende 1980 ausgewertet.

H. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Mo - Molybdenum. Supplement Volume A3: Metal. Chemical Reactions. By *Erich Best* und *Ingeborg Hinz*. 1983. 14 ills. XV + 227 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 905.—.

Der vorliegende Ergänzungsband «Molybdän» A3 ist in englischer Sprache verfasst. Allerdings bleibt die deutsche Muttersprache der Autoren nicht ganz verborgen. Der Band schliesst an den 1977 publizierten Ergänzungsband A1 an, in dem die Herstellung und Technologie von Molybdän behandelt wurde. Im Band A3 geht es um chemische Reaktionen des reinen Molybdäns mit Nichtmetallen (2.4), Metallen (2.5), nichtmetallischen Verbindungen (2.6), metallischen Verbindungen (2.7), sauren wässrigen Lösungen (2.8), alkalischen wässrigen Lösungen (2.9), wässrigen Lösungen von Salzen (2.10), verschiedenen Materialien (2.11.), organischen Verbindungen (2.12). Adsorptions- und Chemisorptionseigenschaften der Gase Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff sowie der Halogene bilden den Hauptteil des umfangreichen Kapitels 2.4. Die Eigenschaften der als Folge solcher Primärprozesse in weiteren Stufen entstehenden Hydride, Oxide usw. sind bereits im Ergänzungsband B1 (1975) beschrieben. Thermodynamische und kinetische Aspekte der Sorptionsphänomene werden sehr ausführlich behandelt. Auf Phasendiagramme binärer Molybdän-Metall-Verbindungen wird zwar im Kapitel 2.5. wiederholt verwiesen, jedoch werden sie nicht reproduziert. Der ganze Band enthält nur 14 Figuren. Physikalische und elektrochemische Eigenschaften des Molybdäns sollen im Band A2 behandelt werden. Die Literatur wurde bis 1979 ausgewertet.

H. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Mn - Manganese. Part. C9: Compounds of Manganese with Phosphorus, Arsenic, Antimony. Ed by *Hartmut Katscher*. 1983. 194 ills. XXII + 456 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 1'260.—.

Der vorliegende, vollständig in englischer Sprache abgefasste Band C9 behandelt im Kapitel 15 (239 Seiten) Manganphosphide und -phosphate, im Kapitel 16 (159 Seiten) Manganarsenide und -arsenate, im Kapitel 17 (49 Seiten) Manganantimonide und schliesslich im Kapitel 18 (1 Seite) Verbindungen von Mangan mit allen Elementen von Bi bis U. Der Grund für die Kürze des Kapitels 18 liegt darin, dass in der Reihe C1 bis C9 ein von der Gmelin-Norm abweichendes Klassifizierungssystem der Verbindungen angewendet wurde: Ternäre oder polynäre Verbindungen, die neben Mangan und einem Element zwischen H und Sb noch weitere Elemente enthalten, sind gleich anschliessend an die entsprechenden binären Verbindungen (Mn + (H bis Sb)) aufgeführt worden. So findet man etwa im vorliegenden Band einen Abschnitt «Metal Manganese Phosphates» gleich anschliessend an den Abschnitt «Manganese Phosphates». Ein für den bald erscheinenden Band 10 angekündigt.

ter Index sollte das Auffinden einer bestimmten Verbindung erleichtern. Ein solcher Index ist umso mehr von Nutzen als die Koordinationsverbindungen des Mangans gesondert in einer D Reihe behandelt werden, wobei wiederum Abgrenzungsprobleme gegenüber der C Reihe auftreten können. MnP und MnAs nehmen als Einzelverbindungen im vorliegenden Band den grössten Raum ein. Besonders ihre interessanten und vielfältigen Festkörpereigenschaften sind intensiv erforscht worden. Der Band ist mit 194 Figuren reich illustriert und übersichtlich dargestellt. Die Literatur wurde bis und mit 1980 berücksichtigt.

H. Güdel

DECHEMA Chemistry Data Series, Volume VI

Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances. Von H. Knapp, R. Döring, L. Oelrich, U. Plöcker, J.M. Prausnitz. 1982. LXXXIII + 890 Seiten. DECHEMA (Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen), Frankfurt a.M., Preis DM 247.— + Mehrwertsteuer.

Für die Prozessentwicklung in der chemischen Industrie sind Daten über Flüssig-Dampf-Gleichgewichte von Mehrkomponentensystemen von grundlegender Bedeutung, vor allem dann, wenn aus Rohstoffen oder Reaktionsgemischen reine Stoffe oder bestimmte Fraktionen abgetrennt werden sollen. Der vorliegende Band beschränkt sich auf tiefsiedende Komponenten, welche in technisch wichtigen Gemischen wie Luft, Erdgas und synthetischen Produkten aus Erdöl- und Kohlevergasung vorkommen. Er enthält eine Literaturübersicht über binäre, ternäre und Vielkomponentensysteme, aufgeteilt in die Zeitabschnitte 1900-1973 und 1973-1980, und eine Datenbank der binären Systeme: diese umfasst experimentelle Werte (Temperatur, Druck und Molenbrüche der Phasen), Korrelationen mit vier generalisierten Gleichungen, sowie den numerischen und graphischen Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten. Eine ausführliche Einleitung, Tabellen mit empfohlenen Binärparametern für die einzelnen Systeme und mit physikalischen Eigenschaften der reinen Komponenten und ein Summenformelindex der zitierten Systeme ergänzen das Werk und erleichtern den Zugang zu seinem umfangreichen und sorgfältig zusammengestellten Datenmaterial.

H. Arm

Mechanische Trennverfahren. Band 2

Von Erich Müller. 1982. XIV + 306 Seiten. Otto Salle Verlag Frankfurt a.M./Berlin/München und Verlag Sauerländer Aarau/Frankfurt a.M./Salzburg. Preis SFr. 68.—

Dieser zweite Band ist dem Zentrifugieren und der Filtration gewidmet. In erster Linie wird die Trennung von Suspensionen behandelt. Daneben begegnet der Leser der Emulsionstrennung durch Zentrifugen mit zylindrischen Trommeln und Tellerseparatoren. Im Rahmen der Querstromfiltration (Siebfiltration) werden auch die Ultrafiltration und die (nicht zu den mechanischen Trennverfahren gehörende) umgekehrte Osmose erörtert. Die Abtrennung von Feststoffen aus Gasen wird dagegen nur gelegentlich gestreift. Am Schluss des Buches trifft man auf eine Einführung zur Sorption aus Gasen und Flüssigkeiten (Adsorption) — einer Grundoperation aus dem Gebiet der thermischen Trennverfahren.

Das Buch enthält ausführliche Beschreibungen auch neuerer Apparate und Maschinen zur Trennung von Suspensionen und vermittelt wertvolle Hilfen zu deren Auswahl. Auf die Entfeuchtung und das Waschen von Filterkuchen wird ebenfalls eingegangen. Die Anwendung der gebräuchlichen Beziehungen zur Auslegung von Zentrifugen und Filtern wird an zahlreichen Beispielen illustriert. Zu den besprochenen Berechnungsgleichungen werden die notwendigen Laborversuche erklärt.

Die mechanischen Trennverfahren enthalten besonders geeignete Beispiele zur Entwicklung von Berechnungsmodellen aus physikalischen Grundkenntnissen. Leider werden die sich daraus ergebenden

Möglichkeiten in diesem Buch nur ungenügend ausgeschöpft. Es kann jedoch jenen empfohlen werden, welche Rat über die derzeitigen technischen Möglichkeiten zur Suspensionstrennung suchen.

Martin Zogg

Unterhaltungen über die Chemie

3. Band der Reihe «Dokumente zur Geschichte von Naturwissenschaft, Medizin und Technik» Von *Mistress Marcet*. 1982. VIII + 523 Seiten, 16 Abb., Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel. Preis DM 98.—

In einer Zeit, da intellektuelle Bildung unbestrittene Domäne des Mannes war, schrieb die Engländerin Jane Marcet 1805 einen absoluten Bestseller. Als Autodidaktin schaffte sie es seinerzeit, mit ihrer Einführung in die Chemie in weitesten Kreisen Europas und Amerikas lebhaftes Interesse für diese junge Wissenschaft zu wecken — ihr Buch erlebte 16 Auflagen. Kein Wunder also, dass bald eine deutsche Übersetzung erschien, kongenial wohl, aus der Feder des Entdeckers von Coffein und Atropin, dem bekannten Naturstoffchemiker F.F. Runge. Versehen mit einem Nachwort wurde dieses Werk jetzt wieder aufgelegt.

Die modernen Kenntnisse der Chemie jener Zeit legt die Marcet in 25 Unterhaltungen zwischen der Lehrerin Mrs.B. und ihren beiden Schülerinnen dar. Sie beschäftigen sich mit dem, was man heute wohl als allgemeine Chemie bezeichnen würde: mit dem Wärmestoff — «warum silberne Theekannen stets hölzerne Henkel haben», den chemisch wirkenden Kräften der Elektrizität, dem Sauerstoff und den Metallen, der Oxydation — «das Wort Rost sollte von der Chemie ausgestossen werden», dem Wesen und die Zusammensetzung der Pflanzen und Tiere — «die durch das unbekannte Prinzip, *Leben*, ausgezeichnet sind», dem Wachstum der Pflanzen — «ein Zusatz von Kreide oder Mauerkalk ist dem gedüngten Erdreich sehr zuträglich» und anderen praxisnahen Dingen wie der Ernährung und Athmen.

Trotz der Aufklärung im Jahrhundert zuvor, ist das Werk dem chemischen Zeitgeist entsprechend durchdrungen von alchemistischen Vorstellungen und natürlich dem Glauben, dass die Vorsehung Gottes die Quelle der Naturgesetze sei. Aber sagt Mrs.B. nicht selbst: «Es gehört lange Zeit dazu, ehe Neuerungen die gemeinen Vorurtheile überwinden, die dadurch an Stärke gewinnen, dass sie leider nicht immer grundlos sind?»

Die Tatsache, dass es das Ziel der Autorin war, den Gesichtskreis gerade der Frauen zu erweitern, jener Frauenzimmer, die in den Salons nur über Allgemeinplätze zu plaudern wussten, bedingt den Stil des Buches, die Auswahl der Experimente aus der unmittelbaren Erfahrungswelt der Frauen, die leichte Allgemeinverständlichkeit. Geduldig, ausdauernd, auch kritisch, in köstlich belehrendem Ton werden wir Frauenzimmer in die Geheimnisse der Chemie eingeführt, lernen wir zu beobachten und zu werten. Wir schlüpfen unbewusst in die Rolle der einen oder anderen Schülerin und können nicht umhin, erfreut zu erkennen «aha, so ist es also». Aber nicht nur dies; durch diese «Unterhaltungen» hat Faraday den Weg in die Chemie gefunden. In seinen Schriften bekennt er, dass es gerade J. Marcet und ihre Mrs.B. verstanden haben, ihn, den «unwissenden und suchenden Geist» in die «grenzenlosen Gefilde des Wissens, die die Dinge der Natur betreffen» einzuführen.

Das Anziehendste und Anmutigste an diesen «Unterhaltungen» ist, dass wir das Reich der Chemie mit den Augen der holden Weiblichkeit sehen, deren Charme sich niemand entziehen kann. Mit welcher Neugier, kindlichem Staunen, spontaner Freude, aber auch frischem, ja heissem Wissensdurst und Begeisterung wird da noch der Chemie begegnet: «Was für wunderbare Wirkungen chemische Verbindungen hervorbringen!»

Die Marcet hat ein entzückendes Liebhaberdokument der Naturwissenschaft hinterlassen, das für Leute vom Fach ein Buch mehr als nur zum Schmuzzeln ist, für Fernerstehende und Frauen von Chemikern eine Lektüre, die einem modernen Sachbuch bei weitem vorzuziehen ist.

Telsche Keese

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Neue 1 und 2 Kanal Y-T Schreiber von «Houston Instruments»

Die neue preiswerte Serie D-5000, eine Weiterentwicklung der bewährten Serie B-5000, zeichnet sich hauptsächlich durch die neuartige Servosteuierung der Schreibstifte aus. Reparaturanfällige Mechanik wird eliminiert, dadurch kann eine Schreibgeschwindigkeit von 1/3 s über die volle Papierbreite erzielt werden.

Der D-5000 ist in Ein- oder Zweikanalausführung erhältlich. Als wichtigste Optionen werden elektrische Federbedienung, Ereignismarker, bis zu 18 verschiedenen Papierorschubgeschwindigkeiten (2,5 cm/Std. - 25 cm/Min.) und eine grosse Auswahl verschiedener Eingangsempfindlichkeiten angeboten. Es besteht die Möglichkeit, den Universalschreiber in ein 19 Zoll Rack einzubauen.

Leserdienst 50

Moderne elektronische Analysenwaagen in der Feuerprobe

Die neuen elektronischen Analysenwaagen der AE-Reihe von Mettler haben eine neue Epoche des Wägens im Analysenlabor eingeleitet. Mit den beiden Waagen AE160 und AE163 hat die Waagentechnik einen Standard erreicht, der punkto Bedienungskomfort, Qualität und Preis kaum mehr zu überbieten sein dürfte.

Zwei Eigenschaften treten besonders hervor. Mit den AE-Waagen kann drei- bis viermal schneller gearbeitet werden als mit vergleichbaren mechanischen Analysenwaagen. Be-

nutzer, die mit einer AE-Waage arbeiten, stellen nach kurzer Zeit eine ganz bemerkenswerte Produktionssteigerung fest. Daraus resultiert eine ganze Menge freierwerdender Zeit, die für andere wichtige Arbeiten im Analysenlabor sehr willkommen ist.

Im weiteren hat sich gezeigt, dass die neuen AE-Waagen so einfach zu bedienen sind, dass selbst Anfänger sie sofort und ohne spezielle Ausbildung bedienen können. Die Bedienungselemente sind auf eine einzige Taste reduziert, die sogenannte 1-Tasten-Automatik. Dadurch wird nicht nur die Bedienung vereinfacht, sondern auch die Sicherheit der Wägeregebnisse drastisch erhöht. Und schliesslich zum Preis: Mit den neuen Mettler AE-Waagen kann sich der Benutzer eine moderne elektronische Analysenwaage zum Preis einer mechanischen leisten.

Mettler AE160: 162 g Wägebereich,
Ablesbarkeit 0,1 mg

Mettler AE163: 31 g Wägebereich,
Ablesbarkeit 0,01 mg,

162 g Wägebereich,
Ablesbarkeit 0,1 mg

sowie

Leserdienst 51

Digitales, mikroprozessor-gesteuertes Spektrophotometer — Lambda 1 mit viel neuem Zubehör

Das kostengünstige Lambda 1 von Perkin-Elmer ist das leistungsfähigste Einstrahl-Spektrophotometer für den Wellenlängenbereich von 190 - 900 nm. Es ist das einzige UV-



VIS-Spektrophotometer, das dem Analytiker eine vorprogrammierte Betriebsart für kinetische Untersuchungen und die Möglichkeit quantitativer Analysen bietet. Das mikroprozessorgesteuerte, einfach zu bedienende Lambda 1 gewährleistet einen präzisen, fehlerfreien Betrieb. In der Betriebsart für kinetische Untersuchungen können durch Tastendruck acht verschiedene Parameter gewählt werden, die für Untersuchungen der Reaktionskinetik und für die Bestimmung der Enzymkinetik erforderlich sind. Alle Daten werden auf einem digitalen Anzeigefeld

dargestellt, können auf Wunsch aber auch von einem Infomate-Drucker ausgedruckt werden. Für das Lambda 1 ist eine grosse Auswahl an Zubehör erhältlich, einschliesslich einer grossen Reihe von temperaturgeregelten Küvettenhalter und Mehrfachküvetten-Programmgebern. Der Probenraum hat Platz für Küvetten bis zu 100 mm Schichttiefe.

Leserdienst 52

Das neue Advance-NMR Datensystem von Varian:

8K-Floating Point Fourier Transformation in weniger als 500 Millisekunden!

Varian stellte bei der 24. ENC (Experimental NMR Conference) in den USA ein neues superschnelles NMR-Datensystem vor, das in Zukunft mit allen Supercon-FT-NMR-Spektrometern der XL-Serie geliefert wird (XL-200, XL-300, XL-400).

Das neue Datensystem mit dem Namen Advance (oder Fortschritt) basiert auf einer Anzahl unabhängiger Computer, die über eine schnelle 32-Bit Bus-Struktur miteinander verbunden sind. Die Systemverwaltung erledigt ein leistungsfähiges Pascal-Betriebssystem.

Mit einem zusätzlichen «Array-Prozessor» eröffnet man sich Rechengeschwindigkeiten und Fouriertransformationszeiten, die zur Zeit in der NMR-Spektroskopie einmalig sind, z.B. 8K Floating-Point Fouriertransformation in 0,5 Sekunden.

Zur umfangreichen Grundausstattung des Systems gehört ein 16-Farben-Bildschirm — mehr Farben als andere Systeme bieten. Dies ermöglicht dem Benutzer die Interpretation der spektralen Daten — insbesondere von zweidimensionalen NMR-Experimenten — schon am Bildschirm zu machen und trägt damit erheblich zur effektiveren Nutzung des Gerätes bei.

Mit sechs unabhängigen Rechnern stellt das Standardsystem eine Speicherkapazität von 464K Byte zur Verfügung, die bis auf 16M Byte ausgebaut werden kann. Zwei Hauptrechner, der Zentralrechner (auch Host Computer genannt) und der Akquisitionsrechner basieren auf dem leistungsfähigen Motorola Prozessor 68000.

Der Zentralrechner führt die Datenverarbeitung und eine optimale Systemverwaltung durch, während der Akquisitionsrechner die Aufnahme spektraler Daten und die Experimentsteuerung erledigt.

Diese wichtigen und unabhängigen Funktio-



nen reduzieren die Aufnahme- und Verarbeitungsdauer in einem NMR-Experiment ganz erheblich und eröffnen damit für die 2-D-Spektroskopie weitere vorteilhafte Möglichkeiten.

Die weiteren vier Rechner sind verschiedenen Ein- und Ausgabefunktionen zugeordnet. Auch diese tragen zur Beschleunigung der Aufgabenbewältigung bei, da mehrere Vorgänge gleichzeitig ablaufen können.

Advance enthält in seinem Akquisitionsrechner einen Pulssequenzgenerator, dessen wesentliche Vorteile aus der Kombination von hoher Genauigkeit im Hardwaretiming und enormer Flexibilität einer durch Software kreierten Pulssequenz resultieren.

Das bedeutet, dass jede Pulssequenz aus einer unbegrenzten Anzahl von Schritten bestehen kann, da «Hardware und Software-Looping» dem Benutzer die exakte Wiederholung schneller Vorgänge erlauben. Dies garantiert zukünftige Möglichkeiten der Entwicklung und Ausarbeitung neuer Experimente.

Die Standard-Bus-Struktur im Advance gestattet die Verwendung kommerziell erhältlicher Peripheriegeräte für spezielle Aufgaben, wie grosse Datenspeicherung, Datenarchivierung oder Ausdrücke. Der Benutzer kann ausserdem weitere Einheiten, wie zusätzliche Winchester-Disks, «Streaming» Magnetbänder und andere Speichermedien anschliessen. Für die Datenübertragung steht ein «Ethernet»-Interface zur Verfügung. (Ethernet ist eine eingetragene Handelsmarke der Xerox Corporation.)

Die Anwendungsprogramme des Advance basieren auf der bewährten Pascal-Programm-Struktur, die von Varian in den letzten sechs Jahren entwickelt wurde und alle modernen NMR-Methoden beinhaltet. Sie gestattet ausserdem eine automatische Steuerung und Verwaltung des Spektrometers, so dass der Benutzer bis zu neun Experimenten unabhängig voneinander bearbeiten kann. Gerätefunktionen können durch einfache «Macro»-Befehle zusammengefasst und vereinfacht werden. Ein sehr nützliches «HELP»-Programm führt den unerfahrenen Benutzer per Bildschirm durch alle wesentlichen Teile der Spektrometerbedienung und Parameterwahl.

Diese technologische und anwendungstechnische Leistung unterstreicht die führende Rolle von Varian in der NMR-Spektroskopie, die auch in Zukunft durch hervorragende Produkte, erfahrene Experten, technisch-wissenschaftliche Veröffentlichungen, Kurse und Serviceleistungen und durch ein weit verzweigtes Netz von Niederlassungen erweitert und gefestigt wird.

Leserdienst 53

Neues Filtersystem entfernt Formaldehyd aus der Luft

Auf die Anwendung dieser kritischen Substanz kann in vielen Fällen nicht verzichtet werden. Eine Verflüchtigung kleiner Mengen

in die Luft des Arbeits- oder Experimentierraumes lässt sich auch bei grösster Vorsicht oft nicht verhindern. Der zulässige Höchstwert von 1 ppm Formaldehyd sollte in der Raumluft nicht überschritten werden.

Die bisherige Schutzmassnahme hat meistens darin bestanden, die mit Formaldehyd verunreinigte Luft ins Freie abzublasen. Das Experiment musste dabei in einer möglichst kleinen stationären Laborkapelle mit Aussenabzug durchgeführt werden.



Das neue Filtersystem ermöglicht nun eine unmittelbare Reinigung der belasteten Luft. Die Filter sind in Normzellen konfektioniert und in Modulkapellen zusammen mit den erforderlichen Luftumwälzungsgebläsen eingebaut. Die Modulkapellen können auch über bestehende Labor- oder Experimentiertische angeordnet werden. Es sind keine Abluftleitungen notwendig. Der Lufthaushalt des Raumes wird nicht mehr tangiert.

Die Kapellen können auch mit Filtern ausgerüstet werden, die Schutz gegen Substanzen, wie beispielsweise Xylol, Toluol, Alkohole, Kohlenwasserstoffe, Quecksilberdämpfe, Säuredämpfe, radioaktive Isotopen bieten.

Leserdienst 54

Rechteckige Dampftruhe

Zur drucklosen Dampfdesinfektion hitzeempfindlicher Nährböden und zur ra-



tionellen Warmhaltung von Agar, Lösungen usw. bietet die Gössner Dampftruhe gegenüber runden Dampftröpfen bei Ein- und Zweiliterkolben eine bis zu 100% bessere Innenraumausnutzung. Die speziell konzipierte Randkühlung verhindert weitgehendst Dampfaustritt am Deckel. Das Gerät verfügt über eine stufenlos einstellbare Temperaturregelung im Bereich von 20°C bis 100°C. Das Wasserniveau wird automatisch konstant gehalten. Selbstverständlich ist der Apparat komplett aus nichtrostendem Edelstahl gefertigt.

Leserdienst 55

Erhöhte Sicherheit bei der Flammen-AAS von Metallen in organischen Lösungsmitteln

Neu im Programm von Varian ist eine Absaughaube, die bei der Spektralanalyse den Einsatz des programmierbaren Probenwechslers PSC-55 mit gewissen organischen Lösungsmitteln gestattet. Zulässig sind organische Lösungsmittel mit Flammpunkten über 20°C.



Die Haube umschliesst das Probenkarussell; ein Gebläse sorgt dafür, dass entzündbare Dämpfe von der Flamme ferngehalten werden. Die Haube und das Gebläse werden mit der Automatik und den programmierbaren Gasregeleinheiten aller AA-Spektralphotometer von Varian verbunden. Dies gewährleistet die laufende Überwachung aller Sicherheitsvorrichtungen.

Leserdienst 56

Neuer Entkeimungsreiniger

Absolut keimfrei und mikroskopisch rein sterilisiert der phosphatfreie Entkeimungsreiniger RBS-pF!

RBS ist ein umweltfreundlicher, alkalischer, hochaktiver Entkeimungsreiniger, der 100%-ig die giftige Chromschwefelsäure ersetzt.

RBS-pF entfernt selbsttätig und ohne maschinellen Aufwand auch ungewöhnliche und hartnäckige Verschmutzungen (Blut, Urin, Eiter, Silikone, Fette, Harze, Teer und ähnliche Substanzen). RBS ist materialschonend und dennoch hochaktiv bei kochend heisser wie bei kalter Anwendung. RBS-pF ist biologisch und chemisch abbaubar. Verlangen Sie Probemuster und detaillierte Unterlagen mit:

Leserdienst 57

Thermomikroskope kombiniert mit DSC

Der neue Mikroskop-Heiztisch FP84 von Mettler ermöglicht das gleichzeitige Beobachten der Probe unter dem Mikroskop und Registrieren der DSC-Kurve (Wärmetönung).

Der PF84 zeichnet sich durch die einfache Bedienung aus. Die Probe wird in einen Saphirtiegel eingewogen, dann am Steuergerät FP80 das Temperaturprogramm eingetippt. Nach dem Drücken der Starttaste verläuft die Messung automatisch. Der Temperaturbereich reicht von Raumtemperatur bis 300°C bzw. von -60°C bis 300°C bei Verwendung eines Kühlgases. Während der Benutzung im Mikroskop — es eignet sich praktisch jedes Fabrikat — den optischen Verlauf der Untersuchung beobachtet, wird gleichzeitig automatisch die Wärmetönung dieses Vorganges gemessen (DSC-Kurve). Das Prinzip der Wärmestrom-DSC (Differential Scanning Calorimetry) beruht auf der Messung der Differenz der Wärmeströme zum Proben- und zum Referenztiegel. Damit erhält der Anwender umfassende Daten über das thermische Verhalten von Stoffen.



Der Mikroskop-Heiztisch FP84 findet Anwendung bei Untersuchungen in der Pharmazie, Chemie und Forensik sowie bei der Untersuchung von Baustoffen (z.B. Gipsentwässerung), Fetten und Flüssigkristallen.

Leserdienst 58

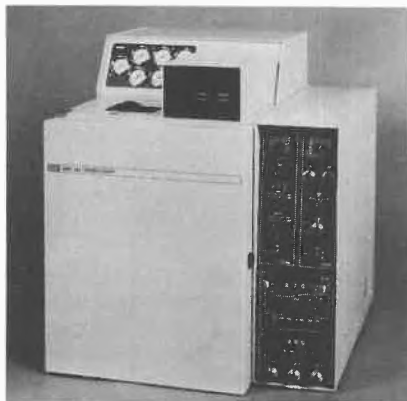
Temperaturprogrammierbarer Kalt-Injektor für die Kapillargaschromatographie

Die Firma Dani brachte den PTV-Injektor für den universellen Einsatz in der Kapillargaschromatographie auf den Markt. Mit dem PTV können jetzt standardmässig folgende Injektions-Methoden durchgeführt werden.

- Split-Injektion
- Lösungsmittel-Elimination
- Totale Probeninjektion

Durch die Anwendung der PTV-Methode ergeben sich nachstehende Vorteile.

- Aufheiz-Rate des Injektors 1300°C/min.
- Unabhängigkeit vom Durchmesser und Material der Kapillare.
- Die Kapillarsäule muss auf der Injektorseite nur für ca. 2 cm geädert werden und benötigt keine andere Modifikation.
- Es können normale Spritzen vom Typ Hamilton 700 verwendet werden.
- Die Gefahr, dass Lösung an der Nadelauslenkung zurückfliessen kann, wird verhindert durch die Kapillarwirkung von der Quarzwolle in der Vorkolonne.
- Nichtflüchtige Rückstände werden in der Vorkolonne zurückgehalten. Das Auswechseln der Vorkolonne nimmt nur wenige Minuten in Anspruch und benötigt keine spezielle Justierung.



Der PTV-Injektor kann mit einem Autosampler betrieben werden. Erhältlich ist er zu den beiden Gaschromatographen der Serie 3800 HR und 6800 HR von Dani.

Leserdienst 59

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 störstärkeren 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 (ver-

deckt) 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 60

Der neue, preiswerte Integrator von Spectra-Physics

Dieses Gerät ist so konzipiert, dass es mehreren Zwecken in einem Chromatographielabor gerecht wird. In der Grundversion dient der SP 4270 als Einkanalintegrator, ausgerüstet mit einer alphanumerischen Tastatur, einem X-Y Printer/Plotter, 16 K RAM Speicher und AUTOLAB Basic-Programmierbarkeit. Die Integration basiert auf dem bei den SP 4100/SP 4200 erprobten System. Alle «Post-run» Kalkulationen sind vorprogrammiert und in Basic geschrieben. Dies gibt dem Anwender die Möglichkeit, Modifikationen bei der Berechnung oder beim Ausdruckformat vorzunehmen.

Drei zusätzliche Einschubmodule erweitern den Anwendungsbereich des SP 4270:

Der erste Einschub erweitert die Basiseinheit zu einem Zweikanalsystem, dessen Kanäle unabhängig voneinander arbeiten.

Der zweite Einschub erlaubt über sechs TTL-kompatible Ausgänge die Steuerung externer Geräte.

→

Mit dem dritten Modul erhält der SP 4270 eine dreipolige Anschlussbuchse für LABNET und eine RS-232C-Schnittstelle, über die sich Bildschirm, Mikrocomputer, usw. anschliessen lassen.



Bei der Verwendung des «LABNET»-Einschubes erfüllt der SP 4270 auch den Zweck eines Mehrkanaldatensystems. Innerhalb dieses Bausteinsystems können 40 Integrationskanäle mit zusätzlichen Peripheriegeräten (Drucker, CRT, usw.) ausgerüstet werden. Dieses LABNET-Kommunikationssystem entspricht einer Grosscomputeranlage, weist aber den Nachteil von nur einer Zentraleinheit nicht auf.

An dieses LABNET-System lassen sich alle Spectra-Physics Geräte wie HPLC/GC/Integratoren adaptieren. **Leserdienst 61**

GPC4, eine neue Datenverarbeitungs-Software für die Gel-Permeations-Chromatographie von Perkin-Elmer

Das neue Software-Paket GPC4 von Perkin-Elmer dient zur Datenreduktion bei der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC). Sie eignet sich für den Einsatz mit der Datenstation Modell 3600 von Perkin-Elmer und verfügt somit über die Bildschirm-Graphik und die Diskettenlaufwerke sowie über die programmierbaren Funktionstasten dieser Station.

Das Software-System verwendet für die Datenerfassung entweder die Software Chromatographics 2 oder die Software CIT. Nach der Datenerfassung wird dann unter Verwendung der GPC4 die Kalibrierung, die Wiederaufzeichnung und die Berechnung des Durchschnitts-Molekulargewichtes mit den auf Disketten abgespeicherten Daten vorgenommen.

Die Bedienung der GPC4 erfolgt mit Hilfe von programmierten Funktionstasten, die mit deutlichen, mit dem Software-Paket gelieferten Bezeichnungsschildern gekennzeichnet sind. Meldungen, die am unteren Bildschirmrand erscheinen, lassen die Bedienungsperson wissen, welche Aktionen von ihr erwartet werden; ob sie einen Parameter eintippen oder eine andere Funktionstaste betätigen soll. Für die Bedienung der GPC4 sind weder Methoden noch komplizierte Bildschirmanzeigen oder numerische Codenummern erforderlich. Parameter, wie Basislinien und Datenverarbeitungsfenster wer-

den über die interaktiven Graphik-Routinen eingegeben, in denen bei einer erneuten Chromatogramm-Aufzeichnung ein Cursor erscheint.

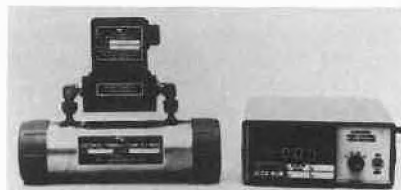
Die Kalibrierdaten können manuell, Punkt für Punkt eingetippt oder direkt aus den Software-Berichts-Dateien der Chromatographie 2 oder CIT abgerufen werden. Die Kalibrierdaten werden sortiert und in Tabellen zusammengefasst. Diese werden angezeigt, ausgedruckt und für Berechnungen auf einer Diskette abgespeichert.

Das Software-Paket GPC4 wird komplett mit Handbuch, einer Übungs-Diskette, den Tastaturbezeichnungen und mit den in einem zweibändigen Buch zusammengefassten GPC-Lernprogramm geliefert. Den Anwendern werden ausserdem laufend Informationsblätter über Software-Neuerungen und Applikationen zugesandt.

Für weitere Informationen: **Leserdienst 62**

Miniatur-Massflowmeter aus rostfreiem Stahl

Die Geräte gestatten die Messung des Masendurchsatzes von Luft und anderen Gasen, weitgehend unabhängig von Druck und Temperatur.



Die Elektronik ist im Messkopf integriert und diese stellt bereits einen vollständigen Mass Flowwandler mit linearem Spannungsausgang von 0-5 VDC dar. Benötigte Speisung ± 15 VDC. Für die meisten Messbereiche kann eine Linearität und Genauigkeit von $\pm 1\%$ erwartet werden.

Es sind Messbereiche von 0-10 Std cm^3/min bis 0-1500 Std l/min lieferbar.

Das Speise- und Anzeigergerät kann gleichzeitig für bis zu 4 Messköpfen verwendet werden. **Leserdienst 63**

Automatische Bestimmung von Tropf- und Erweichungspunkten

Tropf- und Erweichungspunkte von Fetten und pastösen Produkten lassen sich einfach und sicher mit der neuen Messzelle FP83 von Mettler bestimmen. Als Steuergerät dient das FP 80.

Die Bedienung ist äusserst einfach: Die Testsubstanz wird in den genormten Nippel eingefüllt und am Steuergerät FP80 das gewünschte Temperaturprogramm eingetippt. Darnach übernimmt das Gerät die automatische Durchführung der Analyse. Subjektive Interpretation der Resultate wird dadurch ausgeschlossen. Messungen mit der Kombination FP80/FP83 erfüllen die ASTM-Norm D 3461-76 für die automatische Bestimmung des Erweichungspunktes von Pechen.



Neben der einfachen Handhabung zeichnet sich die Messzelle FP83 durch eine hohe Leistungsfähigkeit aus mit einem Probendurchsatz von 10 bis 12 Proben pro Stunde sowie durch eine hohe Reproduzierbarkeit der Messergebnisse.

Anwendungsgebiete sind die Bestimmung des Tropfpunktes von Fetten, Wachsen, Paraffinen, kosmetischen Produkten, Asphalt, Harzen und die Bestimmung des Erweichungspunktes von Pech. **Leserdienst 64**

Magnetrührer für die Ansprüche von heute

Die Firma Franz Morat KG, Eisenbach/Deutschland stellt ein komplettes Magnet-rührer-Programm vor. Hier wurde ein Konzept verwirklicht, bei dem man höchste Ansprüche an eine präzise und robuste Mechanik stellte, die auch rauhem Betrieb standhalten muss, wobei jedoch, bedingt durch ein modernes Styling und eine positive Farbgebung auch dem optischen Aspekt genügend Raum eingeräumt wurde.

Das Programm umfasst preiswerte, leistungsstarke Magnetrührer ohne Heizung mit konstanter oder regelbarer Drehzahl, wie die Typen M 10 und M 20/1 oder den Typ M 20/1L mit beleuchtbarer Opalglas-Auflageplatte zur besseren Betrachtung von chemischen Reaktionsabläufen.

Die heizbaren Modelle der Typen M 21/1, M 22/1, M 23/1 und M 24/1 sind mit einer Heizplatte aus temperatur- und chemikalienbeständiger Glaskeramik ausgerüstet. Diese



garantiert eine optimale Planaufgabe auch nach härtesten Temperaturschocks. Eine genaue Temperaturregelung mit minimalen Temperaturschwankungen bis zu einer maximalen Oberflächentemperatur von 250° ist bei allen Modellen gewährleistet.

Zusätzliche Ausrüstungen, welche ein optimales Einsetzen dieser Magnetrührer am Arbeitsplatz sicherstellen sind

- Anschlussbuchse für Sicherheitskontaktthermometer
- einschaltbare automatische Drehsinnwende- vorrichtung (ca. alle 10 sec.)
- elektronisch geregelte Drehzahl- einstellung — dadurch konstante Rühr- eigenschaften, auch unter sich ändernder Viskosität der Medien.

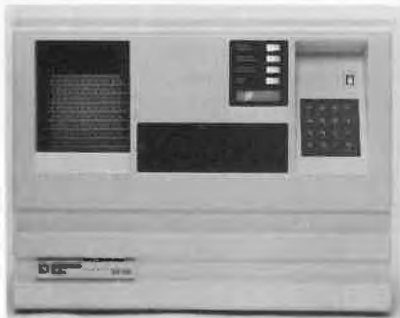
Sicher lohnt es sich, bei einer allfälligen Neuanschaffung, die Magnetrührer dieser Bau- reihe mit in die Evaluation einzubeziehen, zumal das Preis-/Leistungsverhältnis ein weiterer positiver Aspekt dieser Magnetrührerbaureihe darstellt. **Leserdienst 65**

SLT 220 die bessere Lösung zum Waschen von Mikrotitrationsplatten

Das SLT 220 ist ein 96-Kanal Wascher für Tests in Mikrotitrationsplatten. Mit diesem Gerät wurde ein weiterer Schritt zur Auto- matisierung von Analysen gemacht.

Durch höchstmögliche Flexibilität wird ein anwenderspezifisches Auswaschen möglich, dies bei erstaunlich einfacher Bedienung, je nach Programmwahl kann z.B. vollautomatisch mit 2 verschiedenen Waschlösungen in bis zu 3 Waschzyklen gewaschen werden.

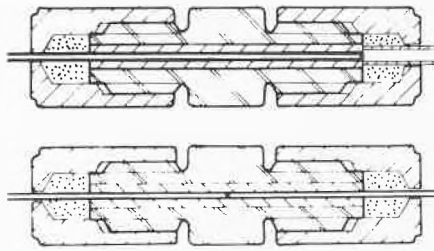
Jede einzelne Kavität der Mikrotitrationsplatte besitzt ihr eigenes Düsensystem. Damit ist eine Kontamination ausgeschlossen.



Die Waschlösung wird in die einzelnen Kavi- täten eingespritzt und kontinuierlich wieder entfernt. Anschliessend wird die Restflüssig- keit mit Druckluft herausgepresst. Diese neuartige Waschtechnik garantiert höchste Spezifität und Reproduzierbarkeit Ihrer Tests. **Leserdienst 66**

Totvolumenfreie Verbindungsstücke für Quarzkapillaren VSU/004 und VSU/005

Durch die Verwendung von glasbeschichte- ten Einsätzen sind die Verbindungsstücke absolut inert und so auch geeignet, gebroche-



ne Quarzkapillarsäulen wieder zu verbinden. Äusserlich sind die Verbindungsstücke bau- gleich mit SGE-Standardunions.

Die Verbindungsstücke werden zusammen mit 5 passenden Graphitdichtungen geliefert.

Leserdienst 67

Video-Farbaufzeichnungs-Systeme von Polaroid

Polaroid hat an der «photokina» 82 zwei Video-Farbaufzeichnungsgeräte vorgestellt, die 1983 auch in der Schweiz verfügbar sein werden.

Mit dem *Videoprinter Modell 8* können qualitativ hochwertige Abzüge und Projektions- folien von Bildschirm-Grafiken im Format 20 x 25 cm hergestellt werden. Der Polacolor ER Film 809 liefert eine farbgenaue Kopie in Minutenfrist, beim Colorgraph Transparent- film 891 dauert die Entwicklungszeit für eine Overheadfolie etwa vier Minuten. Die ver- zerrungsfreien Kopien sind besser als direkt ab Bildschirm fotografierte Aufnahmen und übertreffen in der Qualität oft sogar das Vi- deobild.

Das kompakte Tischgerät mit den Abmes- sungen 61 x 41 x 64 cm und einem Gewicht von 22 kg wird von einem Mikroprozessor gesteuert. Die Computer- und Videosignale werden digitalisiert, Kontrast, Dichte und andere Belichtungsparameter dem Filmtyp angepasst. Das System bestimmt bei diesem Prozess 256 verschiedene Graustufen für je- de Farbe. Die optimale Angleichung an die Filmcharakteristik ermöglicht es, selbst win- zige Details des Videobildes auf Film festzu- halten. Das ist besonders wichtig bei CAD/CAM-Anwendungen, im Bereich der Satellitenfotografie, der Radar-Wetter- berichte und der medizinischen Diagnostik. Weitere Fähigkeiten des Polaroid Videoprin- ters 8 sind negative Bildwiedergabe, spiegel- verkehrte Aufzeichnung sowie die Herstel-



lung von Farbabzügen von Schwarz-weiss- Signalen oder von Schwarzweissabzügen auf Farbfilm.

Der *Videoprinter Modell 4* bedient sich der konventionellen Analogtechnik. Austausch- bare Kamerarückteile ermöglichen Abzüge mit Polaroid Plan- oder Packfilm 59 und 559 im Format 10 x 13 cm, mit 8 x 8 cm Integral- film 778 und mit jedem 35 mm Diafilm, ein- schliesslich der neuen Polaroid 35 mm Dia- filme mit Sofortentwicklung. Das noch kom- paktere Modell 4 hat die Abmessungen 22 x 41 x 60 cm und wiegt lediglich 13 kg. Beide Videoprinter können in wenigen Minu- ten an fast alle Computer- und Videosysteme angeschlossen werden. Als unabhängige Pe- ripheriegeräte werden sie an den Analog- Video-Ausgang des bildgebenden Systems angeschlossen und parallel zum Videobild- schirm betrieben.

Die Polaroid Videoprinter sind vergleichs- weise preisgünstig: der Preis des Modells 8 beträgt Fr. 13'500.—, jener des Modells 4 Fr. 11'000.—. Die Polaroid AG plant, den Schweizer Vertrieb einer qualifizierten Gene- ralvertretung zu übertragen. **Leserdienst 68**

Neue Automationsmöglichkeiten in der AA-Analyse von Metallen

Neue Systemschnittstellen, die kürzlich für die Varian-Spektralphotometer der Serien AA 1275 und AA 1475 eingeführt wurden, eröffnen neue Automationsmöglichkeiten in der AA-Analyse von Metallen. Dabei kann sich das System automatisch auf den Mittel- wert einer Probenserie naheichen und die Eichkurve in programmierbaren Intervallen sowohl in der Flammen- als auch in der Ofen- analyse neu festlegen.

Im weiteren lassen sich Protokolle mit sämt- lichen Betriebswerten des Systems und mit Angaben der Ergebnisse in Konzentrations- einheiten ausdrucken; und Multielement- Analysenrapporte erstellen.

Beim Einsatz der neuen Schnittstellen mit dem Varian-Graphitrohr-System GTA-95 lassen sich das Temperaturprofil und das Signal auf dem Bildschirm des GTA-95 dar- stellen und mit einem IEEE-kompatiblen Drucker ausdrucken. **Leserdienst 69**

Automatische Verarbeitung von Wägeregebnaten

Die laufende Überprüfung von Gewichtswerten spielt in der Qualitätskontrolle eine wich- tige Rolle. Dabei stehen oft die Forderungen nach schriftlicher Protokollierung der Wä- gedaten und einem weiteren Verrechnen der Gewichtswerte im Vordergrund. Ganz auf diese Aufgaben ausgerichtet ist der neue rechnende Drucker GA24 von Mettler. In Verbindung mit einer Waage verarbeitet und protokolliert er alle übermittelten Wägere- sultate vorzeichenrichtig. Der GA24 kann an Mettler Waagen mit seriellem Datenausgang angeschlossen werden.

Mit dem GA24 lassen sich die Wägeregebnate wahlweise wie folgt weiterverarbeiten: fort- laufendes Addieren der Einzelwerte, Bildung



von Zwischentotal und Endsumme, automatische Mittelwertberechnungen, Umrechnungen in andere Einheiten, automatischer Taravorabzug sowie fortlaufendes Vergleichen der Einzelwerte mit einem vorgegebenen Sollwert mit Berechnung der Differenz. Es besteht zudem die Möglichkeit, manuell das Datum, die Uhrzeit und eine Artikelnummer bzw. Probenidentifikation einzutippen. Grösstmögliche Sicherheit im Betriebsablauf ist dadurch gewährleistet.

Der GA24 lässt sich bei Bedarf auch als hochwertige Bürorechenmaschine einsetzen.

Leserdienst 70

Neue Blutbeutelbehälter für die TJ-6-Tischzentrifuge von Beckman

Beckman stellt neue Blutbeutelbehälter für die Tischzentrifuge, Modell TJ-6., vor.

Mit Hilfe dieser Behälter lassen sich bis zu vier 1- oder 2-Fach-Blutbeutel bei Drehzahlen von bis zu 2700 UpM im Beckman-TH-4-Horizontalrotor zentrifugieren.

Dadurch ist die Trennung des plättchenreichen Plasmas sowie der roten Blutzellen vom Vollblut mit einer 5 bis 6 Minuten dauernden schonenden Zentrifugation möglich.

Leserdienst 71

Visco - F

Messgerät zur Bestimmung des Fließverhaltens bzw. der Viskosität hoher viskoser oder inhomogener Produkte.

Der Visco-F ist für alle viskosen Produkte geeignet, deren Fließzeit über der gegebenen Messstrecke (unter 30 Sekunden) liegt. Das entspricht einer Viskosität von mehr als 7'000 cP.

Die Messwerte sind bei temperiertem Messgut reproduzierbar (± 2 digits). Die Messung kann sehr einfach und schnell durchgeführt werden, vor allem direkt im Fabrikationsbereich.

Der Vorteil der Visco-F Typen liegt vor allem auch darin, dass stückiges Material, z.B. Marmelade, Früchte-Slurry, Joghurt mit

Fruchtanteilen, für die Qualitätskontrolle usw. rasch und sicher gemessen werden können.



Voraussetzung für die einwandfreie Messung ist die möglichst waagerechte Lage der Messkammer. Angezeigt wird die zurückgelegte Strecke (mm) in der Messzeit (Standard: 30 Sek.). Zur Umrechnung auf andere Viskositätsangaben muss eine Eichkurve verwendet werden.

Das Messprinzip beruht auf der Fließgeschwindigkeit des Messgutes (100 ml), die direkt von der Viskosität abhängig ist. Da die Fließgeschwindigkeit von der Füllhöhe und Neigung des Gerätes abhängig ist, muss das Gerät immer mit der gleichen Menge gefüllt werden (Planstreifen der Messkammer) und eben aufgestellt werden. Niedere Viskositäten werden mit einem Gerät mit kürzerer Messzeit (7,5 oder 15 Sekunden) oder durch kleinere Füllung des 30-Sekunden-Types gemessen. (Abmessen und Einfüllen mit einem Messzylinder).

Leserdienst 72

Neuer HPLC-Controller von LKB erzeugt genaue Lösungsmittelgradienten und steuert komplette HPLC-Systeme

Mit dem neuen HPLC-Controller erweitert LKB das Geräteangebot für die HPLC um eine interessante Systemeinheit, die sowohl die Funktion eines Hochleistungs-Gradientenformers als auch die Steuerung kompletter HPLC-Anlagen übernimmt.

Der kompakte und modulare HPLC-Controller LKB 2152 kann zur externen Ansteuerung von zwei HPLC-Pumpen LKB 2150 eingesetzt werden und somit durch Mischen auf der Hochdruckseite die Bildung eines Lösungsmittel-Gradienten erreichen. Dabei gewährleisten die ausgezeichneten Spezifikationen der Pumpenflussraten - 10 μ l/min. ist die kleinste konstante Fördermenge - die Erzeugung genauer und richtiger Gradienten über einen weiten Konzentrationsbereich.

Darüber hinaus ermöglicht der Controller LKB 2152 aber auch zur Erzeugung eines Niederdruck-Gradienten die Steuerung eines

Ventilsystems, so dass in diesem Fall nur mit einer Pumpe gearbeitet werden kann. Die Controller-Software berücksichtigt bei der Steuerung des Mischventils ebenfalls die Stellungen der Pumpenkolben und der Ein- bzw. Auslassventile. Auf diese Weise ist es möglich, selbst bei sehr geringen Flussraten richtige Gradienten zu formen. Eine unentbehrliche Voraussetzung bei der Gradientenelution in der Microbore- und Kapillar-HPLC.

Der mikroprozessorgesteuerte Controller liefert flussratenproportionale Signale zur Volumensteuerung beim Fraktionensammler und zur Volumenkalibrierung der Schreiber-Geschwindigkeit (bei Einsatz von LKB-Geräten).

Eine programmierbare «Delay-Funktion» erlaubt die exakte Synchronisation von Gradientenprofil und Chromatogramm durch die Kompensation der Verzögerung zwischen elektronischer Gradientensteuerung und Erscheinen des Gradienten am Säulenanfang. Zur genauen und effizienten Methodenentwicklung beinhaltet der LKB 2152 eine Vielzahl funktioneller Details, wie zum Beispiel: Neuprogrammierung während eines Programmablaufs, Speicher für 10 Programme, Scaling-Funktionen. Flussprogrammierung und automatischer Ablauf verschiedener Programme in beliebiger Reihenfolge, Möglichkeiten zur Ansteuerung externer Geräte von Autosampler über Fraktionensammler bis hin zu Säulenofen und Magnetventil.

Die Programmierung des HPLC-Systemcontrollers wird durch einen Klartext-Dialog sehr vereinfacht. Es kann dabei zwischen einer «BASIC-Operation», mit nur geringem Programmieraufwand, und einer «ADVANCED-Operation», die eine volle Ausnutzung aller Steuermöglichkeiten erlaubt, gewählt werden. Ein «3-Level-Display» zeigt kontinuierlich die seit dem Start abgelaufene Zeit, die Flussrate, die Lösungsmittel-Zusammensetzung, den Pumpen- und Programmstatus sowie die angeählten externen Funktionen. Durch einfachste Kommandos lassen sich alle Programmparameter aufrufen, anzeigen und falls notwendig, während eines laufenden Programmes zu jeder Zeit verändern.



Ist es nicht notwendig, mit direkt auf die Problemstellung hin optimierten Gradienten zu arbeiten, dann kann einfach eines von 5 programmierten Gradientenprofilen angeählt werden. Mit Hilfe einer «List»-Funktion wird das gewählte oder programmierte Gradientenprofil in 30 Sekunden auf einem Schreiber aufgezeichnet. Selbstverständlich ist es auch möglich, das Gradienten-

tenprofil zusammen mit dem Chromatogramm darzustellen.

Ausführliche Informationen zum HPLC-Controller LKB 2152 erhalten Sie direkt mit:
Leserdienst 73

Varian stellt ein neues ergebnisorientiertes Chromatographie-Datensystem vor

Das Chromatographie-Datensystem Vista 402 von Varian, welches erstmals an der Pittsburgh Conference 1983 vorgestellt wird, zeichnet sich durch zahlreiche neue Möglichkeiten in der Datenverarbeitung und Automation aus. Das System eignet sich besonders für Anwendungen in der Kapillargaschromatographie.

Die aussergewöhnlichen Fähigkeiten des Vista 402 sind in erster Linie dem 819 K byte RAM-Massenspeicher auf Disketten zuzuschreiben. Er dient zum Speichern von Rohdaten, Methoden und Datensätzen. Beim Vista 402 handelt es sich um das einzige System, an welches sowohl Gaschromatographen als auch Flüssigchromatographen anschliessbar sind. Es kann bis zu vier Instrumente gleichzeitig steuern.

Zu den besonderen Merkmalen gehören:



- Software für die automatische Verarbeitung aller Peakgeometrien.
- Einzigartiger «Lernmodus», mit dem automatisch die besten Integrationsparameter für jeden Peak in einer Probe bestimmt und gespeichert werden können.
- Die Möglichkeit, automatisch jedes Chromatogramm inkl. Basislinie einer Serie aufzuzeichnen, damit die Genauigkeit der Daten verifiziert werden kann. Bei langandauernden Kapillartrennungen ist dies auf zwei Kanälen gleichzeitig möglich.
- Darstellung genauer, umgerechneter Chromatogramme dank Speicherung aller Rohdaten, ohne Basislinienkorrektur zwischen den Peaks.
- Speicherung der Basislinie besonders beim Temperatur-Programm oder bei Gradienten.
- Automatische und genaue Korrektur des Basislinienversatzes.

Der schnelle Zweikanal-Printer/Plotter des Vista 402 erzeugt selbständig komplette,

übersichtliche Analysenberichte und ermöglicht den Ausdruck zweier Chromatogramme nebeneinander für Vergleichszwecke.

Leserdienst 74

HPLC-Modul für Ionenchromatographie

Mit minimalem Investitionsaufwand lässt sich ein Arbeitsplatz für die Ionenchromatographie einrichten. Anorganische Anionen, organische Säuren und Kationen sind mit dem neuen Ionenchromatographie-Modul (ICM) auf einfache Weise nachweisbar. Das kompakte Modul enthält Einspritzventil, isolierten Säureraum und den weiter verbesserten Leitfähigkeitsdetektor, der mit einem «Autozero» ausgerüstet ist und dank dem kleinen Zellvolumen von 2 μ l und der Zeitkonstanten von 0.2 sec. für superschnelle Chromatographie eingesetzt werden kann. Zum neuen Wescan ICM ist eine ebenfalls neue, preiswerte Hochleistungspumpe erhältlich. Natürlich lässt sich das ICM auch an einer bestehenden HPLC-Pumpe anschliessen.



Detaillierte Auskunft mit ausführlicher Applikationsliteratur kann angefordert werden mit:

Leserdienst 75

Instrumentelle Dünnschicht-Chromatographie

Unter diesem Titel hat die Firma Camag kürzlich einen neuen Produktkatalog aufgelegt.

Aus dem Inhalt:

Bedeutung der modernen Dünnschicht-Chromatographie im Rahmen quantitativer Analysenverfahren.

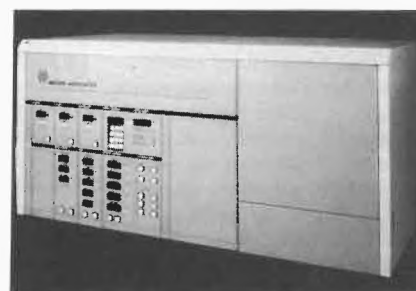
Aufbau eines kompletten Systems aufeinander abgestimmter Geräte — zweckgerechte Zusammenstellung je nach Aufgabenstellung.

Ausführliche Gerätebeschreibungen, aufgeteilt in die Gerätegruppen (Probenauftragen) Probendosierung, Entwickeln von Dünnschicht-Chromatogrammen, quantitative Auswertung sowie allgemeine DC-Labora-ausstattung.

Alle Gerätebeschreibungen sind mit ausführlichen methodologischen Erläuterungen ergänzt, wodurch der Katalog zu einem praktischen Leitfaden der modernen Dünnschicht-Chromatographie wird. Er kann kostenlos angefordert werden mit: Leserdienst 76

Hochtemperatur-Gel-Permeations-Chromatographie

Mit dem GPC 150C können Molekulargewichts-Verteilungskurven von jedem Polymer aufgezeichnet werden. Auch extrem schwer lösliche Materialien wie Polyethylen und Polypropylen können damit analysiert werden. Typische GPC-Analysen von Polymeren lassen sich innerhalb von 30 Minuten oder weniger durchführen. Das Modell 150C ist vollständig automatisiert. Nach Eingabe der Betriebstemperatur werden die Proben in die Probenvorbereitungs-Einrichtung gegeben, von wo sie dann selbständig übernommen werden. Von der Injektion zur Trennung, zur Detektion bis hin zum Ausdruck der Ergebnisse läuft alles automatisch ab.



Mit dem Auswertesystem M-730 werden die mittleren Molekulargewichtswerte M_n , M_w , M_z und M_v automatisch errechnet. Das Gerät arbeitet mit grösstmöglicher Sicherheit. Alle geheizten Lösungsmittel befinden sich vollkommen abgeschlossen innerhalb des Gerätes. Lösungsmitteldämpfe werden nach aussen abgeleitet. Optische und akustische Signale zeigen eventuell auftretende Fehler an.

Leserdienst 77

E1M18, E2M18 Eine Lücke wird geschlossen

Edwards High Vacuum Ltd., der weltgrösste Produzent von mechanischen Vakuumpumpen, stellt sein neuestes Erzeugnis in der Reihe der «Serie 80» Drehschieberpumpen vor. Die in ein- und zweistufiger Ausführung erhältliche Vakuumpumpe mit einer Saugleistung von 17m³h⁻¹ rundet das Bild des wohl grössten Sortimentes von Drehschieberpumpen ab. Dieses umfasst nun 8 verschiedene



ein- und zweistufige Pumpentypen mit Saugleistungen von 2 bis 298 m³h⁻¹.

Die Pumpen der «Serie 80» haben sich seit ihrer Einführung vor drei Jahren weltweit in sehr grosser Stückzahl ausgezeichnet bewährt.

Die E1M18 ist vollständig Cu-frei und besonders korrosionsfest. Der Unterhalt wird vereinfacht, weil verstiftete Einzelteile einen problemlosen Wieder-Zusammenbau erlauben. Dynamische Dichtungen aus Viton und eine ausgereifte Ölumlaufschmierung ermöglichen den Einsatz der «Serie-80»-Pumpen überall in der chemischen Forschung und der Industrie.

Ein umfassendes Angebot von Zubehörteilen, wie Ölnebel- und Ölzirkulationsfilter; Kondensat- und Staubfallen, erhöhen die Lebensdauer und das Einsatzgebiet dieser Vakuumpumpen.

Die E1M18 als einstufige und die E2M18 als zweistufige Pumpe sind mit modernstem Motor in IP44-Ausführung sowohl in 220V wie auch in 3 × 380 V Version erhältlich.

Leserdienst 78

Kompakte, vertikale Dampfsterilisatoren

Die in den letzten Jahren erzielten Fortschritte bei der Entwicklung von neuen Sterilisationsverfahren haben die Bedeutung der

«Wasserdampfsterilisation» keineswegs eingeschränkt. Im Gegenteil, die Ausweitung der Routineuntersuchungen in mikrobiologischen Labors hat noch zu einem verstärkten Einsatz dieses «klassischen» Verfahrens geführt.

Anregungen aus der Praxis haben uns bewogen, unter Einbezug modernster Technologien einen Laborautoklaven zu entwickeln, der allen Anforderungen eines mikrobiologischen Labors genügt.

Das Resultat sind unsere ein- oder doppelwandigen Dampfsterilisatoren, Spitzenerzeugnisse, die dem derzeitigen Standard ähnlicher Geräte in jeder Beziehung überlegen sind.

Sie zeichnen sich aus durch:

- kompakte Bauweise mit eingebauter Steuerung, d.h. bauseitige feste Installationen erübrigen sich;
- vollautomatischer Sterilisationsablauf nach erstmaliger Einstellung von Temperatur und Zeit;
- grosser Nutzraum mit Ø 40 cm × 60 cm, resp. Ø 50 cm × 70 cm;
- niedere Bauhöhen, die das Beschicken und Entleeren wesentlich erleichtern, Arbeitshöhe 85 cm resp. 97 cm;
- perforierte Rückwand, die ein rasches Abkühlen bewirkt;
- Zentralverschluss mit eingebautem Membranschalter, der den Deckel bei weniger als 0,1 bar verriegelt;



- im Deckelscharnier eingebaute Torsionsfeder, die ein leichtes Bewegen des Deckels bewirkt;
 - Schwimmerschalter, der den Betrieb bei Wassermangel zuverlässig verhindert, resp. unterbricht;
 - die Auslieferung erfolgt direkt ab Dietikon/Zürich
- Leserdienst 79**

Verfahrenstechnik

Leichtere Kunststoffmassen durch Glaskügelchen

Der Bedarf an Kunststoffen ist seit Jahrzehnten stark gestiegen. Heute finden wir fast kein Werkstück mehr, das keine Kunststoffteile enthält. Die wichtigsten Erkenntnisse verdankt die kunststoffverarbeitende Industrie der Weltraumfahrt, denn manches Material und Verfahren wurde speziell für den harten Einsatz in der Raumfahrt entwickelt. Heute gibt es eine breite Palette unterschiedlicher Kunststoffe, die alle für einen bestimmten Verwendungszweck entwickelt wurden. Um die teuren Basismassen — die meistens auf Mineralöl beruhen — günstiger herzustellen und gleichzeitig das spezifische Gewicht zu senken, werden verschiedene Füllstoffe beigemischt.

Hohle Glaskugeln, dünner als ein Haar

Der Firma 3M ist es gelungen, ein neues Verfahren zu entwickeln, um Füllstoffe in Form von hohlen Glaskugeln herzustellen. Diese Glaskügelchen haben einen Durchmesser von nur 20 bis 160 Tausendstelmmillimeter und sind aus Borsilikat gefertigt. Durch diesen Einschluss von Luft werden Kunststoffe, denen «Glass-Bubbles» beigemischt werden,

besonders leicht und ermöglichen dadurch eine — je nach gewünschter Viskosität — sehr hohe Volumenvergrösserung der Verarbeitungsmasse.

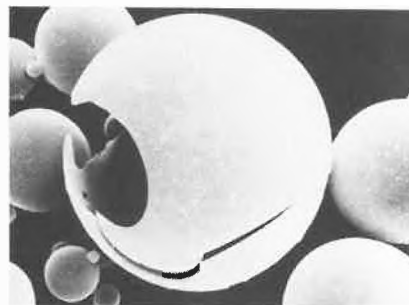
Breites Anwendungsgebiet

«Glass-Bubbles» finden in verschiedenen Werkstoffen Verwendung. Dank ihres geringen spezifischen Gewichts werden damit beispielsweise Hohlräume von Sportgeräten wie Skis, Tennisrackets und Surfbrettern gefüllt. In der Autoindustrie können sie zur Herstellung von Karosserien in Zusammenhang mit GFK, für Spachtelmassen, als Unterbodenschutz oder für ganze Lastwagenkabinen verwendet werden. In der Bauindustrie sind «Glass-Bubbles» geeignet für Wandelemente, für Dichtungs- und Isoliermassen, zur Volumenvergrösserung von Dispersionsfarben usw. Die Kunststoffindustrie braucht mit «Glass-Bubbles» angereicherte Werkstoffe im Formenbau, für Stempel bei tiefgezogenen Produkten usw. Bei der Gipsverarbeitung eignet sich der neue Füllstoff vor allem im Modellbau als Hinterfüllmasse oder sehr formbeständiges Material zur Herstellung von Formteilen.

Gute Isolationswerte

Durch den Einschluss von Luft ergeben sich

bei Werkstoffen, die mit «Glass-Bubbles» angereichert wurden, ideale Wärme- und Schallisolationswerte. Diese Vorteile eröffnen, zusammen mit der möglichen Gewichtsreduktion, neue Perspektiven in der Bauverfahrenstechnik.



Hohle Glaskugeln zur Volumensteigerung

Dass die von der Firma 3M hergestellten «Glass-Bubbles» absolut rund und hohl sind, zeigt die ca. 1500fache Vergrösserung einer zerschlagenen Glaskugel. Um bessere Flieseigenschaften zu erzielen und die Zwischenräume möglichst klein zu halten, setzt sich der Füllstoff aus Kugeln unterschiedlichen Durchmessers zusammen.

Bild: 3M (Schweiz) AG

Leichte Verarbeitung

Die Verarbeitung des neuen Füllmaterials ist gegenüber herkömmlichen Füllstoffen insofern praktischer, als «Glass-Bubbles» sowohl bei der Produktion von Kunststoffen als auch erst bei der Verarbeitung beigelegt werden können. Ihr neutrales Verhalten gegenüber chemischen Substanzen bedeutet eine problemlose Anwendung auch in Zweikomponenten-Kunststoffen, weil sie entweder dem Basisstoff oder dem Härter beigelegt werden können.

Die hohe Aufschwimmrate der Glaskugeln von mindestens 90 Prozent zeigt, dass die Ausschussquote sehr gering ist. Gegenüber üblichen Füllstoffen ist deshalb eine exaktere Berechnung der benötigten Menge zur Erreichung eines bestimmten Volumens resp. spezifischen Gewichts möglich.

... und günstige Kosten

Die Kosten sind im Vergleich zur erzielten Volumensteigerung wesentlich geringer, als wenn das benötigte Volumen ausschliesslich durch ein Basismaterial geschaffen werden muss. Neben der Kostenseite sind aber auch die Vorteile der erhöhten Stabilität und Druckfestigkeit sowie der mechanischen Beanspruchung entscheidend.

Technische Daten «Glass-Bubbles»

Bezeichnung	3M «Glass-Bubbles»
Chemische Zusammensetzung	Alkaliarmes Borsilikatglas $K_2O + Na_2O$
Aussehen	weiss-opakes, freifliessendes Pulver
Kornverteilung	96% = 20 bis 160 μm 60% = 40 bis 80 μm
Wandstärke	0,5 bis 2,0 μm - je nach Nennichte und Druckfestigkeit
Alkalinität	< 0,5 milliäquivalent/g (ASTM D 3100)
Feuchtigkeit	< 0,5 Gewichtsprozent < 0,2 Volumenprozent
Öl-Absorption	31-36 g Öl/100 ml Bubbles (ASTM 1483-69)
Schmelzpunkt	ca. 715°C (ASTM C 338-57)
Anwendungstemperatur	550°C
Aufschwimmrate	Minimum 90%
Spezifisches Gewicht	0,15 bis 0,38, je nach Typ
Druckfestigkeit	17,5-280 bar (Hydrostatischer Druck, bei dem 10% der Glass-Bubbles zerbrechen)

Leserdienst 80

Lösungsmittel wirtschaftlich rückgewinnen

Zur Rückgewinnung hochwertiger Lösungsmittel ist das Redwitzer Chemietechnikum der Siemens AG mit einer Universal-

Destillationsanlage aus chemisch resistentem Borosilicatglas «Duran» ausgerüstet worden.

Die Lösungsmittel fallen an bei der Herstellung von chemischen Spezialprodukten, wie z.B. Klebern, Flexibilisatoren, Vergussmassen, Tinten usw., die das Unternehmen in kleinen Losgrößen und ausgesuchten Eigenschaften, sozusagen «nach Mass» produziert.

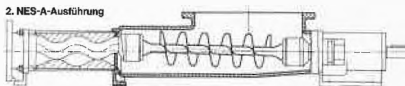
Die von Schott Mainz geplante und schlüsselfertig errichtete Anlage ist mit einem Fallstromverdampfer mit 1m² Austauschfläche ausgerüstet und kann auch kleinere Mengen Lösungsmittel wirtschaftlich reinigen und damit der Wiederverwendung zuführen.

Das in der Apparatur eingesetzte Borosilicatglas «Duran» wird von den oft hochkorrosiven, verunreinigten Lösungsmitteln nicht angegriffen und vermindert somit auch nicht die Qualität der zurückgewonnenen Produkte.

Leserdienst 81

Mohno-Pumpen mit Zuführschnecken für schwierigste Fördermedien

Mit Mohno-Pumpen ist es möglich, praktisch alle Fördergüter zu pumpen, wenn sie sich noch durch ein Rohr drücken lassen. Zum Beispiel auch solche, die sich nur noch schaufeln lassen, aber doch Flüssigkeit — wenn auch nicht sichtbar — enthalten und die sich unter mässigem Druck herauspressen lässt. Es kann sich dabei um Medien handeln wie Zentrifugenaustrag, Kuchen aus Vakuum, Schichten-, Bandfilter sowie Filterpressen, Kristallbreie, Fleischbrät, Tomatenpüree, Kartoffelstock usw. Solche, meistens inhomogene Medien lassen sich pumpen, wenn man dafür sorgt, dass diese unmittelbar zum Statoreintritt gelangen. Für diese Aufgabe wurden Pumpen entwickelt, die vor den eigentlichen Förderelementen eine Schnecke aufweisen, welche die Medien vom Pumpeneintritt zum Stator bzw. Rotor weitertransportieren.



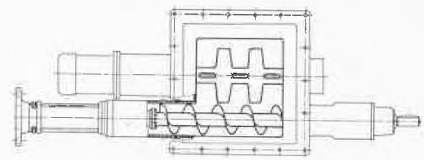
Zuführschnecke NES.A. Mohno Pumpe

Um möglichst eine grosse Palette der schwierigen und schwierigsten Medien optimal fördern zu können, müssen innerhalb dieser Pumpenart verschiedene Ausführungen zur Verfügung stehen, also auch solche für extreme Produkte, d.h. mit Zufuhrpaddel und dazu noch Zuführschnecke.

Um eine aufwendige, teure und komplizierte Konstruktion zu vermeiden, ist es am zweckmässigsten, die Stopfschnecke in die Pumpe zu integrieren bzw. dafür ein Bauteil dieser mit zu verwenden.

Leistungen und Sonderausführungen

Die Pumpen werden je nach Ausführung, Grösse und zu förderndes Medium bis zu 100 m³/h. und in allen im Pumpenbau üblichen



Zuführschnecke NSP Mohno Pumpe mit zusätzl. Paddel

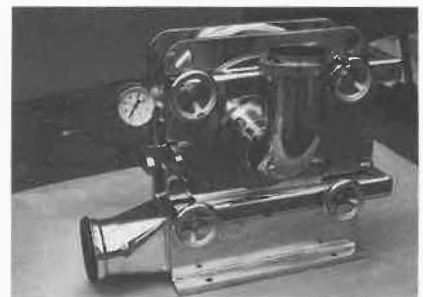
Werkstoffen gebaut. Sie können wie alle Mohno-Pumpen mit Regelgetriebe zur stufenlosen Förderleistungsänderung ausgerüstet und stationär oder fahrbar eingesetzt werden.

Druckprobleme werden von Jahr zu Jahr besser gelöst. Heute können Mohno-Exzenter-Schnecken-Pumpen für Druck bis über 60 bar ausgeführt werden.

Sonderausführungen sowohl hinsichtlich Leistung als auch Werkstoffe und Aufbau, zum Beispiel mit vorgeschaltetem Mediumzerkleinerer, sind möglich. Leserdienst 82

Zentrifugalmühlen mit Spiralgehäusen

Als Weiterentwicklung für die produktespezifische, schonende Fein- und Feinstmahlung temperaturempfindlicher Produkte wurden diese Mühlen in geschweisster Ausführung vorgestellt. Die spiralförmige Gestaltung der Gehäuse bietet einen strömungstechnisch günstigeren Mahlprozess, der überdies noch durch den seitlichen Austrag des zerkleinerten Gutes unterstützt wird. Die Mühlen bauen niedrig, was in Anbetracht der bei Feinmühlen in aller Regel erforderlichen vorgeschalteten Aggregate (Schleusen, Dosiervorrichtungen, Metallabscheider) enorme Vorteile bringt. Der Abluft-Anschluss liegt einfach und problemlos. Das neuartige Einlaufrohr kann im Sinne einer gleichmässigen, optimalen Gutverteilung über die gesamte Siebbreite entsprechend den Erfordernissen eingestellt werden.



Besonders vorteilhaft wirkt sich bei den in Schweisskonstruktion ausgeführten Spiralgehäusen neben der Form und Gestaltung die hervorragende Bearbeitbarkeit der Oberflächen der Mahlkammern aus: Sie sind im Vergleich zu Gussausführungen ungleich homogener, daher für den Ablauf des Mahlprozesses und das Reinigen der Mühle bei Produktwechsel besser geeignet. →

Alle Maschinen der SP-Baureihe sind im Rahmen der heute obligatorischen Sicherheitsvorschriften bei der Vermahlung von Materialien, die den entsprechenden Staubklassen zugeordnet werden, in *druckstossfesten* Ausführungen lieferbar. **Leserdienst 83**

Linearisierte Piezo-Druckaufnehmer

Als Weiterentwicklung der bestens bekannten piezoresistiven Druckaufnehmer wurde das Haenni-Programm mit einem neuen Gerät ergänzt. Dieses kann mit einer kompensierten Linearität (bis zu 0,1% FS) und mit einer Nullpunkt- und Bereichsverstellung von aussen geliefert werden. Trotz dieser



Einstellmöglichkeit erfüllt das Gerät nach wie vor die Bedingungen der Schutzklasse IP 65. Das günstige Preis-/Leistungsverhältnis - hervorgerufen durch gute Linearität, hohe Stabilität und Robustheit - zeichnen auch dieses Gerät aus dem Haenni-Programm aus. **Leserdienst 84**

Dosierpumpen-Baureihe

Die neue Alldos-Dosierpumpen Baureihe ist in moderner Kolben-Membran Bauweise mit genauester Leistungssteigerung von 0-100% konzipiert.

Die Anlage ist pneumatisch und elektrisch-manuell regelbar. Die spezielle Auslegung dieser Dosierpumpen gewährleistet eine sehr hohe Betriebssicherheit, beste reproduzierbare Dosiergenauigkeit und eine verschleissfreie, feinfühligke Dosierleistungsverstellung. Die Pumpe vereint die Vorteile der Kolben-dosier- mit jenen der Membran-Dosierpumpen. Dosierpumpe-teile die mit Fördermedien in Berührung kommen, sind aus sehr widerstandsfähigen Materialien hergestellt. Einsatzmöglichkeiten der KM-Dosierpumpe-reihe von Alldos sind zum Beispiel:



Abwasserreinigung, Badewasser- und Brauchwasseraufbereitung, Industrierwasseraufbereitung in der Getränke-, Nahrungsmittel- und der chemischen Industrie, in der Galvanotechnik, Papier- und Foto-Industrie usw..

Für die wachsenden Ansprüche sind KM-Dosierpumpen im Leistungsbereich von 0,5 l/h bis 4000 l/h bei Gegendrücken bis 200 bar verfügbar. **Leserdienst 85**

Chemie-Wirtschaft

Berufliche Möglichkeiten in der chemischen Industrie: eine Zusammenstellung für Schüler

Die chemische Industrie nimmt im Wirtschaftsgeschehen der Schweiz eine bedeutende Stellung ein, die sich sowohl aus ihrem weltmarktorientierten Aufbau als auch aus ihrer hohen Wertschöpfung ergibt. Die Chemie ist aber auch ein Wirtschaftszweig, wo der innovatorischen Aktivität erste Priorität zukommt. Die internationale Konkurrenzfähigkeit eines exportorientierten Landes hängt in der heutigen Welt mit ihrem intensiven Wettbewerb in hohem Masse davon ab, wie der wissenschaftliche Erkenntnisstand erhöht werden kann.

Hier kommt es auf die Leistung und den persönlichen Einsatz eines jeden in der Chemie Beschäftigten an. Kein Wunder also, dass in der Chemie der sorgfältigen Aus- und Weiterbildung grösste Beachtung geschenkt wird. Für Schüler, die sich für eine berufliche Laufbahn in der Chemie interessieren, hat die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) soeben eine Zusammenstellung der beruflichen Möglichkeiten in diesem Industriezweig publiziert. Sie enthält Informationen über Anforderungen, Ausbildung, Aufstiegs- und Weiterbildungsmöglichkeiten, usw. in den verschiedenen Chemieberufen.

Diese Zusammenstellung kann gratis beim Herausgeber bezogen werden: Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

(SGCI), Informationsdienst, Postfach 328, 8035 Zürich (Tel. 01 / 363 1030). Erhältlich in deutscher und französischer Sprache. *IC*

Die Entwicklung der chemischen Industrie

Als man gemerkt hatte, dass die Alchimie weder zur Herstellung von Gold führte noch den Stein der Weisen hervorbrachte, begann im 17. Jahrhundert die Suche nach einer Ordnung, nach dem System im Aufbau der Stoffe. Nach und nach wurden die einzelnen Elemente entdeckt, ihre Atome, ihre Moleküle, ihre Verbindungen.

Diese Entwicklung verlief zunächst relativ langsam — schon 1661 hatte Robert Boyle den Wasserstoff entdeckt. Aber erst mit dem Beginn der Industrialisierung folgten sich die Entdeckungen neuer Verbindungen und Elemente immer rascher. Einige der grossen Erfindungen liegen erst wenige Jahrzehnte zurück.

Durch einen Zufall gelang William Perkin 1856 die Herstellung des ersten Anilinfarbstoffes, des Mauvein, der die ganze industrielle Farbstoffproduktion einleitete. 1895 fand Ramsay das Neon, 1898 fand Marie Curie das Radium, 1930 gab es die ersten Kunststoffe auf Acetylenbasis, 1934 gelang die Synthese von Vitamin C, 1938 wurden Nylon und Perlon erfunden, 1939 das DDT und 1954 schliesslich stellten Watson und Crick das DNS (Desoxyribonucleinsäure)-

Modell vor, welches den genetischen Code von Generation zu Generation weitergibt.

Es ist im Rahmen dieses kurzen Überblicks nicht möglich, alle Meilensteine und alle Querverbindungen aufzuzeigen. Aber man muss die Entwicklung der chemischen Grossproduktion immer im Zusammenhang mit der allgemeinen industriellen Revolution vor allem des 19. Jahrhunderts sehen. Dazu nur ein Beispiel: Die Grossproduktion von Textilfarbstoffen wurde erst sinnvoll und gefordert, nachdem Dampfmaschinen moderne Textilmaschinen antreiben konnten.

Für die Tatsache, dass die chemische Industrie vor allem in den letzten Jahrzehnten, gerade in der Schweiz, eine besondere Bedeutung erlangen konnte, gibt es einige Gründe:

- Die rohstoffarme Schweiz muss Produkte herstellen, bei denen die Arbeit einen grossen Teil der Wertschöpfung ausmacht. Komplizierte chemische Produkte erfüllen diese Voraussetzung in hohem Masse.
- Der Aufbau chemischer Produktionsanlagen und vor allem die Forschung sind äusserst kapitalintensiv. Pro Arbeitsplatz müssen heute bis zu 1 Million Franken aufgewendet werden. In der Schweiz ist dieses Kapital vorhanden.
- Jede chemische Produktion benötigt grosse Mengen Wasser — den Löwenanteil davon nur zur Kühlung der Reaktionen. Nicht zufällig konzentriert sich die chemische Industrie am Rhein und an der Rhone.
- Die chemische Industrie benötigt eine grosse Zahl hervorragender ausgebildeter und

spezialisierten Mitarbeiter. Diese sind vor allem in hochindustrialisierten Ländern zu finden. Und auch hier gar nicht immer leicht. Die Forschungsaufwendungen von über 2 Milliarden Franken im Jahr, welche die schweizerische chemische Industrie in der Schweiz und im Ausland investiert, bedingen auch einen entsprechenden brain-trust.

Die Broschüre «Mensch, Chemie und chemische Industrie», aus welcher der obige Text stammt, beschäftigt sich zur Hauptsache mit vier Bereichen: Pharmazeutika, Agrochemie, Farbstoffchemie, Kunststoffchemie. Es sind dies die eigentlichen Domänen der chemischen Industrie der Schweiz, wiewohl die gesamte Produktpalette natürlich viel grösser ist. IC

Interessenten können diese Publikation gratis beim Informationsdienst der SGCI, Postfach 328, 8035 Zürich (01/363 10 30) beziehen. (Erhältlich in deutsch, französisch, englisch, spanisch und japanisch).

Mit gesunder Substanz an die Strukturprobleme

Das Geschäftsjahr 1982 stand für die Siegfried AG im Zeichen intensiver Bemühungen, einen langfristigen Gesundungsprozess weiterzuführen. Den Anfang bildeten kurz- und mittelfristige Spar- und Rationalisierungsmassnahmen sowie das konsequente Durchsetzen unternehmungspolitischer und marketingstrategischer Entscheide.

Im Konzern wurde ein Umsatz von 156,1 Mio. Franken (163,0 Mio.), im Stammhaus ein Umsatz von 101,4 Mio. Franken (105,6 Mio.) erzielt, womit das gesetzte Ziel nicht erreicht wurde. Innerhalb der einstweiligen Erwartungen lag hingegen der Cash flow des Stammhauses mit 6,0 Mio. Franken (6,4 Mio.) und der Reingewinn von 723'000 Franken (749'000). Bilanzmässig ist es gelungen, die Liquidität zu verbessern und die Lager um 5,4 Mio. Franken abzubauen. Der betriebswirtschaftliche Eigenkapitalanteil (inkl. stille Reserven) von rund 60% kann als gesunde Substanz für das Bewältigen der vorhandenen Strukturprobleme betrachtet werden.

Dazu wurde das Unternehmen im Jahre 1982 einer Intensivtherapie mit drei Schwerpunkten unterzogen, von der einzig die sich erfreulich entwickelnde Sparte Agro ausgenommen war:

- Durch *Kurzarbeit* und *einen gezielten Lagerabbau* konnten gebundene Mittel freigesetzt werden. Eine neue Stelle Material-Management sorgt für einen deutlich verbesserten Materialfluss.
- Zur *Senkung der Personalkosten* wurde eine *Gemeinkostenanalyse* durchgeführt. Zur Durchsetzung dieser Rationalisierungsmassnahmen mussten Kündigungen und vorzeitige Pensionierungen vorgenommen werden, was in einem detaillierten Sozialplan geregelt wurde.
- Schliesslich wurde das *Produktesortiment erneuert*. In der Sparte Pharma haben sich die Voraussetzungen für die Produkteent-

wicklung dank der Neuorganisation der Forschung und Entwicklung spürbar verbessert. Eine Konzentration erfolgte auf die Entwicklung galenisch verbesserter und frei-verkäuflicher Arzneimittel, wobei hier dem ursprünglichen Naturprodukt wieder vermehrt Geltung verschafft wird. Im Grosshandel liegt der Innovationsschwerpunkt bei der Straffung des Sortiments und der Verbesserung der Absatzlogistik. In der Feinchemie geht es primär um die Verfahrensentwicklung und Anwendungsberatung.

Die bisherigen Aktionen haben die Siegfried AG in die Lage versetzt, die Kostensituation wieder in den Griff zu bekommen. Eine nun in Arbeit stehende Strukturanalyse der McKinsey & Co. wird weitere wichtige Aufschlüsse über die zukünftige Strategie vermitteln. Die Siegfried AG wird zielstrebig daran gehen, die noch bestehenden Strukturprobleme zu lösen. Die gesunde Unternehmenssubstanz und das vorhandene Know-how bilden dazu das Fundament.

Hoechst im Jahr 1982

Die wirtschaftlichen Rahmenbedingungen haben sich 1982 weltweit erneut verschlechtert. Sie waren durch erhebliche Ertragseinbussen, eine ständig steigende Zahl von Arbeitslosen, zahlreiche Unternehmenszusammenbrüche und hohe Überkapazitäten gekennzeichnet. In vielen Ländern nahmen Zahlungsschwierigkeiten und Staatsverschuldung zu. Damit verbunden war eine weitverbreitete politische Unsicherheit. Dies alles wirkte sich auch auf das Weltgeschäft von Hoechst aus. Nach den bis jetzt verfügbaren Daten konnte trotzdem mit einem Weltumsatz von 35,032 Milliarden DM eine leichte Zunahme von 1,7 Prozent erreicht werden. Hierzu hat insbesondere das Auslandsgeschäft beigetragen, das um 3,5 Prozent stieg. Im Inland ging der Umsatz um 3 Prozent zurück. Überdurchschnittliche Umsatzsteigerungen wurden im westeuropäischen Ausland und in Lateinamerika erzielt. In USA mussten Umsatzeinbussen hingenommen werden.

Die verkauften Mengen lagen in etwa auf Vorjahreshöhe. Dabei haben sich die einzelnen Geschäftsbereiche unterschiedlich entwickelt. Zuwächse zeigten die Geschäftsbereiche Pharma, Informationstechnik sowie Tenside und Hilfsmittel.

Der Umsatz der Hoechst AG wuchs um 1 Prozent auf 12,356 Milliarden DM bei etwa gleichen Steigerungsraten im Inland und Export. Die Verkaufspreise haben sich im Verlauf des Jahres insgesamt gesehen kaum bewegt. Allerdings wirkten sich 1982 die noch im Vorjahr vorgenommenen Preiserhöhungen aus. Die Absatzmengen gingen um 2 Prozent zurück, im Inland etwas stärker als im Export.

Die Kapazitätsauslastung betrug im Jahresdurchschnitt 71 Prozent gegenüber 76 Prozent im Jahr 1981. Die Personalkosten sind um 2,7 Prozent gestiegen. Der Rohstoffein-

satz ist wert- und mengenmässig zurückgegangen, die Energien sind wiederum teurer geworden. Die Probleme auf den Gebieten Petrochemie und Standard-Kunststoffe haben das Ergebnis im Beteiligungsbereich erheblich belastet.

Der Gewinn vor Steuern sank auf 679 Millionen DM. Dieses Ergebnis erlaubt, dem Aufsichtsrat in seiner Sitzung am 26. April 1983 eine Dividende von 5,50 DM pro Aktie auf das erhöhte Aktienkapital vorzuschlagen. Die Zuführung zur freien Rücklage ist niedriger als im Vorjahr. Der Gewinn vor Steuern für Hoechst-Welt steht noch nicht fest. Es deutet sich allerdings ein prozentual stärkerer Rückgang als in der Hoechst AG an. Die Zahl der Mitarbeiter hat um 387 abgenommen.

Die Investitionen in Sachanlagen beliefen sich auf 844 Millionen DM. Sie wurden zu 89 Prozent durch Abschreibungen finanziert. Der grösste Teil der Beteiligungszustände entfällt auf Investitionen im Ausland. Darin enthalten ist unter anderem der Erwerb der restlichen Anteile an der Tarragona Quaimica S.A., Madrid.

In den ersten beiden Monaten des Jahres 1983 entsprach der Export nicht voll unseren Erwartungen. Im Inland hat sich das Geschäft gegenüber dem 4. Quartal 1982 leicht belebt.

Schott investiert in USA

1.000 Beschäftigte und 190 Millionen DM Umsatz

Mit einer Investition von über sieben Millionen DM in den Neubau einer Zentrale für ihre beiden nordamerikanischen Vertriebsgesellschaften hat die Schott-Gruppe ihr US-Engagement weiter verstärkt. Das in Yonkers, wenige Kilometer nördlich von New York City gelegene Verwaltungs- und Lagergebäude für Schott America und Schott Zwiessel Glass Inc., wurde Ende April 1983 eröffnet. Zum gleichen Zeitpunkt konnte Schott America, eine Tochtergesellschaft der Schott Glaswerke, Mainz, ihr zwanzigjähriges Bestehen feiern.

Die Schott-Gruppe beschäftigt in den USA annähernd 1.000 Mitarbeiter in fünf Unternehmen, davon sind drei Produktionsgesellschaften.

Schott Optical Glass in Pennsylvania ist der führende Hersteller von optischem Glas und der zweitgrösste Brillenglaserhersteller in den USA. Besondere Erfolge wurden mit Lieferungen für die Weltraumfahrt und für Versuche zur Kernfusion erzielt.

Schott Electronics in Connecticut, fertigt Komponenten für elektronische Bauelemente; O-I/Schott Process Systems in New Jersey ist ein Gemeinschaftsunternehmen mit Owens zur Produktion und Lieferung von Apparaten und Rohrleitungen aus Spezialglas.

Der Gesamtumsatz der Schott-Gruppe in den USA erreichte im Vorjahr 190 Millionen DM.

Forschung, Wissenschaft

Radiochemische Untersuchungen von Prozessen auf der Mondoberfläche *

H.R. von Gunten

Anorganisch-chemisches Institut, Universität Bern, CH-3000 Bern 9, und
Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, CH-5303 Würenlingen

U. Krähenbühl

Anorganisch-chemisches Institut, Universität Bern, CH-3000 Bern 9, Switzerland

Abstract

After a general short survey of results of lunar investigations, our own contributions are reviewed. It is shown, that volatile trace elements are considerably enriched on surfaces of grains of the lunar regolith. Non volatile trace elements as well as major elements show no surface enrichment. The observed enrichment is due to evaporation and condensation processes initiated by impacting meteorites and micrometeorites, and also by solar heating of the surface of the moon. The concentrations of volatile (e.g. Zn, Cd) and siderophile (e.g. Au, Co) trace elements are distinctly higher in soils as compared to basalts. The following sources are recognized for this fact: Meteorites, micrometeorites and evaporation from the interior of the moon. The contribution of the individual mechanisms could be quantified by mixing model calculations. Heating experiments permitted the deduction of relative volatilities of elements and/or compounds in lunar samples.

Einleitung

Der Mond - bis dahin nur astronomischen Beobachtungen zugänglich - ist im Verlaufe der letzten 20 Jahre zu einem Objekt verschiedenster Forschungsrichtungen geworden. Die Ergebnisse finden sich in vielen Publikationen zusammengefasst, z.B. [1, 2, 3].

Schon von blosserem Auge können auf dem Mond helle und dunkle Gebiete unterschieden werden. Es sind die von Galilei benannten *Hochländer* und *Maria*. Die oft kreisrunden dunklen Maregebiete wurden durch Einschläge von grossen Planetoiden und Asteroiden in der Frühgeschichte des Mondes, d.h., vor etwa 4 Milliarden Jahren, gebildet. Später wurden diese durch Magma aus dem Mondinnern aufgefüllt. Die Maregebiete bedecken etwa einen Drittel der erd zugewandten Mondoberfläche. Die Hochländer, die hohe Gebirge aufweisen, bilden die älteste Kruste des Mondes. Die Einschlagskrater liegen hier besonders dicht. Man schätzt die Zahl der Krater mit Durchmesser zwi-

schen 1 - 200 km für die sichtbare Seite des Mondes auf etwa 300'000. Neben Einschlagskratern wurden auch Vulkankrater festgestellt, erkennbar an ihrem analog zur Erde geordneten Auftreten entlang linearer Gräben.

Die *Oberflächengesteine* wurden primär durch vulkanische Prozesse gebildet und anschliessend durch das oben erwähnte intensive Bombardement durch Meteoriten und Asteroiden ständig zerkleinert. Aus dieser Einwirkung entstand eine Trümmerschicht mit z.T. feinstem Erosionsstaub: *der Regolith*. Seine Mächtigkeit beträgt einige Meter in Maregebieten, bis zu zehn in Hochländern.

Aus den Resultaten der Laboruntersuchungen, den Ergebnissen von unbemannten Sonden und Röntgenfluoreszenz- und Radioaktivitätsmessungen durch die Apollo-Mutterschiffe während ihres Umkreisens des Mondes konnte ermittelt werden, dass die

Table 1: Vergleich der mittleren Element-Gehalte (Gewichtsprozente) typischer Mondgesteine mit Konzentrationen in der Erdkruste und in chondritischen Meteoriten.

	Mondproben		Erdkruste %	chondritisches Material (Meteoriten) %
	Mare %	Hochland %		
SiO ₂	45,4	45,5	55,2	38,3
TiO ₂	3,9	0,6	1,67	0,11
Al ₂ O ₃	14,9	24,0	15,3	2,72
FeO	14,1	5,9	8,36	11,95
MgO	9,2	7,5	5,14	23,9
CaO	11,8	15,9	8,39	1,90
Na ₂ O	0,6	0,6	2,96	0,90
K ₂ O	-	-	1,92	0,10

*Nach einem Vortrag von H.R. von Gunten, gehalten am 8.2.1983 bei der Chemischen Gesellschaft Fribourg.

Zusammensetzung der Mondoberfläche sehr gleichartig ist. Die Elementhäufigkeiten in Mondproben sind deutlich verschieden von irdischen Gesteinen und von meteoritischer Materie (s. Tabelle 1).

Eine Besonderheit der Mondgesteine liegt in ihren niedrigen Gehalten an flüchtigen Elementen wie K, Na, S, Te und hohen Konzentrationen an refraktären Elementen wie Ti, Zr oder seltenen Erden. Zudem sind wegen dem Fehlen von Wasser keine Sekundärformationen wie Sedimente oder Tonminerale anzutreffen. Die *erstarren Gesteine*, z.B. Anorthosite oder Basalte sind am einfachsten aufgebaut und weisen eine relativ unkomplizierte Geschichte auf. Bei den *Brekzien* handelt es sich um Gesteine, die durch Einschläge von Meteoriten gebildet worden sind. Durch weitere Einschlagsereignisse können Gebilde entstehen, die gleichzeitig Teile verschiedener Generationen von Brekzien enthalten. Der *Mondstaub* (s. Abb. 1) ist das Verwitterungsprodukt von Gesteinen und Brekzien. Meistens enthält er zusätzlich Agglutinate (Abb. 1 b+c) und Gläser. Glas kann durch Erhitzen des Gesteins beim Einschlag von Mikrometeoriten oder durch Auswurf flüssiger Lava gebildet werden. *Agglutinate* entstehen im Mondstaub durch einschlagende Mikrometeorite. Das beim Aufschlag aufgeschmolzene Material klebt Mineral- und Glasfragmente zusammen. Die Zusammensetzung und die Geschichte von Staubproben sind ausserordentlich kompliziert. Bis heute sind daher meistens Untersuchungen an Gesteinen oder Brekzien vorgenommen worden. Aussagekräftige Experimente mit Staubproben können nur an aufgetrennten Fraktionen vorgenommen werden und sind immer sehr aufwendig.

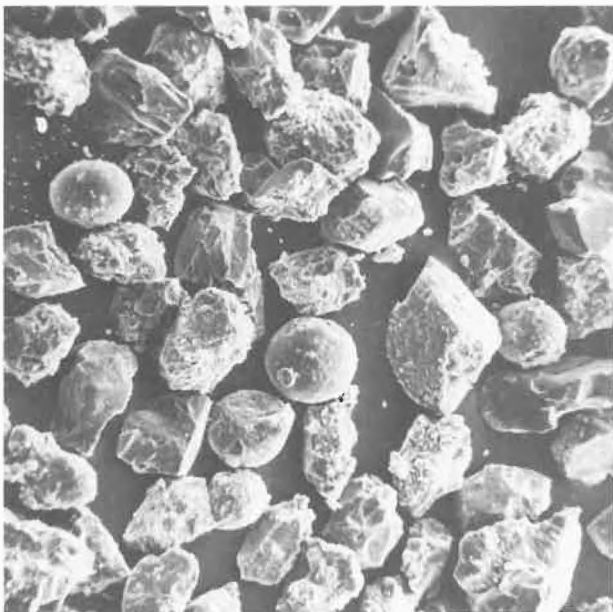
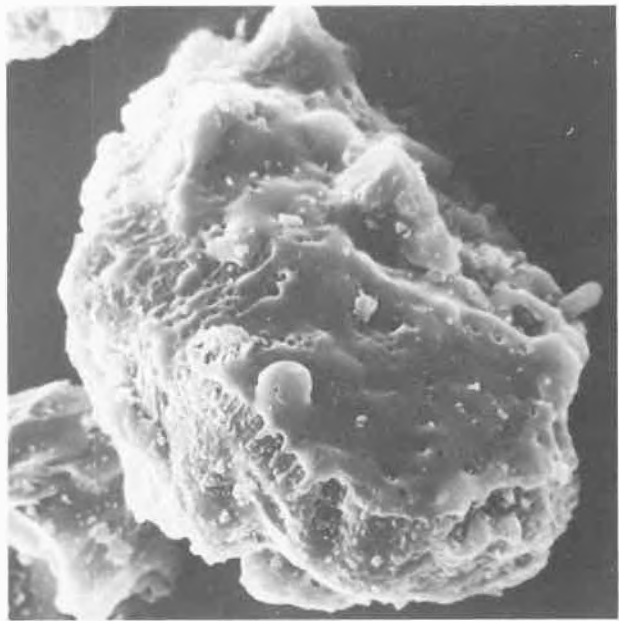
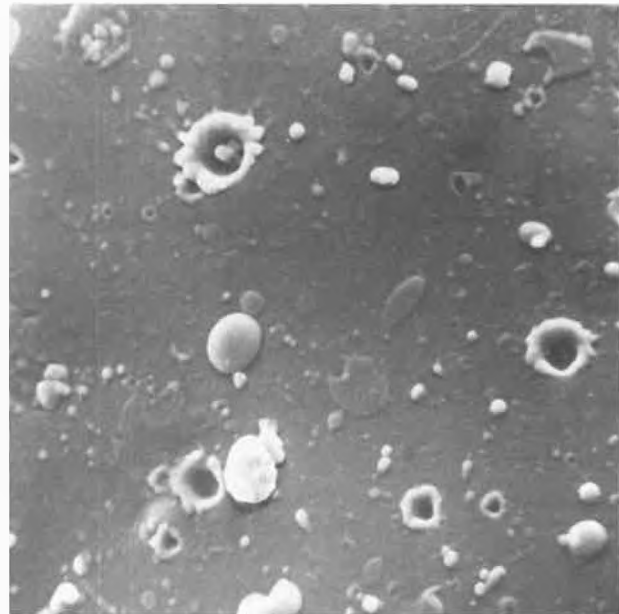


Abb. 1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Mondstaubproben (Geologisches Institut der Universität Bern).
a) Siebfraction bestehend aus Mineralkörnern, Glaskugeln und Agglutinaten (Vergrößerung 150 ×)



b) Agglutinat Korn bedeckt mit Glasschmelze (Vergrößerung 1400 ×)



c) Ausschnitt aus Agglutinat Korn mit Einschlagskratern von Mikrometeoriten (Vergrößerung 8000 ×).

Wenn die Gehalte von *Spurenelementen* in Mondstaub und Mondgesteinen verglichen werden, stellt man fest, dass einige von ihnen im Staub wesentlich angereichert sind. In unseren Untersuchungen, die sich in den letzten fast zehn Jahren auf Staubproben mit Korndurchmessern ≤ 1.5 mm beschränkten, wurde versucht, Ursachen, Quellen und Mechanismen, die zur diesen Anreicherungen im Mondstaub führten, zu ermitteln.

Die im Mondstaub festgestellten Anreicherungen an Spurenelementen können durch Zumischen von Material aus extralunaren Quellen (Meteorite, Mikrometeorite, Sonnenwind) oder aus dem Mondinnern ver-

ursacht worden sein. Wenn es sich um flüchtige Elemente handelt, werden sich diese wahrscheinlich via «Mondatmosphäre» ausbreiten. Unter flüchtigen Elementen verstehen wir Elemente, die bei dem auf dem Mond herrschenden Druck von $\sim 10^{-15}$ bar bei $T \leq 1200^\circ \text{C}$ (= Schmelzpunkt von Basalt) mobil werden. Das Auskondensieren dieser Elemente muss zu einer Anreicherung auf Oberflächen von Gesteinen und Mondstaub führen. Oberflächenanreicherungen können durch chemisches Ablösen der Oberflächenschichten, durch Korngrößenabhängige Gehaltsbestimmungen oder, bei flüchtigen Elementen, durch Ausheizexperimente ermittelt werden. In unseren Untersuchungen sind die beiden letztgenannten Techniken angewandt worden.

Experimentelles Vorgehen

Die für die Gehaltsbestimmungen zu wählende Analysemethode muss mindestens die folgenden Bedingungen erfüllen:

- Hohe Nachweisempfindlichkeit, z.T. müssen Spurenelemente mit Gehalten $< 10^{-9}$ g/g (= ppb) ermittelt werden.
- Möglichst unempfindlich gegen Kontaminationen; die in den Mondproben zu bestimmenden Elemente weisen zum Teil wesentlich kleinere Konzentrationen auf als irdisches Material (z.B. Staub in der Laborluft).

-Mullelementbestimmungen müssen möglich sein, da die Mondproben ausserordentlich wertvoll sind.

Diese Bedingungen werden in idealer Weise durch die *Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)* erfüllt. Die NAA besitzt für viele Elemente sehr hohe Nachweisempfindlichkeiten, zudem sind die Proben nach der Bestrahlung unempfindlich gegen Kontaminationen (nur Radionuklide können stören). Mullelementbestimmungen sind ohne weiteres möglich, zum Teil sogar instrumentell ohne chemische Bearbeitung. Nachteilig wirken sich bei der NAA die durch die oft hohe Radioaktivität bedingten aufwendigen Bearbeitungstechniken aus. Zudem muss für die Bestrahlung der Proben ein Kernreaktor verfügbar sein.

Bei der NAA wird die zu analysierende Probe zusammen mit einer Standardprobe, deren Elementgehalte bekannt sind, mit Neutronen bestrahlt. Die Intensitäten der von den erzeugten radioaktiven Isotopen emittierten Strahlungen sind in Probe und Standard proportional den Elementkonzentrationen. Meist wird γ -Strahlung gemessen, die für jedes Radionuklid charakteristisch ist. Auf Grund der bekannten Gehalte im Standard können die Konzentrationen in der Probe auf einfache Weise ermittelt werden, wenn beide unter identischen Bedingungen bestrahlt und gemessen werden.

Etwa 500 mg der zu untersuchenden Mondstaubproben wurden unter staubarmen Bedingungen in vorbehandelte hochreine Quarzampullen eingeschmolzen

und während einer Woche in Gegenwart der Standardproben im Reaktor *SAPHIR* des Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung in Würenlingen mit thermischen Neutronen (Flux $\sim 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) bestrahlt. Da die Proben nach der Bestrahlung und dem Transport in unsere Labors Dosisleistungen von einigen R/h aufwiesen, mussten die weiteren Bearbeitungsschritte nach Möglichkeit ohne ständige Anwesenheit eines Operateurs durchgeführt werden.

Durch Sieben in Aceton wurden in einer halbautomatischen Siebkolonne [4] die folgenden Korngrößenfraktionen erhalten: $< 7 \mu\text{m}$, $7-15 \mu\text{m}$, $15-30 \mu\text{m}$, $30-45 \mu\text{m}$, $45-74 \mu\text{m}$, $74-149 \mu\text{m}$ und $149 \mu\text{m} - \leq 1.5 \text{ mm}$. Jede Korngrößenfraktion wurde dann, entsprechend ihren magnetischen Eigenschaften, in drei Mineralfraktionen unterteilt: 1. stark magnetisches Agglutinat und allfällige ferromagnetische Metallpartikel, 2. Material geringerer magnetischer Eigenschaften, z.B. Olivine und Pyroxene, 3. nicht magnetische Mineralien, vorwiegend Feldspat. Insgesamt resultierten aus dieser Trennung einer Probe 21 Fraktionen. Diese aufwendige Trennung ist notwendig, weil die Gehalte an Spurenelementen in den einzelnen Fraktionen sehr unterschiedlich sind (z.B. hohe Anreicherungen an flüchtigen und siderophilen Elementen in den Agglutinaten, an Zn bis zu 100-fach, an Au bis zu 25-fach). Analysen von Gesamtproben liefern meist nur wenig sinnvolle Resultate.

Durch Messung der γ -Strahlung der einzelnen Fraktionen auf einem Ge(Li)-Halbleiterspektrometer mit sehr guter Energieauflösung konnten die Gehalte von Ce, Co, Eu, Fe, Hf, La, Na, Sc, Sm, Tb, Ti, Yb gleichzeitig bestimmt werden.

Anschliessend wurden je nach Probe und Ziel der Untersuchung zwei verschiedene Wege eingeschlagen:

1. Chemisches Auflösen mit anschliessender radiochemischer Aufarbeitung und Messung der γ -Strahlung.
2. Ausheizen mit anschliessender gaschromatographischer Trennung der verflüchtigten Elemente und Messung der γ -Strahlung.

Zur radiochemischen Analyse [5] wurden die Proben mit Element-Trägerlösungen versetzt und in Teflon-Miniautoklaven über Nacht bei 85°C mit $\text{HF}/\text{HC10}_4$ (1:2) aufgelöst. Anschliessend wurden die interessierenden Spurenelemente, die instrumentell nicht erfasst werden konnten, durch Fällungsreaktionen und Ionentauscher abgetrennt und weiter gereinigt. Eine schematische Darstellung der Gruppentrennungen und Hauptreinigungsschritte ist in Schema 1 wiedergegeben. Am Schluss wurden Messpräparate hergestellt, die auf Ge(Li)- γ -Spektrometern gemessen wurden. Anhand der bekannten, zugesetzten Element-Trägermengen (je 10-20 mg) konnten die chemischen Ausbeuten der Trenn- und Reinigungsoperationen für Au, Cd, Ge, Hg, In, Ir, Te, U, Zn ermittelt werden. Bei den Heizexperimenten wurde eine in unserem Labor entwickelte Experimentiertechnik [6] verwendet:

Schema 1: Gruppentrennung der interessierenden Elemente

Element-Träger + 10 ml HF/HClO₄ (1:2)

Rückstand: z. B. KClO₄, CaF₂; falls dunkelgefärbt (metallisches Au) waschen mit 3 ml Königswasser: zu F1

F1: Au₂S, CdS, HgS, IrS₂, 40% TeS₂; auflösen in 3 ml Königswasser, vertreiben der Nitrate, auftrennen auf Anionenaustauschern

F2: GeS₂, 25% In₂S₃; auflösen des In₂S₃ mit 10 ml 6 M HCl, Destillation des GeCl₄

F3: Sb₂S₃, 25% In₂S₃; auflösen des In₂S₃ in 10 ml 3 M HCl, auflösen des Sb₂S₃ und Reduktion zum Metall mit CrCl₂

F4: ZnS, Rest In₂S₃, Rest TeS₂, auflösen in Königswasser, vertreiben der Nitrate, auftrennen auf Anionenaustauschern

15 h bei 85°C
Zugabe von 10 ml H₂O, zentrifugieren

Zugabe von 20 ml H₂O
sättigen mit H₂S, zentrifugieren

Zugabe von 1,5 g H₃BO₃
sättigen mit H₂S, zentrifugieren

Erwärmen der überstehenden Lösung auf 80°C, sättigen mit H₂S, zentrifugieren

Zugabe von NH₄OH bis pH 5.5-6,
sättigen mit H₂S, zentrifugieren

In einem Röhrenofen (Abb. 2) wurden die neutronenaktivierten und durch Sieben und Magnettrennungen hergestellten Probenfraktionen während Zeitdauern von 30 s bis 24 Std. auf Temperaturen von 100°C bis 1000°C aufgeheizt. Mit einem Gasstrom von He oder H₂ wurden die bei den einzelnen Temperaturen verflüchtigten Anteile in eine kalte Schicht aus Aktivkohle transportiert und sorbiert. Nachfolgend wurden sie in einem linearen Temperaturgefälle zwischen 1000°C und 10°C mit Hilfe von He-Trägergas in fünf Fraktionen aufgeteilt (Thermochromatographie). Die Elementanteile in den einzelnen Fraktionen wurden γ-spektrometrisch ermittelt. Oberflächlich abgelagerte flüchtige Elemente werden schon bei Heizzeiten von 30 s praktisch quantitativ freigesetzt, während Diffusion aus dem Innern noch vernachlässigt werden kann. Mit dieser Methode gelingt eine Unterscheidung in oberflächliche und in im Korninnern befindliche Anteile von Elementen.

Resultate

a) Korngrößenabhängigkeit der Elementverteilungen

Für nichtflüchtige Spurenelemente und für die Hauptelemente sind die Gehalte in den untersuchten Mineralfraktionen praktisch unabhängig von der Korngröße. In Abb. 3 ist als Beispiel die korngrößenabhängige Konzentrationsverteilung der Hauptelemente Fe und Na in Agglutinaten und Mineralien der Apollo-17 Probe 75080 wiedergegeben. Die Eisengehalte sind in den magnetischen Agglutinaten höher als in den Mineralien. Für Natrium ergibt sich das umgekehrte Bild. Die relativ geringen Konzentrationschwankungen für Fe und Na bei 60 μm in der Mineralfraktion können durch unterschiedliche Gehalte an Pyroxenen (Fe-haltig) und Feldspäten erklärt werden.

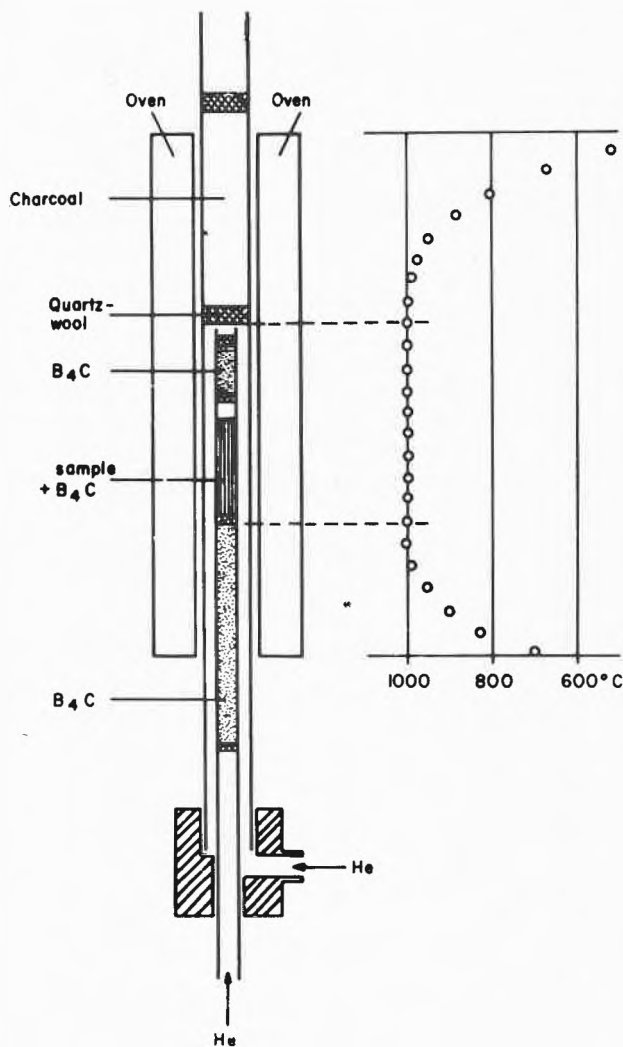


Abb. 2: Schematische Darstellung der Ausheizapparatur und der Temperaturverteilung im Röhrenofen bei 1000°C.

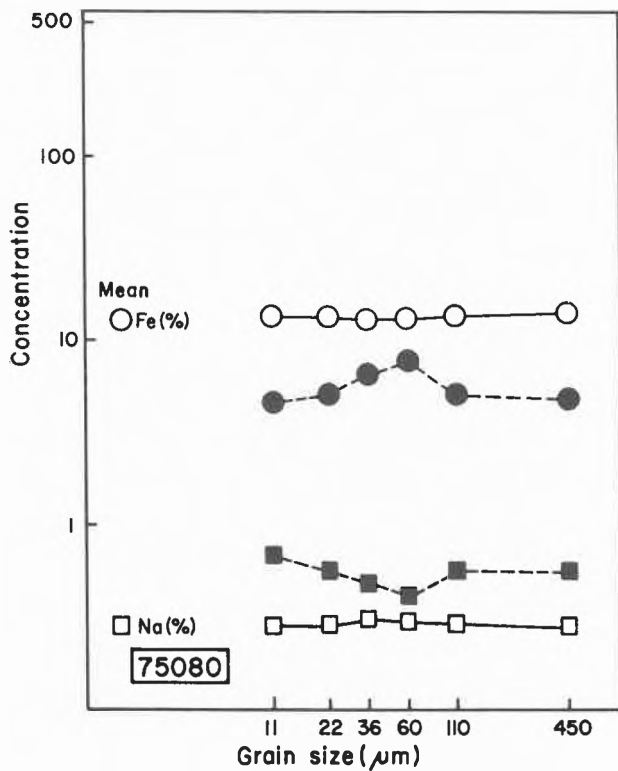


Abb. 3: Verteilung der Eisen- und Natriumgehalte in korngrossen- und magnetisch aufgetrennten Fraktionen von Agglutinaten (offene Symbole) und Mineralien aus Apollo-17 Probe 75080 (Ref. 7). «Mean» = gewichteter Mittelwert aus allen Fraktionen. Die Fehler (1σ) betragen 5 %.

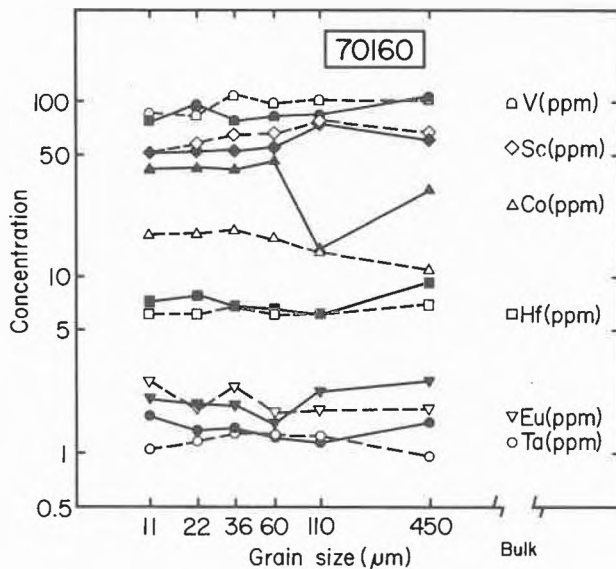


Abb. 4: Resultate der instrumentellen Aktivierungsanalysen an nach Korngrossen getrennten Mineral- und Agglutinatfraktionen der Mondstaubprobe 70160. Gebrochene Linien und offene Symbole: Mineralfraktion. Ausgezogene Linien und volle Symbole: Agglutinatfraktion. «Bulk» = Gehalt der unaufgetrennten Probe. Die Fehler (1σ) liegen zwischen 5-15 % (20 % für Eu). (Ref. 8).

Abb. 4 zeigt die Resultate für die nichtflüchtigen Spurenelemente Co, Eu, Hf, Sc, Ta und V in der Probe 70160. Mit Ausnahme von Co sind nur geringe und wahrscheinlich nicht signifikante Korngrossenabhängigkeiten vorhanden. Die Gehalte an diesen refraktären Elementen sind in Agglutinaten und Mineralien sehr ähnlich. Die von diesem Muster abweichende, eigenartige Verteilung von Co kann nicht plausibel erklärt werden.

Für flüchtige Spurenelemente (s. Definition weiter oben) findet man dagegen eine ausgeprägte Abhängigkeit des Elementgehaltes von der Korngrösse. Die in Abb. 5 gezeigten Beispiele für 75080 machen deutlich, dass die Konzentrationen an Au, Ge, Cd, In, Zn gegen kleinere Korngrössen im allgemeinen zunehmen, wie auch die Oberflächen pro Gramm Material. Die Oberflächenabhängigkeit der Konzentrationen ist bei den Mineralien wesentlich stärker ausgeprägt als bei den Agglutinaten. Das abweichende Verhalten von Cd in den Mineralfraktionen mit Korngrössen $> 60 \mu\text{m}$ kann von uns nicht erklärt werden.

b) Heizexperimente

Abb. 6 zeigt Verflüchtigungsmuster von Zn bei 1000°C in aufeinanderfolgenden Heizschritten von unterschiedlicher Dauer. Es ist ersichtlich, dass Zn sowohl in Mineralien als auch in Agglutinaten auf den Kornoberflächen deutlich angereichert ist. Aehnliche Verflüchtigungsmuster wurden auch für Br, Cd, Hg, In und Se erhalten. Tabelle 2 gibt die auf Grund dieser Experimente ermittelten prozentualen Oberflächenkonzentrationen für diese Elemente in unterschiedlichen Mineral- und Agglutinatfraktionen wieder. Die Oberflächenanreicherung für Hg ist besonders stark ausgeprägt.

Tabelle 2: Auf den Gesamtgehalt bezogene prozentuale Oberflächenkonzentrationen von Hg, Cd, Zn, Se, In und Br in Mondstaubfraktionen

Fraktion	Element					
	Hg	Cd	Zn	Se	In	Br
Minerale						
15-74 μm	98 \pm 3	74 \pm 15	64 \pm 3	43 \pm 6	-	39 \pm 10
Agglutinate						
15-74 μm	91 \pm 4	60 \pm 13	30 \pm 6	2.5 \pm 0.4	23 \pm 6	18 \pm 6
Agglutinate						
74-149 μm	88 \pm 6	60 \pm 14	46 \pm 4	19 \pm 4 ^a	35 \pm 4	53 \pm 8 ^a
Agglutinate						
149-350 μm	90 \pm 6	45 \pm 9	18 \pm 5	3.8 \pm 0.6	19 \pm 4	19 \pm 8

^aBildung von Hydriden beim Ausheizen mit H_2

Aus Heizexperimenten bei Temperaturen zwischen 100°C und 1000°C lassen sich Verflüchtigungstemperaturen für Elemente und Verbindungen in Mondstaubproben ermitteln. Die Heizexperimente (Zeit- und Temperaturverhalten) erlauben die Aufstellung

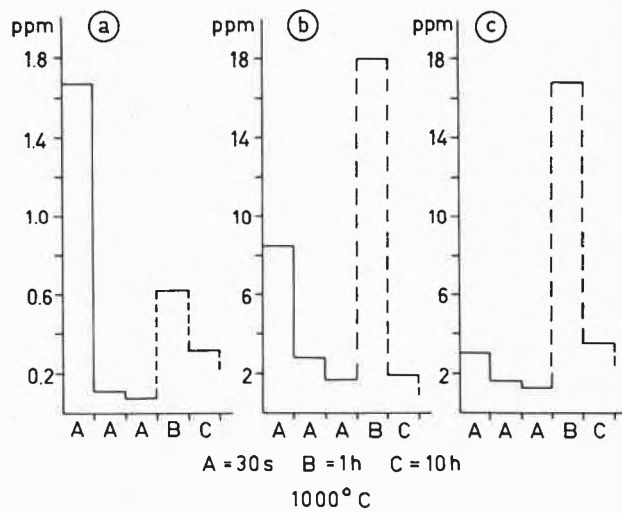
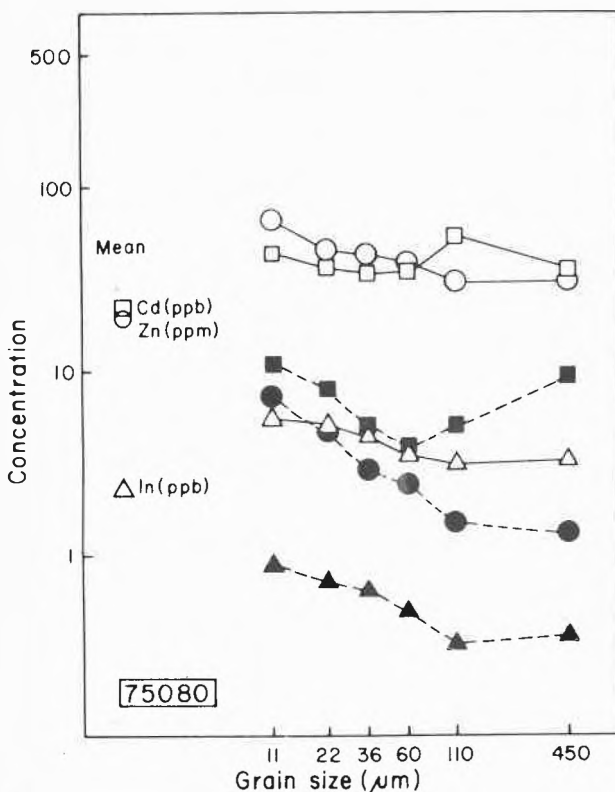
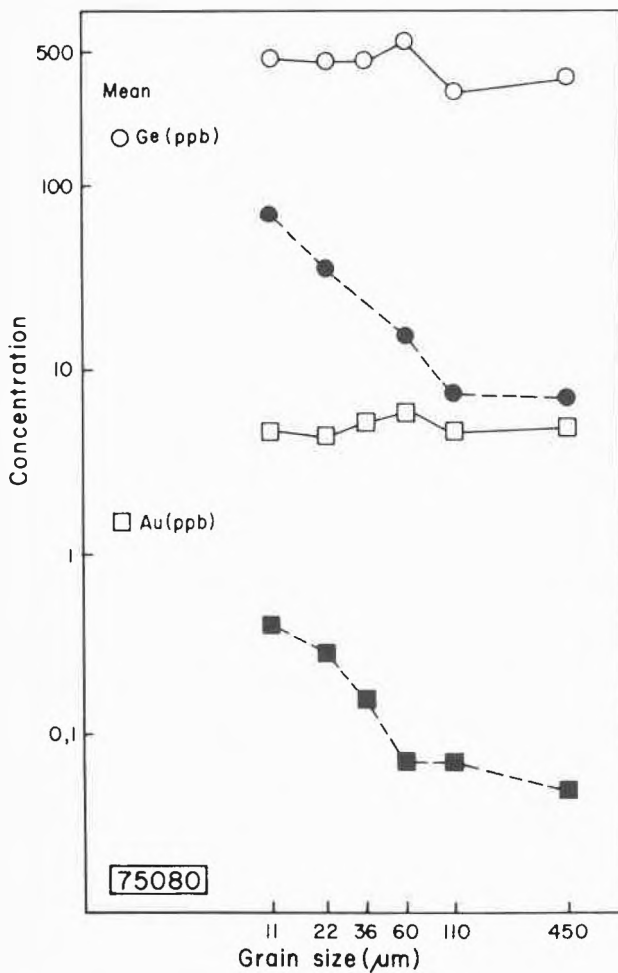


Abb. 6: Zeitabhängige Verflüchtigung von Zn aus verschiedenen Fraktionen der Probe 75080 bei 1000°C unter Helium.
 a) Mineralfraktion 15 - 74 μm
 b) Agglutinatfraktion 15 - 74 μm
 c) Agglutinatfraktion 149 - 350 μm
 Die Heizintervalle betragen: A = 30 s, B = 1h, C = 10h [9].

einer Reihe für die Flüchtigkeit von Elementen oder Verbindungen im Mondstaub:



Diese Laboruntersuchungen lassen sich allerdings nicht vorbehaltlos auf Mondbedingungen übertragen. Heizexperimente an Agglutinat- und Mineralfraktionen aus einer Probe (76240), die auf dem Mond ständig im Sonnenschatten eines 5x4x3 m grossen Steins gelegen hatte und an entsprechenden Fraktionen aus einer benachbarten, aber der Sonneneinstrahlung ausgesetzten Probe (76260) zeigten, dass die Hg- und Cd-Gehalte im Schatten wesentlich höher sind als an der besonnten Stelle (Abb. 7).

Diskussion

Die Korngrößenabhängigkeit der Gehalte an flüchtigen Elementen, die zuerst von Boynton und Mitarb. [11, 12] demonstriert wurde, und die Heizexperimente zeigen deutlich, dass diese Elemente auf Oberflächen von Körnern z.T. sehr stark angereichert sind. Ihre Ausbreitung und Verteilung auf dem Mond muss deshalb über die «Gasphase» («Atmosphäre») erfolgen. Die für die Verdampfung nötige Energie wird beim Einschlagen von Mikrometeoriten abgegeben, welche die Proben örtlich stark aufheizen. Die erreichten Temperaturen führen zweifellos zur Verflüchtigung von Elementen, die nachfolgend auf den kalten Oberflächen von Körnern wieder auskondensieren. Flüchtige Ele-

Abb. 5 (nebenstehend): Verteilung der Gehalte an Au, Ge, Cd, In und Zn in magnetisch getrennten Korngrößenfraktionen der Probe 75080. Offene Symbole und durchgezogene Linien: Agglutinate. Volle Symbole und gestrichelte Linien: Mineralfraktionen. Als «mean» ist der gewichtete Mittelwert aller Fraktionen eingezeichnet. Die Fehler (1 σ) betragen 5-10 %. [7].

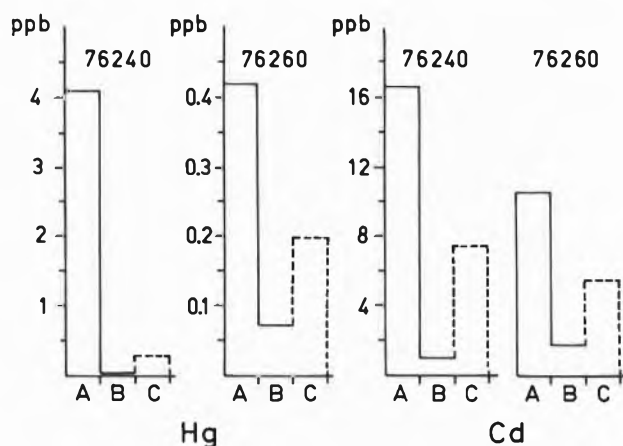


Abb. 7: Verflüchtigung von Hg und Cd aus den Mineralfraktionen 38-74 μm der Proben 76240 (Mondschatten) und 76260 (Referenz) bei 1000°C unter Wasserstoffatmosphäre.

A, B = Heizintervalle von 30 s

C = Konzentration im ausgeheizten Rückstand nasschemisch bestimmt. Beachten: unterschiedlicher Massstab für die Quecksilberkonzentrationen (Ref. 10).

mente können aber auch aus vulkanischer Tätigkeit auf die Oberflächen der Körner gelangen.

Die Heizexperimente und die Untersuchungen an einer beschatteten und an einer von der Sonne beschienenen Referenzprobe beweisen, dass sehr flüchtige Elemente, wie z.B. Quecksilber, bereits bei den Temperaturen von $\leq 130^\circ\text{C}$, die während des 14-tägigen «Mondtages» unter der Sonneneinstrahlung erreicht werden, verflüchtigt und mobilisiert werden können. Für die Verteilung und Umverteilung der leichtflüchtigsten Elemente auf der Mondoberfläche sind also nicht nur Meteoriteneinschläge und vulkanische Ereignisse von Bedeutung, sondern auch die jeden Monat zyklisch erfolgende Erwärmung der äussersten Mondoberfläche durch die Sonne.

Aus dem um etwa 5 ppb höheren Gehalt an Hg in der Probe 76240 (beschattet) gegenüber 76260 kann der während des Mondtages herrschende Hg-Fluss abgeschätzt werden. Thermolumineszenzmessungen ergaben für 76240 eine Zeitdauer der Beschattung von 5×10^4 Jahren [13]. Wenn man annimmt, dass die untersuchten Proben, die von den Astronauten mit grosser Sorgfalt gewonnen wurden, aus den obersten 2 cm der Mondoberfläche stammen, wo die Hg-Verteilung recht homogen ist [14, 15], enthalten 2 cm³ der Probe 76240 (1 cm², 2 cm tief) bei einem Gehalt von 5 ppb und einer Dichte von 1.6 g cm⁻³ zusätzlich 5×10^{13} Atome Hg. Wenn diese Menge während des Mondtages (total 2.5×10^4 Jahre) transportiert wurde, ergibt sich ein Hg-Fluss von ~ 60 Atomen cm⁻²s⁻¹. Falls der Gehaltsunterschied von 5 ppb einem Gleichgewichtszustand entspricht, können die Hg-Flüsse wesentlich grösser sein [16]. Analoge Flüsse herrschen natürlich auch zwischen besonnten Stellen, so dass während des Mondtages eine ständige Umverteilung von Quecksil-

ber und anderen leichtflüchtigen Elementen und Verbindungen stattfindet.

Auf Grund von Elementkonzentrationen im Mondstaub, in Mondgesteinen und in Meteoriten können mit Mischrechnungen Abschätzungen über die Quellen der Anreicherung von Elementen im Mondstaub gemacht werden. Die Anreicherung der siderophilen Elemente Au, Ge, Ir und Ni kann vollständig durch die Beimischung von meteoritischem Material mit kosmischer Elementhäufigkeit erklärt werden. Die Maregebiete enthalten davon 1 - 2 %, Staubproben aus den Hochländern, wo die Kraterhäufigkeit besonders gross ist, mehr als 4 %. Die Zumischung von meteoritischem Material in den Mondstaub bringt auch eine Anreicherung an flüchtigen Elementen wie Cd, In, Zn und anderen. Die meteoritische Komponente trägt aber für diese Elemente nur etwa 30 % der gemessenen Anreicherung gegenüber den Gesteinen bei. Die zusätzliche Anreicherung an diesen Elementen bedingt eine weitere Quelle und kommt wahrscheinlich durch ein Ausgasen aus dem Mondinnern während vulkanischer Tätigkeiten mit nachfolgender Kondensation auf Oberflächen zustande. Diese Annahme wird zusätzlich dadurch gestützt, dass Proben, z.B. oranges Glas, die sicher vulkanischen Ursprung haben, besonders hohe Gehalte an Zn und Cd aufweisen [17, 18].

Schlussfolgerungen

- Einschläge von Mikrometeoriten führen zur Agglutinatbildung und induzieren Verflüchtigungs- und Kondensationsprozesse. Gleichzeitig tragen sie zur Anreicherung siderophiler, aber auch flüchtiger Elemente im Mondstaub bei.
- Flüchtige Elemente wie Cd, In und Zn stammen zusätzlich zur meteoritischen Komponente aus der Kondensation vulkanischer Gase, die aus dem Mondinnern austreten oder früher ausgetreten sind.
- Flüchtige Elemente sind im Mondregolith auf den Oberflächen von Körnern stark angereichert. Sie werden auf dem Mond über die «Atmosphäre» verbreitet und ständig umverteilt.
- Aus unseren Laborexperimenten kann die folgende Reihe für die Flüchtigkeit von Elementen in Mondstaub abgeleitet werden:
Hg \gg Cd > Zn > Se > In > Br \gg Ag.
- Hg und wahrscheinlich andere leichtflüchtige Elemente oder Verbindungen werden durch die Sonneneinstrahlung verflüchtigt und zyklisch auf der Mondoberfläche verschoben.

Verdankung:

Die Autoren danken der National Aeronautics and Space Administration (NASA) für das Ueberlassen der untersuchten Proben, den Betreibern des Reaktors SAPHIR und der Abteilung Isotopenproduktion für die Bestrahlungen und dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung der Arbeiten. Der Stiftung der Portlandzementfabrik Laufen werden Mittel für die Anschaffung eines Röntgendetektors verdankt.

Literatur

- 1 L.H. Ahrens: Chemistry of the Moon, Pergamon, Oxford 1981.
- 2 W. v. Engelhardt: Die Geologie des Mondes, Naturwissenschaften 69, 405 (1982).
- 3 S.R. Taylor, Lunar Science: A post Apollo view, Pergamon, New York 1975 p. 372.
- 4 G. Meyer, A. Grütter, H.R. von Gunten, U. Krähenbühl and E. Rössler: Rev. Sci. Instrum. 49, 326 (1978).
- 5 U. Krähenbühl and F. Wegmüller: Radiochem. Radioanal. Lett. 36, 31 (1978).
- 6 J. Sørensen, F. Wegmüller, and U. Krähenbühl: Rev. Sci. Instrum. 52, 1886 (1981).
- 7 H.R. von Gunten, A. Grütter, D. Jost, U. Krähenbühl, G. Meyer, and F. Wegmüller: Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 10th, p. 1467, Pergamon Press (1979).
- 8 H.R. von Gunten, U. Krähenbühl, A. Grütter, D. Jost, G. Meyer, K. Peng, F. Wegmüller, and A. Wytttenbach: Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 9th, p. 2269, Pergamon Press (1978).
- 9 F. Wegmüller, J. Sørensen, U. Krähenbühl, and H.R. von Gunten: Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 11th, p. 1763, Pergamon Press (1980).
- 10 F. Wegmüller, U. Krähenbühl, U. von Gunten, and H.R. von Gunten: Lunar Planet. Sci. XIII, p. 847, Lunar and Planetary Institute, Houston (1982).
- 11 W.V. Boynton, C.-L. Chou, R.W. Bild, P.A. Baedeker, and J.T. Wasson: Earth Planet. Sci. Lett. 29, 21 (1976).
- 12 W.V. Boynton and J.T. Wasson: Geochim. Cosmochim. Acta 41, 1073 (1977).
- 13 S.A. Durrani, K.A.R. Khazal, and A. Ali: Proc. Lunar Sci. Conf. 7th, p. 1157, Pergamon Press (1974).
- 14 S. Jovanovic and G.W. Reed: Jr., Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 10th, p. 1425, Pergamon Press (1979).
- 15 G.W. Reed, Jr. and S. Jovanovic: Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 10th, p. 1637, Pergamon Press (1979).
- 16 H.R. von Gunten, F. Wegmüller, and U. Krähenbühl: J. Geophys. Res. 87, Supplement, p. A279 (1982).
- 17 U. Krähenbühl: Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 11th, p. 1551, Pergamon Press (1980).
- 18 F.H. Cirlin and R.M. Housley: Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 10th, p. 341, Pergamon Press (1979).

What Happens When an Equilibrium Becomes Unstable? An Introduction to Linear Stability Analysis *

Daniel Huber

Institute for Inorganic and Physical Chemistry
Freiestrasse 3, CH - 3000 Bern 9

Abstract

The microscopic concept of "statistical averaging" allows us to describe the complicated behaviour of all the atoms and molecules in a chemical reaction by the macroscopic concept of the rate equation. We can examine our reaction on a higher level and do not have to pay attention to what is going on on the lower one. However there is a "gray" area between these two levels since the microscopic processes permanently produce small perturbations of the macroscopic levels.

If an equilibrium state is perturbed, the perturbation can damp out and we have a stable state, or it can increase and create a new stable state. Below, we discuss in detail what can happen when an equilibrium state experiences small perturbations.

Stability

A chemist is accustomed to having all his reactions approach some equilibrium smoothly. These reactions can be described by appropriate potentials such as the entropy, Gibbs free energy etc., according to the boundary conditions. It is quite exciting when one finds reactions like the *Belusov-Zhabotinsky* reaction [6-9] that do not care about this "law of nature" and are able to oscillate or to produce a pattern in space. The underlying laws of these reactions are not restricted to chemistry. Some of

the best known examples are from biology [2, 3], electroengineering (e. g. oscillators) etc. We shall now look at what sort of different behaviors are possible and how we can determine the circumstances under which they emerge.

In chemistry reactions are normally described in terms of concentrations $c_i(\vec{r}, t)$ *, which are thought of as smoothly varying functions of time. The progress of the reaction can then be described by a differential equation, the rate equation, in the form given below:

$$dc_i/dt = f(c_j, t)$$

From this, together with the initial concentrations, we are able to evaluate the concentrations at any time t (see appendix 1).

The first step is to realize that on a microscopic level there is no such thing as "smoothly varying". There are atoms and molecules bouncing around and reacting in a stochastic manner. Only by averaging in space and/or time can we get rid of the fast statistical fluctuations. This is exactly what happens when we make measurements with any instrument. The microscopic fluctuations, however, are still present! Every density or concentration in a

* Received May 31, 1983

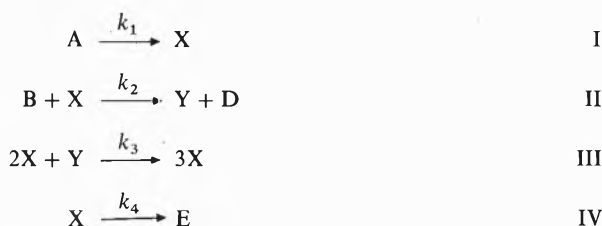
* \vec{r} is a vector that indicates a point in space: (x, y, z)

solution is always fluctuating slightly. For this reason we should not only ask:

Given the concentrations, what are the rates of change? but also:

How does a slight perturbation influence the rates and the evolution of the reaction?

If a small change in the initial concentrations has a small effect at any time of our experiment then the system is termed stable. Otherwise, if a microscopic disturbance has a macroscopic effect, the system is termed unstable. To become more concrete we shall look at an example. Real reactions which intimate most of the important phenomena like the *Belusov-Zhabotinsky* reaction are complicated and hard to analyze, so we shall look at a theoretical example from *Prigogine* [1] which better fits our needs:



Back reactions are not allowed in our model (e.g. we may eliminate D and E and set $k_{-1} = k_{-3} = 0$).

We now define equilibrium as a state where there are no changes in time (i.e. $dc/dt = 0$) and where all the reagents are distributed homogeneously: $\nabla c = 0$ (which implies: $\nabla^2 c = 0$)*.

Furthermore, we make the following simplifications:

– [A], [B] are held constant (from the outside, by excess ...)

and

– We examine only small deviations around the equilibrium.

(later we shall put:

– $\nabla c(\text{wall})$ is parallel to the wall)

In the following we abbreviate [A] by A, [B] by B, etc.

We begin by stating the rate equations, where we assume, as we usually do in chemistry, that a product «ANSATZ» will describe our system sufficiently.

The concentration at point r and time t can vary due to reactions or due to diffusion (see appendix 2):

$$dX/dt = k_1 A - k_2 B X + k_3 X^2 Y - k_4 X + D_x \nabla^2 X$$

$$dY/dt = k_2 B X - k_3 X^2 Y + D_y \nabla^2 Y$$

Next we simplify our equations by choosing appropriately convenient units given below.

* ∇c means the gradient of c : ($dc/dx, dc/dy, dc/dz$), the 3-dimensional derivative.

$\nabla^2 c$ means $d^2 c/dx^2 + d^2 c/dy^2 + d^2 c/dz^2$.

$$t: 1/k_4, x: \sqrt{k_4/k_3}, y: \sqrt{k_4/k_3}$$

$$A: 1/\sqrt{k_1^2 k_3/k_4^3}, B: k_4/k_2, D: k_4$$

(e.g. we have to replace t by t/k_4 etc).

The above equations can now be expressed as:

$$dX/dt = A - (B + 1)X + X^2 Y + D_x \nabla^2 X$$

$$dY/dt = B X - X^2 Y + D_y \nabla^2 Y \quad \text{V}$$

As the temporal evolution of our reaction depends crucially on what is going on at the boundaries of our system (e.g. the vessel wall), we have to specify some boundary conditions. If we imagine that our reactants are enclosed in a vessel, we may specify that there is no mass transfer through the vessel wall. This implies that we do not have any diffusion-flux across the wall:

$$\nabla c(\text{wall}) \text{ is parallel to the wall} \quad \text{VI}$$

We look now for the equilibrium:

$$\nabla X = \nabla Y = 0 \text{ implies } dX/dt = A - (B + 1)X + X^2 Y \\ dY/dt = B X - X^2 Y$$

together with $dX/dt = dY/dt = 0$ gives for equilibrium

$$X_e = A \text{ and } Y_e = B/A$$

We now ask: What will the system do if we slightly perturb the equilibrium state at $t = 0$. In mathematical notation:

$$\text{Let } X(\vec{r}, t) = X_e + x(\vec{r}, t), Y(\vec{r}, t) = Y_e + y(\vec{r}, t)$$

$$\text{Given } x(\vec{r}, t = 0), y(\vec{r}, t = 0) \text{ with } x(\vec{r}, 0), y(\vec{r}, 0) \ll X_e, Y_e,$$

what are:

$$x(\vec{r}, t), y(\vec{r}, t)?$$

We shall now show that the answer depends on A and B. We profit from the assumption that the perturbations x, y are small: $x, y \ll X_e, Y_e$ and this allows us to neglect all higher powers of x, y compared with x, y (e.g. x^2, xy, y^2, \dots compared with x, y). As a result we get linear equations in x, y which are simple to treat. This is why this method is called «linear stability analysis».

With $X_e = A, Y_e = B/A$ and V we get:

$$\begin{aligned} dx/dt &= (B - 1)x + A^2 y + D_x \nabla^2 x \\ &\text{or } \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad \text{VII} \\ dy/dt &= -Bx - A^2 y + D_y \nabla^2 y \end{aligned}$$

$$\text{Where } M = \begin{pmatrix} B - 1 + D_x \nabla^2 & A^2 \\ -B & -A^2 + D_y \nabla^2 \end{pmatrix}$$

We now try to decompose the solution into easily treatable and interpretable summands. First we look for a form in which the temporal derivative is easy to manipulate:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_m a_m(\vec{r}) \exp(w_m t) \\ \sum_m b_m(\vec{r}) \exp(w_m t) \end{pmatrix} = \sum_m \exp(w_m t) \begin{pmatrix} a_m(\vec{r}) \\ b_m(\vec{r}) \end{pmatrix}$$

where w may be complex. (Although we are looking for

real solutions, taking complex functions makes it easier). We shall see, that w will be fixed by A and B.

With the above decomposition, the temporal derivative is easily done. (The question does arise whether every solution can be decomposed in this manner. Not going into details here, we only state that if at the end we are able to give a solution for every initial value, we have completed our job.)

In the next step we try to decompose similarly every space dependent term a and b so that it is easy to operate with ∇^2 on each summand and the solution is consistent with the boundary condition VI. For this purpose we have to specify the boundary explicitly. For simplicity, we choose a one dimensional vessel of length l (or a parallelepiped with homogeneous conditions along two axes). The boundary conditions then are:

$$dc/dr(r=0) = dc/dr(r=l) = 0$$

and a decomposition into cosine functions will fit our needs. This is given below:

$$a(r) = \sum_n c_{a,n} \cos\left(\frac{\pi n}{l} r\right)$$

$$b(r) = \sum_n c_{b,n} \cos\left(\frac{\pi n}{l} r\right)$$

The constants c will be given by the initial values of x, y . We conclude, that we have to look for a «fundamental» solution of the form:

$$\exp(wt) \cdot \cos\left(\frac{\pi n}{l} r\right) \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} \text{ where } c = \text{constant} \quad \text{VIII}$$

placing eqn VIII in eqn VII and dividing by $\cos\left(\frac{\pi n}{l} r\right)$

gives:

$$w \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B-1-D_x n'^2 & A^2 \\ -B & -A^2-D_y n'^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix}$$

where we let $n' = \pi n/l$

We have now found the familiar «eigenvalue» problem. If we rewrite:

$$\begin{pmatrix} B-1-D_x n'^2 - w & A^2 \\ -B & -A^2-D_y n'^2 - w \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} = 0$$

we see that for c not equal 0 the determinant must vanish. This results in the following quadratic equation in w :

$$w^2 + \alpha w + \beta = 0$$

$$\text{where } \alpha = A^2 - B + 1 + n'^2(D_x + D_y)$$

$$\beta = A^2 + [A^2 D_x - (B-1)D_y]n'^2 + D_x D_y n'^4$$

$$\text{and } w_{+/-} = -\alpha/2 \pm \sqrt{(\alpha/2)^2 - \beta}$$

The solution will be a linear combination of the form:

$$c_a = a_+ \exp(w_+ t) + a_- \exp(w_- t)$$

$$c_b = b_+ \exp(w_+ t) + b_- \exp(w_- t)$$

$a_{+,-}$ and $b_{+,-}$ will be determined by the initial values

for x, y , and the requirement of real solutions. See Fig. 1 and Fig. 2.

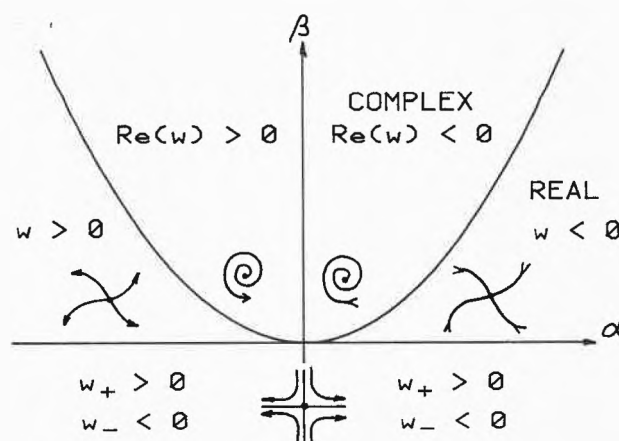


Fig. 1: Types of solutions

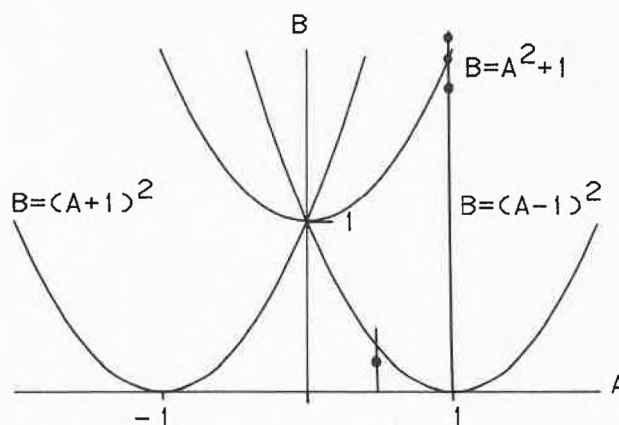


Fig. 2

The temporal behaviour of the solution depends crucially on whether w is real or complex. If the real part of w is negative the perturbation will die out asymptotically, and if it is positive the perturbation will drive the system further and further away from equilibrium. We now look at the different types of solutions in detail.

1) Periodic solution

If w is imaginary, the deviation from the equilibrium (x, y) will harmonically oscillate about that equilibrium. (Real part of $\exp[i \cdot \text{abs}(w) \cdot t]$).

For w to be imaginary we must have:

$$\alpha = 0, \beta > 0 \text{ (Fig. 1)}$$

$$\alpha = A^2 - B + 1 + n'^2(D_x + D_y) = 0$$

$$\beta = A^2 + [A^2 D_x - (B-1)D_y]n'^2 + D_x D_y n'^4 > 0$$

For example: Let $n = n' = 0$ (homogeneous)

$$A^2 - B + 1 = 0$$

$$A^2 > 0 \text{ e.g. } A=1, B=2$$

For a test we can put these values in V with $n' = 0$ and simulate V numerically (see appendix 1).

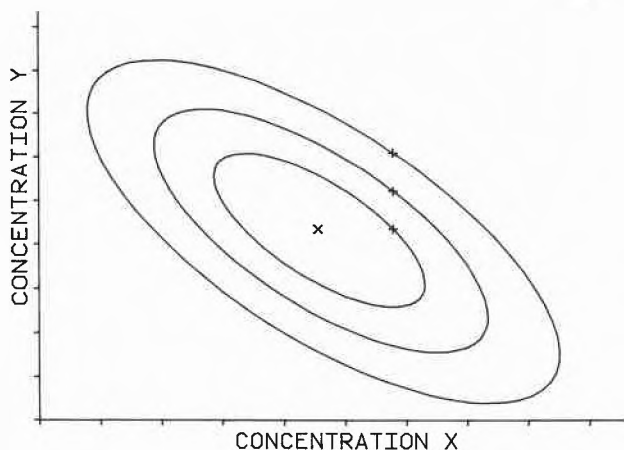


Fig. 3: Periodic solution
 $A = 1, B = 2, X_s = 1.01 \cdot A, Y_s = 1.00 \cdot B/A$
 $X_s = 1.01 \cdot A, Y_s = 1.005 \cdot B/A$
 $X_s = 1.01 \cdot A, Y_s = 1.01 \cdot B/A$

This simulation for three different initial values X_s, Y_s is shown in Fig. 3. We can see, that the oscillatory state depends on the initial value. For stochastic perturbations the behavior can not be predicted exactly. If the perturbations are small, however, we will stay near the equilibrium.

In Fig. 1 we can see that for a periodic solution we have to specify A and B exactly. In practice we always introduce some error, so that we can realize this case only approximately.

2) *Stable Focus*

If both solutions for w are complex and have negative real parts, the deviation of the equilibrium after an initial perturbation will disappear by a damped oscillation:

$$\exp[\text{Re}(w) \cdot t] \cdot \exp[i \cdot \text{Im}(w) \cdot t]$$

damping oscillation

For w in both cases to be complex with negative real parts we must have:

$$\alpha > 0, \beta > \alpha^2/4 \text{ (see Fig. 1)}$$

For example: let $n' = n = 0$

$$A^2 - B + 1 > 0$$

$$A^2 > (A^2 - B + 1)^2/4$$

The last inequality can be rewritten as

$$[B - (A + 1)^2] \cdot [B - (A - 1)^2] < 0$$

e.g. (see Fig. 2): $A = 1, B = 1.9$

Test: Numerical solution of V with the above parameters yields Fig. 4.

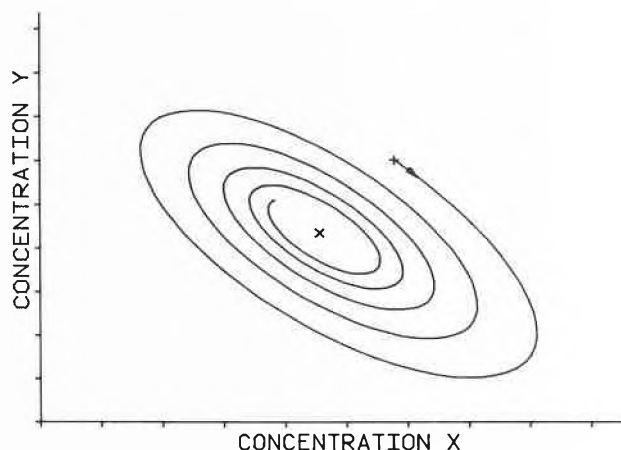


Fig. 4: Stable Focus
 $A = 1, B = 1.9, X_s = 1.01 \cdot A, Y_s = 1.01 \cdot B/A$

We can see, that every perturbation dies out, hence this system is stable.

3) *Unstable Focus*

If w is complex and has a positive real part, the deviation from equilibrium will oscillate with increasing amplitude. The conditions are:

$$\alpha < 0, \beta > \alpha^2/4 \text{ (see Fig. 1)}$$

For example: $n' = n = 0$:

$$A^2 - B + 1 < 0$$

$$A^2 > (A^2 - B + 1)^2/4 \text{ (see Fig. 2)}$$

e.g. $A = 1, B = 2.2$

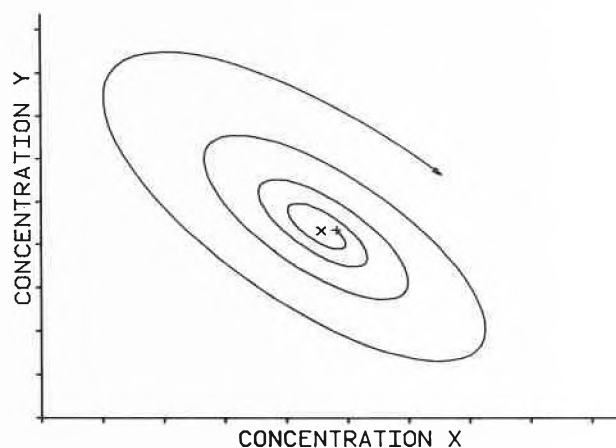


Fig. 5: Unstable Focus
 $A = 1, B = 1.9, X_s = 1.002 \cdot A, Y_s = 1.00 \cdot B/A$

Test: numerical solution of V yields Fig. 5.

If the deviation from the equilibrium gets large, our assumption $x, y \ll X_e, Y_e$ will break down and our calculation is no longer valid. We get deviations of the "unstable focus"-behaviour here and an analytical solution is hard to find.

An easy way around this problem is to simulate numeri-

cally system V for large x, y with some appropriate initial value, see Fig. 6. By this empirical method we see that the system is asymptotically approaching one macroscopic oscillatory state (limit cycle) independent of the special initial values. We may think of this as a type of chemical clock, whose period is independent of the starting kick. The period depends only on A and B.

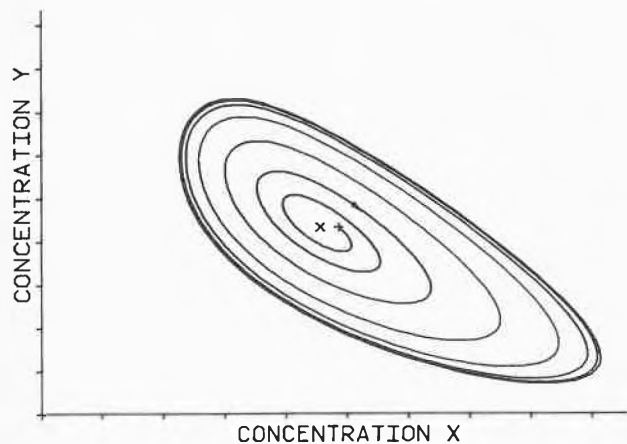


Fig. 6: Unstable Focus, global scale
A = 1, B = 2.2, $X_s = 1.05 \cdot A$, $Y_s = 1.00 \cdot B/A$

A chemical pulse-generator is an interesting variation of this behaviour. In Fig. 7 we have added equidistant time marks to exhibit the temporal behaviour. We see that the concentration of x is low for a long time and suddenly we have a steep increase in x followed by a quick decrease and this behaviour then repeats itself.

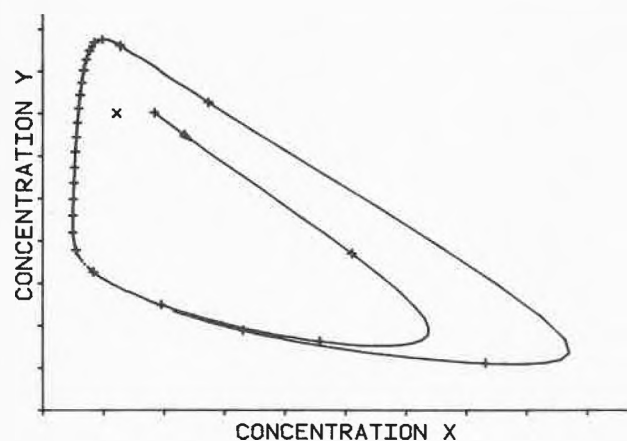


Fig. 7: Pulse generator
A = 0.5, B = 2, $X_s = 1.02 \cdot A$, $Y_s = 1.00 \cdot B/A$

4) Stable node

If w is real and negative, every small disturbance of equilibrium will die out directly without any oscillation, similar to an over-damped pendulum. The system shows its tamest face.

The conditions are:

$$\alpha > 0, \beta > 0, \beta < \alpha^2/4 \quad (\text{see Fig. 1})$$

for example: for $n' = n = 0$:

$$\begin{aligned} A^2 - B + 1 &> 0 \\ A^2 &> 0 \\ A^2 &< (A^2 - B + 1)^2/4 \quad (\text{see Fig. 2}) \\ \text{e. g. } A &= 0.5, B = 0.2 \end{aligned}$$

Test: See Fig. 8 for a numerical solution of V with 4 different initial values. Notice that oscillatory features are already evident.

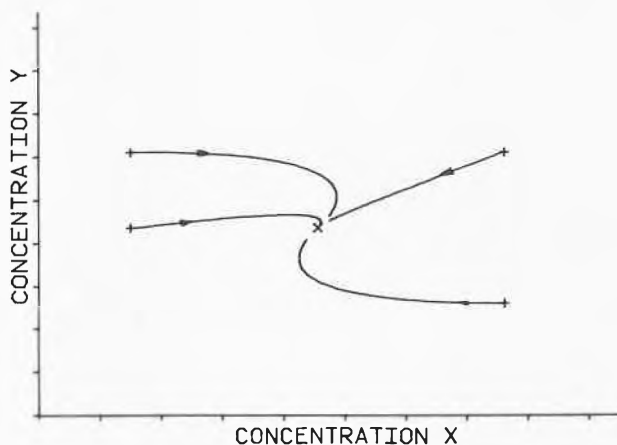


Fig. 8: Stable node
A = 0.5, B = 0.2, $X_s = 1.05 \cdot A$, $Y_s = 1.05 \cdot B/A$
 $X_s = 0.95 \cdot A$, $Y_s = 1.05 \cdot B/A$
 $X_s = 0.95 \cdot A$, $Y_s = 1.00 \cdot B/A$
 $X_s = 1.05 \cdot A$, $Y_s = 0.95 \cdot B/A$

5) Saddle point and unstable node

The case of w real, w_+ positive, and w_- negative is termed saddle point. Theoretically, we can prepare the system so that in the solution $a_+ \exp(w_+ t) + a_- \exp(w_- t)$, a_+ vanishes. This means we retain only the decaying part and we approach equilibrium. In practice, however, we are never able to prepare the initial conditions without error, so that the growing part never completely disappears and we always have a somewhat unstable behaviour. Its importance depends on the time period of our experiment.

If both roots w_+, w_- are positive the solution always drifts away from equilibrium and we have the case of the unstable node.

Neither case is possible for homogeneously distributed reagents (i. e. $n = 0$), because for $n' = n = 0$ we have:

$$\begin{aligned} \text{saddle point: } & \beta = A^2 < 0 \\ \text{unstable node: } & \alpha = A^2 - B + 1 < 0 \quad \text{and} \\ & \beta > 0 \\ & \beta < \alpha^2/4 \rightarrow A^2 < (A^2 - B + 1)^2/4 \\ & (\text{see Fig. 1}) \end{aligned}$$



Fig. 9

Therefore we have to admit some spatial variations in x and y .

Below we give an example taken from [4]. It simplifies the spatial variation by two discrete homogeneous vessels. Imagine two identical vessels, homogeneously filled with our reagents, that are joined by a small tube, see Fig. 9. The diffusion term for the mass transfer between the two vessels ($D_x \nabla^2 x, D_y \nabla^2 y$) can be written as:

$$D_x (x_i - x_j) \text{ and}$$

$$D_y (Y_i - Y_j) \quad (i, j) = (1,2), (2,1)$$

Substituting into V we get:

$$dX_1/dt = A - (B + 1)X_1 + X_1^2 Y_1 + D_x(X_2 - X_1)$$

$$dY_1/dt = BX_1 - X_1^2 Y_1 + D_y(Y_2 - Y_1)$$

and we treat the second vessel analogously.

With $D_x = 1, D_y = 5$ after a linear stability analysis, we get an unstable node when for example $A = 2, B/A = 2.62$. A numerical simulation yields Fig. 10. A small perturbation of one of the two identical vessels results in two completely different vessels.

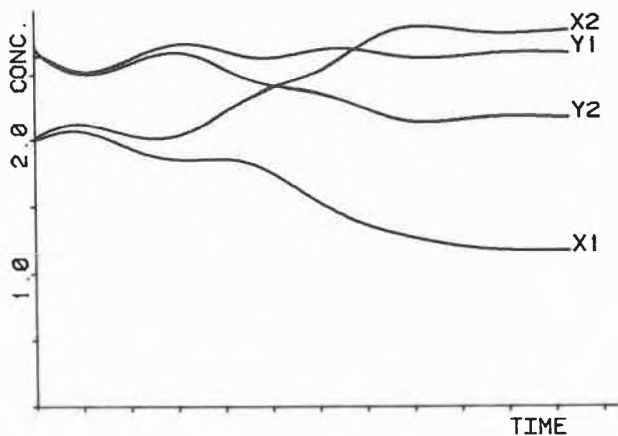


Fig. 10: Emergence of asymmetry in a discrete symmetric system

$$A = 2, B = 5.24, X_{s1} = X_{s2} = 2$$

$$Y_{s1} = 0.5 \cdot B/A, Y_{s2} = 0.5 \cdot B/A + 0.1$$

$$D_x = 1, D_y = 5$$

In general, the condition for a saddle point will be:

$$\beta = A^2 + [A^2 D_x - (B - 1) D_y] n'^2 + D_x D_y n'^4 < 0$$

For example: for $n' = 1$ ($l = \pi, n = 1$) and $D_x = 0.5, D_y = 1, A = 1$ we get $B > 3$ and we may choose $B = 3.05$.

Since x and y increase, we face the same problem as in the case of the unstable node. The simple linear stability analysis does not give us the solution $x(r,t), y(r,t)$ and an analytical solution is hard to find.

We may again attempt to find a numerical solution of V for large x, y with the above parameters and several different initial conditions. Six solutions are shown in Fig. 11. Instead of one, we get two stable points! At first

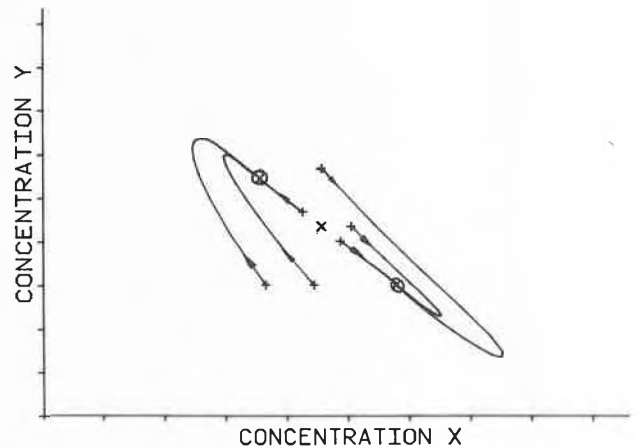


Fig. 11: Bifurcation

$$A = 1, B = 3.05, D_x = 0.5, D_y = 1$$

$$X_s = 1.05 \cdot A, Y_s = 0.975 \cdot B/A$$

$$X_s = 0.95 \cdot A, Y_s = 1.025 \cdot B/A$$

$$X_s = 1.08 \cdot A, Y_s = 1.000 \cdot B/A$$

$$X_s = 1.00 \cdot A, Y_s = 1.100 \cdot B/A$$

$$X_s = 0.98 \cdot A, Y_s = 0.900 \cdot B/A$$

$$X_s = 0.85 \cdot A, Y_s = 0.900 \cdot B/A$$

this looks quite exciting, however this phenomenon is not a rare one (see. e. g. [5]).

The question of how one stable state disappears and creates two new ones, a so called bifurcation, now remains to be answered. We only give a brief outlook and for more detailed description the reader is referred to [1]. Think of any parameter which allows the equilibrium state to be changed continuously across the border between stable and unstable behaviour (e. g. stable node and saddle point). Take B , for example, as a parameter and fix A . We can then try to expand the solution $x(r,t), y(r,t)$ in a power series of B around that value of $B: B_0$ which corresponds to the crossing point. If this analysis is done (see [1]), one finds three different possibilities for a bifurcation from one to two stable points. If we graph some quantity of the system (e. g. x) versus our parameter (e. g. B) we get the following figures for the three possibilities.

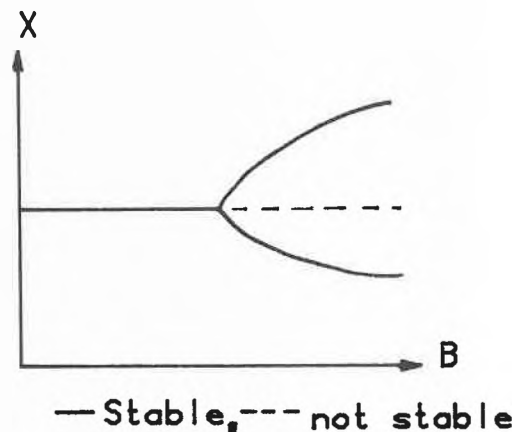


Fig. 12

In Figure 12 we have a smooth change from one stable point to two stable points. Which path the system will take can not be predicted and will be determined by the microscopic fluctuations.

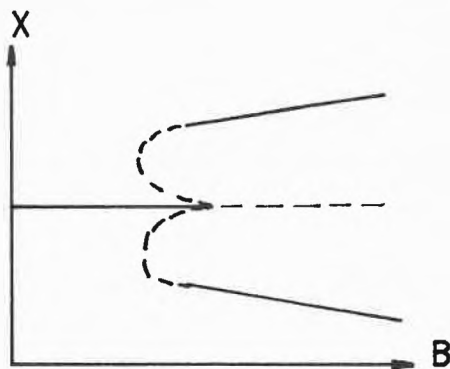


Fig. 13

In Fig. 13 our system jumps when we vary B through B_0 , a so called "catastrophe" occurs. Suddenly the equilibrium loses its stability and the system jumps to one of the stable states. On the way back, the jump will not appear at the same place, which implies that we have hysteresis. Again we can not foresee which path the system will take. The last possibility, Fig. 14, is a mixture of the former two.

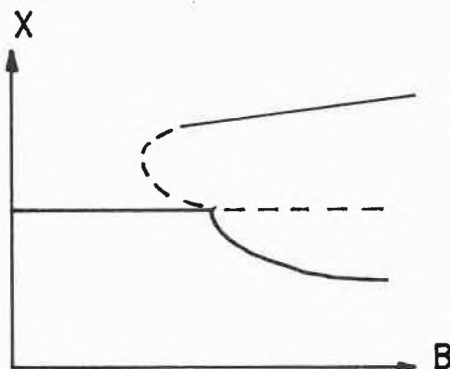


Fig. 14

Conclusions

The stochastic behaviour on the microscopic level permanently creates small perturbations on the macroscopic level. Therefore it is not sufficient to describe reactions in terms of equilibrium and rate equations. We should always consider what happens when the equilibrium or rate equation is slightly perturbed. We saw that a small perturbation can either die out with time, produce some oscillatory behaviour, or grow and drive the system into a new, different state. The behaviour of a system can be controlled by some suitable parameters like A and B.

The author thanks Prof. E. Schumacher for his interest and encouragement during the elaboration of this article.

Appendix 1

Numerical solution of an ordinary differential equation

The following differential equation gives us the rate of change of c with respect to time:

$$dc_{r,t}/dt = f(c,t) \quad \text{where } f \text{ is any function.}$$

With a starting value $c_0(r)$ for $c_{(r,t)}$ at time $t = 0$ we can calculate the rate of change for $t = 0$. If we assume that the rate of change c will stay constant in the lapse of time dt, we can approximately calculate c at the time $t = dt$.

$$c(t = dt) = c_0 + dc/dt(t = 0) \cdot dt$$

Repeating this step with starting value $c(t = dt)$ we get $c(t = 2dt)$ approximately and so on. The smaller we let dt be, the better our approximation.

Advanced methods use better approximations for the variation of c during dt (e. g. Runge-Kutta).

Appendix 2

Diffusion (1 dimensional)

Compare the molecules in a solution with a corral crowded with cattle. If there is a place of higher density, say at the entrance because of a couple of newcomers, the animals will tend to redistribute themselves evenly. The molecules in a solution behave similarly.

If we define the flow I at point x as the number of molecules crossing x (positive from left to right), then there is always a flow in the direction of decreasing concentration proportional to the change of concentration per unit length. Express this as

$$I = -D \cdot dc/dx \quad \text{where } D = \text{diffusion constant}$$

See Fig. 01.

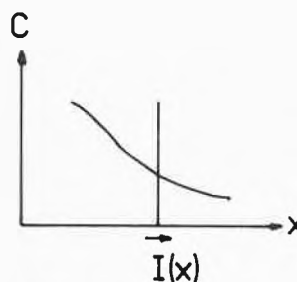


Fig. 01

If we want to calculate the rate of change of the number of molecules in the region dx, we have to take into account the flow of the left side and the right side. If one side brings molecules in and the other side takes molecules out, the situation is analogous to a bath-tub where the water is turned on and the drain is open. To calculate the rate of change we have to consider the total flow (counting the flow toward right as positive).

Change of the number of molecules in dx during dt = $-(I(x+dx) - I(x)) \cdot dt$. See Fig. 02.



Fig. 02

The concentration c gives the number of molecules per unit length, and dc/dt is the concentration change per unit time so we have to divide the above expression by $dx \cdot dt$:

$$\begin{aligned} dc/dt &= - [I(x + dx) - I(x)]/dx \\ &= D^* [dc/dx(x + dx) - dc/dx(x)]/dx \\ &= D^* d^2c/dx^2 \end{aligned}$$

For 3 dimensions we have to replace d/dx by ∇ and d^2/dx^2 by ∇^2 .

Literature

- 1 *I. Prigogine and G. Nicolis: Self organisation in nonequilibrium systems. Wiley Interscience (1977)*
- 2 *V. Volterra: Lecons sur la theorie mathematique de la lutte pour la vie. Gauthier-Villars, Paris (1936).*
- 3 *A. Lotke: Proc. Nat. Acad. Sci. 6, 420 (1920).*
- 4 *I. Prigogine: Vom Sein zum Werden. Piper (1970).*
- 5 *P. Collet and J.P. Eckmann: Iterated maps on the interval. Birkhäuser (1980).*
- 6 *A. T. Winfree: Scientific American, June (1974).*
- 7 *R. J. Field: J. Chem. Educ., 49 (5), p. 308 (1972).*
- 8 *R. J. Field: J. Chem. Phys., 63 (6), p. 2289 (1975).*
- 9 *R. J. Field and R. M. Noyes: J. Chem. Phys., 60 (5), p. 1877 (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.

Phosphonanaloga von Aminosäuren und Peptiden:* Synthese der Phosphonanaloga von Depsipeptiden mittels der Passerini-Reaktion.

Janusz Rachoń **

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Gdańsk, Polen

Abstract

Synthesis of phosphorous analogues of tri- and tetra-depsipeptides **4** involving the Passerini reaction of diethylisocyanmethylphosphonate **3** with carbonyl compounds **2** and N-protected glycine **1** is reported.

1-Aminoalkanphosphonsäuren und die sich davon ableitenden Phosphorpeptidanaloga [1] verdienen Beachtung u.a. wegen ihrer biologischen Aktivität [2] und ihrer Fähigkeit zur Bildung von Komplexen mit Metallkationen [3].

In der Fortführung unserer Untersuchungen über die präparative Bedeutung von Isocyanalkanphosphonsäuren [4] beschäftige ich mich zur Zeit mit ihrer Anwendung in der Synthese der Phosphonanaloga von Depsipeptiden, die in der Literatur noch nicht bekannt sind.

Beim Umsetzen von N-geschütztem Glycin oder Glycylglycin **1** mit Isobutyraldehyd oder Benzaldehyd und Isocyanmethylphosphonsäure-diethylester **3** in Acetonitril erhielt ich in guten Ausbeuten Phosphonanaloga von Tri- bzw. Tetradepsipeptidderivaten **4** (Tabelle 1).

Nach den vorliegenden Untersuchungen eignet sich die Passerini-Reaktion bei Verwendung von Carbonsäure-Komponenten **1** (Ac-Gly-OH, TFA-Gly-OH, PHT = Gly-OH, Z-Gly-Gly-OH, TRT-Gly-Gly-OH) [5] in der Kombination mit Isocyanmethylphosphonsäure-diethylester **3** als Isonitril-Komponenten und Carbonylverbindungen **2** recht gut für die Synthese der Phosphonanaloga von Depsipeptiden.

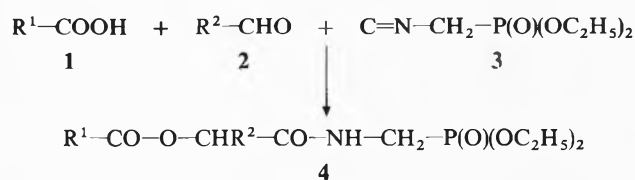
Es ist möglich, Depsipeptid-Derivate einstufig aus einfachen Ausgangsprodukten unter gleichzeitiger Knüpfung je einer Ester- und Amidbindung aufzubauen [6].

Die so zugänglichen Verbindungen **4** verdienen Beachtung im Hinblick auf mögliche biologische Wirkung oder als Synthesezwischenstufen bei Pharmaca oder Pflanzenschutzmitteln.

Eingegangen am 21. März 1983.

* IX. Mitteilung über Phosphonanaloga von Aminosäuren und Peptiden. VIII. Mitteilung [4].

** Dr. J. Rachoń, Instytut Chemii i Technologii Organicznej oraz Żywnościowej Politechniki Gdańskiej, ul. Majakowskiego 11/12, 80-952 Gdańsk, Polen.



R¹: CH₃CO-NHCH₂-; CF₃CO-NHCH₂-; C₆H₄ $\begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$ N-CH₂-;

C₆H₅CH₂O-CO-NHCH₂CO-NHCH₂-; (C₆H₅)₃C-NHCH₂CO-NHCH₂-

R²: (CH₃)₂CH-; C₆H₅-

Tabelle 1: Phosphonanaloga von Depsipeptiden 4 $\text{R}^1\text{-CO-O-CHR}^2\text{-CO-NH-CH}_2\text{-P(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$

R ¹ *	R ²	Ausbeute % d. Th.	Smp. °C (umkrist. aus)	H-NMR (CDCl ₃ /TMS) δ [ppm]
Ac-NHCH ₂ -	(CH ₃) ₂ CH-	74	95-97 (Essigester/ Hexan)	0,9 (d-d, 6H, CH ₃ -C-CH ₃); 1,25 (t, 6H, J _{H-H} = 7 Hz, P-O-C-CH ₃); 1,85-2,65 (m, 1H, CH); 2,00 (s, 3H, CH ₃ -CO); 3,30-3,85 (m, 2H, CH ₂ -P); 3,85-4,35 (m, 6H, P-O-CH ₂ , N-CH ₂ -CO); 5,00 (d, 1H, J _{H-H} = 4 Hz, O-CH-CO); 7,15-7,65 (m, 2H, NH)
TFA-NHCH ₂ -	(CH ₃) ₂ CH-	75	140-141 (Essigester)	0,9 (d-d, 6H, CH ₃ -C-CH ₃); 1,25 (t, 6H, J _{H-H} = 7 Hz, P-O-C-CH ₃); 1,80-2,50 (m, 1H, CH); 3,35-3,85 (m, 2H, CH ₂ -P); 3,85-4,15 (m, 6H, P-O-CH ₂ , CH ₂ -CO); 5,00 (d, 1H, J _{H-H} = 4 Hz, O-CH-CO); 7,00-7,15 (m, 1H, NH); 8,15-8,50 (m, 1H, NH)
PHT=NCH ₂ -	(CH ₃) ₂ CH-	92	117-118 (Essigester/ Hexan)	0,9 (d-d, 6H, CH ₃ -C-CH ₃); 1,25 (t, 6H, J _{H-H} = 7 Hz, P-O-C-CH ₃); 1,85-2,50 (m, 1H, CH); 3,35-3,85 (m, 2H, CH ₂ -P); 3,95-4,35 (m, 4H, P-O-CH ₂); 4,50 (s, 2H, CH ₂ -CO); 5,05 (d, 1H, J _{H-H} = 4 Hz, O-CH-CO); 6,35-6,70 (m, 1H, NH); 7,50-8,00 (m, 4H, C ₆ H ₄)
PHT=NCH ₂ -	C ₆ H ₅ -	87	143-144 (Aceton)	1,25 (t, 6H, J _{H-H} = 7 Hz, P-O-C-CH ₃); 3,35-3,85 (m, 2H, CH ₂ -P); 3,95-4,15 (m, 4H, P-O-CH ₂); 4,50 (s, 2H, CH ₂ -CO); 6,15 (s, 1H, OCH-CO); 6,65-7,50 (m, 6H, C ₆ H ₅ , NH); 7,50-8,00 (m, 4H, C ₆ H ₄)
Z-Gly-NHCH ₂ -**	(CH ₃) ₂ CH-	89	137 (Essigester)	0,9 (d-d, 6H, CH ₃ -C-CH ₃); 1,25 (t, 6H, J _{H-H} = 7 Hz, P-O-C-CH ₃); 1,70-2,35 (m, 1H, CH); 3,50-4,35 (m, 10H, CH ₂ -P, CH ₂ -CO, P-O-CH ₂); 4,85 (d, 1H, J _{H-H} = 4 Hz, O-CH-CO); 5,05 (s, 2H, CH ₂); 7,35 (s, 5H, C ₆ H ₅); 7,35-7,55 (m, 1H, NH); 8,00-8,50 (m, 2H, NH)
TRT-Gly-NHCH ₂ -	(CH ₃) ₂ CH-	66	102-103 (Benzol)	0,92 (d-d, 6H, CH ₃ -C-CH ₃); 1,25 (t, 6H, J _{H-H} = 7 Hz, P-O-C-CH ₃); 1,80-2,50 (m, 1H, CH); 2,70 (s, 1H, NH); 3,00 (s, 2H, CH ₂); 3,45-4,40 (m, 8H, CH ₂ -P, CH ₂ -CO, P-O-CH ₂); 5,10 (d, 1H, J _{H-H} = 6 Hz, O-CH-CO); 7,05-8,00 (m, 17H, C ₆ H ₅ , NH-CO)

* Die Abkürzungen nach [5] ** H-NMR in DMSO-d₆

Die gefundenen C-, H-, N-Analysenwerte stimmen innerhalb der Fehlergrenze (± 0,3%) mit den berechneten Werten überein. Die aufgenommenen IR-Spektren zeigen charakteristische Banden: C=O 1760-16601; C-N 1400; P=O 1230-1220; P-O-C 1050-1030 cm⁻¹.

Experimenteller Teil

Isocyanmethylphosphonsäure-diethylester **3** wurde nach [7] hergestellt.

Phosphonanaloga von Tri- bzw. Tetra-depsipeptiden **4**. Allgemeine Vorschrift.

In die Lösung von je 10 mMol (1,77 g) Isocyanmethylphosphonsäurediethylester und Carbonyl-Komponente (Isobutyraldehyd, Benzaldehyd) in 50 ml Acetonitril wurde unter Umschütteln 10 mMol der Carbonsäure-Komponente (Ac-Gly-OH, TFA-Gly-OH, PHT = Gly-OH, Z-Gly-Gly-OH, TRT-Gly-Gly-OH) bei 10-20°C eingetragen. Die Reaktionsmischung wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur und 8 Stunden bei 80°C gerührt. Anschliessend wurde sie i. Vak. eingedampft (gegebenenfalls nach Entfernen nicht umgesetzter Carbonsäure durch Eingiessen in Wasser, Aufnehmen in Essigester und Waschen mit KHCO₃-Lösung). Danach wurde der Rückstand aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Ich danke der Polnischen Akademie der Wissenschaften (Problem MR.I 12) für ihre Unterstützung.

Literatur

1. Zusammenfassungen:

- a) *K. Prajer* und *J. Rachoń*: *Z.Chem.* **15**, 209 (1975).
 b) *D. Redmore* in *Topics in Phosphorous Chemistry* (*E.J. Griffith* und *M. Grayson*), Bd. 8, John Wiley and Sons, New York 1976.

Neuere Arbeiten:

- c) *A. Arendt*, *M. Hoffmann*, *A. Kolodziejczyk*, *A. Sobczak*, *T. Sokolowska* und *C. Wasielewski*: *Pol.J. Chem.* **53**, 447 (1979).
 d) *N.E. Jacobsen* und *P.A. Bartlett*: *J.Am.Chem.Soc.* **103**, 654 (1981).
 e) *J. Szewczyk*, *B. Lejczak* und *P. Kafarski*: *Experientia* **38**, 983 (1982).
 f) *B. Lejczak*, *P. Kararski* und *J. Szewczyk*: *Synthesis* **1982**, 412.
 2. a) *J.W. Huber*, *W.F. Gilmore* und *L.W. Robertson*: *J.Med.Chem.* **18**, 106 (1975).
 b) *J.G. Allen*, *F.R. Atherton*, *M.J. Hall*, *C.H. Hassall*, *S.W. Holmes*, *R.W. Lambert*, *L.J. Nisbet* und *P.S. Ringrose*: *Nature* **272**, 56 (1978).
 c) *T. Kametani*, *K. Kigasawa*, *M. Hiiragai*, *K. Wakisaka*, *S. Haga*, *O. Irino*, *O. Saito* und *S. Yamabe*: *Heterocycles* **1981**, 1205.
 d) *M.M. Campbell*, *N.I. Carruthers* und *S.J. Mickel*: *Tetrahedron* **38**, 2513 (1982).
 3. a) *K. Moedritzer*: *Synth. Inorg. Met.-Org.Chem.* **3**, 75 (1973)
 b) *M.J. Kabachnik*, *T. Ya. Medved*, *M.N. Dyatlowa* und *M.V. Rudomino*, *Usp.Khim.* **43**, 1554 (1974).
 4. *J. Rachoń*: *Chimia* **36**, 462 (1982)
 5. Die Abkürzungen nach *E. Wünsch* in *Houben-Weyl. Methoden der organischen Chemie* Bd. 15/1 S.1, Georg Thiem Verlag, Stuttgart, 1974
 6. vgl. *U. Fetzer* und *I. Ugi*: *Liebigs Ann.Chem.* **659**, 184 (1962).
 7. *J. Rachoń*, *U. Schöllkopf* und *T. Wintel*: *Liebigs Ann.Chem.* **1981**, 709.

Vortragsreferate

Ueber Nitrosulfide und den Mechanismus der Schwarzpulverreaktion

Professor Dr. *F. Seel*, Fachrichtung Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes in Saarbrücken

Chemische Gesellschaft Zürich

20. April 1983

Im Jahre 1958 berichteten Schmidt und Wägerle darüber, dass sich Schwefel mit Natriumnitrit in Dimethylformamid quantitativ zu Natriumthiosulfat und Distickstoffmonoxid umsetzt [1]. Es sollen dabei als Zwischenprodukte farbige Natriumsalze von «Polysulfanomonosalpetersäuren» und der Monothiosalpetersäure, NaS_xNO₂ (x = 8 bis 1) entstehen. Ein Vertreter der Stoffklasse der Nitrosulfide und Thionitrate konnte jedoch offensichtlich nicht isoliert werden. Auch wurden keine Absorptionsspektren angegeben. Den Vortragenden interessierte diese Reaktion im Zusammenhang mit seinem Interesse an den Einzelheiten der Umsetzungen, die sich bei der Explosion des Schwarzpulvers abspielen.

Zunächst wurde gefunden, dass die Umsetzung von Nitrit mit Schwefel ganz allgemein in Lösungsmitteln mit abgeschirmtem Dipol verläuft - wie z.B. auch in Dimethylsulfoxid und Hexamethylphosphorsäuretriamid - in denen Anionen «nackt», d.h. desolvatisiert sind. UV/VIS- und ¹⁵N-NMR-Spektren [2] zeigten, dass die Reaktionslösungen tatsächlich Thionitrat und Nitropolysulfide enthalten. Es ergab sich aber auch, dass Sulfid, Sulfat und Tetrathionat als Nebenprodukte entstehen. Offensichtlich beruht die Umsetzung von Nitrit mit Schwefel nicht auf einem durch das einsame Elektronenpaar des Nitritions bewirkten nucleophilen Angriff auf den Schwefelring (wie vermutet worden ist [1]) sondern auf einer Einelektronenübertragung, die zu Schwefelradikationen führt: NO₂⁻ + S₈ → NO₂ + S₈[•] zu beobachten, und es kann gezeigt werden, dass Polysulfide in den angeführten Lösungsmitteln mit Nitrit zu Nitrosulfiden reagieren: S_x⁻ + NO₂⁻ → S_{x-y}⁻ + SNO₂⁻.

Bistriphenyliminiumnitrit und der 18C6-Kronenkomplex des Kaliumnitrits können auch in Aceton mit Schwefel umgesetzt werden.

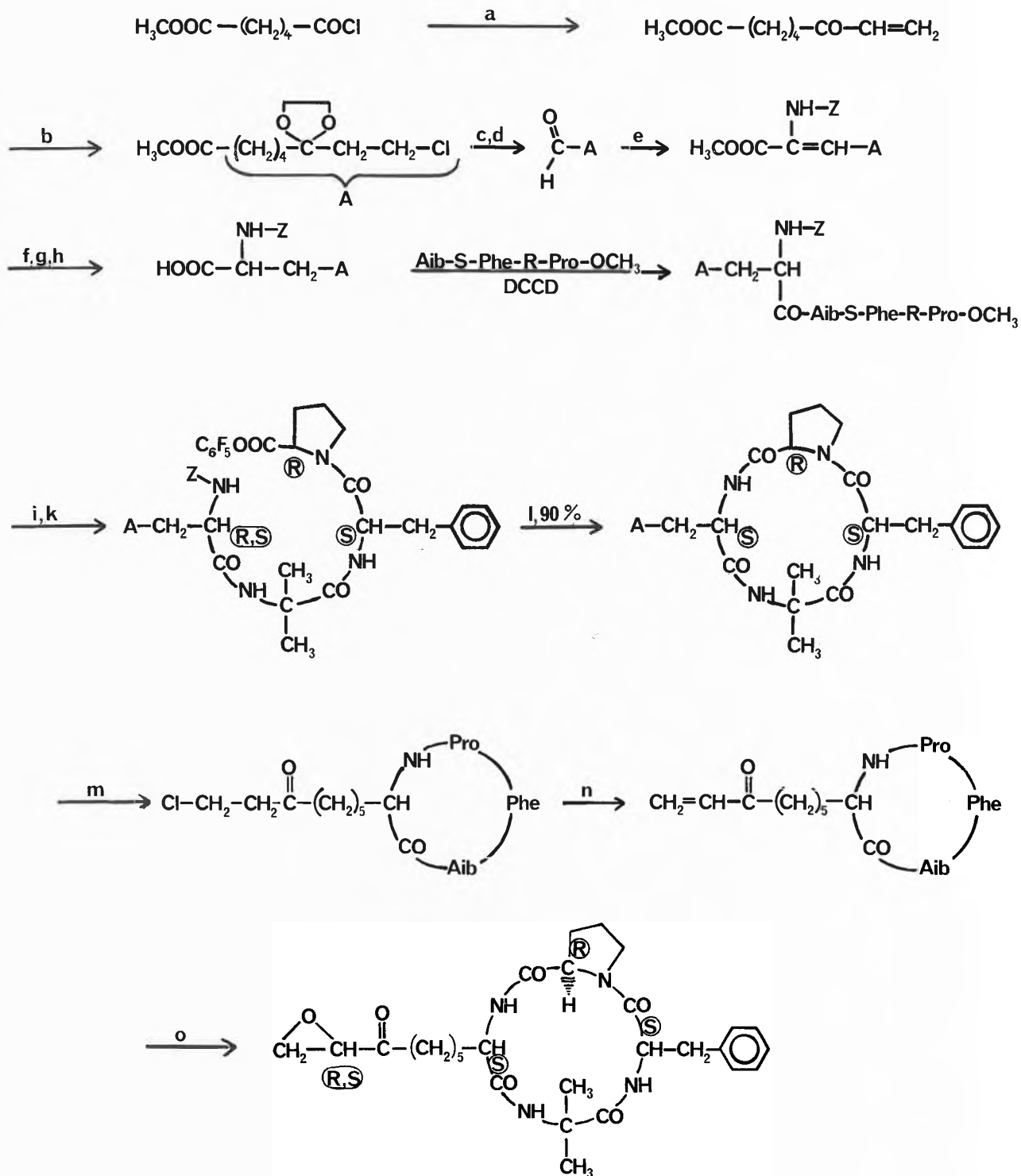
Bistriphenyliminiumnitrosulfid ist aus seiner Acetonlösung in Form tieferer Kristalle durch Ueberschichten mit Diethylether in sehr einfacher Weise zu erhalten. Das Spektrum seiner Lösung zeigt im Sichtbaren die für das Ion S₂NO₂⁻ charakteristische Absorptionsbande bei 448 nm, die auch Bestandteil aller Spektren von Lösungen ist, die durch Umsetzen von Nitrit mit Schwefel entstehen. Die Nichtexistenz von Alkalimetallnitrosulfiden und ihrer wässrigen Lösungen lässt sich dadurch erklären, dass starke elektrische Felder, wie sie in Kristallgittern und in Wasser vorliegen, die Nitrosulfidionen in Nitritionen und Schwefel zerlegen, weil dies zu einem Gewinn an gitter- bzw. Solvatationsenergie führt. Für eine von einer Solvolyse zu unterscheidenden Zersetzungsreaktion, die durch eine Aenderung des Solvatationszustandes verursacht wird, wurde vom Vortragenden die Bezeichnung «Solvatolyse» vorgeschlagen. Derartige Vorschläge dürften im besonderen auch bei chemischen Metabolismen eine Rolle spielen.

In einer Nitritschmelze verläuft die Umsetzung des Salzes mit Schwefel offensichtlich ebenso wie in den nichtwässrigen Lösungsmitteln. In einer solchen ergibt Schwefel nicht allein - so wie in einer Nitratschmelze - Sulfat und Stickoxid, sondern überdies Thiosulfat, Sulfid und Distickstoffmonoxid. Bereits Bunsen hat die Merkwürdigkeit erkannt, dass sich im Pulverrauch Kaliumthiosulfat und Kaliumpolysulfid vorfinden [3]. Die Umsetzung von Nitrit mit Schwefel zu Thiosulfat und Distickstoffmonoxid ist deshalb sicher ein wesentlicher Vorgang der Schwarzpulverreaktion. Eine Erklärung dafür, dass auch Kohlenstoff ein Bestandteil des Schwarzpulvers sein muss, ergibt sich daraus, dass N₂O mit CO ein energiereiches explosives Gasgemisch bilden [4].

Autoreferat

Literatur

- 1 *M. Schmidt* und *R.R. Wägerle*: *Angew. Chemie* **20**, 594 (1958).
 2 Unveröffentlichte Untersuchungen von *F. Seel*, *G. Simon* und *M. Kretschmer*.
 3 *R. Bunsen*: *Pogg. Ann.* CII, 321 (1857).
 4 *M.J. van der Wal*: *Rec. trav. chim.* **53**, 97 (1934).



Schema 4: a) M.W. Bullock, US.P. 289 4965 (1959), American Cyanamid Co.; b) HCl, 2-Ethoxy-1,3-dioxolan, Ethylenglykol; c) Red-Al; d) Pyridiniumchlorochromat; e) N-Carbobenzoxy-(dimethoxyphosphoryl)-glycinmethylester, Lithiumdiisopropylamid; f) H₂/Pd; g) Z-Cl; h) NaOH; i) NaOH; k) C₆F₅OH/DCCD; l) H₂(Pd); m) Oxalsäure/Dioxan/H₂O; n) Na-Acetat; o) t-BuOOH/KHCO₃

- Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22, 152 (1983); Dissertation U. Schanbacher: Universität Stuttgart 1983.
- 6 U. Schmidt, A. Lieberknecht, H. Griesser und J. Talbiersky: J. Org. Chem. 47, 3261 (1982).
- 7 U. Schmidt, A. Lieberknecht, H. Bökens und H. Griesser: Angew. Chem. 93, 1121 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 1026 (1981).

- 8 U. Schmidt, H. Bökens, A. Lieberknecht und H. Griesser: Tetrahedron Lett. 22, 4949 (1981).
- 9 U. Schmidt, A. Lieberknecht, H. Griesser und J. Häusler: Angew. Chem. 93, 272 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 281 (1981); U. Schmidt, A. Lieberknecht, H. Griesser und J. Häusler: Liebigs Ann. Chem. 1982, 2153.

Theoretical Studies of Organic Stereoselectivity

Prof. Dr. K.N. Houk, Department of Chemistry, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania 151260, USA

Chemische Gesellschaft Zürich

1. Juni 1983

Stereoselective organic reactions are crucial elements in natural products synthesis. Historically, understanding of stereoselectivity has generally been achieved by the construction of empirical models based on concepts such as approach of reagents from a sterically less hindered side of a molecule, or in some cases upon considerations of stereoelectronic effects. We have undertaken a theoretical investigation of additions and cycloadditions to unsaturated molecules, with the eventual goals of (1) developing an understanding of the electronic and steric factors which influence stereoselectivity, and (2) devising efficient computational techniques to achieve numerical predictions of the ratios of various stereoisomers formed in additions and cycloadditions to chiral unsaturated molecules.

Ab initio computations have been performed on the additions of radicals ($H\cdot$, $HO\cdot$, and $Me\cdot$), nucleophiles (H^- , CH_3^- , HLi , CH_3Li), and electrophiles (BH_3) to ethylene and propene. The following generalizations can be made about transition structures of addition reactions: (1) radicals attack alkenes approximately perpendicular to the plane of the CC double bond ($100-110^\circ$), nucleophiles attack at a markedly obtuse angle ($110-130^\circ$), and electrophiles attack at an acute angle ($60-90^\circ$). While the direction of approach in cycloadditions is strongly influenced by the nature of the cycloaddends, the approach trajectories are similar to those in radical additions. (2) In Cycloadditions to substituted alkenes, allylic bonds align in a staggered fashion with respect both to the partially formed bond and to the partially pyramidal carbon undergoing attack. This generalization applies for early transition structures as well as late, and the magnitude of preference for staggering is similar to that found in stable alkanes.

The consequences of these generalizations have been explored for a variety of stereoselective reactions. The most immediate consequence of staggering the transition structures can be found in additions and cycloadditions to polycyclic molecules, in which the arrangement of allylic bonds is fixed by the geometry of hydrocarbon. We believe that Huisgen's «factor x», and the unusually high reactivity of the *exo* face of norbornene in additions and cycloadditions, is a consequence of the nearly ideal staggered alignment of the allylic bonds with respect to the alkene bond.

Our deductions about transition structures can also be used to understand the stereoselectivities of additions to chiral acyclic alkenes. We have discussed the stereochemistries of hydroborations, epoxidations, and nitrile oxide cycloadditions to alkenes, as well as intramolecular Diels-Alder and [8 + 2] cycloadditions. We have devised a model combining *ab initio* transition structures with MM2 calculations of substituent conformations to predict the stereoselectivities of such reactions.

Summarized by the author

Theoretical Quantum Methods and their Application to Metal Clusters

Prof. Dr. C.W. Kern, National Science Foundation, Washington, D.C. 20550, USA

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

1. Juni 1983

Theoretical chemistry is often identified with that part of computational modelling called Quantum Chemistry which is concerned with electronic structure. Other major subareas include Chemical Dynamics (e.g. state-to-state processes), Quantum Optics (e.g. laser-induced processes), and Quantum Biology (e.g. drug design). An aspect of theoretical chemistry, and the mode in which it is perhaps the most relevant and fruitful, involves its lively interplay with experiment. That all of chemistry flows from the Schrodinger equation, however appealing as a philosophical principle, is not a generally helpful viewpoint when it comes to interpreting and predicting chemical phenomena which are rooted in experimental measurements.

When theoretical principles are transformed into practical compu-

tational methodology and interfaced with powerful computers, another «instrument» becomes available to the bench chemist. Recognizing the value of such systems, especially when integrated with three-dimensional computer graphics packages, pattern recognition modules, and information storage and retrieval algorithms, many industrial chemical and pharmaceutical firms are now making significant investments in this field. This is a striking contrast with the picture 25 years ago when theorists were still struggling with molecular hydrogen!

Electronic structure theory provides a foundation for other subfields of theoretical chemistry in that potential energy surfaces of isolated molecules govern, or are centrally involved, in analyzing most chemical phenomena.

The *ab initio* and semiempirical approaches commonly applied to this problem have their relative merits. The former require as input only masses, charges, and spins of the component particles, while the latter depend on certain assumptions and experimental data. *Ab initio* models have the intrinsic feature that the results will converge to the correct values if the model is taken to its theoretical limit which may or not be realizable in practice. Today, a molecule containing, let us say 25 first-row atoms, would require days of time on a Cray-1 computer to obtain one point on an *ab initio* potential energy hypersurface. By contrast, a semiempirical model would take hours of time but the results would generally be more qualitative, depending on the nature and region of the hypersurface investigated and the concomitant reliability of the parametrization. Under most conditions, these two approaches [1] to modern structure theory are highly complementary.

A challenging area of current application concerns elemental metal clusters M_n which are of fundamental importance to many branches of chemistry and solid-state physics [2]. Various levels of theory have been applied to systems of the alkali and transition metals, where the number of atoms (n) in the cluster approaches 100. Several general conclusions emerge. First, the ionization potential decreases with increasing cluster size, approaching the work function of the metal. Second, open chain structures are less stable than compact three-dimensional structures. Third, there are often two different compact structural forms of nearly equal binding energy. This suggests that both structures may exist in equilibrium and interconvert rapidly. Fourth, the alkali and coinage metal systems M_n ($n = 4, 5, 6$) seem bound with respect to smaller fragments. Finally, considerable controversy exists about the number of atoms required to exhibit the properties of the metal.

These theoretical efforts are complemented by recent experiments in which metal clusters are produced abundantly in seeded supersonic expansions and observed under collisionless conditions. A particularly fascinating aspect of these results is the possibility [3] that certain cluster sizes (e.g. Na_8 , N_{38}) may be much more stable than their neighbors, giving rise to so-called «magic numbers». A similar phenomenon occurs [4] in time-of-flight mass spectra of Xe_n clusters in which the magic numbers occur at $n = 13, 19, 25, 55, 71, 87$, and 147. These Xe clusters, predicted in computer simulations to have icosahedral symmetry, might also be expected for Ar but none is found experimentally below $n = 91$ [5].

Such problems present formidable challenges to electronic structure theory. Not only must theorists deal with large numbers of atoms but delocalized, electron-electron correlation effects must be incorporated in the models to obtain meaningful results. It is clear that synergistic interplay with experiment will be required to make progress with the central structural issues. Summarized by the author

References

- 1 For a detailed comparison, see K.F. Freed, Acc.Chem.Res. 16, 137 (1983).
- 2 For example, see J.L. Gole and W.C. Stwalley, eds. «Metallic Bonding and Interactions in High Temperature Systems», J.Am.Chem.Soc. Symposium Series, No. 179 (1982).
- 3 M. Kappes, R.W. Kunz, and E. Schumacher, Chem.Phys. Letters 91, 413 (1982).
- 4 E.E. Polymeropoulos and J. Brickmann, Chem.Phys. Letters 96, 273 (1983).
- 5 L. Friedman and R.J. Beuhler, J.Chem.Phys. 78, 4669 (1983).

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

The European Petrochemical Industry in the next Decade: Strategic Issues and Technical Options*

Gian Franco Pregaglia

Montedipe S.p.A., Casella postale 10779, I-20110 Milano, Italy

Abstract

The environment in which the European petrochemical producers will operate in the next decade is characterized by four key factors: the slackening demand for bulk chemicals, the historic inevitability of the industrialization of energy-rich areas, the uncertain supply of low-cost feedstocks and the shortage of capital.

The maturity of petrochemistry is creating new problems but also new opportunities. The short-term answer to its problems involves two strategic thrusts: the rationalization of the European production system (by getting rid of over-capacity) and the improvement of its effectiveness (by minimizing costs). Due to a shortage of capital, there will be a lot of conversions of old plants rather than building more efficient new plants. Existing plants will be adapted to new kinds of feedstock and to new processes. Moreover a lot of energy revamping will be carried out.

Short-term problems can be solved with incremental technologies but a long-term vision involves revolutionary technology. A learning curve can be used as a sign that a new approach is needed. The necessity of using new routes seems to be mature in some areas. Processing natural resources previously unacceptable is becoming attractive and many agree that an increased role for coal is needed. However two limits are clear: the complexity of coal chemistry and the enormous capital required for coal conversion. Whatever carbon-containing natural resource will be cheaper, one anticipated use will be as a source of synthesis gas. In the European scenario the most interesting route to C_1 chemistry involves the maximum use of methanol, whose low value reflects the advantage of plants located in the countries rich in natural resources. C_1 chemistry seems to be promising particularly to synthesize oxygenated compounds, such as acetic derivatives, because a larger part of the reagents is converted into a saleable product.

For the past 30 years organic chemistry has been dominated by the petrochemical route, starting with the production of olefines and aromatics and proceeding along a chain of intermediates and combinations of other basic materials, such as chlorine, to the final derivatives.

Four main factors have allowed a very high growth rate in demand for petrochemicals. Two of them were low cost factors: cheap crude oil (and thus naphtha) and economies of scale. Two others were high de-

mand factors: substitution of natural raw materials and growth of gross domestic product. All four of these growth promoters have failed in recent years. Let me examine each of them.

The price of the Arab light crude (expressed in constant money terms) declined in the ten years or so from 1960. Since 1973 there have been some rather dramatic changes. Probably no one could have foreseen the events of 1973 or 1979 but we must now ask if it was really sensible to have expected the almost exponential growth in demand for petrochemicals to continue, based on an expectation of no change in the oil price trends.

Similar arguments will apply to the second growth promoter - the advantage of economies of scale. There is no doubt that the dimension of a plant (for example of a cracker) is a key factor in reducing the cost of production. But it is striving for this large scale which is mainly responsible for the lack of flexibility we have today to rationalise plants to any significant degree. For example, one of two small crackers can be closed, whereas half of a big one can't be.

Turning from cost factors to demand factors, we may also question the previous expectation for the substitution element for growth. Given the relative price advantage of petrochemical vis-a-vis natural products, it is easy to see why substitution occurred. But there comes a point where markets become saturated, where all possible substitution has occurred and when price is almost irrelevant.

So far as the fourth factor is concerned, the petrochemical producers were not alone as an industry in optimistic expectations for the future of overall economic growth. The car industry is another example of activity planned in function of an endless economic development. What is surprising, is that over optimistic expectation of demand recovery was provided year by year up to 1980. Let's look specifically at CEFIC forecasts of demand in the EEC back to 1973 (fig. 1). When these forecasts are compared with actual consumption, the pattern is rather shocking. For example

* Based on a lecture given for the «Chemische Gesellschaft Zürich», at the Federal Institute of Technology, Zürich, February 2., 1983.

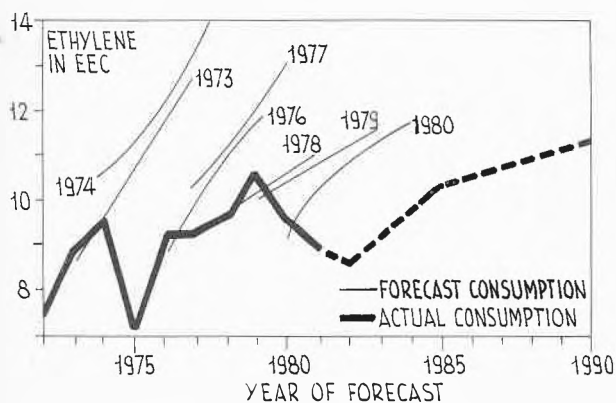


Fig. 1: Cefic forecasts of demand for ethylene in the EEC

in 1979 we thought we would need in EEC 11.5 million tons of ethylene by 1983. Today we believe this figure has fallen to no more than 9 or 9.5 million tons. Now the largest European petrochemical companies are grappling with the simultaneous problems of chronic over-capacity of about 35 to 40 per cent, weak prices and reduced demand.

Crying over spilt milk is a common attitude in these days, but it seems to be more useful to learn some lessons from the past and after that look into the future. Once again we need forecasting, though the credibility of forecasting is often a matter of controversy and ironic comments. We need forecasting as a basis of rational decision making, simply because it is more reliable than looking into the crystal ball of our imagination.

Scanning the Environment

Following the approach of a strategic analysis, first of all I shall describe the external environment in which the European petrochemical producers will operate in the next decade. The first key factor is the slackening demand for petrochemicals. We can list several reasons for it. As in any mature industrial sector, petrochemistry prospects for future growth become progressively reduced, being sensitive to the GDP growth rate. This index will be likely to vary yearly from a pessimistic 1 per cent to an optimistic 2.5%. The logical result of this global drop in economic growth is a slackening demand for petrochemicals.

A second reason is the fact that the growth of bulk thermoplastics had rested primarily on their attraction as cheaper replacement for established materials. The manifold real increase in feedstock prices has arrested the widening of the price advantage. Moreover, increased real prices have led to more efficient use of plastics, which is a form of technical progress. Plastics growth has also been fuelled by the «throw-away economy», but there is no an increasing trend toward conservation. Due to these reasons most observers believe that the annual petrochemical growth-rate in Europe will be only one or two per cent. I remind you

that a 2-per-cent rate corresponds to doubling sales only every 35 years. The second element of the scenario is the historic inevitability of the industrialization of energy-rich areas. In the petrochemical world established before the oil crisis, some of the key factors, mainly cheap raw materials and large capitals, are weakening. On the contrary, these important growth promoters continue to function in oil producing countries of the Middle East, Canada and so on. A first fundamental implication is a lower European export. In 1978 European countries exported around 1.2 million tons of ethylene as derivatives. Now the arrival of new producers and market tensions suggest the exports in 1990 will be zero. A second implication is a growing penetration of the Western European market by OPEC countries by the end of the decade. Given political stability in the Middle East, the Arab producers can utilise feedstocks with very low opportunity cost to undercut transportable ethylene derivatives by a substantial margin.

The next topic of the environment is the uncertain supply of low-cost feedstocks. Most agree on the inevitability of crude oil trends on the market: rising prices, worsening oil quality and finally shortages. In this framework, up to the end of the century we can be reasonably optimistic concerning crude availability, much less about the price of oil products. Naphtha supply will be the first problem to face. The European chemical industry has grown up on the basis of an assured supply of cheap naphtha, a very comfortable position which lasted 25 years. More recently naphtha has ceased to be a low-cost feedstock and there are considerable problems ahead if the industry will continue to base its survival in this oil cut. Naphtha is most sensitive to changes in the oil market. Its competitive demand by the chemical industry and the gasoline market is intensifying. Without giving up on naphtha, petrochemical companies will be turning increasingly to lighter feedstocks (such as propane or LPG) which are available in large quantities from the North Sea, as well as from the Middle East and North Africa. Moreover, if you want to quote prices as low as your competitors, you cannot be vulnerable in raw material supply. The importance of this point is clear in comparing the cost profiles of commodities and specialities. The petrochemical industry is still a capital-intensive activity, but energy and feedstock costs are the overriding factors in competition. An incidence of 80% of the total cost of a commodity is rather common. Therefore a target of higher process yields or energy saving appears to be more attractive than running as close to capacity as possible.

The raw material problem is even more complicated by an unusual ratio of market demand for petrochemicals. There is no reason to think that the traditional building blocks of the chemical industry will be substituted. However new problems are arising because the demand for fundamental intermediates which are

traditional coproducts of the same plant, such as ethylene and propylene, chlorine and caustic soda, is changing in a significant way. For example ethylene and propylene in Europe are coproducts of liquid cracking in ratio of about 2 parts of ethylene to 1 of propylene. In the last 30 years, markets for products based on propylene have been built up more or less in this balance with ethylene. But the long-standing structure of the European industry is changing because the relative demand for propylene is increasing faster to reach 60-65% of ethylene by 1990. The reason has its roots in a deeper than expected slowdown in ethylene demand and a higher than average growth rate for propylene. This trend of the demand ratio is in contrast with the economic tendency to switch from naphtha to gas liquid cracking. Propane or butane creates an associated shortfall of ethylene coproducts. For example the switch of 100,000 tons of LPG instead of naphtha creates a shortfall of 10,000 tons of propylene and 20,000 tons of benzene. This shortfall in turn forces the coproducts prices up.

The last element of the scenario is a shortage of capital. Current conditions hardly favor new investment. Capital costs in relation to recent investments become prohibitive and often reduce dramatically the advantage expected for a new plant in comparison with an old one, brought into service some ten years ago. This remark is evident by comparing the cost profile (fig.

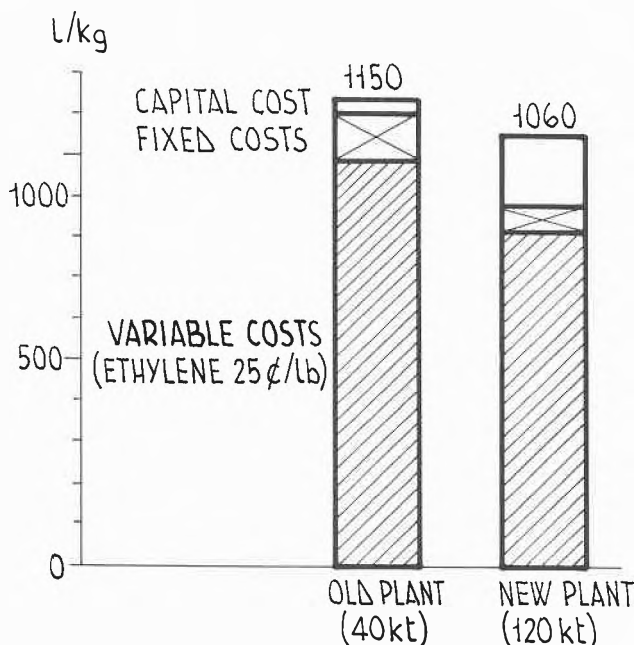


Fig. 2: Cost profile of ethylene oxide

2) of ethylene oxide produced respectively in a 15 years old plant and in a new one, larger and more efficient as regards to feedstocks and energy consumptions. The advantage of variable costs appears to be practically compensated by the higher capital cost. At

a time of a low demand growth, this picture doesn't encourage a petrochemical company to build a new plant.

Faced with this depressing scenario it is not strange that many senior managers are thinking of abandoning the overcrowded market of bulk chemicals and some of them are thinking the unthinkable. A recently glorified strategic concept is the «helvetization» of the European chemical industry. Hardly a day goes by without reports appearing in the press about the attractiveness of specialties and differentiated areas for future investments. The magic words are pharmaceuticals, agricultural chemicals and biotechnology. The apparent attractions of chemical specialties are many: higher added value than bulk chemicals, less capital intensity, less energy intensity and less intense competition. But all that glitters is not gold. The point is how to successfully expand the specialties sector. Developing a specialties business is of necessity a lengthy process. People tend to underestimate the amount of effort and time that is needed. Technology cannot be purchased on the open market. Expanding solely on the basis of organic growth due to research successes is difficult, because of the time taken to bring these to market. Even then, the chances of producing a spectacularly successful new drug or agrichemical are slim. Moreover the sales must amount to several hundred million dollars to justify a worthwhile research and development budget. Acquisition of small specialties companies is a suggested solution but it really is a tough problem. In every case there is a limit to the diversification. A company cannot grow too far and too fast into sectors it does not understand. The management skills needed to achieve success in the field of specialties differ significantly from those required to profitably manage a commodity chemical business. Ignoring those differences can lead to losses. Opportunities are there for those who know their markets.

Accepting the idea that there is no success without sweat, the future of the European petrochemical industry is not as gloomy as it may appear these days. Some strengths are often underestimated. The advantage of logistics towards the producers of oil-rich countries is apparent when one realizes that the greater proportion of the chemical industry is concentrated in areas served with giant ports, rivers and canal systems. Rising transportation costs exert increasing pressure on logistics. A second strength is the industrial and trading tradition and the expertise that has accumulated over 50 years of experience. Moreover the ability to innovate in the creation of «quality» products is an enormous pillar of strength for the European petrochemical industry. The direct relationship existing between standard of living and plastics consumptions is significant. The advanced industrial countries have not built their present economic status simply by energy of incessant efforts supported by culture, education and technology. On the contrary

oil producing countries have only the natural resources to rely on.

To conclude this assessment of the external environment, I believe that the European petrochemistry does not lie on its deathbed. However there is a number of reasons to think that its maturity has arrived, earlier than expected 10 years ago, creating new situations, new problems but also new opportunities. Maturity does not mean stagnation, provided that the signs of the environment are read well: a mature business can be successful, not less than a growing one, if the companies find the right approach to their problems.

Short-term strategic thrusts

I shall distinguish between a short-term vision and a long-term vision. A short-term vision concerns what has to be done, as a condition to survive, within the next 3 or 4 years. However a long-term vision is needed to any producer if he wants to seek the best conditions of survival. The short-term answer involves two strategic thrusts. The first one is a set of actions which fall within the fashionable term of rationalization. The tough aim of rationalization is getting rid of overcapacity. It is now clear to everybody that the balance between supply and demand for most petrochemicals cannot re-establish itself until the 1990's. Since there is little that the industry can do about demand, producers must turn to the only option open to them: to reduce and, if possible, to eliminate the massive capacity surplus. This requires a full acceptance of the idea that the companies should concentrate on those product areas where they are strong, and get out of areas where they are not. The longer this correlation is delayed, the more painful the process of realignment becomes.

The most obvious action - much discussed but slow at getting off the ground, as each firm waits for its neighbour to move first - is the closure of the least economic plants and the reduction of the number of producers. Unfortunately the process is painful and often complicated. Virtually all the big Western European producers have highly integrated petrochemical production complexes, which means that what comes from one plant is used as feedstock to make the next compound down the line. The closure of a plant can mean cutting off supplies of raw materials to other plants on the same site. Anyway, at the end of this rationalization process, fewer producers should remain in the European area and fewer plants should be available for use.

An obvious question is: who will survive? As a rule of thumb most of the survivors of the restructuring will be state-owned companies or oil companies. At this time already high percentage of main plastics in Europe come from state-owned firms which have access to cheap oil and natural gas and sometimes do not concern themselves with their actual production costs. On the other hand there is the vulnerability of the tradi-

tional chemical companies towards the oil companies. For the first, petrochemicals represent between 30 and 50% of total sales, while for oil companies the range is between 3 and 10%. This means that for companies like ICI or Montedison to contemplate substantial changes in petrochemical activity will require major surgery.

The second strategic thrust in this short-term vision is improving effectiveness by minimizing costs. This requirement can be discussed on the basis of the learning curve concept. As the efficient producer makes progressively more of a product, his experience curve shows that its costs in constant money terms always come down. Even the market price inexorably follows the same trend. The empirical relationship holds that, when the total output of the products has doubled (or, if you like, when the experience has doubled), the real cost has fallen by about 20-25%. The effect of innovation on the ethylene oxide cost during the last 20 years seems to me to be a marvellous example (fig. 3).

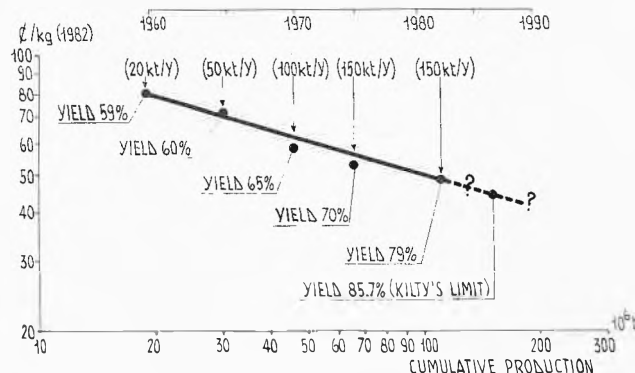


Fig. 3: The effect of innovation on the ethylene oxide cost

The strategic meaning of this curve is that, if we do not innovate ourselves, someone else will. The inexorability of this rule is remarkable. Unfortunately big innovations need capitals which are tight in the current climate. Thus it is not surprising that many view the near future as one of cautious and gradual technological solutions. Apart from a few exceptional cases, there will be a lot of conversions of old plants rather than building more efficient new plants. Different incremental technologies will solve different needs. A lot of energy revamping has been carried out for the last years through simple modifications in equipment and sometimes through changes in process. Improvements of existing technology are normally less effective than a new technology, but the return on investment is more attractive. As a result of this sort of programme the energy consumption per ton of ethylene produced in Montedison's steam-cracker, located in Porto Marghera, is now about half the value at the start-up time, about 10 years ago. Within the next 2 years the energy index will not be very far from the

target of a new plant. Another example of energy re-vamping regards the chlorine technology. The recession has slackened chlorine capacity growth to only about 1% per year and therefore many investments for new plants have been postponed. However the re-vamping of existing plants will be required by energy cost pressure. More than 50% of cash cost of chlorine consists of the cost of electricity. Thanks to the new membrane cells the power consumption can be reduced by 30% in respect of the conventional mercury cells. The improvement is so dramatic that a conversion rate for old cells is expected to be 4-5% per year. According to a second model of revamping, existing plants can be adapted to new kinds of feedstocks. Steam-cracking is again a good example. The required feedstocks flexibility and the lower position of naphtha expected at the end of this decade depend on the extent to which upgrading equipment is installed and technical limits of the existing crackers are overcome. Adapting old plants to new processes is a third kind of incremental technology. It is often possible to modify the nature both of the feedstock and the product by using the existing plants. For example, several companies are saying they will produce linear low density polyethylene and high density polyethylene in an old low-density plant. Presumably a converted unit does not make a product quite as good as that obtainable in a newly designed plant but, once more, the key factor is the capital.

A long-term vision of technologies

Any conversion is less expensive than building from scratch. However there is a risk in this approach, because what tends to be beneficial in the short-term often works against the solution of the long-term problems. A strategic vision in managing technology is essential. The concept is very simple to be illustrated. No technology can be advanced without limits. Rather technology progresses along an S-curve (fig. 4). If

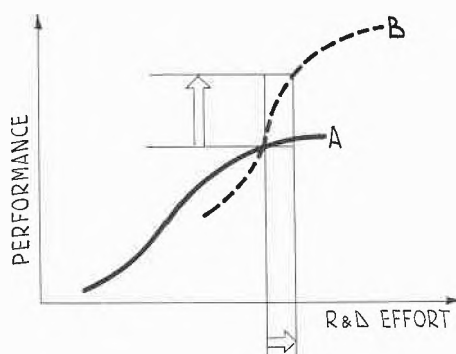


Fig. 4: Different productivity of research efforts in developing new (B) and old (A) technologies

we measure its performance with a technical parameter (such as process yield), it increased slowly at first, then moves more rapidly and finally more slowly as the limits are reached. The exact slope varies widely from one technology to another, but in any case the

present position on the S-curve determines the potential that remains to be developed on that technology. The lower the distance from the limit, the less the potential. This can have strategic implications. R&D productivity can be considered as the slope of this S-curve because it represents the amount of technological progress provided by a given input of effort. As one progresses upward along the curve, the slope changes continuously, reaching a maximum at the midpoint. After that R&D productivity declines, even if renewed efforts go on bringing short-term benefits. If you are familiar with an existing technology but unaware of its limits, you may resist technological change. Trained in old chemical technology some managers lack imagination to see beyond the process of yesterday and don't comprehend a major innovation. Their view is optimistic in what they know, being limited to examine past performance and the short-term future. Therefore they don't realize the improvements will slow and drop again and again. When the technology is mature, the only way to improve the rate of productivity is to get into a new S-curve, managing across a technological discontinuity. Jumping to the new technology allows you to progress at a much greater distance.

Learning curves can be used to signal that a new approach is needed (fig. 5). If the previous trend is not

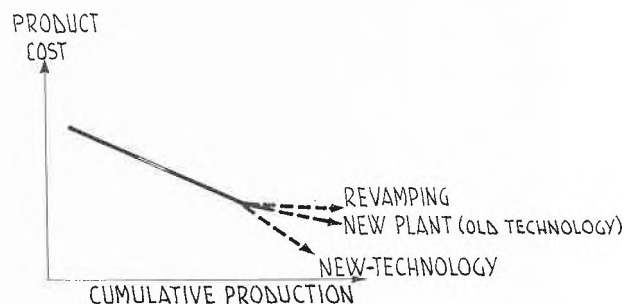


Fig 5: Trends of the learning curve

being forecast to be followed through revamping or a new plant based on the old technology, because of its scientific or technical limits, it is time to seek a fundamentally new approach and not to rely just on past performance.

The need to jump to new routes seems to be mature in olefines production (fig. 6). Optimizing existing steam-crackers still involves good return on investment, but the residual potential of conventional technology is low and insisting on optimization can be disappointing. Major process breakthroughs show more advanced technical limits. For example ethylene yields can reach about 50% in Advanced Cracking Reactor (ACR) with a remarkable economic improvement. Big propylene consumers would find a weakness in the ACR technology in the unbalanced supply of olefines. From this point of view a catalytic approach can offer other interesting solutions. In gene-

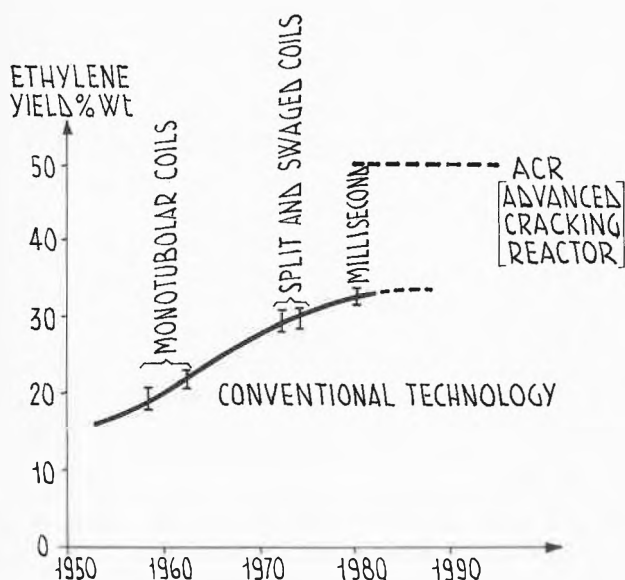


Fig. 6: Technical performance of the technologies in olefines production

ral a new catalytic era has begun to take shape and some of its features are becoming identifiable. For example the addition of a catalytic step to the conventional steam-cracking can induce larger material saving by conversion of ethylene coproducts into propylene. A reaction of this type has been recently discovered. Butene can be transformed on zeolites to propylene with very high selectivity (fig. 7). The ultimate re-

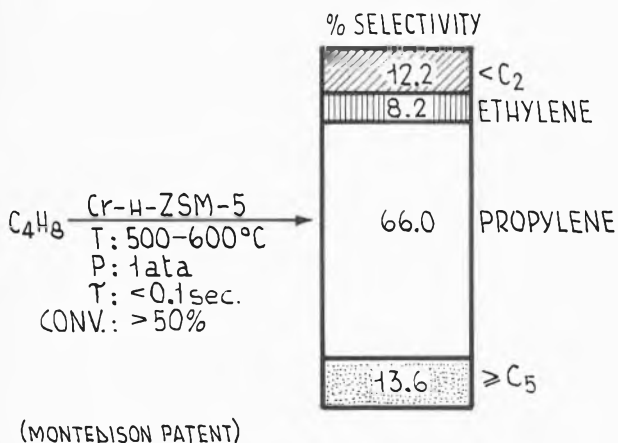


Fig. 7: Selective reaction of butene to propylene

sult of coupling thermal and catalytic processes would be a significant increase in propylene/ethylene ratio, near to the expected market demand ration at the end of decade. The technical limits of other unconventional catalytic technologies need to be investigated and compared to the thermal processes: paraffines oxydehydrogenation, methanol cracking and methane pyrolysis are examples of recent technological questions which require answers.

From these few examples two statements acquire significant meaning. Firstly, short-term problems of the petrochemical industry can be solved with incremental technologies, but a long-term vision involves revolutionary technologies. Secondly, the processing of natural resources previously unacceptable will be crucial.

Raw materials

Long years of chemical research have dealt primarily with «light ends» of the fuel spectrum. These were substances with a high molar ratio of hydrogen to carbon, easily accessible and requiring a low conversion cost to chemical intermediates. But, as premium materials are depleted, attention is shifting to heavy materials with coal being the extreme example. As attention shifts, the magnitude and intensity of the R&D effort must increase accordingly, because there is a corresponding increase in the complexity of the materials.

Keeping in mind the long-term threats to the petrochemical production, a diversification will be necessary. The key question is: which alternative feedstocks and energy resources look most promising? I emphasize that the raw material problems cannot be separated from the energy problems. Burning oil to produce electricity means that it ceases to be available for the production of plastics.

On the subject of oil alternatives, many agree that an increased role for coal is needed. Therefore it is time to reorganize petrochemical technology on a coal base, but just how soon is problematic. Two limits are now clear. The first is of technical nature: the complexity of coal chemistry is greater than first expected. Coal is not oil. A low hydrogen content and a high heteroatom content make coal tractable only with un-

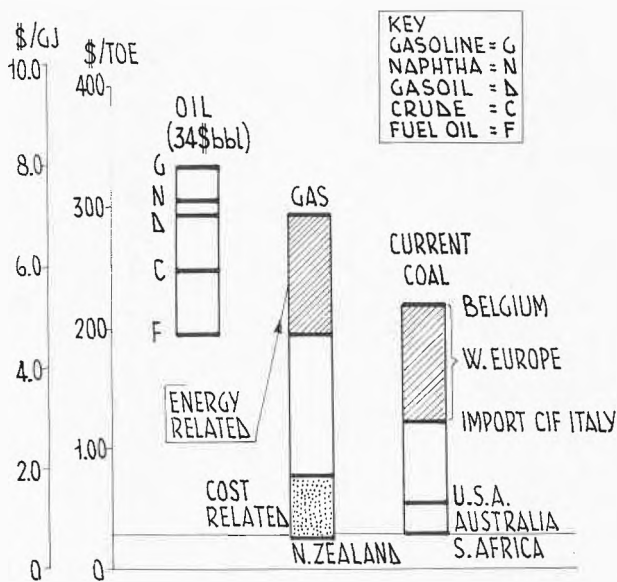


Fig. 8: The comparing of cost-related coal prices in different geographical areas

conventional processing technology. The second limit is economical: the capital required to coal conversion. The price of coal could never rise above fuel value because any potential user must invest a lot of capital to it to produce a useful product. The low attractiveness of solid fuel for the European chemical industry can be emphasized by comparing the cost-related coal prices (fig. 8) in different geographical areas. European domestic coal is more expensive than the imported one and only large subsidies justify the current production. Coal utilization as chemical raw material in the next years appears to be reasonable only in the USA, Australia or South Africa, where cost-related price is roughly in the range of \$ 0,2 to \$ 1 per gigajoule.

Anyway, whatever carbon-containing natural resource will be cheaper, one anticipated use will be as a source of synthesis gas. The C_1 chemistry is the mirage of a number of industrial organisations. The idea of C_1 chemistry was established only recently, but the history of its studies is rather long. Industrially it means a process in which synthesis gas, consisting mainly of CO and H_2 , is produced from heavy oil, coal, natural gas, tar sands, etc. by using air and steam. Carbon monoxide and hydrogen are separated from synthesis gas, purified and mixed at an appropriate ratio: then ethyleneglycol, ethanol, acetic acid or hydrocarbons can be synthesized directly or via methanol.

The C_1 chemistry has two features. Firstly, a variety of resources or primary feedstocks can be utilized as raw materials. Secondly, the primary feedstocks produce different syngas compositions. Natural gas reforming produces the highest ratio of hydrogen in a syngas. At the other extreme, coal gasification provides the maximum concentration of carbon monoxide. The most recent example of the C_1 chemistry is the carbonylation reaction to produce acetic anhydride from methylacetate. In the overall reaction methanol plus CO yields anhydride and water. The methanol is derived from CO and hydrogen, so the acetic compound made entirely from synthesis gas is the result. The first commercial plant for this chemical is being built by Tennessee Eastman and it will start up this year.

Several factors are to be considered before selecting the most economical feedstocks to syngas: location, plant size and composition of the final chemical. A syngas plant should be located close to its source of raw materials. A coal gas plant should be near the mine mouth, a residual oil gas plant near a refinery and finally a location crossed by a natural gas pipeline will favour this feedstock. The most expensive plant is needed for coal due to the increased complexity of gasifying a solid material, product gas clean-up and sulfur recovery.

Low cost carbon monoxide is the fundamental requirement for favourable economics using the carbonyla-

tion route. Even assuming the oxygen part of the molecule is worth zero, the carbon value in CO produced in the USA from coal (about 4 cents per pound is about half the carbon value in ethylene (at 25 cents per pound). On the other hand the cost of carbon monoxide produced in Europe is higher (8 cents per pound) and therefore the advantage in our continent of CO chemistry compared to ethylene chemistry at the present time is questionable. Only in the production of oxygenated compounds, where a larger portion of the reagent is converted into a saleable product, syngas will reach some advantage compared to oil derivatives. In the European scenario (fig. 9) me-

MATERIAL	COST ¢/lb	CARBON VALUE ¢/lb	COMMENT
ETHYLENE	25	19.8	• ASSUMES H_2 AT 56 ¢/lb
CARBON MONOXIDE	8	18.6	• NO VALUE TO OXYGEN
METHANOL	9*	5.3	

* CONSISTENT WITH AVERAGE PRICE IN EUROPE (1982): \$ 200/TON

Fig. 9: Carbon value in different intermediates

thanol is more attractive than CO because it supplies a lower-value carbon. For this reason the most interesting route of C_1 chemistry in Europe involves the maximum use of methanol. Technically, methanol is the cleanest means of transporting an ideal syngas formed by one part of CO and two parts of hydrogen. Economically it will be presumably one of the cheapest and most efficient carriers of carbon and hydrogen available in Europe by the end of the decade. The carbon low value reflects the advantage of methanol plants located in countries rich in natural resources, such as the Middle East. The energy of different resources - natural gas, coal, lignite or peat - that are unmarketable because of low quality or distance from the point of consumption can be cheaply converted to methanol. Its cost of transport as fuel basis is only twice for crude per barrel. In this scenario the methanol chemistry seems to be promising, particularly in acetic derivatives production. Halcon says that it is technologically ready for commercializing a carbonylation route to vinylacetate monomer (fig. 10). Methanol is esterified with acetic acid and the methylacetate reacts with CO and H_2 to form ethylidene diacetate (EDA) and acetic acid. The last step is the cracking of EDA to VAM and more acid, which is recycled to the esterification step. Thus the net reaction is methanol plus CO plus hydrogen to give VAM and water. It is not necessarily to make coproducts. A plant can be designed for 100% anhydride or for 100% VAM. On the other hand any ratio between them can be obtained. As an extreme all acetic derivatives, including acetaldehyde and ethylacetate, can be produced together. The right

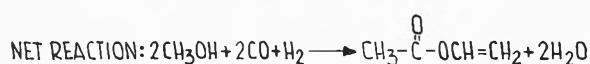
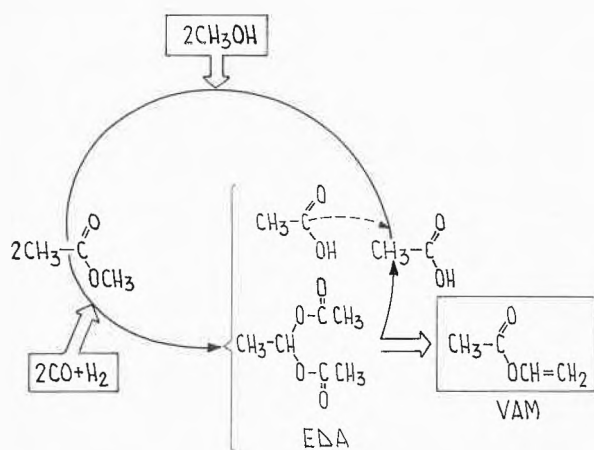


Fig. 10: Carbonylation route to vinylacetate monomer

time to introduce this technology in Europe is not far away, on the basis of the historic trend of methanol and ethylene prices (fig. 11).

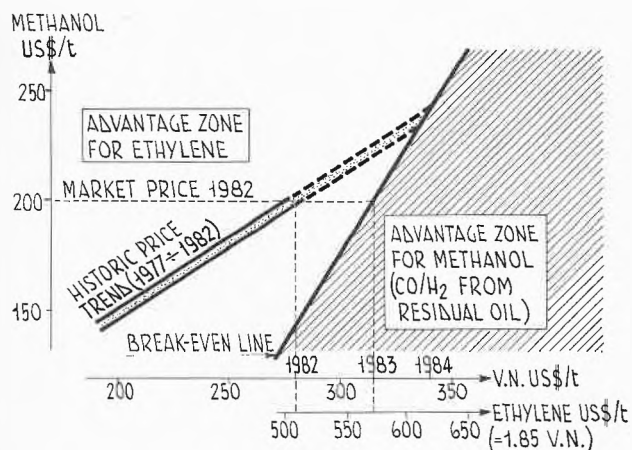


Fig. 11: Vinylacetate synthesis: break-even line of the process costs starting respectively from ethylene and methanol

Conclusion

I'll close these reflections on petrochemistry in the next decade with a few remarks. The maturity for petrochemicals means slow growth but this is not synonymous with slow change. We need to distinguish between growth and change, because the potential for product development and for new process technologies is still enormous. Any petrochemical company has to meet mega-challenges; firstly an awareness of

Table 1: Abbreviations used in the text

EEC	=	European Economic Community
GDP	=	Gross Domestic Product
OPEC	=	Organization of Petroleum Exporting Countries
LPG	=	Liquified Petroleum Gas
ICI	=	Imperial Chemical Industrie
R&D	=	Research and Development
ACR	=	Advanced Cracking Reactor
EDA	=	Ethylidene Diacetate
VAM	=	Vinyl Acetate Monomer
CEFIC	=	Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique

the environment in which it must operate: secondly, an awareness of the need of sharpening priorities for allocating increasingly scarce resources. This means a much greater selectivity in managing technology. As a consequence of the booming cost of a radical innovation, fewer companies will be in the position to pay the «entrance fee» for a new process. Only the healthy large companies will be able to finance technological advance and to take full advantage of their technical strength. The multinationals meet with a most favourable business network. A multinational has plants for making the same product in different countries and this geographical balance helps the company grow steadily. Europe could be strong one year, the USA another and Japan yet another. As regards to the research world, much more than in the past, managers will be successful to the extent they will be able to adapt their individual vision of technical innovation to the economic climate in which they will be obliged to operate.



Gian Franco Pregaglia

is Director of Research & Technology and Strategic Control of Montedipe (Montedison Holding).

He holds a degree in industrial chemistry from the University of Milan and started his professional career at the Politecnico as a part of the team guided by the Nobel Prize winner Natta. He is author of over 50 scientific and technical articles and several patents in the petrochemical field.

G.F. Pregaglia is Professor of Industrial Organic Chemistry at the University of Milan. He is Past-President of the Italian Chemical Society (1978-1980).

Neues aus Wissenschaft und Technik

Strukturelle Verschiebungen des F + E-Aufwandes in der Schweizer Chemie

(IC) In der Struktur der Forschungs- und Entwicklungsaufwendungen haben sich im Zeitraum 1975/1980 gewisse Verlagerungen ergeben, insbesondere was die Verteilung der Forschungsaktivitäten zwischen in- und ausländischen Betrieben und das ausserbetriebliche Forschungsgeschehen anbetrifft. Die in der Schweiz insgesamt verausgabten Aufwendungen für F + E beliefen sich 1980 auf 1489,7 Mio. Fr., was gegenüber 1975 eine nominale Zunahme von 18,9 % bedeutet. Real, d.h. bei Berücksichtigung der in dieser Zeitperiode eingetretenen Geldentwertung, betrug die Zunahme immer noch rund 6 %. Die Zuwachsrate für den inländischen F + E-Aufwand hat sich damit in der Betrachtungsperiode im Vergleich zu den 7,9 % des Zeitraums 1969-75 deutlich zurückgebildet.

Ein ungebrochenes Wachstum verzeichnete dagegen der im Ausland getätigte F + E-Aufwand der chemischen Industrie. Dieser erhöhte sich von 666,5 Mio. Fr. (1975) auf 959 Mio. Fr. im Jahre 1980 oder um 44 %. Der Anteil der Auslandsforschung am gesamten F + E-Aufwand der chemischen Industrie erhöhte sich damit von 35 % auf 39 %. Zwar liegt der Schwerpunkt der gesamten industriellen Forschung der Chemie nach wie vor in der Schweiz, doch ist nicht zu übersehen, dass gewisse Kräfte auf eine Standortdezentralisation der Forschung hinwirken. So zeichnet sich vermehrt die Notwendigkeit ab, die Entwicklungs- und Applikationsforschung näher an die eigentlichen Markt- und Absatzgebiete heranzubringen. Vielfach wird zudem der internationale Marktzugang (z.B. für Fertigarzneimittel) dadurch erschwert, dass die zur Zulassung notwendigen Prüfungen im Abnehmerland zu erfolgen haben. Dies führt bei der pharmazeutischen Industrie zu einer stärkeren Verlagerung von Tätigkeiten in die Pharmakologie, Pharmakinetik, Toxikologie und der klinischen Forschung ins Ausland.

Dass der «Forschungsplatz» Schweiz aber auch aus wechsellkurspolitischer Sicht für international tätige Unternehmen nicht immer ganz problemlos ist, haben die letzten, an währungspolitischen Ereignissen reichen Jahre bewiesen. Da geographisch gesehen nur rund 20 % der Chemieumsätze auf die Schweiz entfallen, andererseits aber rund zwei Drittel der Forschungs- und Entwicklungskosten in der Schweiz und damit in Franken anfallen, liessen sich wegen der Aufwertung des Schweizer Frankens praktisch keine Kosteneinsparungen realisieren. Der zukünftigen Entwicklung des realen Frankenkurses kommt deshalb vor allem für die forschende pharmazeutische Industrie erhöhtes Gewicht zu. Denn in dem Masse, wie auf dem Heilmittelmarkt wegen der zunehmenden staatlichen Preisreglementierungen der innovatorische Wettbewerb zurückgedrängt wird, akzentuiert sich die Bedeutung des Wechselkurses als Parameter der preislichen Wettbewerbsfähigkeit. Anzuführen bleibt schliesslich noch, dass die Abgeltung der F + E-Kosten im internationalen Kontext der chemischen Industrie immer schwerer fällt. Nicht nur wird in wichtigen Absatzländern die Höhe der F + E-Kosten als Preisbestandteil gesetzlich reglementiert, sondern die im Ausland entstandenen F + E-Kosten werden oft gar nicht in die Preisberechnung einbezogen. Auch bei der Festlegung der Transferpreise wird zunehmend versucht, den Forschungsanteil auszuklammern. All diese Faktoren dürften in den letzten Jahren die Standortdezentralisation in der Forschung tendenziell begünstigt haben.

Quelle: «Forschung und Entwicklung in der schweizerischen Privatwirtschaft», Bericht des Vororts des Schweizerischen Handels- und Industrievereins, Ende 1982.

ICI bids for major stake in bioplastics

John F. Webb (LPS). Imperial Chemical Industries (ICI), one of Britain's largest industrial groups and a major producer of plastics

from oil, is to create a new business around plastics developed by biotechnology.

ICI said in London that the first biopolymer to be marketed by its new subsidiary called Marlborough Biopolymers Ltd., or MBL, will be a thermoplastic produced by a fermentation process. It is one of several products which ICI's agricultural division has recently developed through its experience and investment in biotechnology.

The scientific name for the new plastic is polyhydroxybutyric acid (PHB) but it will be sold under the name of Biopol.

ICI believes Biopol will become a major force in plastics because although it has similar physical characteristics to polypropylene it has the advantage of being biodegradable.

This opens up the possibility of using Biopol for the manufacture of surgical sutures and implants. Drugs could be encapsulated in Biopol and swallowed in the knowledge that the plastic would self destruct. As the plastic degraded it could slowly release its drugs. Agricultural chemicals could also be handled much more easily for they could also be wrapped in Biopol and left in fields to be slowly released as the plastic degraded. Plastics made from oil present problems because once used as bags and containers their disposal can cause problems.

Other properties

An ICI spokesman said that as well as generating «great interest» in the medical field, Biopol had other specific properties that could lead to market opportunities in the electronics and packaging industries.

Headquarters of the new MBL company will be located on Teesside in north-east England.

Advanced optical measurements in chemical reactors

(LPS) New laser optical instrumentation has been developed in the UK for investigating the gas-phase conditions inside an operating chemical reactor.

The instrument uses the spectroscopic technique known as coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS). It has been developed at the UK Atomic Energy Authority's Harwell research laboratory to provide precise information on gas compositions and temperatures «in situ» without disturbing normal reactor operations.

Accurate data of this kind is particularly important, as small changes in the performance of reactors and catalysts can have pronounced effects on the economics of a system. Hitherto however, plant operators and system developers have relied on probe and sampling techniques which disturb the reactor environment and may produce information which is untypical of reactor conditions. With CARS the only reactor modification required is the installation of optical windows to provide an unobscured path for the laser beams.

In CARS, laser beams of different frequencies intersect to produce a new signal beam, generated by molecular transitions in the medium, which contains information on the distribution of energy within individual molecules. The CARS signal beam is broken up into its component frequencies using a multi-channel spectrographic analyser and the data is transferred to a dedicated microcomputer which calculates and displays the required information on gas temperatures and concentrations.

The technique is extremely sensitive - allowing the detection of concentrations down to one per cent and the accurate measurement of temperatures in the range 300 degrees K to 1000 degrees K. The volume investigated is typically a cylinder 0.3 mm in diameter and four millimetres long and the focus can be adjusted to allow progressive «mapping» at different points within the reactor.

Following a three-year development programme, supported by the UK Department of Industry, the technique has been demonstrated to a number of potential users. A coated wall tubular reactor (for

the conversion of synthesis gas to synthetic natural gas) was selected for the demonstration during which CARS was used to determine temperature and composition profiles along the reactor axis. A proving programme is now under way and it is planned to test CARS instruments on site at selected pilot plants. The Harwell Catalyst Unit will then be offering a CARS service to the Chemical and process plant industry.

The CARS techniques now being applied by the unit were developed initially at Harwell for the investigation of internal combustion processes.

Hirnfunktionsdiagnostik mit Positronen-Emissions-Tomographie

(SVA). Das Eidgenössische Institut für Reaktorforschung (EIR) und das Schweizerische Institut für Nuklearforschung (SIN) haben gemeinsam am 15. April 1983 im Schloss Böttstein ein Kolloquium veranstaltet mit dem zentralen Thema «Fluor-18 - Stand und Zukunft».

Es wurde dort gezeigt, dass man seit neuestem Hirnfunktionen präzise darstellen kann durch in-vivo Messung der regionalen Stoffwechselverteilung mit Hilfe der Positronen-Emissions-Tomographie nach Applikation Fluor-18-markierter Glucosederivate.

Die entscheidenden messtechnischen Vorteile des Positronenemitters Fluor-18 muss man sich jedoch erkaufen: Die relativ kurze Halbwertszeit von 110 Minuten verlangt die Anwendung schneller, zum Teil exotischer Syntheseverfahren ebenso wie enge Beschränkungen in der Vertriebslogistik. So sollten im Idealfall Teilchenbeschleuniger, die chemischen Produktions- und Qualitätskontrollabors sowie der Positronen-Emissions-Tomograph an ein und demselben Ort stehen. In der Schweiz lässt sich dies zur Zeit in idealer Weise am EIR/SIN realisieren.

Beide Institute sind sich dieser Verpflichtung bewusst und möchten ein Nationales Zentrum für Anwendungen von Positronenstrahlern in den Lebenswissenschaften ins Leben rufen. Dies würde Zusammenarbeit am Ort mit nuklearmedizinischen Kliniken, mit Hochschulen und der einschlägigen Industrie einschliessen. Für die Schweiz würde dies Partizipation auf einem faszinierenden Gebiet der biochemischen und medizinischen Grundlagenforschung bedeuten, jedoch auch verantwortungsvollen Dienst am kranken Menschen.

Scanning mit kernmagnetischer Resonanz

(BN) In Grossbritannien sind jetzt Produktionsmodelle eines technisch hochentwickelten Ganzkörper-Scanners verfügbar, der mit kernmagnetischer Resonanz arbeitet und aufschlussreichere Bilder liefern dürfte als Röntgensysteme.

Da der Scanner nicht auf der Verwendung von ionisierenden Strahlen basiert, sind auch wiederholte Untersuchungen mit ihm völlig ungefährlich, und er lässt sich auch zur Untersuchung von kleinen Kindern und anderen Personen heranziehen, die wegen der damit verbundenen Risiken keinen Röntgenstrahlen ausgesetzt werden können. Darüber hinaus «sieht» der Scanner durch dicke Knochen besser hindurch als mit Röntgenstrahlen arbeitende Geräte, und er kann zwischen dicht benachbarten Bereichen von weichem Gewebe und zwischen gesundem und krankem Gewebe unterscheiden und - vor allem in der Schädel diagnostik - oft mehr Information liefern als Röntgenbilder.

Man plaziert den Patienten, der auf einem gepolsterten Tisch liegt, in einem starken magnetischem Feld und schickt Impulse hochfrequenter Radiowellen durch seinen Körper, wodurch einige der Atomkerne in seinem Organismus bei bestimmten Frequenzen zum Mitschwingen gebracht werden. Wasserstoffatome sind für die bildliche Darstellung besonders geeignet, da sie im menschlichen Körper weit verbreitet sind und das stärkste Signal abgeben. Die Signale aus dieser Resonanz werden erfasst und in einem Computer



Die von dem neuen NMR-Ganzkörper-Scanner gelieferten Bilder erscheinen auf einem Bildschirm und werden anschliessend auf Film aufgezeichnet.

gespeichert; nach Empfang einer ganzen Reihe von Impulsen kann man auf einem Bildschirm ein Querschnittbild von einer «Körperscheibe» aufbauen.

Der Magnet produziert ein unveränderlich starkes Feld, und zusätzliche Spulen steuern die Auswahl der Körperschicht und helfen feststellen, von welcher Stelle in dieser Schicht die Signale kommen. Im Magnet sind auch die hochfrequenten Spulen untergebracht, die die Anregungsenergie übertragen und die abgegebenen Signale aufnehmen. Ein leistungsstarker Computer rekonstruiert das Bild mit hoher Geschwindigkeit.

Die Aufzeichnung der Bilder geht so vonstatten, dass sie in einer speziellen Kameraeinheit auf Film übertragen werden. Für Archivzwecke bedient sich das System einer mit hoher Geschwindigkeit arbeitenden Magnetbänderinheit.

Der Bildkontrast lässt sich verändern, und einzelne Teile des Bildes können durch Betätigung der entsprechenden Druckknöpfe auf der Konsole vergrössert werden - die Bedienungskraft braucht vom Programmieren nichts zu verstehen. Zu den wahlweise erhältlichen Extras gehören Fernbetrachtung, farbliche Darstellung und Ausdruck.

Alle Teile des Körpers können mit dem gleichen Apparat untersucht werden. Innerhalb von ein bis vier Minuten erhält man ein Bild, und da normalerweise für jeden Patienten mehrere Bilder benötigt werden, dauern die Untersuchungen jeweils 30 - 40 Minuten. Das Gerät ist in zwei Versionen erhältlich: mit widerstandsbehaftetem oder mit supraleitendem Magnet. Die Produktionskosten der ersteren Version sind laut Hersteller niedriger, aber Scanner mit supraleitendem Magnet produzieren ein stabileres und homogeneres Magnetfeld und sind unter Umständen billiger im Betrieb.

Die Anschaffungs-, Personal- und Betriebskosten für den NMR-Scanner sind dem Hersteller zufolge ein wenig höher als für einen modernen Röntgenapparat.

Der Energieverbrauch in der Schweizer Chemie im Jahre 1982

(IC). Bei einer 1,1 % kleineren Produktion konnte die schweizerische chemische Industrie ihren Energieverbrauch im Jahre 1982 gegenüber dem Vorjahr immerhin noch um 2,3 % senken.

Die im Verlaufe der letzten Jahre vorgenommenen Investitionen zur Verbesserung der Energieausnutzung zeigen positive Resultate.

Das noch ausschöpfbare Sparpotential in der chemischen Industrie hat sich jedoch deutlich verringert.

Aus der nachstehenden Tabelle, die Aufschluss über den prozentualen Anteil der einzelnen Rohenergieträger und deren Minder- oder Mehrverbrauch gibt, geht hervor, dass die Einsparungen beim Heizöl, Erdgas und bei der Kohle am grössten waren.

Der Verbrauch der Rohenergie für die Verwendungsarten Beleuchtung, Raumwärme, mechanische Arbeit und Prozesswärme ist rückläufig, während derjenige für Eigenenergiegewinnung und Umweltschutz steigt.

Energieträger (Chemische Industrie)	Anteil am Gesamtverbrauch in %	Minder- oder Mehrverbrauch gegenüber Vorjahr in %
Elektrizität	28,4	+ 0,5
Fernwärme	1,1	+ 37,2
Erdgas	27,7	- 4,3
Heizöl	24,6	- 11,2
Kohle	3,0	- 2,8
Energie aus Abfällen und Abwärme	15,2	+ 3,3
	100,0	

Schweizerische Vereinigung für Technikgeschichte gegründet

Nach längeren Bemühungen gelang es jetzt Vertretern der Wissenschaft und Industrie mit Unterstützung aus weiteren technikhistorisch interessierten Kreisen, die *Schweizerische Vereinigung für Technikgeschichte (SVTG)* ins Leben zu rufen. Zu ihrem Präsidenten wählte die Gründungsversammlung Prof. Walter Traupel (ETH Zürich). Zum Organ der SVTG wurde die seit 1977 bestehende Zeitschrift für Technikgeschichte «Industriearchäologie» bestimmt.

Die Vereinigung bezweckt die Förderung der Geschichte der Technik in der Schweiz, wozu sie Kontakte unterhält zu Denkmalpflege, Behörden, Schulen, zu technikgeschichtlich orientierten Museen und Vereinigungen — einschliesslich Amateurrvereinigungen — sowie zu verwandten kulturellen Organisationen.

Die SVTG entstand aus der Arbeitsgruppe für Technikgeschichte an der ETH, die sich seit mehreren Jahren für die Schaffung eines Lehrstuhls für Technikgeschichte einsetzt. Sie war es auch, die anlässlich des 125jährigen Jubiläums der ETH das Symposium über Technikgeschichte durchführte.

Die Mitgliedschaft in der SVTG steht sowohl technikgeschichtlich interessierten Laien als auch Fachleuten und Gremien offen. Der Sitz befindet sich am Institut für Geschichte, ETH-Zentrum, 8092 Zürich (Sekretär: *Peter Nabholz*).

Neue Druckschriften

IUPAC, Current Programmes 1983

CSC. Soeben ist die 5. Auflage der Zusammenstellung aller zur Zeit in Arbeit befindlichen Projekte der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) erschienen.

Diese Projekte, 325 an der Zahl, aus den Komitees und Kommissionen der Divisionen für Phys. Chemie, Anorg. Chemie, Org. Chemie, Makromolekulare Chemie, Analytischen Chemie, Angewandten Chemie und der Klinischen Chemie der IUPAC behandeln, gemäss den strengen IUPAC-Richtlinien, u.a. folgende Themen:

- Probleme der internationalen Nomenklatur, Symbolik, Terminologie und Konventionen unter Berücksichtigung der fortlaufenden Entwicklung der Chemie
- Probleme über die zukünftige Stellung und Bedeutung der Chemie in der Gesellschaft (z.B. CHEMRAWN, Teaching of Chemistry)
- Kritische Zusammenstellungen von chemischen Daten und von experimentellen Bestimmungsmethoden zum Zweck einer internationalen Vereinheitlichung.

Für jedes Projekt wird der Koordinator angegeben, sowie die vorgesehenen Termine des Projektabschlusses aufgeführt, so dass die spezifischen Unterlagen angefordert werden können.

Das Schweiz. Komitee für Chemie (CSC) erfüllt unter anderem die Aufgabe einer «National Adhering Organization» für die IUPAC. Exemplare der IUPAC Current Programmes 1983 sind erhältlich bei Frau M. Kalt, Sekretariat des Schweiz. Komitees für Chemie, Organisch-chemisches Institut, Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich (Tel. 01/2574280).

Tierversuche in der forschenden pharmazeutischen Industrie. Antworten auf wichtige Fragen.

Diese Publikation kann unter folgender Adresse angefordert werden:

Pharma-Information, Birsigstrasse 4, CH-4054 Basel.

Jahresbericht 1982 der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI)

Dieser Bericht mit vielen statistischen Angaben über die Tätigkeit der chemischen Industrie kann unter folgender Adresse angefordert werden:

Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, Nordstr. 15, 8035 Zürich.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Der erweiterte Vorstand 1983-1986

Die Generalversammlung 1983 des Chemiker-Verbandes wählte, einem Antrag des Vorsitzenden folgend, fünf Mitglieder neu in den Vorstand. Dies wurde nötig, nachdem verschiedene Kollegen, vorab aus Altersgründen, demissioniert hatten.

Zusätzlich haben die Aktivitäten des Chemiker-Verbandes und damit die Belastung für die Vorstandsmitglieder in den letzten Jahren beträchtlich zugenommen. Ein kleiner Rückblick möge dies verdeutlichen, ohne indessen unserem neuen Ehrenmitglied Walter Burri vorgreifen zu wollen, der sich bereit erklärt hat, seine Erinnerungen zur Geschichte des SchV, die ohnehin weitgehend identisch ist mit der Dauer seiner Tätigkeit als Vorstandsmitglied, in geeigneter Form festzuhalten.

Anlässlich der Gründung des Verbandes am 4. Juli 1920, fand sich zuerst nur eine kleine Zahl von Chemikern mit ähnlichen Zielen und gemeinsamen Interessen zusammen. Ein erster Schritt an die Öffentlichkeit bestand darin, dass die Generalversammlung mit einer Fachtagung, unter Beizug von Referenten verschiedenster Orientierung, verbunden wurde. Eine Tradition, die in unserer jährlichen Wintertagung weiterlebt.

Später dann, 1947, erfolgte die Gründung der Zeitschrift des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, unter dem Titel CHIMIA. Das Organ hat sich in der äusseren Aufmachung in all den Jahren wenig geändert und bildet immer noch das wichtigste Bindeglied zwischen den Verbandsmitgliedern.

Mit der Wahl von Dr. Max Lüthi zum Präsidenten des SchV wurden viele neue Aktivitäten entfaltet und auch der Mitgliederbestand nahm in der Folge ganz beträchtlich zu. Erinnert sei an die Organisation wissenschaftlicher Tagungen und Symposien, die Schaffung eines Preises des Schweizerischen Chemiker-Verbandes für jüngere Forscher und, von hervorragender Bedeutung für die weitere Entwicklung, die Gründung der ILMAC mit dem Schweiz. Treffen für Chemie, zusammen mit der Schweizer Mustermesse, in Basel.

Auch in nationalen und internationalen Organisationen musste der Verband vermehrt die Vertretung der Interessen der Schweizer Chemiker wahrnehmen. Es wurde in der Folge offensichtlich, dass die anfallenden Aufgaben auf mehr Schultern zu verteilen waren. Dazu kam, im letzten Jahr, der Hinschied des verdienstvollen, langjährigen Verbands-Sekretärs, Rechtsanwalt E. Dünkelberg, der dazu zwang, sich eine neue Ordnung der Verbandsgeschäfte zu überlegen.

Der Vorstand besteht heute aus 13 Mitgliedern, die an der letzten GV alle für eine Amtsdauer von 3 Jahren, bis 1986, gewählt wurden.

- Präsident: Dr. P. Rhyner, Binningen
 1. Vize-Präsident: PD Dr. H. Pfander, Bern
 2. Vize-Präsident: L. Scheck, Chemiker HTL, Kaisten
 U. Girard, Chemiker HTL, Basel
 Dr. W. Graf, Buchs
 P. Koller, Chemiker HTL, St. Gallen
 Dr. H. Leuenberger, Basel
 Prof. P. Müller, Genf
 Prof. J. Portmann, Fribourg
 Prof. W. Richarz, Obereggsträngen
 Prof. D. Seebach, Zürich
 Dr. H. Stauffer, Burgdorf
 B. Zigerlig, Chemiker HTL, Baden

Um die im Vorstand anfallenden Probleme zielgerichtet und kompetent behandeln zu können, wurden Zuständigkeitsbereiche festgelegt und innerhalb der Verbandsleitung zugeordnet.

Diese Gliederung umfasst die folgenden Ressorts, wobei jeweils ein Hauptverantwortlicher und allenfalls ein Stellvertreter bezeichnet wurden.

- *Präsident mit Sekretariat* P. Rhyner
 Quästorat L. Scheck
 Aktuar P. Koller

- *Wissenschaftliche Tagungen und Symposien*

H.P. Pfander, D. Seebach

- *Techn. Fortbildungskurse*

L. Scheck, J. Portmann

- *ILMAC/Schweiz. Treffen für Chemie*

W. Richarz, P. Rhyner

- *Preise, Auszeichnungen*

Preis des SchV: D. Seebach, H.P. Pfander

Dr. Max Lüthi-Preis: U. Girard, L. Scheck

- *Vertretungen in Organisationen, Öffentlichkeitsarbeit*

P. Rhyner, H. Leuenberger, H.P. Pfander, W. Richarz, H. Stauffer

- *Mitglieder; Nachwuchs*

P. Koller, W. Richarz, B. Zigerlig

- *Zeitschriften-Kommission - CHIMIA*

W. Graf, L. Scheck

Ueber jedes Ressort wird einer der Verantwortlichen in einem der folgenden Hefte der *Chimia* orientieren. Dies bietet dann auch Gelegenheit, alle Vorstandsmitglieder, im Zusammenhang mit einem Aufgabenbereich, der ihnen innerhalb des Verbandes ein besonderes Anliegen ist, vorzustellen. Redaktion und Vorstand erhoffen damit, den Mitgliedern des Schweizerischen Chemiker-Verbandes die Aktivitäten und Dienstleistungen des Verbandes näherzubringen.

H. Stauffer

3. Internationales MSM-Seminar des SchV «Transition Metals in Organic Synthesis»

Am 5. und 6. Mai 1983 fand, organisiert durch den Schweizerischen Chemiker-Verband, in Interlaken das 3. Internationale Seminar über «Modern Synthetic Methods» mit dem Thema «Transition Metals in Organic Synthesis» statt. In seiner Eröffnungsansprache konnte der Präsident des Verbandes, Dr. P. Rhyner, über 300 Chemiker aus 14 Nationen begrüßen. Zu Beginn referierte Prof. J.K. Stille (Colorado State University) über «Principles and Rules», worauf Prof. J.F. Normant (Université Pierre et Marie Curie) einen Ueberblick über «Organocopper and Organomanganese Reagents» gab. Der erste Tag schloss mit dem Vortrag «Vitamin B₁₂ and Related Co-Complexes as Catalysts in Organic Synthesis» von Prof. R. Scheffold, der die Idee zu dieser Symposienreihe hatte. Am zweiten Tag wurde der von Prof. L.S. Hegedus (Colorado State University), welcher krankheitshalber dem Seminar fern bleiben musste, vorbereitete Vortrag «Group VIII Transition Metals in Organic Synthesis» von Prof. J.K. Stille vorgetragen. Zum Schluss sprach Prof. D. Seebach (ETH Zürich) über «Titanium and Zirconium Derivates in Organic Synthesis». Das positive Echo der Zuhörer zeigte sich, als Dr. P. Rhyner den Referenten für ihre hochste-

henden und hervorragenden Beiträge dankte: Die Autoren wurden mit einem langanhaltenden Beifall bedacht.

Wie üblich haben die Referenten über das von Ihnen bearbeitete Gebiet einen Review verfasst, welche nun - wie die Tagungsbände der früheren Jahre - im Buchhandel erhältlich sind (Modern Synthetic Methods, vol. 3, 1983, Verlag Salle und Sauerländer, Editor R. Scheffold). Die Reviews gehen weit über den in den Vorträgen behandelten Stoff hinaus und geben einen vollständigen Ueberblick mit vielen Literaturzitate und Arbeitsvorschriften, für die vor allem der Praktiker dankbar sein dürfte.

Das 4. Seminar «Modern Synthetic Methods» findet 1986 in Interlaken statt. *H.P. Pfander*

Neue Mitglieder

Dahinden Pius, Dipl.Chem. HTL, In den Widen 11, 5242 Birr
Leuenberger Hans Georg, Dr. phil. nat., Rebenstrasse 23, 4112 Bättwil

Marti Erwin, Dr. phil. II, Ciba-Geigy AG, Klybeck, K-127.502, 4002 Basel

Römer Jürg, Dr. phil. nat., Im Baumgarten 14, 3066 Stettlen

Scholer André, Dipl. Chem. (Uni Basel), Chem. Labor, Kantons-
spital, 4056 Basel

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

Chronik

XIX. Bürgenstockkonferenz 24.-30. April 1983

Die EUCHEM Conference on Stereochemistry 1983 wurde ihrem Ruf als Ort der Pflege des interdisziplinären Charakters der Chemie in den Naturwissenschaften voll gerecht. Unter dem Präsidium von Prof. *J.E. Baldwin* (Oxford) wurden in insgesamt 14 Vorträgen Themata aus Enzymchemie, aus Spektroskopie und Kristallographie von Enzym-Substratkomplexen, aus der modernen synthetischen organischen Chemie und aus der anorganischen und der Festkörperchemie präsentiert. Drei Postersessionen ergänzten das ganze wissenschaftliche Programm.

Dr. *G. Lowe* (Oxford) präsentierte eine überzeugend konzipierte Strategie zur Aufklärung des stereochemischen Verlaufes des Phosphoryl- und Nucleotidyltransfers in ATP mit Hilfe chiral markierter Phosphatgruppen. Prof. *P.A. Bartlett* (University of California) demonstrierte, wie durch gezielte Aenderungen an Enzymsubstraten Enzyminhibitoren synthetisiert werden können. Für die Aufklärung der molekularen Struktur von Enzym-Substratkomplexen bediente sich Prof. *J. Kraut* (University of California) der Röntgenstrukturanalyse und klärte damit die Funktion der Dihydrofolat-Reductase. Für ähnliche Ligandbindungsstudien mit Dihydrofolat-Reductase bediente sich Dr. *G. Roberts* (National Instituts for Medical Research, Mill Hill London) der NMR-spektroskopie.

Dass moderne organische Chemie nicht den oft zitierten esoterischen Anstrich haben muss, wurde von Dr. *D. Bellus* (Ciba-Geigy AG) und von Prof. *R. Noyori* (Nagoya University, Japan) aufs hervorragendste demonstriert. Bellus zeigte, dass mit modern konzipierten Cycloadditionsreaktionen im industriellen Masstab Insektizide vom Typ der Pyrethroide synthetisiert werden können. Noyori gelang es, durch gezielte Aenderungen und Verbesserungen bekannter Synthesestrategien enantiomer reine Prostaglandine in industriell interessanten Mengen herzustellen.

Prof. *A. Vasella* (Universität Zürich), Prof. *W.N. Speckamp* (Universität Amsterdam) und Prof. *W. Steglich* (Universität Bonn) demonstrierten, dass durch unkonventionelles Denken und hervorragende experimentelle Technik immer wieder neue und verbesserte Syntheseprozesse zur Reife gebracht werden können. Vasella öffnete einen effizienten Weg zu 1-Desoxy-1-nitro-aldosen, die wegen ihrer umgepolten Eigenschaften an C-1 unter anderem einen Zugang zu C-Glycosiden eröffnen. Speckamp's intramolekulare Reaktionen mit N-Acyliminiumionen und mit protonierten Iminen ergeben auf sehr elegante Art komplexe heterocyclische Strukturen, die für Alkaloidsynthesen gebraucht werden können. Steglich präsentierte eine Fülle von Reaktionen mit aus Aminosäuren hergestellten Oxazolinen, die u.a. erlauben, verschieden substituierte α -Diketone herzustellen.

Die Brücke zur andern Seite des chemischen Spektrums schlug Prof. *J. Stille* (Colorado State University). Er demonstrierte, wie die metallorganische Chemie durch geschickte Kombination von Pd-Katalysator und metallorganischem Alkyllieferant eine Fülle von bisher problematischen organischen Reaktionen zu lösen vermag. Prof. *E. Schumacher* (Universität Bern) überraschte mit seinen Untersuchungen von Metallclustern. Er öffnet neue Einblicke in die Chemie der Metalle, indem er zeigte, wie Alkali-, Erdalkali- und Uebergangsmetallcluster mit geringer Anzahl Atomen hergestellt, spektroskopisch charakterisiert und isoliert werden können. Von Prof. *P. Wachter* (ETH Zürich) stammte ein Beitrag zur Festkörperphysik: gezielte Modifikationen des Kristallgitters von Seltenerdoxiden ergeben Festkörper, die wegen der Valenzfluktuation z.B. auf Längsdruck im Durchmesser kontrahieren. Unter dem Präsidium von Prof. *L. Ghosez*, Université de Louvain, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien) findet die XX. Bürgenstockkonferenz vom 29. April bis 5. Mai 1984 statt. Der Präsident nimmt auch die entsprechenden Anmeldungen entgegen. *Walter Graf*

Hochschulsnachrichten

Universität Bern

Dr. *Ulrich Siegenthaler* wurde zum Privatdozenten für Experimentalphysik, insbesondere Modellierung von Umweltsystemen ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Prof. Dr. *Martin Quack* (geb. 1948), zurzeit Professor für Physikalische Chemie an der Universität Bonn, wurde zum ordentlichen Professor für Physikalische Chemie gewählt. Prof. Quack tritt die Nachfolge des emeritierten Prof. H. Günthard an.

Prof. Dr. med. Hugo Aebi tödlich verunglückt

Am 15. Juli 1983 ist Professor *Hugo Aebi* im Alter von 62 Jahren in den Berner Voralpen (Gantrischgebiet) tödlich verunglückt. Prof. Aebi war Ordinarius für Biochemie und Direktor des Medizinisch-Chemischen Institutes der medizinischen Fakultät der Universität Bern. Er ist in zahlreichen wissenschaftliche Gremien tätig gewesen; so war er von 1973-1978 Präsident des Wissenschaftsrates, des wissenschaftspolitischen Beratungsorgans des Schweizerischen Bundesrates. Seine wissenschaftlichen Arbeiten brachten ihm 1972 den Otto-Naegeli-Preis.

Ein Nachruf auf den Verstorbenen wird folgen.

Veranstaltungen

Inland

International Association of Environmental Analytical Chemistry Workshop

Handling of Environmental and Biological Samples in Chromatography

November 24 - 25, 1983

with Short Course on Sample Handling in Liquid Chromatography

November 22 - 23, 1983

Palais de Beaulieu, Lausanne (Switzerland).

Adress for information and registration:

Workshop Office, Dr. Alain Donzel, Case postale 130, CH-1000 Lausanne 20, Switzerland, Tel. 004161/63 85 10 and 004121/33 50 83

V. Schweizerisches HPLC-Symposium

Am 6./7. September findet auf dem Bürgenstock (LU) das V. Schweizerische HPLC-Symposium statt. Kontron AG Analytik, als Veranstalter, bemühte sich, Referenten aus der «HPLC-Weltelite» für dieses Symposium zu gewinnen. Auf diese Weise wurde es möglich, auch für dieses Jahr ein wissenschaftlich hochstehendes Programm zusammenzustellen.

Dabei wurden die einzelnen Referate so aufeinander abgestimmt, dass sie einen aktuellen Querschnitt an neuen HPLC-Verfahren

und -Möglichkeiten vorstellen. Abschliessend werden in einem Podiumsgespräch die Referenten über «Trends in der HPLC» diskutieren.

Wenn Sie am V. Schweizerischen HPLC-Symposium teilnehmen möchten, wenden Sie sich bitte an:

Kontron AG, Analytik, Bernerstrasse-Süd 169, 8048 Zürich, Tel. 01/735 41 11

Ausland

4th International Symposium on «Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries»

12. - 16. September 1983, Harrogate, England

Institution of Chemical Engineers in association with the Royal Institution of Naval Architects

Miss Fiona Dendy or Mrs. Gillian Nelson, The Institution of Chemical Engineers, 165-171 Railway Terrace, Rugby CV21 3 HQ, England

Analytika 84

9. Internationale Fachausstellung mit Internationaler Tagung

10. - 13. April 1984, München (D)

Münchener Messe- und Ausstellungsgesellschaft mbH, Messegelände, Postfach 12 10 09, D-8000 München, Deutschland

Buchbesprechungen

Symmetrie der Moleküle

Von *Friedhelm Kober*. 1983. VI + 217 Seiten. Verlag Moritz Diesterweg/Otto Salle Verlag Frankfurt a.M./Berlin/München. Verlag Sauerländer Aarau/Frankfurt a.M./Salzburg. Preis SFr. 24.—.

Das Buch behandelt ausführlich die für die Theorie der Molekülsymmetrie wesentlichen mathematischen Grundlagen. Zunächst werden die Begriffe der Symmetrietheorie allgemein und auf Moleküle angewandt erläutert. Dann wird sehr eingehend die Gruppentheorie behandelt, soweit sie für die Molekülsymmetrie von Bedeutung ist. Nach einer Vorbereitung über Matrizenrechnung werden Darstellungen betrachtet, besonders ausführlich die sehr wichtigen irreduziblen Darstellungen (bis zum Orthogonalitätstheorem und zu Produktdarstellungen). Die Bedeutung der irreduziblen Darstellungen wird an Beispielen der Molekülphysik deutlich aufgezeigt; es ist aber dabei nicht das Ziel, Kenntnisse in einem Spezialgebiet der Chemie zu vermitteln. Jedes Kapitel wird durch gut ausgewählte Übungsaufgaben abgeschlossen.

Dem Autor geht es nicht darum, die mathematischen Begriffe und Methoden abstrakt und möglichst allgemeingültig zu erläutern. Im Mittelpunkt stehen stets die Illustration und Anwendung in der Molekülsymmetrie. Dies bewirkt - an einigen Stellen auf Kosten der mathematischen Präzision - dass die Ausführungen auch für den mathematisch unvorgebildeten Leser gut verständlich sein sollten. Das Buch kann wohl für jeden Chemiker nützlich sein, der Kenntnisse der Symmetrietheorie erwerben will, um sie in einem Spezialgebiet der Chemie anzuwenden oder aus blosser Interesse. *H. Müller*

Biochemie. Einführung in die Chemie des Stoffwechsels

3. Auflage. Von *H.-J. Flechtner* und *S. Flemming*. 1982. 102 Abb., 19 Tab. und 367 Seiten. S. Hirzel Verlag Stuttgart. Kartoniert. DM 48.—

In der vorliegenden 3. Auflage, welche neun Jahre nach der zweiten erschienen ist, wurde das Grundkonzept beibehalten, der Inhalt jedoch von Frau S. Flemming gründlich umgestaltet und dem modernen Wissen angepasst. Das 1. Kapitel gibt eine kurze Einführung in das Phänomen Leben, die Zellstruktur und die Beziehungen zur Umwelt. Im 2. Kapitel wird die Rolle des Wassers als Medium der Lebensvorgänge behandelt. Das 3. Kapitel beschreibt unter dem Titel Ernährung die Chemie der wichtigen Nährstoffklassen Kohlenhydrate, Fette und Eiweisse. Die Resorptions-, Transport- und Ausscheidungsvorgänge sind Gegenstand des 4. Kapitels. Kapitel 5 und 6 behandeln Energieerzeugung und Energieverwertung in der Zelle. Dieser Teil wurde vielfältig ergänzt und erneuert. Kapitel 7 behandelt den Aufbau wichtiger Biomoleküle: Photosynthese und Gluconeogenese, Bildung von Fettsäuren und Cholesterin, sowie die Proteinsynthese. Das 8. Kapitel behandelt die Regulationsvorgänge und damit die Rolle der Enzyme und der Hormone, sowie die Steuerung durch das Nervensystem. Auch dieser Teil wurde sehr gründlich umgestaltet. - Die Neuauflage ist durch die modernen Figuren und Formelbilder gefälliger, durch eine gewisse sprachliche Straffung leichter verständlich und durch die Numerierung der Kapitel übersichtlicher geworden. Im ganzen ist das Buch auf die Vorgänge im menschlichen Körper und damit auf die Humanbiochemie

ausgerichtet. Dank der Beschränkung auf das Wesentliche hat es trotz gründlicher Umarbeitung und Ergänzung den früheren Umfang beibehalten. In einer Zeit, wo gängige Lehrbücher mit jeder Neuauflage voluminöser werden, wirkt eine anschauliche Uebersicht dieser Art besonders anziehend.

W. Eichenberger

Lehrbuch der Lebensmittelchemie

Band 1: Lebensmittelinhaltsstoffe. Von C. Franzke. 1981. 256 Seiten mit Abb. und 30 Tab.

Band 2: Die Lebensmittel. Von C. Franzke. 1982. 312 Seiten mit Abb. und Tab. Akademie Verlag Berlin/DDR. Preis pro Band je 48.— DM.

Schormüllers klassisches Handbuch der Lebensmittelchemie aus den 60er Jahren umfasst insgesamt mehr als ein Dutzend dicke Bände. Dieses Wissen (samt dem Neuzuwachs der letzten 20 Jahre) in einem Lehrbuch übersichtlich und den Erfordernissen der Didaktik gemäss darzustellen, ist wahrlich keine einfache Aufgabe. C. Franzke hat dieses Unterfangen gewagt und - zusammen mit 10 Mitautoren - vorbildlich gelöst. Die beiden Bände erfüllen weitgehend die Erwartungen, die sowohl der Lebensmittelchemiker als auch der an den Lebensmitteln interessierte Naturwissenschaftler beim Lesen eines solchen Werkes hegen werden. Lebensmittel (als Naturstoffgemische, die mannigfachen Veränderungen unterliegen können) sind für einen Chemiker eine ständige Herausforderung zur Erklärung des Wie, Was und Warum. Franzke hat auch diese Herausforderung angenommen und beantwortet Fragen, die nicht nur beim Essen «auf der Zunge liegen», oder aber er weist ausdrücklich auf noch ungelöste Problemkreise hin. Er hat eine in der Form bewährte Darstellung der Lebensmittelchemie geschaffen, die sich flüssig liest und die stets die Schwerpunkte der einzelnen Gebiete herausarbeitet. Sachgebiete allgemeiner Natur, wie z.B. Proteinstrukturen und Enzyme, werden nur soweit behandelt, als es für das Verständnis lebensmittelchemischer Probleme von Bedeutung ist. Die Autoren vermitteln einen schönen Ueberblick über die einzelnen Stoffgebiete, der im Rahmen eines Lehrbuches nur wenig erfüllbare Wünsche offen lässt. Dabei sind die beiden Bände gleichzeitig mehr als ein Lehrbuch. Jedenfalls sind sie auch für den Fachmann anregend zu lesen, weil sie oft neue und ungewohnte Aspekte und Einsichten vermitteln. Die Absicht der Autoren, «das Verständnis für Zusammenhänge und für komplexe Problembetrachtung zu fördern», darf in schönster Weise als erfüllt angesehen werden. Dem Buch ist eine weite Verbreitung zu wünschen.

E. Baumgartner

Lehrbuch der Lebensmittelchemie

Von H.-D. Belitz und W. Grosch. 1982. 345 Abb., 458 Tab., XXXVIII + 788 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis DM 124.—.

Die Lebensmittelchemie hat dank der Entwicklung namentlich analytischer Trennverfahren und der Möglichkeiten zur Identifizierung der aufgetrennten Stoffe im letzten Dutzend der vergangenen Jahre einen enormen Wissenszuwachs erfahren. Dieser Umstand legt es nahe, ältere Lehrbücher entsprechend zu ergänzen oder das Stoffgebiet insgesamt neu darzustellen. Die beiden Autoren haben das letztere versucht und ergänzen in ihrem Lehrbuch bisheriges Wissen durch eine ansehnliche Fülle neuester Erkenntnisse und Einsichten. Die Darstellung dieser Vielfalt von Wissen zwingt sie indessen auch zur Einschränkung. Sie verzichten daher bewusst auf eine breitere Berücksichtigung ernährungsphysiologischer und toxikologischer, sowie lebensmittelrechtlicher und -technologischer Bezüge. Das ist an sich etwas zu bedauern, weil andererseits die grundlegenden Kapitel, wie z.B. Proteine und Enzyme, streckenweise eine fast zu ausführliche monographische Darstellung erfahren haben, bei welchen nach Ansicht des Referenten ein Verweis auf die vorhandene ein-

schlägige Fachliteratur durchaus genügt hätte. Auf diese Weise wäre dann Platz freigeworden für die Behandlung spezifisch lebensmittelwissenschaftlicher Aspekte, die der ganzheitlich interessierte Lebensmittelchemiker in einem solchen Werk doch auch sucht. - Neben diesen grundsätzlichen Bemerkungen ist indessen auf die grosse Zahl von Einzelinformationen hinzuweisen, die dieses Lehrbuch bietet. Namentlich sind beispielsweise die hilfreichen Formelübersichten zu erwähnen (Nichtprotein-Aminosäuren, Schädlingsbekämpfungsmittel, Terpene u.a.). Dazu kommen zahlreiche informative tabellarische Zusammenstellungen, allen voran die Produktionszahlen verschiedener Lebensmittel in einzelnen Kontinenten und Ländern. - Die Einteilung des Stoffgebietes folgt bewährten Prinzipien. Im ersten Teil finden die Hauptkomponenten ihre Darstellung, wobei auch die Aromastoffe gesondert und ausführlich behandelt werden. Zwei Kapitel sind den Zusatzstoffen und den Fremdstoffen (Rückstände und Verunreinigungen) gewidmet. Stoffklassen, wie z.B. die Pflanzenphenole und die Glucosinolate, werden im zweiten Teil des Lehrbuches bei jenen Lebensmitteln abgehandelt, bei welchen sie vorwiegend vorkommen. Auch in diesem zweiten Teil wird die übliche Darstellung einzelner Lebensmittel nicht verlassen. Ausgeklammert wurden allerdings das Trinkwasser, ferner die Gebrauchsgegenstände, Themen, die in herkömmlichen Lehrbüchern zum mindesten Erwähnung finden. Dies wiegt jedoch nicht allzu schwer, da der Schwerpunkt des Buches auf die Chemie der Lebensmittel gelegt wurde.

E. Baumgartner

Vom Atom zum Makromolekül

Von Herbert Kiechle / Hans Rudolf Christen. 1983, VIII + 421 Seiten, Verlag Moritz Diesterweg, Otto Salle Verlag Frankfurt a.M./Berlin/München und Verlag Sauerländer Aarau/Frankfurt a.M./Salzburg. Preis SFR. 58.—.

Das vorliegende Lehrbuch ist konzipiert für den Einsatz in Leistungskursen der gymnasialen Oberstufe.

Es gliedert sich in die drei Hauptabschnitte «Grundlagen der organischen Chemie» (168 Seiten), «Biochemie» (117 Seiten) und «Angewandte organische Chemie» (74 Seiten). Im Anhang folgen u.a. die Lösungen zu den zahlreichen Übungsaufgaben.

Die im Vorwort von den Autoren geäusserte Absicht, grundlegende Einsichten der allgemeinen Chemie zu wiederholen, lässt sich leicht erkennen (Kap. 1.3. Substanz- und Summenformel, Kap. 1.4. Bindungstheorie, Anhang 4.1. Chemische Gleichgewichte und 4.2. Thermodynamik). Darauf aufbauend werden die organische Chemie und die Biochemie didaktisch geschickt entwickelt. Obwohl als Einteilungskriterium die funktionellen Gruppen im Vordergrund stehen, wird auf die Darstellung von Reaktionsmechanismen nicht verzichtet.

Speziell positiv sind dem Rezensenten aufgefallen die Kapitel «Spektroskopie» (kurz und prägnant, ohne apparative Details), «Stereochemie» (klare Begriffserklärungen), sowie der Abschnitt über die organische Synthese, der eine, für diese Stufe hervorragend geeignete, Anleitung gibt (Synthese des C-Gerüsts, Einführung funktioneller Gruppen, Schutzgruppen, Stereoisomerenauswahl, Syntheseplanung).

Im Anwendungsteil 3 werden Kunststoffe, Farbstoffe und waschaktive Substanzen in ihren Eigenschaften, Herstellung, Verarbeitung und Vernichtung behandelt.

Speziell hervorgehoben sei noch die sorgfältige Gestaltung des Buches.

Th. Fuhrer

Weiteres bei der Redaktion eingegangenes Buch

(Keine Besprechung)

Structure, Dynamics, Interactions and Evolution of Biological Macromolecules. Ed. by Claude Hélène.

D. Reidel Publishing Company Dordrecht/Boston/London.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen



INELTEC 83 - Wirtschaft und Technik erwarten eine Antwort

Wenn sich vom 6. bis 10. September 1983 die Fachleute der Welt in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel anlässlich der INELTEC 83, Fachmesse für industrielle Elektronik, Elektro- und Installationstechnik, ein Stelldichein geben, wird mit Spannung die Antwort auf zwei zentrale Fragen erwartet: Gibt diese weltweit mit zu den bedeutendsten Messen zählende Fachveranstaltung Impulse zur Belebung der Wirtschaft? Von welchen Technologien bzw. technischen Weiterentwicklungen und Neuheiten werden die einzelnen Fachbereiche dominiert?

Die Fachmesse als Gradmesser des industriellen Wachstums

Die weltweit problematische Situation der industriellen Ueberproduktion lässt sich nur durch gezielte Innovation und mutige Investitionen überbrücken. Dass hierbei auf seiten der Innovation die industrielle Elektronik die wohl entscheidende Rolle spielen wird, unterstreicht die Bedeutung der INELTEC als Gradmesser des industriellen Wachstums. Der sich abzeichnende Strukturwandel, der massgeblich durch neue Technologien beeinflusst werden muss, kann gerade mit der Durchführung einer bedeutenden Fachmesse einen marktbelebenden, kräftigen Innovations- und damit auch Investitionsschub auslösen. Garant dafür sind nicht zuletzt die bedeutenden Weiterentwicklungen der einzelnen Fachbereiche.

Elektronik revolutioniert die klassische Elektrotechnik

Elektrische Energie, deren Erzeugung, Umwandlung und Verteilung wird teurer. Das heisst, der Wirkungsgrad ist zu verbessern und die Verluste sind zu minimieren. Um dies zu erreichen, wird die Elektronik verstärkt in die Bereiche der klassischen Elektrotechnik vordringen. Energie-Erzeugung und -Verteilung sind ohne Prozessrechner

undenkbar. Zum vorübergehenden Abschalten von Verbrauchergruppen, das heisst, um Leistungsspitzen zu überbrücken, werden heute durchwegs Rundsteueranlagen eingesetzt. Vorhandene Anlagen müssen durch den Einsatz elektronischer Komponenten intensiver und versorgungsreicher werden. Durch die Elektronik werden vermehrt Motoren und elektrische Betriebsmittel optimiert. Im Vordergrund aller Entwicklungen steht der Gedanke, die Energie gezielter und nutzbringender einzusetzen und anzuwenden.

Nachrichtentechnik wird digitalisiert

Das Spektrum der unter dem Begriff «Nachrichtentechnik» zusammengefassten Techniken umfasst heute z.B. die Nachrichtentechnik für öffentliche Post- und Telefonbetriebe, den Richtfunk für Fernmeldedienste und die Energieversorgung, den Mobilfunk oder auch die Sprachverschlüsselung, um nur einige Gebiete zu nennen. Der generelle Trend: in Zukunft wird alles digitalisiert. Grundlage dazu bildet auch hier die Technologie der elektronischen Schaltung mit immer schnelleren Mikroprozessoren, Hochleistungstransistoren und Thyristoren. Immer mehr Elektronik-Funktionen also, mit denen digitale Lösungen realisierbar werden.

Mess- und Regeltechnik: elektronische Lösungen im Vormarsch

Im Bereich der Messinstrumente für elektrische Grössen, über Sensoren und deren elektronische Messwertaufbereitung für durchfluss, Temperatur, Druck und Niveau, bis hin zu komplexen Steuer- und Regelsystemen verdrängen die elektronischen Lösungen mehr und mehr die mechanischen, elektromechanischen und pneumatischen Produkte. Der generelle Trend dabei: höhere Genauigkeit und Empfindlichkeit, kürzere Ansprechzeiten, grössere Zuverlässigkeit, kleinere Ab-

messungen, vereinfachte Montage und Demontage.

Messeinrichtungen werden zusehends intelligenter, die Kommunikation zwischen Mess- und Regelgerät flexibler. Im Gebiet der Messwertfassung ist es vor allem die sekundäre Elektronik zur Aufbereitung und Umformung der Messwerte, die sich durch entscheidende Fortschritte auszeichnet.

Bauelemente bestimmen die Anlagen und Geräte von morgen

Moderne elektronische Bauelemente werden durch eine ständig zunehmende Innovationsrate charakterisiert. Fundierte Kenntnisse sowohl der Materialwirtschaft wie der Basistechnologien sind ebenso Voraussetzung wie die Bereitstellung modernster, wirtschaftlichster Fertigungstechnologien.

Generell zeichnet sich ein Trend zur zunehmenden Integration von Funktionen auf einem Element ab. Dies wird zu tiefgreifenden Veränderungen in der Konstruktion der Anlagen sowie Geräte führen und insbesondere deren Fertigungstiefen beeinflussen.

Leistungselektronik: Perfektion im Detail

Die klassische Leistungselektronik findet ihren Einsatzschwerpunkt nach wie vor bei der elektrischen Energie-Erzeugung und -Verteilung. Dabei geht es vor allem darum, Netzverluste zu verringern und vorhandene Netze besser zu nutzen. Bahnbrechend ist hier die sogenannte Gleichstrom-Kurzkupplung, die es ermöglicht, sich dem idealen Lastfluss besser und öfters anzunähern. Im Bereich der Erhöhung des Wirkungsgrades im Netz sind es perfektionierte Kondensatoren und Drosseln, die von der Netzleitstelle für die Grobanpassung geschaltet werden können, während statische Blindleistungskompensatoren einen Beitrag zur Feinanpassung liefern. Mit leistungselektronischen Systemen lassen sich vermehrt auch Sonderaufgaben lösen, wie z.B. Netze kuppeln, bei der Fernübertragung oder der Kabelübertragung.

Ausstellerberichte

Reglomat AG, 9006 St. Gallen

Digitale Messanlagen für wichtige Betriebswerte mit Messwert-Datenbus

An Maschinen, Maschinengruppen oder ganzen Produktionsanlagen müssen oft eine grössere Anzahl von verschiedenen Fahrwerten, wie Drehzahl, Geschwindigkeit, Durchfluss, Dehnung, Schlupf, Temperatur, Druck, Strom, usw. gemessen, angezeigt und überwacht werden. Statt wie bisher für jeden Messwert ein selbständiges Mess-System einzusetzen, bietet die digitale Messanlage Moviport C 1205 die Möglichkeit zur zentralen Erfassung und Auswertung der zu kontrollierenden Fahrwerte.

Dabei liefern die an der Anlage angebrachten Messwert-Aufnehmer ihre Signale an eine zentrale Mess-Elektronik. In gleichzeitig nebeneinander arbeitenden Messkanälen bildet sie unter Berücksichtigung von Maschinenkonstanten (z.B. Walzendurchmesser, Getriebeübersetzungen u.ä.) aus den ankommenden Signalen die benötigten Messwerte. Die einzelnen Kanäle geben ihren Messwert in eine Daten-Sammelschiene (Datenbus) ein. Alle auf dem Datenbus vorhandenen Messwerte können dann an beliebig vielen Stellen angezeigt und registriert werden. Ausserdem bietet das System die Möglichkeit, jeden Messkanal mit einer individuell einstellbaren Grenzwert-Ueberwachung auszurüsten. Als Besonderheit ist auch die selbständige Grenzwert-Bildung ausführbar. Als Sollwert übernimmt der Ueberwachungsteil dabei selbständig den Wert, der nach Anlauf der Maschine gemessen wurde. Das Einschreiben geschieht entweder von selbst nach eingestellter Anlaufzeit oder durch einen von Hand betätigten Setzbefehl. Wie der Messteil selbst, ist auch die Ueberwachung ununterbrochen auf die zugeordnete Mess-Stelle aufgeschaltet und die Ueberschreitungsmeldung kommt unverzüglich.

Als Anzeige-Element stehen verschiedene Ausführungen bis hin zur Grossanzeige mit 100 mm hohen Ziffern zur Verfügung. Das universelle System ermöglicht den Bau von kostengünstigen Messanlagen, welche den speziellen Anforderungen des einzelnen Falles gerecht werden können.

Halle 1, Stand 413

Leserdienst 20

Huber + Suhner AG, 9100 Herisau

Wirtschaftlicher Korrosionsschutz in Flammsspritztechnik Sunaplast

Die Regenerationsabwässer einer Wasserentsalzungsanlage (bis zu 10prozentige Salzsäure und Natronlauge) sollen in einer grossen Stahlwanne neutralisiert werden. Diese ist mit einem geeigneten System gegen die auf-

tretende aggressive Beanspruchung zu schützen. Die Flammsspritztechnik löst dieses Korrosionsschutzproblem auf wirtschaftliche Weise. Thermoplastische Kunststoffe können mit modernen Flammsspritzanlagen in Schichtstärken von zirka 300 bis 1000 μ sauber aufgebracht werden.

Durch Prüfen der ganzen beschichteten Oberfläche mit Funkenprüfgeräten ist eine absolute Porenfreiheit gewährleistet. Eventuelle Beschädigungen können an Ort und Stelle mit geringem Zeitaufwand sauber repariert werden.



Natürlich kann auch mit dem Flammsspritzverfahren nicht alles beschichtet werden. Für Objekte, die etwa dem nachfolgenden Signalement entsprechen, ist jedoch diese Methode einer thermoplastischen Beschichtung die wirtschaftlichste:

- gute Zugänglichkeit der zu beschichtenden Flächen für Pistolenspritztechnik
- Wandstärken zwischen 1 und 8 mm, evtl. mit aufgeschweissten Verstärkungsprofilen
- einseitig offene Objekte grösser als 600 x 600 x 600 mm oder mit einem Durchmesser über 1000 mm, oder
- geschlossene Behälter mit einem Mannloch von NW 500 und mehr als 1 1/2 m³ Inhalt.

Unsere technischen Berater stehen Ihnen zur Lösung Ihrer Korrosionsschutzprobleme jederzeit zur Verfügung.

Halle 26, Stand 461/Halle 4, Stand 401

Leserdienst 21

Freiprogrammierbare Steuerung Westinghouse PC 1100.

Der für eine Steuerung mit 64 Eingängen und 64 Ausgängen ungewöhnlich umfangreiche Befehlsvorrat ist das hervorstechende Merkmal dieser neuen freiprogrammierbaren Steuerung, die die Familie der Westinghouse SPS erweitert.

Der Befehlsvorrat umfasst neben Kontaktverknüpfungen, Zeiten und Zählern auch



Mess- und Regeltechnik im modularen System

Addition, Subtraktion, Binär-Vergleich, BCD Umwandlungen, Einzelbit-Operationen, N-Bit-Schieberegister und mit dem Tabellen-Register-Transfer ein besonders leistungsfähiges Schrittschaltwerk. Der erweiterte Befehlssatz umfasst als Beispiel Block Transfer, Multiplikation, Division, PID Regelkreise etc., welche Programmierungsmöglichkeiten ergeben, die bisher nur bei grössten Systemen vorhanden waren. Als Option ist auch eine RS 232 Schnittstelle zur Kommunikation mit übergeordneten Rechnersystemen erhältlich. Mit «Lock-Scan» kann die Zykluszeit der PC 1100 auch bei unterschiedlichen Rechenoperationen auf einem konstanten Wert gehalten werden, eine Voraussetzung für sehr präzise Zeiten mit 1-ms-Auflösung. Damit können auch sehr schnelle Maschinen exakt gesteuert werden. Für die Programmierung werden die gleichen Programmiergeräte wie bei den übrigen Westinghouse SPS verwendet.

Eingangs- und Ausgangsmodule sind für 24 V, 120 V und 240 V vorhanden. Analog-, Register- und Relais Eingangs- bzw. Ausgangsmodule ergänzen das Angebot. Die Speicherkapazität der Westinghouse PC 1100 beträgt je nach Ausbaustufe 0,5 k bis 3,5 k Worte à 16 Bit.

Die MBE Bio Electronic ag bietet drei modulare Systeme mit den verschiedensten Mess- und Regeleinschüben an. Das Messverstärkerprogramm umfasst folgende Einschübe:

- Universal Messumformer für Fühler mit Widerstandscharakteristik
- Messumformer zur präzisen Umformung von Gleichspannungen oder Gleichströmen in elektrische Einheitssignale
- Trennumformer zur präzisen Umformung von Gleichspannungen und Gleichströmen in elektrische Einheitssignale mit galvanischer Eingangstrennung
- Messverstärker für pH, Redox, Temperatur, Sauerstoff, Druck, Kohlendioxyd, Drehzahl etc.

Stetige und quasi stetige PID Regler werden mit den folgenden Regelcharakteristiken angeboten: PID, PI, PD, P.

Die bereits in der Biotechnologie und der Wassertechnik eingesetzten Systeme können nach Bedarf mit einer RS 232 Computerschnittstelle, einem 6 Kanal Schreiber, Anzeigeeinheiten etc. bestückt werden.

Halle 31, Stand 353

Leserdienst 22

Schiltknecht Messtechnik AG, 8625 Gossau/ZH

Die auf dem Gebiet der Strömungs- und Feindruckmessung spezialisierte Firma Schiltknecht Messtechnik AG, 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:

1. Mini-Air III Miniaturflügelradanemometer als echtes Taschenggerät (120 x 49 x 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)/i/(Ex)s i G5 (Abb. 1).



Abb. 1

2. 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 Miniatur-Flügelradmesskopf 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.

3. 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 (Abb. 2).

4. 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,

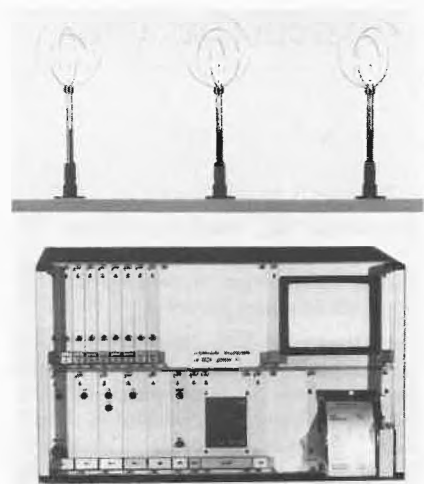


Abb. 2

leichte Montage, steckbar, ohne Nachheizung austauschbare Gebereinheiten.
Halle 25, Stand 655 Leserdienst 23



Das Symbol eines dynamischen
Handelsunternehmens:
Panelectra AG, Wetzikon

Die Gründung der Firma geht auf die vierziger Jahre zurück und ist seit 1954 im Handelsregister eingetragen. Wie aus dem Namen hervorgeht, wurde damals der Schwerpunkt auf die Notstromversorgung gelegt, die auch heute noch eine wichtige Komponente in der Firmenstruktur darstellt. Eine gesunde Diversifizierung führte zu der heutigen Basis, welche unter anderen auf den zwei folgenden Säulen ruht:

1. Mineralöl-, Nahrungsmittel- und chemische Industrie
2. Lüftungs- und Antriebstechnik

Als Tochterfirma der Rolba AG Zürich und Wetzikon verfügt die Panelectra AG über ein voll einbezahltes Aktienkapital von 1,5 Mio Franken; der Verwaltungsrat wird von Herrn Rolph Baumann (Rolba) präsiert. Zu der Panelectra-Firmengruppe gehören die Tochtergesellschaften Liquid Controls (Europe) Ltd., seit 1966, sowie die auf dem Sektor «Fahrzeug-Elektrik» tätige Schaefer AG (gegründet 1889).

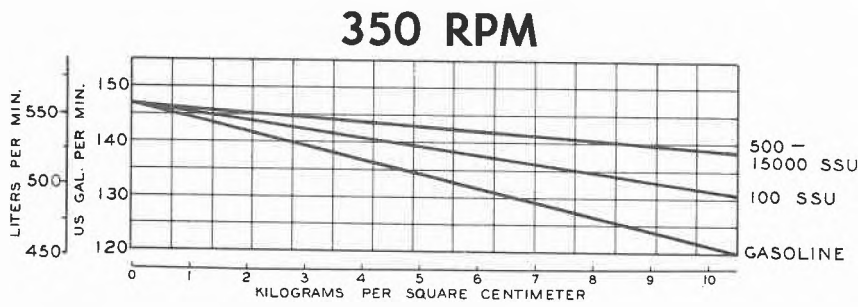
Der 1981 bezogene Neubau in Wetzikon dient der Panelectra und ihren zwei Töchtern als Hauptsitz.

Die ca. 50 Mitarbeiter bewirtschaften ein umfangreiches Maschinen- und Ersatzteillager, unterhalten eine leistungsfähige Service-Werkstatt und sorgen für eine auf die Bedürfnisse der Kundschaft zugeschnittene, prompte Bedienung - seit einigen Monaten mit Hilfe einer modernen EDV-Anlage.

Die erwähnten Abteilungen haben sich mit dem Begriff «Fördern, Messen und Verladen von Flüssigkeiten» einen Namen u.a. in der chemischen und Erdöl-Industrie gemacht, speziell dort, wo kundenspezifische Lösungen im Interesse der Funktion, Anlage und Sicherheit angestrebt werden.

Dem Fachpersonal steht eine breite Palette von Maschinen, Geräten und Zubehör zur Verfügung, die einzeln oder in Verbindung miteinander den Erfordernissen des Kunden resp. der Anlage zusammengestellt, angetrieben, geregelt, überwacht, zugeschnitten und dimensioniert werden.

Greifen wir einige dieser bewährten Geräte heraus, die als Basis für die Problemlösungen dienen und zum grossen Teil seit Jahrzehnten von der Panelectra AG als exklusiver Generalvertreter mit Erfolg eingesetzt werden:



Charakteristik einer Blackmer-Pumpe

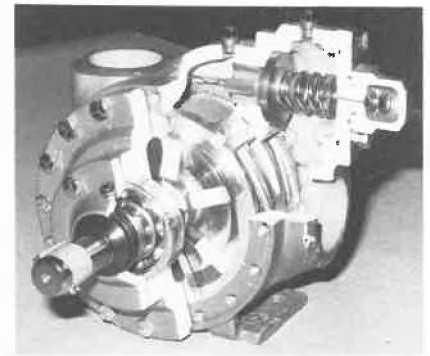
1. Blackmer Pumpe

Eine selbstansaugende, volumetrische Pumpe nach dem Flügelzellen-Prinzip, mit regulierbarem, eingebautem By-Pass. Da die Drehzahl gegenüber der Förderleistung praktisch linear ist, ergeben sich mit der Vielfalt von Konstruktionsmaterialien eine Fülle von problemlosen Einsatzmöglichkeiten.

- Anschlussgrösse: 1" - 10"
- Förderleistungen: 10 - 4000 l/min.
- Differenzdruck: 10 bar
- Viskositäten: bis 25'000 mP.s
- Einsatzgebiet: Chemische, flüchtige, abrasive, viskose, schmierende und nichtschmierende Flüssigkeiten bis zu 250°C, oder z.B. für flüsiges CO₂ bis -50°C



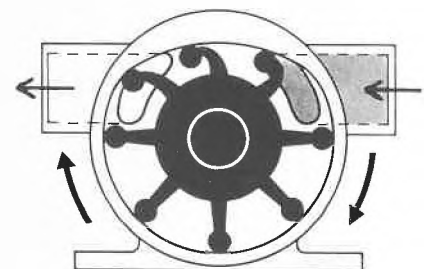
Geschäftsleitung der Panelectra AG
 P.E. Kramer, Direktor, A. Baumberger, Direktor, D. Gübeli, Vizedirektor
 (von rechts nach links)



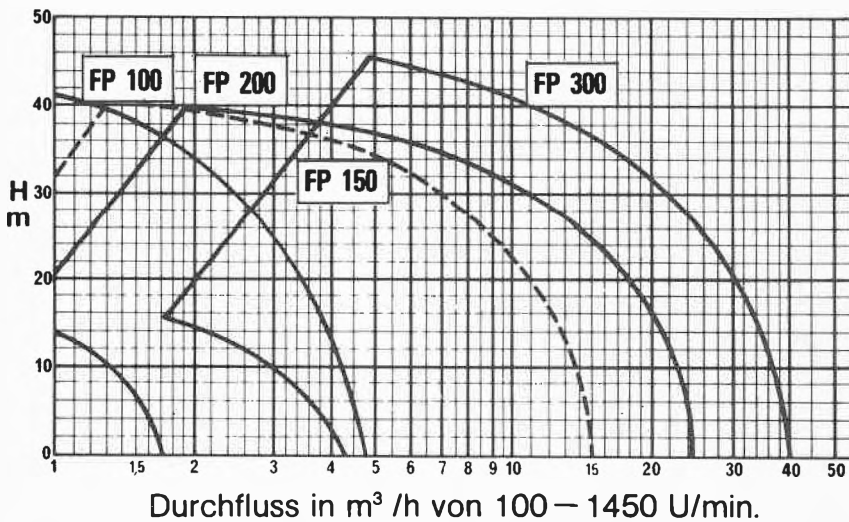
Schnittmodell Blackmer Leserdienst 24

2. Flexopal Pumpe

Eine Verdrängerpumpe, auf dem Prinzip des elastischen Impellers basierend, der in verschiedenen der zu fördernden Flüssigkeit angepassten Elastomer gefertigt wird. Interessant ist bei diesem Prinzip die Reversierung der Förderrichtung durch einfaches Polumschalten des Antriebmotors. Ein Überströmventil ist in den meisten Fällen nicht erforderlich; Trockenlauf ist zu vermeiden. Das Medium wird mit dieser Edelstahlpumpe schonend gefördert.

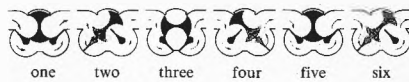


Prinzip der Flexopal-Pumpe



Charakteristik der Flexopal-Pumpe

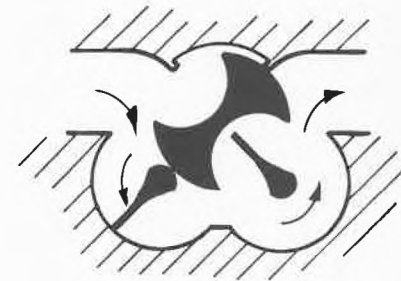
Mit den 5 Nennweiten werden Förderleistungen bis zu 30 m³/h und Differenzdrücke bis 4 bar erreicht. **Leserdienst 25**



3. Liquid Controls Durchflusszähler

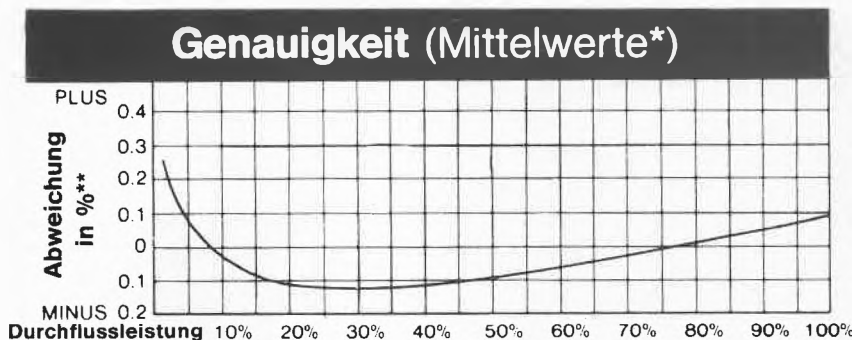
Der Flüssigkeitszähler für fast alles, was fließt. Erstaunlich, was mit den ca. 20 verschiedenen Materialkombinationen für Möglichkeiten in der Flüssigkeitsmessung erreicht werden. Es handelt sich um einen Drehkolbenzähler, der in allen europäischen Ländern durch das jeweilige Amt für Messwesen als eichfähiges Messgerät zugelassen ist.

Mittels einer stufenlosen Regelvorrichtung wird ein Höchstmass an Genauigkeit auf ein mechanisches Zählwerk übertragen. Die vorgeschriebene, eichamtliche Toleranz von ±0,25% auf einen Durchflussbereich von 1:10 wird bei den meisten Ausführungen unterschritten, da die Spaltverluste (hydr. Schlupf) und der Differenzdruck in einem sehr idealen Verhältnis zum Messkammerinhalt stehen. In der Messkammer herrscht keine Metall-zu-Metall-Berührung, daraus ergibt sich keine Abnutzung, keine Vergrößerung des Spiels, also keine Verschlechterung der Genauigkeit. Die Dichtung an der Zylinderwand erfolgt über Kapillaren. Im weite-



Einzigtiges Sechsstufen-Prinzip (LC-Zähler)

ren wird dank einer Doppelgehäusekonstruktion und gleichem Druck auf beiden Seiten der Messkammer eine druckbedingte Änderung des Messkammerinhaltes und somit der Genauigkeit verhindert. Durch geschickte Wahl der Werkstoffe mit annähernd gleichen Ausdehnungskoeffizienten können auch Temperaturen von -50°C bis +240°C ohne Schwierigkeiten bewältigt werden. **Leserdienst 26**



* Viskosität der Messflüssigkeit ca. 1 m Pa · s
 ** Bis zu einer Viskosität von 217000 m Pa · s bei entsprechend reduz. Durchflussleistung

Genauigkeitskurve eines LC-Durchlaufzählers

4. Fill Rite Durchflusszähler

Ein volumetrisches Taumelscheiben-Prinzip, das die eichamtlichen Genauigkeitsgrenzen nicht erreicht, aber in Fabrikationsprozessen und nicht eichfähigen Anlagen mit seinen ±1% einen festen Platz einnimmt. Dies vor allem auch dank seinem attraktiven Preis und speziellen Ausführungen wie: benetzte Gehäuseteile Teflon-ausgekleidet oder chemisch vernickelt.



Durchflusszähler Fill-Rite

Der zulässige Druck allerdings bleibt mit 3,5 bar relativ niedrig, ist doch die Messkammer aus glasfaserverstärktem Polyester, das Zählergehäuse aus Aluminium.

Die Durchflussleistungen gehen bis 150 l/min. Das Einsatzgebiet in den Sektoren Lösungsmittel, Lacke und Farben, Kohlenwasserstoffe, usw. ist mannigfaltig.

Leserdienst 27

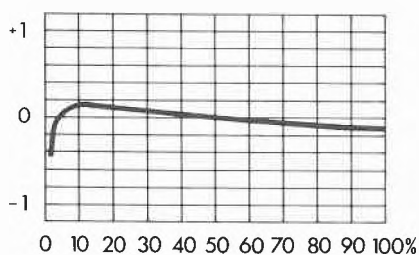
5. OT-TEHDAS Durchflusszähler

Ein Ringkolbenzähler aus rostfreiem Stahl, insbesondere zur volumetrischen Messung von flüssigen Lebensmitteln, Alkoholika und chemischen Flüssigkeiten. Seine Arbeitsweise basiert auf der Bewegung eines in der Messkammer rotierenden Ringkolbens, hervorgerufen durch den Durchfluss der zu messenden Flüssigkeit. Jeder Kolbenumlauf entspricht einem genau definierten Volumen.



OT-TEHDAS Durchflusszähler

Die Übertragung auf das mechanische Zählwerk oder den Impulsgeber erfolgt über eine magnetische Kupplung. Dadurch werden



Messgenauigkeit

Dichtungs- und Hygieneprobleme vermeiden, die eine durch die Messkammerwand führende Achse mit sich bringt.

Die Messgenauigkeit dieses Zählers ist hochklassig und entspricht den Anforderungen der Eichbehörden für kommerzielle Messungen.

Die maximale Temperatur für den Betrieb und die eventuelle Reinigung hängt von der Qualität des Ringkolbens ab (Spezialhartgummimischung) und liegt bei 0 - 95°C. Der maximale Betriebsdruck liegt bei diesem Zähler bei 6 bar, der Druckflussbereich über drei Nennweiten (1 1/2, 2 und 3") beträgt 900 - 60'000 l/h. **Leserdienst 28**

6. Flexible Schläuche

Die Vielfalt, die Panelectra auch in diesem Sektor lagermässig anbieten kann, ist beeindruckend:



Ein Sortiment flexibler Schläuche

- Belüftungsschläuche aus PVC-impregniertem Glasfasergewebe

- Biegsame Rohre aus Aluminium, galvanisiertem oder rostfreiem Stahlblech für Klima- und Lüftungsanlagen, Kaminsanierung
- hochflexible Lüftungsschläuche aus zwei Lagen Aluminiumfolie mit eingeschweissten Federstahldrahtspiralen. Dieser in einem PVC-Netz verpackte, auf ca. 65 cm zusammengestauchte Alu-Schlauch für Temperaturen bis 120°C, hat eine Montagelänge von 10 m. Nennweiten 75 - 500 mm
- ein PVC-Schlauch mit Hart-PVC-Spirale deckt den Vakuumbereich in der Luft- und Klimatechnik ab in einem Temperaturbereich von -20°C bis +60°C (NW 20 - NW 300). Grosses Anwendungsgebiet in der Textil- und chemischen Industrie
- Hochflexibler Lüftungsschlauch aus imprägniertem Gewebe und eingenähter, entspannter Stahldrahtspirale, für Gase oder Gasgemische mit leichten Feststoffen. Der maximale Durchmesser beträgt 1500 mm, die maximale Länge 10 m

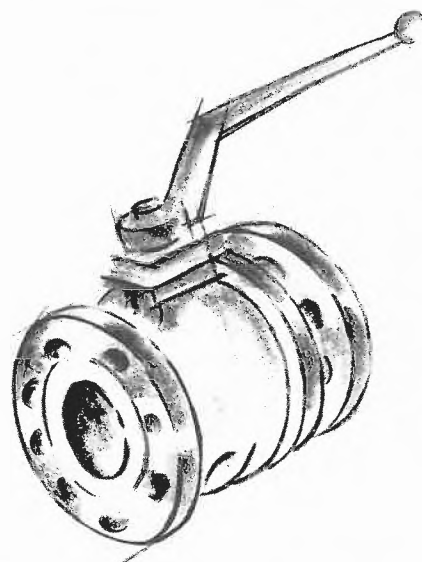
Das war ein kleiner Ausschnitt aus dem Tätigkeitsbereich eines Unternehmens, dessen Grösse und Organisation sowie Durchsetzung einer modernen, beständigen und vernünftigen Geschäftsphilosophie auch härtere Zeiten zu bewältigen versteht. **Leserdienst 29**

Laboriums- und Apparatetechnik

BAC-Kugelhähne

Der Hersteller der renommierten BAC-Kugelhähne hat seine europäische Verkaufsorganisation neu aufgebaut, wodurch er wesentlich rascher und vor allem preisgünstiger liefern kann.

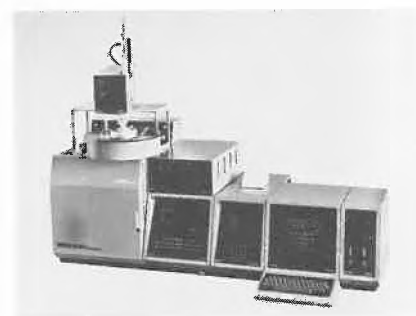
Die BAC-Kugelhähne sind in den Nennweiten 15 bis 350 mm, in 2-, 3- und 4-weg erhältlich und können in rostfreiem Stahl, C-Stahl- oder Grauguss angeboten werden.



Wichtige technische Vorteile zeichnen diese Erzeugnisse vor anderen aus. Die Produktion erfolgt auf den modernsten NC-gesteuerten Werkzeugmaschinen mit behördlich anerkannter Qualitätssicherung. Die Ausführungen entsprechen den Normen DIN, ANSI und British Standard und auf Verlangen sind Werkzeugnisse nach DIN 50049/3.1.b. (TüV-Genehmigung) lieferbar. Die Armaturen sind fire-safe nach BS 5146 und dank verlängerten Spindelführungen weisen sie ausgezeichnete Sitzverhältnisse auf. **Leserdienst 30**

Zukunftsorientierte Gaschromatographen von Carlo Erba Strumentazione

Carlo Erba Strumentazione hat in diesem Jahr eine neue Serie Gaschromatographen mit Leistungseigenschaften vorgestellt, die für die nächsten Jahre richtungweisend sein werden. Zwei herausragende Vorteile bieten die Mega-Serie 5000 Gaschromatographen: Einmal die fundamentale Konzeption des Basis-Gerätes, so ausgelegt, dass sämtliche Vorteile der jüngsten Generation von Glas- und Fused Silica Säulen bezüglich Auflösung und Reproduzierbarkeit voll zum Tragen kommen. Parallel dazu ein umfassender,



einfach aufgebauter Dialog zwischen dem Anwender und dem Instrument für die optimale Kontroll- und Betriebsweise der Analyseparameter und Datenauswertung. Der Multi-Funktionen-Prozessor bietet die Vorteile eines Computers, jedoch ohne dass mit komplexen Programmen gearbeitet werden muss. Der Prozessor zeigt simultan mehr Informationen über den aktuellen Status der Analyse, als dies mit einem Bildschirm möglich wäre. Eine grosse Auswahl von Injektions- und Detektionssystemen sind erhältlich, u.a. für gepackte Säulen, split/splitlos und septumlose on-column Kapillar-Injektoren. Vollständige Automatisierung kann erreicht werden entweder mit dem HS 250 Headspace Probengeber oder dem AS-V 570 Flüssig-Probengeber. Fünf verschiedene De-

tektionsarten wie Flammenionisation (FID), Stickstoff/Phosphor (NPD), Elektroneneinfang (ECD), Flammenphotometrie (FPD) und Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) können eingesetzt werden. Multidetektion in vielen verschiedenen Kombinationen ist selbstverständlich möglich. Der neu entwickelte Säulenofen der Mega-Serie wird allgemein unter Fachleuten als die Innovation bezeichnet. Der Ofen zeichnet sich aus durch extrem hohe Temperaturstabilität und schnelle Temperaturprogrammierung zwischen 50°C und 450°C. Neu ist die interne Ofengeometrie und ein genau kontrollierter Luftstrom. Das Resultat ist eine thermisch absolut «stille» (turbulenzfreie) Zone in der eine hohe Temperaturstabilität herrscht. Die Abweichung von Peak zu Peak beträgt 0,05% bei 250°C. Diese Leistungsfähigkeit ist vor allem wichtig, wenn mit hochauflösenden Kapillarsäulen gearbeitet wird, da sich bei diesen Säulen Temperaturschwankungen und unterschiedliche Wärmezonen besonders negativ auf das Analyseergebnis auswirken. Entsprechend der Carlo Erba Philosophie sind auch die neuen Gaschromatographen modular aufgebaut. Der Analytiker kann also jederzeit, ausgehend vom Basisgerät, kostengünstig mit der ständig fortschreitenden Entwicklung Schritt halten.

Leserdienst 31

«Miniplast®» - der neue Schwebekörper-Kleindurchflussmesser aus Kunststoff

Die bekannte Schwebekörper-Kleindurchflussmesser-Baureihe von Fischer & Porter wird erweitert durch «Miniplast®», einen Kleindurchflussmesser ganz aus Kunststoff. Das Gehäuse wird aus Novodur (ABS) und das Messrohr aus Trogamid-T® gefertigt.

Besondere Eigenschaften und Konstruktionsmerkmale des preiswerten «Miniplast®» sind:

- hohe Bruchsicherheit
- optimale Skalenspreizung 68 mm
- auswechselbare Messrohre und Schwebekörper
- stirnseitige Flachdichtung aus Vitron
- Einbaulänge nur 90 mm
- Tafelaufbau-, Wand- oder Leitungsmontage möglich.

«Miniplast®» eignet sich zur Messung und Dosierung von kleinen Flüssigkeits- und Gasmessungen in vielen Industriezweigen

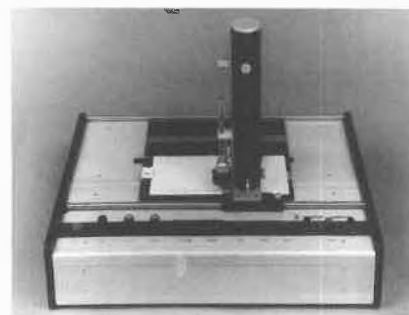
wie der chemischen und petrochemischen Industrie, im Apparatebau sowie zur Ausrüstung medizinisch-technischer Laborgeräte. Messbereiche von 0,1 bis 108 l/h Wasser bzw. 5 bis 3200 l/h Luft können erfasst werden. Die verwendeten Werkstoffe bieten ein breites Spektrum an Einsatzmöglichkeiten bei neutralen und aggressiven Messstoffen sowie in aggressiver Atmosphäre. Die max. zulässige Temperatur beträgt 60° C bei Dauerbelastung und 80° C bei kurzzeitigem Messvorgang.

Leserdienst 32

Neue Firmenschriften

Quantitative Bestimmung von Aflatoxinen in Nahrungsmitteln

Camag hat ihre Applikationsschriften für Nachweis und quantitative Bestimmung von Aflatoxinen in Nahrungsmitteln erweitert. Jetzt sind folgende Methodenbeschreibungen erhältlich:



«Quantitative dünn-schicht-chromatographische Bestimmung von Aflatoxinen B₁, B₂, G₁ und G₂ in Nahrungsmitteln», Applikationsschrift A 12.

«Bestimmung von Aflatoxin M₁ in Milchprodukten», Applikationsschrift A 17.

Aus den folgenden Gründen eignet sich die quantitative Dünnschicht-Chromatographie besonders für die Aflatoxin-Analytik:

- Paralleltrennungen erlauben hohen Probendurchsatz.
- Eine spezielle Trenntechnik (clean up auf der Platte) macht aufwendiges Vorreinigen der Proben unnötig.
- Die mit der instrumentellen Dünnschicht-Chromatographie erreichbaren Nachweisgrenzen von 5 ppt für M₁ bzw. 25 ppt für B₁, B₂, G₁, G₂ liegen unter den geforderten gesetzlichen Limiten.

Die ausführlichen Applikationsschriften werden von Camag kostenlos abgegeben.

Leserdienst 33

Neue Broschüre über die Software des Atom-Absorptions-Spektrophotometers Modell 3030 von Perkin-Elmer

Perkin-Elmer hat eine neue 12-seitige, farbige Broschüre herausgegeben, welche die für das Innovative Atom-Absorptions-Spektrophotometer Modell 3030 von Perkin-Elmer entwickelte Software beschreibt.

Das Kernstück dieser ansprechenden Broschüre bilden detaillierte Erklärungen der fünf prinzipiellen interaktiven Betriebsarten des Modells 3030.

Die Betriebsart für die Elementenwahl liefert die entsprechende «Kochbuch-Information» für das zu bestimmende Element.

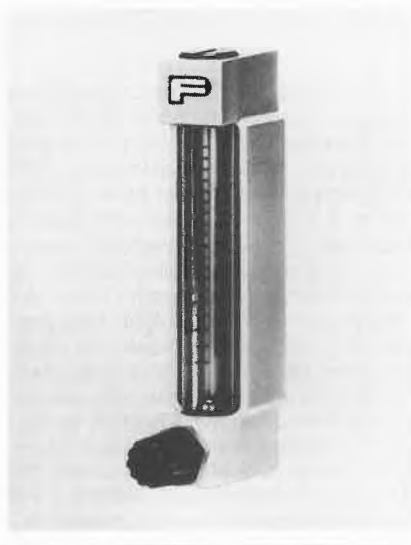
Die Betriebsart für die Programmierung bringt die analytischen Bedingungen für das gewählte Element zur Anzeige und erlaubt der Bedienungsperson mit den programmierbaren Tasten die Betriebsparameter einzutippen.

Die Betriebsart für die Einstellung ermöglicht die Vorbereitung des Gerätes, indem die zugehörigen Parameter zur Anzeige gebracht werden, wie Abgleich der Hohlkathodenlampe, Spaltbreite, Wellenlänge und relative Energie der Lampe.

Die kontinuierliche Betriebsart dient zur routinemässigen, optimalen Einstellung von Flamme und Vernebler für die Flammen-Atom-Absorption und den Abgleich der Ofeneinheit für die Graphitrohr-Technik.

Alle Beschreibungen der Betriebsarten werden mit graphischen Darstellungen von Bildschirmanzeigen ergänzt. Diese Broschüre zeigt vor allem die durch eine angepasste Software ermöglichte Flexibilität und Vielseitigkeit des Gerätes.

Daneben wird die ausgeklügelte Eich-Programmauswahl beschrieben und anhand von typischen Graphikbildern vorgeführt. Diese Eich-Programmauswahl enthält zwei Methoden für die Standard-Addition zur Kontrolle von Matrix-Interferenzen. Sowohl für die Flammen- als auch für die Graphitrohr-AAS wird die Software der ent-



sprechenden graphischen Darstellungen am Bildschirm beschrieben.

Die Broschüre ist unter Bestellnummer L-744 kostenlos erhältlich mit: **Leserdienst 34**

Grundlagen der Atom-Absorptions-Spektrometrie

Das kürzlich in englischer Sprache erschienene Buch mit dem Titel «Introducing Atomic Absorption Analysis» gibt eine Einführung in die quantitative Elementanalyse mit der Atom-Absorptions-Spektrometrie. Besonderer Wert wurde dabei auf eine einfache und

verständliche Darstellungsweise gelegt, um Anfängern in der AAS den Einstieg in Theorie und Praxis zu erleichtern.

In diesem Buch werden die Grundlagen der Atomspektroskopie und der Gerätetechnik behandelt. Bei den Anwendungen stehen die Flammentechnik, Aufschlussmethoden, die Graphitrohrtechnik und die Kaltdampftechnik im Vordergrund. Ein Abschnitt über die quantitative Analyse enthält Hinweise, wie richtige und präzise Ergebnisse mit den verschiedenen AAS-Techniken zu erreichen sind.

«Introducing Atomic Absorption Analysis»

wird von Varian Techtron herausgegeben und ist das Resultat einer Gemeinschaftsarbeit von zwei hochqualifizierten Mitarbeitern von Varian Melbourne. Die beiden Autoren, Peter Bennet als Product Manager, und Ted Rothery als Direktor des technischen Service, haben sich beide während über 14 Jahren auf AAS-Instrumente und -Techniken spezialisiert.

Das Buch ist in englischer Sprache erhältlich bei Varian GmbH, Alsfelderstrasse 6, D-6100 Darmstadt oder Varian AG, Steinhäuserstrasse, CH-6300 Zug/Schweiz.

Leserdienst 35

Chemie-Wirtschaft

Jahresabschlüsse der deutschen Chemie

Hoechst AG

Aus dem Jahresbericht 1982 der Hoechst AG sei, wie Prof. Dr. Rolf Sammet betonte, weniger ein stürmischer Fortschritt zu entnehmen als vielmehr das angestrebte Bemühen, in der schweren Rezessionsphase mit Innovationen im weitesten Sinne Marktsicherung und Ueberleben zu erreichen. Die Wirtschaftslage erlaubte dem Konzern nur eine mässige Ausweitung des Weltumsatzes, knapp 14 Mio. DM unter der 35-Mrd.-Grenze (1981: 34,44 Mrd. DM). Das Inlandsgeschäft blieb dabei um 3,1 % unter dem Vorjahr, im Gegensatz zu dem des Auslands, das um 3,4 % lag. So beträgt die Gesamtsteigerung nur 1,6 %. Die Auslandsproduktion HOECHST-Welt nahm auf 13,85 (13,30) Mrd. DM zu. Die Gesamtinvestitionen in Sachanlagen erhöhten sich auf 2067 (1967) Mio. DM; im Ausland wurden davon 889 (878) Mio. DM eingesetzt. Die Beteiligungen erhielten mit 99 (164) Mio. DM weit weniger als 1981. Die Abschreibungen auf Sach- und Finanzanlagen waren mit 1,84 (1,76) Mrd. DM höher als im Vorjahr, so dass die Umsatzrendite v. St. 3,1 (3,4) % ergab. Die EEV-Steuern stellten sich auf 755 (742) Mio. DM, der Jahresüberschuss (Gewinn nach Steuern) kam auf 317 (426) Mio. DM = 25,6 %. Für die Forschung wurden 1561 (1515) Mio. DM ausgegeben. Der Personalaufwand stieg (-2000 Beschäftigte) auf 9395 (9248) Mio. DM an.

Die Muttergesellschaft weist einen Umsatz von 12,36 (12,23) Mrd. DM aus. Der Inlandsanteil zeigt mit 5,61 (5,55) Mrd. DM bescheidenen Zuwachs, auch für das Auslandsgeschäft mit 6,75 (6,68) Mrd. DM gültig. Die erwähnten Innovationsbestrebungen vergrösserten die Investitionssumme fast um ein Viertel auf 844 (691) Mio. DM; das wurde in den Beteiligungen mit 172 (230) Mio. DM eingespart. Der Jahresüberschuss mit 289 (352) Mio. DM fiel um 17,9 % schlechter

aus; trotzdem legte man bei der Forschung etwas zu mit 742 nach 734 Mio. DM. Eine aus dem Vorjahr stammende Steuervorauszahlung ermöglichte die Rücklagenstärkung von rund 30 Mio. DM. Angesichts der Zukunftssicherung, Marktpflege, verstärkten Forschungs- und Innovationsvorhaben werden erneut die Aktionäre zur Kasse gebeten. Der Aufsichtsrat beschloss, die Dividende für 1982 von 7 auf 5,50 DM zu reduzieren und weiter, der HV einen Austausch im Aufsichtsrat vorzuschlagen. So wird künftig Grundkapital-Besitzer Kuweit (24,9 %) mit einem Mitglied vertreten und im Vorstand Dr. Wolfgang Hilger der neue stellvertretende Vorsitzende sein.

Casella AG

Der Casella-Traditionssparte Farbstoffe - vor allem für die Textilindustrie - machen seit langem weltweite Ueberkapazitäten das Leben schwer; ihr Umsatz ging 1982 weiter um 2 % zurück. Nur die im letzten Jahrzehnt klugerweise aufgebauten Divertifikationsbetriebe ermöglichten, das Jahr 1982 mit bescheidenen + 4 % Umsatz abzuschliessen. Der Pharma-Sektor erwies sich erneut als tragfähiger Pfeiler. Rechnerisch bedeutet das eine Umsatzverbesserung von 14 %, in der auch verstärkte Vorlieferungen an die Beteiligung Cassella-med enthalten sind. Bereinigt ergibt sich ein Plus von 10 %. Renner waren die verhältnismässig «jungen» Präparate für Herz, Hirn und Haut. Der dritte Bereich, Kunstharze, musste eine 3 %ige Minderung hinnehmen; traurige Insolvenzen langjähriger Abnehmer schlugen zu Buche. Hilfsmittel waren Entwicklungsschwerpunkte für neue Produkte und brachten ein überdurchschnittliches Wachstum von 18 %. Organische Chemikalien, eng verbunden mit den Problemen der Farbstoffe, verursachten dagegen 14 % Umsatzrückgang. Das neu aufgenommene Gebiet Landwirtschaft hat zwar für die Unternehmensentwicklung noch geringe Bedeutung; infolge des ausschliesslichen Einsatzes von Vorprodukten der Muttergesellschaft Hoechst lassen sich aber sehr positive Aspekte erkennen. Der Gesamtum-

satz der Cassella-Gruppe stellte sich auf 800 (778) Mio. DM, bei der AG auf 435 (519) Mio. DM, deren Investitionen von 33 (Vorjahr) auf 20 Mio. DM gesenkt wurden. Trotz der leichten, fast ausschliesslich auf Preisberichtigung zurückzuführenden Umsatzanhebung fiel der Ertrag geringer als 1981 aus und damit der Beschluss leichter, die Dividende von 9 auf 7 DM (14 % pro 100 DM-Aktie) zurückzunehmen.

BASF

Der nach neun Jahren scheidende Vorstandsvorsitzende Prof. M. Seefelder beurteilte die Welt-Wirtschaftslage als «unsicher». Trotzdem konnte die BASF in der Gruppe 2,3 % gegenüber dem Vorjahr zulegen = 32,5 Mrd. DM Jahresumsatz, ferner einen Weltumsatz von 34,85 (34,23) Mrd. DM vorweisen und das noch ausgeprägtere Umsatzwachstum der Muttergesellschaft (AG) um 5,4 % = 14,95 (14,18) Mrd. DM. Dabei war die Umsatzmehrung der Gruppe zum kleineren Teil, bei der AG ausschliesslich, auf die bedeutende Erhöhung der Warenmenge zurückzuführen.

Die Investitionen in der Gruppe von rund 2 Mrd. DM und die Abschreibungen von 1,71 Mrd. DM blieben ungefähr auf Vorjahreshöhe. In der AG waren die Investitionen mit 827 (859) Mio. DM etwas kleiner, die Abschreibungen mit 830 (800) etwas grösser. Nach seiner Pensionierung wird Prof. Seefelder den Vorsitz im Verwaltungsrat übernehmen. Das voll Initiativen steckende Erbe wird seinem Nachfolger Dr. Hans Albers, dessen Wahl auf der HV am 29. Juni gesichert ist, reiche Gelegenheit bieten, das Unternehmen durch die nicht leicht werdenden 80er Jahre mit gleicher Dynamik und Vorsicht zu steuern.

Bayer AG

Der mit + 3,2 % erhöhte Weltumsatz = 34,83 (Vorjahr: 33,74) Mrd. DM ist angesichts der Weltwirtschaftslage ein gar nicht so schlechter Abschluss. 60 % der Aufträge kamen aus Westeuropa; die Verluste in ande-

ren Wirtschaftsbereichen sowie die mitgetragenen Einbußen bei Tochtergesellschaften und Beteiligungen drückten auf das Jahresergebnis. Die Investitionen wurden um mehr als eine halbe Milliarde auf 2,05 Mrd. DM gesenkt; die Verringerung der Mitarbeiter betrug 8 % auf rund 180 000. Der Forschungsaufwand wurde um 10,2 % auf 1,55 (1,40) Mrd. DM angehoben. Beträchtlich nahm der Gewinn vor Steuern ab mit -30,9 % auf 970 Mio. (1,4 Mrd.) DM; nach Steuern fiel er nahezu katastrophal um -87,6 % auf 64 (570) Mio. DM im Vorjahr. Ausserdem dem Asien-Geschäft brachte die Weltwirtschaftskrise in allen überseeischen Märkten dem Weltunternehmen Verluste.

Der Umsatz der AG mit dem bescheidenen Plus von 0,5 % = knapp 14 (11,81) Mrd. DM konnte freilich die Einbuße nicht aufholen. Auch hier erfolgte eine Investitionsrücknahme auf 683 (904) Mio. DM in Sachanlagen, bei den Beteiligungen von 369 auf nur 4 Mio. DM. Die Mitarbeiterzahl verringerte sich mit - 10 % auf rd. 63 500. Die Lohn- und Gehaltssumme samt Sozialabgaben zeigt eine Steigerung von 1,8 % auf 3,65 (3,35) Mrd. DM. Die Forschung erfuhr eine beträchtliche Aufbesserung von + 9 % auf 793 (712) Mio. DM.

In seinem Ausblick auf 1983 erklärte der Vorstandsvorsitzende Prof. Grünwald, dass die Ergebnisse des 1. Vierteljahres für Bayer AG zufriedenstellend sind, besonders im Vergleich zu den beiden letzten Quartalen 1982. Der Umsatz konnte bis jetzt mit einem Plus von 0,7 % leicht verbessert werden. Im Inlandsgeschäft wurde eine Umsatzzunahme von 3,8 % registriert. Aus dem Ausland blieb der Ordereingang knapp auf Vorjahreshöhe (- 0,9 %). Die Exportquote der AG betrug in den ersten drei Monaten 1983 63,5 %. Der Weltumsatz von Bayer stieg in dem Zeitraum erfreulich um 2,5 %. Eine leise Hoffnung auf Besserung ist vorhanden, und die stabile finanzielle Lage des Unternehmens verspricht, gegen jede Unbill gewappnet zu sein.

Rütgerswerke AG

Das auf verschiedenen Säulen ruhende Teerchemie-Unternehmen bildete stets eine rühmliche Ausnahme was Umsatz und Ertrag betrifft. Diesmal war es anders. Unter Betonung der vermehrt 1982 eingetretenen Schwierigkeiten konnte Prof. H.G. Franck nicht die gewohnte, über Chemie-Durchschnitt liegende Erfolgsbilanz verkünden. Der Umsatz der Gruppe ging unwesentlich auf 3,109 (3,118) Mrd. DM zurück; auch der Konzernumsatz lag mit 2,5 Mrd. DM um 2 % niedriger. Neben der teilweise nur bis zu 75 % betragenden Produktionsauslastung wurde der Rückgang mit Preisabschwächung begründet. Darunter litt besonders der Bau-sektor; die Zurückhaltung von öffentlicher Hand und Wohnungsbau hinterliess ihre Spuren. Der Umsatz der beiden Chemiesparten (Grundstoffchemie und Kunststoffe) war nominal um 1 % geringer, preisbereinigt kam er fast an das Vorjahresresultat heran. Das Auslandsgeschäft brachte Rütgers eine

leichte Verbesserung um + 2 %, die sich im Anteil am Konzernumsatz in 31 % (30 %) bemerkbar machte. Massgeblich trug dazu der gestiegene Export von chemischen Grundstoffen, duroplastischen Kunststoffen und speziellen Kunststoffherzeugnissen bei, ausserdem die Umsatzausweitung der US-

Konzerngesellschaften. Die - um 6 % verstärkten - Investitionen wurden mit 114 Mio. DM benannt. Der Jahresüberschuss verminderte sich auf 16,94 (18,62) Mio. DM, aus dem 3 Mio. DM der Rücklage zugeführt wurden und die auch bei Rütgers von 8,50 auf 7 DM gesenkte Dividende gezahlt wird.

Firmen-Jubiläum

50 Jahre Dr. Bruno Lange GmbH

Gesundheit und Umweltschutz - dieses sind die Schwerpunkte von 50 Jahren Forschung und Produktion der Dr. Bruno Lange GmbH.

Neue Umweltschutzgesetze fordern die Kontrolle von Schadstoffen in Trinkwasser und Abwasser.

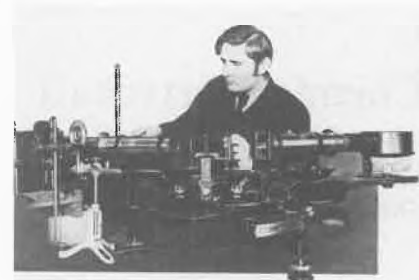
Die sauerstoffzehrende organische Verschmutzung, Nitrate, Phosphate und die giftigen Schwermetalle gilt es zu überwachen. Hier hat Dr. Lange durch vereinfachte Analytik mittels gebrauchsfertiger Küvettentest-Methoden der Wasser-Analytik zu einer breiten Anwendung verholfen.

Viele tausend Messgeräte der Dr. Bruno Lange GmbH sind dabei im täglichen Einsatz.



Geschäftsführer der Dr. Bruno Lange GmbH
Dipl. Chem. Reinhard Lange

In mehr als 30.000 Arzt-Praxen und Klinik-Laboratorien wird mit Dr. Lange-Messgeräten Patientenblut auf Blutzucker, Cholesterin und andere gesundheitsbestimmende Substanzen analysiert. Auch die für diese Analysen notwendigen Reagenzien



Der Firmengründer Dr. Bruno Lange 1934 bei photoelektrischen Entwicklungsarbeiten

stammen aus eigener Forschung und Produktion.

Der frühzeitige Einsatz modernster Mikroelektronik hat sich als Wettbewerbsvorteil erwiesen.

Beschäftigt werden derzeit 270 Mitarbeiter. In 6 Städten der Bundesrepublik befinden sich eigene technische Service-Büros. Tochtergesellschaften sind in der Schweiz und in Österreich tätig.

Der Umsatz betrug 1982 30 Mio. DM.

Exportiert wird in 48 Länder. Der Exportanteil beträgt 25 %. Für Forschung und Entwicklung wird 10 % vom Umsatz aufgewendet.

Der Firmeninhaber Dipl.-Chem. Reinhard Lange, Sohn des Gründers, sieht optimistisch in die Zukunft:

Im Jubiläumsjahr gehen nach mehrjähriger Entwicklung eine Reihe ganz neuer Messgeräte in die Produktion.



Seit 1974 neu erbautes Firmengebäude der Dr. Bruno Lange GmbH, Berlin-Zehlendorf, mit besonderer Auszeichnung für «Industrie im Städtebau»

Forschung, Wissenschaft

Epoxiverbindungen - ihre Synthese und Verwendung*/**

H. Batzer

Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

Abstract

The epoxies are of the wide class of compounds which undergo addition reactions; a series of such compounds susceptible to such types of reaction is listed in the tables attached.

The paper is divided up in 4 main-parts: Preparation of epoxy compounds by different methods, reactions of the epoxy group, influence of structure on properties and ecotoxicological aspects. The paper deals with the key principles of work carried out during the last 25 years under the direction of the author.

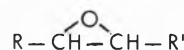
In unserem Sortiment hatten wir zu der Zeit bei Ciba AG neben den von *P. Castan* gefundenen Glycidylverbindungen des Bisphenols A noch die Methylolverbindungen von Harnstoff, Melamin und Phenolen. Wir gingen nun davon aus, dass Verbindungstypen, die der Polyadditionsreaktion zugänglich sind, unserer Vorstellung der Partizipation am Kunststoffgeschäft am nächsten kommen. Tabelle 1 fasst einige Verbindungstypen zusammen, die, wenn sie mehr als einmal im Molekül vorkommen, zu Polyreaktionen befähigt sind. In dieser Tabelle sind als Beispiele die einfachen Reaktionen aufgeführt; zusätzlich müssten noch all' die Verbindungstypen wiedergegeben werden, die in der Lage sind, durch Ringbildung, z.B. Triazinring, Polymere zu bilden.

Unter Epoxiverbindungen, die im nachstehenden besprochen werden sollen, verstehen wir Substanzen, die mindestens einmal die charakteristische Oxiran-gruppierung enthalten, wobei ich über Oxetane und andere grössere Heteroringe enthaltende Epoxide nicht berichten möchte.

Definition der Epoxiverbindungen

Wenn wir das Formelbild betrachten, so unterscheiden sich Epoxiverbindungen von den meisten anderen wichtigen additionsfähigen Verbindungen (vgl. Tabelle 1) speziell dadurch, dass R und R' verschieden sein können. Infolgedessen wird eine Vielfältigkeit von

Definition der Epoxidverbindungen



R = beliebiger Rest
häufig CH_2X —(wenn $\text{R}' = \text{H}$ Glycidylverbindungen)

R' = H oder beliebiger Rest

R u. R' = Ringschluss = cycloaliphatische Epoxide

Folgereaktionen, die zur Bildung der Werkstücke führt, ermöglicht, welche der Phantasie praktisch keine Grenzen setzt. Ich möchte nun gemäss folgendem Schema unser Thema behandeln:

- A) Synthesewege von Epoxiverbindungen
 - a) Methoden zur Einführung von Epoxigruppen
 - b) Synthese bzw. Verfügbarkeit der Ausgangsprodukte (Rohstoffe)
- B) Reaktionen der Epoxiverbindungen (Härtungsmöglichkeiten der Harze)
 - a) mit Säuren und Anhydriden
 - b) Aminen
 - c) Polymerisation
- C) Einfluss der Struktur der umgesetzten Epoxide
- D) Biologische und toxikologische Aspekte

A. Synthesewege von Epoxiverbindungen


Die Abb. 1 gibt zusammenfassend und schematisierend die Reaktionen wieder, die zu Epoxigruppen enthaltenden Verbindungen führen. Die unter dem Reaktionsweg I und II aufgeführten Reaktionsarten benötigen chemisch verschiedene Roh- und Zwischenprodukte, auf die ich nicht im Detail eingehen werde.

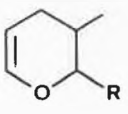
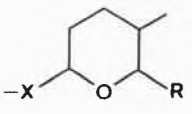
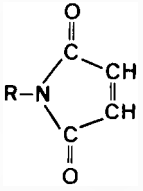
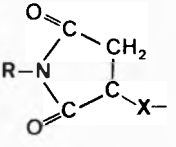
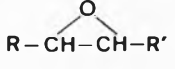
In der obersten Gruppe ist die Direktoxidation mit Sauerstoff aufgeführt; die bei Aethylen mit Silberkatalysatoren so erfolgreiche Methode ist bei Olefinen mit höheren Molekulargewichten auch bei grosser Variation der Katalysatoren und Reaktionsbedingungen

* Der hier wiedergegebene Kolloquiumsvortrag vom 30.11.82 vor der Chemischen Gesellschaft Freiburg hatte den Zweck, mehr in Form einer pragmatischen Erzählung den Studierenden eine Vorstellung zu vermitteln, wie wir in den letzten 25 Jahren das Problem der Epoxiverbindungen angegangen sind, als eine wissenschaftliche Zusammenfassung über das ganze Gebiet zu geben. Auf Literatur-Zitate wurde deshalb verzichtet.

** Herrn Prof. Dr. Friedhelm Korte zum 60. Geburtstag gewidmet.

Tabelle 1: Beispiele additionsfähiger Verbindungen

Verbindungstyp und Name	Reaktion mit H-aktiver Verbindung zu z. B.	Beispiele
$R-C(=O)-C(=O)-H$ Ketene	$R-CH_2-C(=O)-X-$	keine technische Bedeutung Eestern, Amiden
$-N=C=O$ Isocyanate	$-NH-C(=O)-R-$ $-NH-C(=O)-NH-$	Isocyanatharze, die mit Polyolen oder Endgruppen von Polyestern reagieren Urethanen Harnstoffen
$-R-C(=O)-O-CH_2-$ Lactone	$-R-C(=O)-O-CH_2-$ $-R-C(=O)-O-CH_2-$	Caprolacton, Milchsäurelacton bzw. -lactid, Diketene Polyestern
	$R-CH(OH)-R-C(=O)-NH-R'$	Hydroxyamiden
	$CH_3-C(=O)-CH_2-C(=O)-R''$	Acetoacetamid
$-R'-C(=O)-NH-$ Lactam	$R'-C(=O)-NH-R$	6-Nylon Perlon Polyamiden
$-X-CH=CH_2$	$-X-C(=O)-CH=CH_2$	Lacke auf Basis von Acrylaten Ester-äther-Äther-iminen
$X = C(=O)-O-$ Acrylate		
$X = -O-$ Vinyläther		
$X = R-SO_2-$ Vinylsulfone		
 lineare } cyclische } Diene	$R-CH=CH-R'$ Doppelbindung	Bisdiene aus Cyclopentadien Cynsorbinsäure-derivate
Cyclisierungsreaktionen	Photoreaktion	Cyclobutanbildung

Verbindungstyp und Name	Reaktion mit H-aktiver Verbindung zu z. B.	Beispiele
 Dihydropyran-derivate		Dimeres Acrolein
 Maleinimide		z. B. Kerimid, hochtemperaturbeständiges Harz, Reaktionsprodukt mit Amin
 Epoxide	$R-CH(OH)-CH(R')-X-R''$ X = NH X = $-C(=O)-O-$ X = $-O-$	Epoxidharze, gehärtet mit Säuren, Aminen, Anhydriden Hydroxyaminen Hydroxyestern Äther, z. B. Polyätherglykole

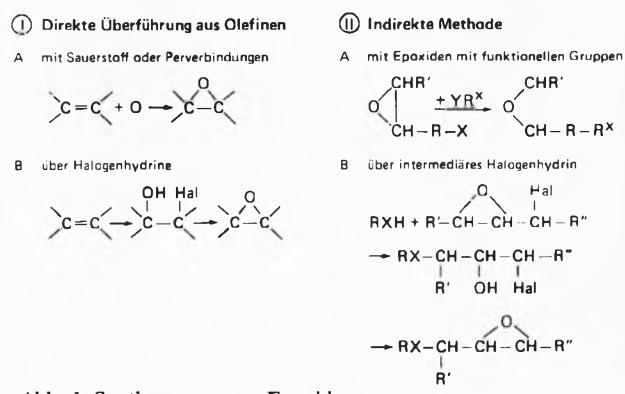


Abb. 1: Synthesewege von Epoxiden

nicht anwendbar. Neben andersgearteten Oxidationsprodukten beobachteten wir im günstigsten Fall eine Ueberführung von ca. 20% der Doppelbindungen in Epoxigruppen. Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Epoxialkohol beschrieben, das in einer katalytischen Umlagerung von durch Autoxidation erhaltenen Hydroperoxiden besteht. Die Reaktion scheint jedoch ebenfalls auf kleine Moleküle und monofunktionelle Verbindungen beschränkt zu sein. Die Epoxidation über Perverbindungen, insbesondere

Tabelle 2:

Persäure	Eigenschaften	Verwendung
Perameisensäure	instabil, in höherer Konz. gefährlich	«in situ»-Epoxidat. von Fettsäureestern
Peressigsäure	in Lösung verhältnismässig stabil	für die meisten cycloaliph. Epoxidharze für hochepoxidierte Weichmacher; auch aus Acetaldehyd und Sauerstoff leicht erhältlich
Perbernsteinsäure	in reiner Form stabil	«in situ»-Verf. zur schonenden Epoxidation
Trifluorperessigsäure	stabil	sehr reaktiv, für reaktionsträge Olefine
Perbenzoesäure	stabil	Laboratoriums-Epoxidation
Monoperphthalsäure	stabil, leicht herstellbar	für Epoxidation empfindlicher Substanzen geeignet (Pharmaca)
p-Nitroperbenzoesäure		z.B. bei Synthese von Steroiden
Peroxybenzimidssäure	nicht isolierbar, sehr reaktiv	«in situ»-Epoxidation
Perwolframsäure		in geringer Menge b. 30-100°C, z.B. Glycidol-Synthese

über organische Persäure, gewinnt immer grössere Bedeutung - insbesondere, weil dadurch Epoxidharze und Epoxigruppen-haltige Zwischenprodukte gewonnen werden können, die z.T. absolut halogenfrei sind. Zur technischen Synthese werden insbesondere niedere Fettsäureperoxide, vor allem Peressigsäure, verwendet; über häufig gebrauchte Persäuren orientiert Tabelle 2.

Die Epoxidation selbst ist in ihrer Geschwindigkeit stark abhängig von den Strukturen des Olefins und der Persäure, dem Reaktionsmedium und der Temperatur. Katalysatoren spielen bei der Epoxidation keine oder höchstens eine geringe Rolle.

Gruppierungen, die elektronenanziehend sind, wie Carboxyl, Carbalkoxy, Carbonyl, Aether-Sauerstoff usw., vermindern die Reaktionsgeschwindigkeit der Epoxidation enorm, wenn sie sich in Nachbarschaft der Doppelbindung befinden; z.B. verläuft die Epoxidation von Allyläthern, wie 2,2-Bis-(p-allyloxyphenyl)-propan zum entsprechenden Glycidyläther unbefriedigend. Umgekehrt wirken elektronenabgebende Gruppen beschleunigend. Durch Peroxide leicht polymerisierbare Substanzen, wie Vinylacetat, Acrylsäurederivate usw., lassen sich mit Persäuren überhaupt nicht epoxidieren. Diese Tatsachen gestatten gewisse Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus, der in der Verhaltensweise eher einer Diels-Alder-Reaktion als einer radikalischen Reaktion entspricht. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Epoxida-

tionsgeschwindigkeit gibt ebenfalls Hinweise zur Reaktionsdeutung. Polare und chlorierte Lösungsmittel beschleunigen die Epoxidation. Ein Beispiel soll diese Befunde demonstrieren:

Während die genannten Beispiele den Einfluss der Verschiedenheit der Struktur der Olefine demonstrieren, kann an ungesättigten Fettsäureestern der Einfluss der Persäuren gezeigt werden. Der Epoxidgehalt der Endprodukte und die Reaktionsgeschwindigkeiten variieren, ob mit Wasserstoffperoxid und Ameisensäure einerseits, oder mit Peressigsäure andererseits epoxidiert wird. Peressigsäure ergibt höhere Epoxidgehalte; die Reaktion verläuft schonender. Diese Tendenz ist bei Monoperphthalsäure oder Peradipinsäure bzw. Perbernsteinsäure (entstanden aus Bernsteinsäureanhydrid und H_2O_2) noch stärker ausgeprägt. Diese Reaktion wird bei der Epoxidation der verschiedenen Doppelbindungen der Steroide beschrieben, wobei Folgereaktionen der Epoxidgruppen, Umlagerungen zu Ketonen, für den Synthetiker im Vordergrund stehen. Eine schonende Epoxidation besteht in der Reaktion von Olefinen mit H_2O_2 in der Gegenwart von Nitrilen, z.B. auch Acrylnitril, wobei Acrylamid als Nebenprodukt entsteht.

Folgende Tatsachen bestimmen die im einzelnen anzuwendenden technischen Epoxidationsverfahren:

Faktoren bei technischen Epoxidationsverfahren mit Perverbindungen

- 1) Epoxidation mit Perverbindungen verläuft exotherm
- 2) Epoxidation ist katalytisch leicht beeinflussbar (Fremdstoffen)
- 3) hohe Konzentrationen von Perverbindungen müssen vermieden werden (Gefährlichkeit)
- 4) die entstandenen Epoxide sind empfindlich (Kontrolle des Reaktionsverlaufes)
- 5) bei destillierbaren Produkten Zwischenisolation

Die Epoxidation mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Perwolframsäure in wässriger Lösung ist bei ungesättigten Alkoholen durchgeführt worden, z.B. bei Tetrahydrobenzylalkohol, Cyclopentenol, Allylalkohol usw.; man arbeitet mit katalytischen Mengen Wolframsäure und setzt Wasserstoffperoxid zu.

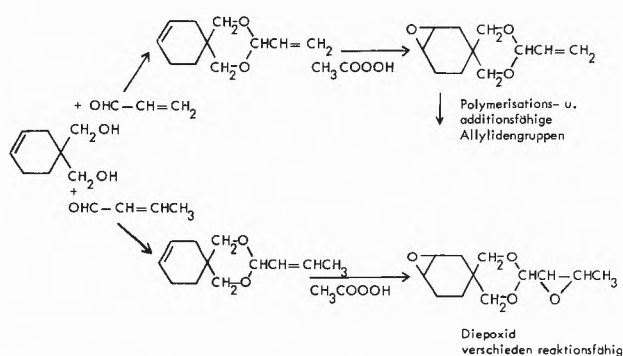


Abb. 2: Epoxidation olefinischer Cycloolefine

Dieses Verfahren dient zur Herstellung von Glycidol, das in neuester Zeit von der Degussa angeboten wird, und eventuell auch für Propylenoxid und Folgeprodukte.

Die Epoxidation mit alkalischem Wasserstoffperoxid kann nur bei Olefinen durchgeführt werden, die in Konjugation zur Doppelbindung eine Carbonyl-, Nitrilgruppe usw. besitzen. Die Voraussetzungen sind also genau umgekehrt zu denen bei der Epoxidation mit organischen Persäuren.

Zur Erläuterung der Epoxidation von Olefinen über Halogenhydrine mittels unterhalogeniger Säuren (XOH) soll der Reaktionsmechanismus kurz besprochen werden.

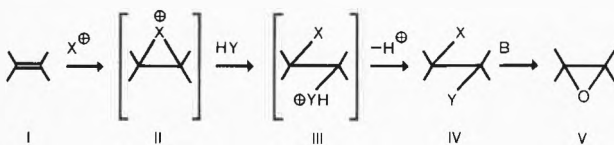


Abb. 3: Reaktionsmechanismus bei der Epoxidation von Olefinen über Halogenhydrine

Der komplizierte Reaktionsablauf beginnt mit einer Addition des positiven Halogenions X^{\oplus} an die Doppelbindung; das intermediär entstehende Halogenoniumion II reagiert mit einem nucleophilen Teilchen HY unter Waldenscher Umkehrung am angegriffenen Zentrum III und Abspaltung eines Protons zum trans-Chlorhydrin bzw. dessen Derivat IV. Aus diesem Halogenhydrin erhält man durch Dehydrohalogenierung meist mit Basen oder mit anderen Halogenwasserstoffakzeptoren wie Epoxigruppen selbst, z.B. des Epichlorhydrins, bei nochmaliger Waldenscher Umkehrung das Epoxid. Als nucleophile Teilchen kommen in Betracht:

1. H_2O : gibt Halogenhydrin,
2. Halogen-Ion: gibt Dihalogenid,
3. Carbonsäure: gibt Halogenhydrinester,
4. Alkohole: geben 2-Halogenäther.

Dieser Mechanismus erklärt die wesentliche Schwierigkeit der Bereitung von Epoxiden über die Zwischenstufe der Halogenhydrine. Neben den Halogenhydrinen bilden sich beträchtliche Mengen anderer Produkte, z.B. Dichlorid, die zudem meistens nicht abgetrennt werden können.

Die auf diese Weise entstandenen Halogenhydrine, ihre Ester, gelegentlich noch die Dihalogenide, können mit Basen in Epoxide überführt werden, nicht aber die 2-Halogenäther. Auch diese Reaktion verläuft nicht immer einheitlich. In Gegenwart gewisser Kationen, z.B. Magnesiumionen (oft in CaO enthalten), bilden Chlorhydrine keine Epoxide, sondern Carbonylverbindungen. Gegen Alkali empfindliche Epoxide reagieren mit den Hydroxylgruppen der vorhandenen Chlorhydrine oder polymerisieren.

Der erläuterte Mechanismus der Epoxidbildung über die Halogenhydrine hat die interessante stereochemi-

sche Konsequenz: Infolge der zweifachen Waldenschen Umkehrung befindet sich die Epoxigruppe, falls von einem sterisch gehinderten oder asymmetrischen Olefin ausgegangen wird, auf der sterisch gehinderten Seite. Die Persäureoxidation dagegen führt den Sauerstoff auf der sterisch ungehinderten Seite ein. Dies wirkt sich insbesondere bei Derivaten des Dicyclopentadiens aus. Das in der Abb. 4 wiedergegebene Beispiel soll einige der interessanten sterischen Verhältnisse demonstrieren.

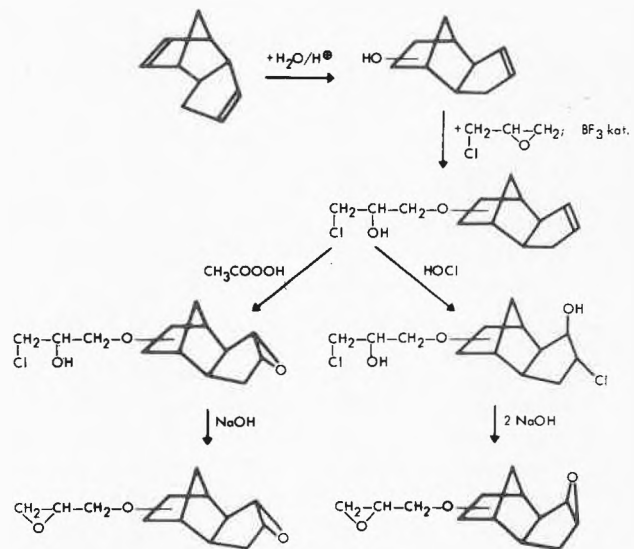


Abb. 4: Sterische Isomere bei verschiedenen Epoxidationsmethoden

Die sauer katalysierte Addition von Wasser an Dicyclopentadien bewirkt nach Wagner-Meerwein eine Umlagerung des Tricyclogerüsts in die Exoform (1. Zeile der Abb. 4). Der daraus mit Epichlorhydrin erhältliche Chlorhydrinäther kann mit Peressigsäure und anschließender Dehydrohalogenierung in die Diepoxidverbindung der linken Spalte übergeführt werden; mit unterchloriger Säure und Dehydrohalogenierung der Bischlorhydrinverbindung entsteht das isomere Diepoxid der rechten Spalte. Da die Anlagerung des aktiven Sauerstoffs aus der Peressigsäure auch sterisch analog einer Diels-Alder-Reaktion verläuft, muss die Epoxigruppe auf der räumlich freien Seite liegen. Beim Diepoxid aus dem Dichlorhydrin liegt aufgrund des Anlagerungsmechanismus der unterchlorigen Säure sowie des beschriebenen Abspaltungsmechanismus von Chlorwasserstoff die Epoxigruppe auf der sterisch gehinderten Seite des Ringsystems. Dieser Tatbestand erhält Bedeutung bei der Weiterreaktion, z.B. der Härtung mit Säureanhydriden der Diepoxide; wird unter gleichen Bedingungen (24 Stunden/140°C) Hexahydrophthalsäureanhydrid umgesetzt, hat der Formkörper aus dem Bischlorhydrinharz eine Formbeständigkeit nach Martens DIN 53458 von 140°C, der aus dem mit Peressigsäure er-

haltenen Harz einen solchen von 74°C, um nur eine physikalische Eigenschaft zu erwähnen. Dies lässt auch auf verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden Isomeren schliessen. Dass die Reaktivität (definiert als: $\text{Reaktivität} = \frac{1000}{t}$
 $t = \text{Zeit in Stunden bis zu } 80\% \text{igem Epoxiumsatz}$)
 verschiedener Isomerer um Größenordnungen differiert, zeigen die Werte der Abbildung 5, die auch noch andere Modellsubstanzen enthält, auf die später zurückgekommen wird.

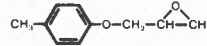
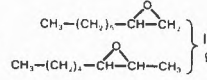
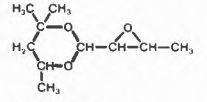
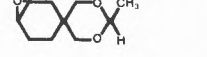
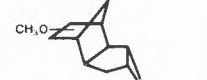
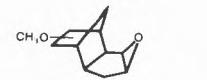
Epoxydverbindung	Reaktivität	Aether/Ester-Verhältnis
1.) 	11.8	0.28
2.)  } Isomeren-gemisch	10.0	0.03
3.) 	2.2	0.28
4.) 	111	0.30
5.) 	2.6	0.00
6.) 	62.5	0.18

Abb. 5: Unkatalysierte äquimolekulare Umsetzung verschiedenartiger Epoxyverbindungen mit destillierter Stearinsäure bei 125°C, verfolgt bis zu einem Epoxi-Umsatz von 80%

Die technisch bedeutungsvollste Methode zur Halogenhydroxylierung ist die Reaktion elementaren Halogens (meist Chlor) mit Olefinen in Gegenwart von Wasser. Zur Vermeidung der beschriebenen Nebenreaktionen, nämlich der Bildung von Dichlorid und der Addition der schon gebildeten Chlorhydrine zu Halogenäthern, müssen wasserunlösliche Olefine möglichst homogen verteilt werden. Man kann entweder emulgieren oder Lösungsmittel wie Aceton verwenden. Die Ausbeute ist direkt vom Verdünnungsgrad abhängig, der andererseits durch die Isolierung des Endproduktes aus so grosser Verdünnung einen erheblichen Teil der Kosten im technischen Prozess verursacht. Die notwendige Isolierung bedingt weiterhin, dass diese Methode mit elementarem Chlor hauptsächlich zur Herstellung von niedermolekularen Monoepoxiden, wie Epichlorhydrin, Propylenoxid, Styroloxid, verwendet wird, hier jedoch grosstechnische Bedeutung erlangt hat.

Hiermit sind die wichtigsten Methoden zur direkten Synthese von Epoxiden aus Olefinen besprochen. Die in Abb. 4 unter 1A und B beschriebenen Wege zur Synthese von Epoxiden dienten ursprünglich meist zur Herstellung von Zwischenprodukten wie insbe-

sondere Epichlorhydrin, die dann auf dem Weg II insbesondere II B zu Polyepoxiden übergeführt wurden. Neuerdings werden aber Polyepoxide direkt nach diesen Verfahren hergestellt, so die epoxidierten Weichmacher aus ungesättigten Fettsäureestern, die Oxirone aus niedermolekularen Polymerisaten oder Copolymerisaten des Butadiens und insbesondere die cycloaliphatischen Epoxide, die steigende technische Bedeutung erhalten. Unter cycloaliphatischen Epoxiden sollen hier der Einfachheit halber im wesentlichen nur Verbindungen verstanden werden, die einmal oder mehrmals die Cyclohexen- oder Cyclopentenoxidgruppe im Molekül enthalten.

Die Möglichkeiten zur Synthese der als Ausgangsprodukt verwendeten Olefine bzw. Polyolefine sollen im einzelnen nicht behandelt werden. Da insbesondere Cyclohexen- und Cyclopentengruppierungen vorteilhaft sind, spielt die Diels-Alder-Reaktion hier technisch eine grosse Rolle. Ueber diese Möglichkeiten habe ich in dieser Zeitschrift vor 20 Jahren berichtet. Die indirekte Methode, die in der Umsetzung einer niedermolekularen Verbindung besteht, die eine Epoxigruppe enthält, soll am Beispiel der Darstellung konventioneller Epoxidharze auf Basis Epichlorhydrin und Bisphenol A demonstriert werden (vgl. Abb. 6).

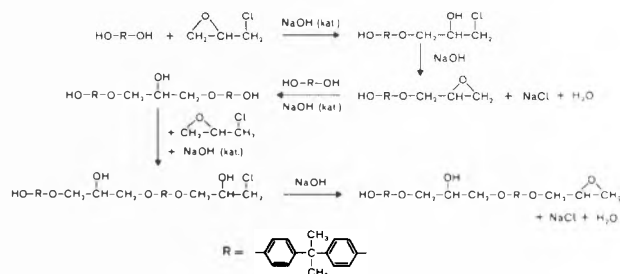


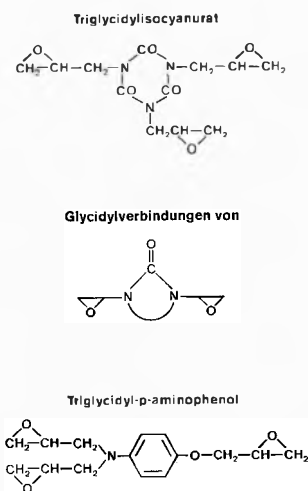
Abb. 6: Schema zur Darstellung konventioneller Epoxidharze auf Basis Epichlorhydrin und Bisphenol A

Das besondere Verhalten des Epichlorhydrins, nach erfolgter Addition in der entstandenen Chlorhydrin-gruppe potentiell eine neue Epoxigruppe zu besitzen (analoge Möglichkeiten ergeben sich bei Verwendung von Methansulfonsäureglycidylester), führte dazu, den Reaktionsverlauf kinetisch zu erfassen und dadurch die Reaktion zu steuern. Die in Abb. 6 dargestellte Reaktionsfolge, bei welcher die in der 1. und 3. Zeile angeführten Additionsreaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind, führt in bekannter Weise zu Kettenmolekülen, wobei sowohl deren Länge als auch die Art der Endgruppen (phenolische Hydroxyl- oder Glycidyläthergruppen) einzig vom Molverhältnis der beiden difunktionellen Reaktionspartner abhängen. Werden beide Komponenten in äquivalenten Mengen eingesetzt, dann entstehen hochmolekulare thermoplastische Harze mit praktisch linearer Struktur, die neuerdings aufgrund der mit den Polycarbonaten oder Polysulfonen vergleichbaren Eigenschaften Interesse finden. Es sind lineare Makromoleküle, die

längs der Kette durch die Hydroxylgruppen noch reaktive Gruppierungen besitzen; Makromoleküle, die innerhalb der Kette periodisch reaktive Gruppen besitzen, sind schwierig herzustellen.

Die Umsetzung mit Epichlorhydrin zu den entsprechenden Glycidylverbindungen, die in Abb. 6 am klassischen Beispiel beschrieben wird, ist in den Reaktionsbedingungen von den Ausgangsstoffen mit dem umsetzungsfähigen H-Atom abhängig. So werden z.B. Alkohole meist zunächst in Gegenwart von Lewis-Säuren addiert und in einer zweiten Stufe das Chlorhydrin zum Epoxid dehydrohalogeniert. Dabei werden aber, da diese Addition keine Gleichgewichtsreaktion darstellt, nur niedermolekulare Glycidylverbindungen erhalten. Zur Umsetzung mit Epichlorhydrin sind alle Verbindungen geeignet, die aktiven Wasserstoff enthalten und somit bei der Reaktion mit Epichlorhydrin neue Chlorhydrine zu bilden in der Lage sind. Damit ergibt sich, dass alle Polyphenole, Polycarbonsäuren und Polyalkohole etc. zu entsprechenden Glycidylverbindungen umgesetzt werden können. Im nachstehenden soll jedoch an wenigen Beispielen beschrieben werden, dass auch aus cyclischen Harnstoffen und Triazinen Epoxiverbindungen hergestellt werden können (vgl. Abb. 7). Es ist so möglich, auch wasserlösliche Epoxiharze herzustellen, wie z.B. die Diglycidylverbindung des Dimethylhydantoins und Triepoxide wie das Triglycidylisocyanurat mit besonderer Wärmestabilität.

Abb. 7:



B. Reaktionen der Epoxigruppen

Epoxide reagieren mit aktiven Wasserstoffatomen der «Härter» bzw. polymerisieren, wobei die beiden Typen - die praktisch nicht polarisierte Epoxigruppen der Cycloaliphaten und die Glycidylgruppen - als Resonanzhybride der Abbildung 8 aufgefasst werden können. Daraus ergibt sich, dass beim ersten Fall, den Cycloaliphaten, beide Carboniumionen zur Reaktion zur Verfügung stehen, während im Gegensatz dazu speziell bei aromatischen Glycidyläthern infolge der

Polarisation bevorzugt das Carboniumion mit der positiven Ladung am 3 Kohlenstoffatom des Glycidylrestes zur Weiterreaktion befähigt ist.

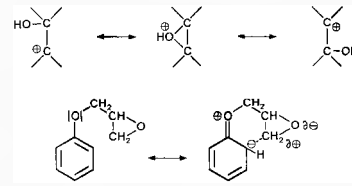


Abb. 8: Resonanzhybrid der beiden Arten von Epoxigruppen

Die Reaktionen mit Anhydriden erfolgen demnach für beide Typen der Epoxigruppen schematisch gemäss Abb. 9, wobei für Reaktionen mit Säuren die Zeilen 2, 3, und 4 analog gültig sind. Die Umsetzung mit Aminen, die bei den Bedingungen der Praxis nur bei Glycidylverbindungen durchgeführt wird, verlaufen gemäss dem Schema der Abb. 10.

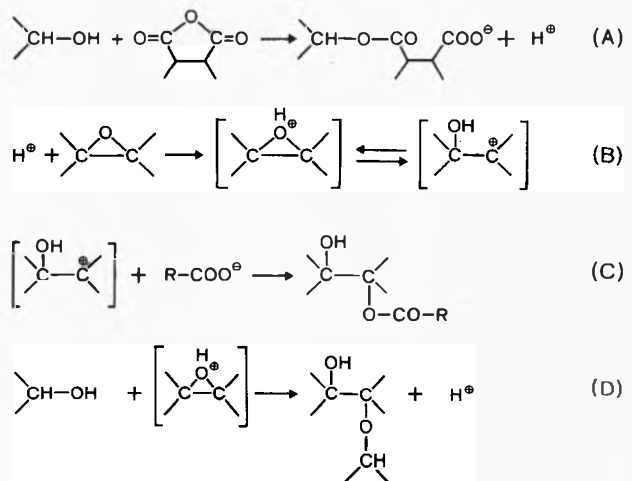


Abb. 9: Schema des Härtingsmechanismus bei Verwendung von Säureanhydriden

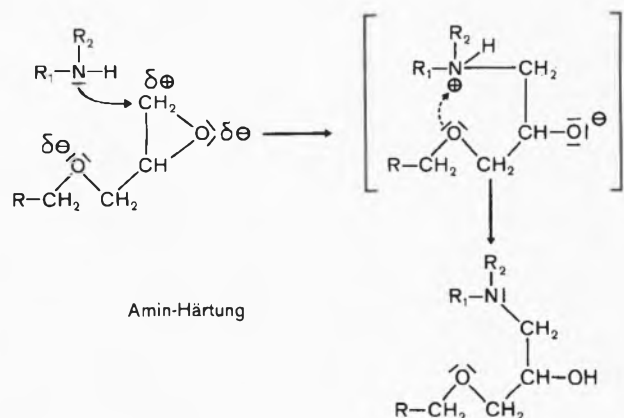


Abb. 10: Schema für die Aminhärtung

Nach den jeweiligen Reaktionen ergeben sich Umsetzungsprodukte mit den in der Abb. 11 wiedergegeb-

nen Strukturen, wobei Pfeile die jeweiligen Reste bedeuten. Bei multifunktionalen Ausgangsstoffen wie den technischen Epoxidharzen, demonstriert die Abbildung die Struktur der Vernetzungsstellen - Fragmente, die das Netzwerk in Maschendichte und Struktur bedingen. Die als Fragment II gezeigte Struktur gilt für beide Typen, jedoch sind bei Cycloaliphaten als Reaktionspartner beide Estergruppen mit sekundären Alkoholen und bei Glycidylgruppen eine Estergruppe mit primären, die andere mit sekundären Alkoholgruppen. Eine Umsetzung mit Dicarbonsäuren ergibt Strukturen, die I entsprechen, nur steht anstelle von >N-R₁ die Gruppierung

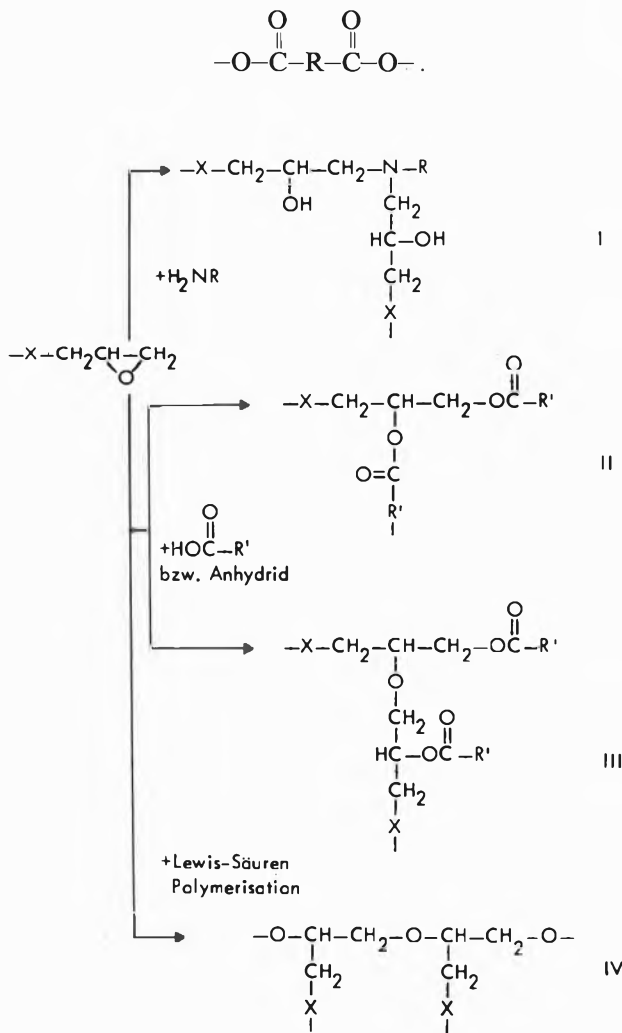


Abb. 11: Vernetzungsstellen-Fragmente, gebildet bei der Reaktion von Glycidylverbindungen mit Aminen, Anhydriden oder Lewis-säuren

C. Einfluss der Struktur

Die bei der Umsetzung der Polyepoxidverbindungen mit Aminen, Anhydriden etc. sich ergebenden Strukturen der Vernetzungsstellen geben die ersten Hinwei-

se auf den Einfluss von Strukturen allgemein auf die Eigenschaften der gehärteten Produkte.

Die Reaktionen werden in der Praxis meist zwischen bifunktionalen Epoxiden und bi- oder multifunktionalen Aminen, Säuren bzw. Anhydriden durchgeführt und führen zu vernetzten dreidimensionalen Makromolekülen; dabei ergeben sich je nach der Komponentenwahl verschiedene Maschenweiten. Das idealisierte Netzwerkschema bei Aminhärtung eines klassischen Bisphenol A-Glycidyläthers mit 1,4-Diaminobutan zeigt Abb. 11; es besitzt theoretisch 154 Glieder in einem Ring.

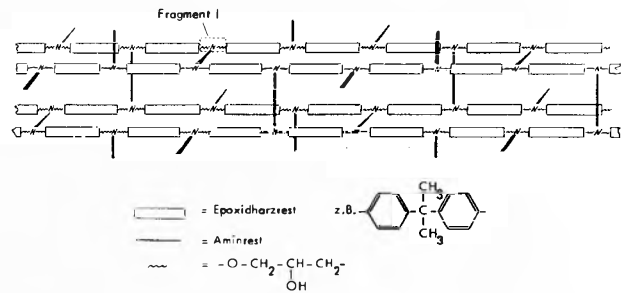


Abb. 12: Idealisiertes Netzwerkschema bei Aminhärtung einer Diglycidylverbindung. Zusammensetzung: 1 NH Äquivalent auf 1 Epoxiäquivalent

Abb. 13 gibt analoge Vorstellungen über das nämliche mit Bernsteinsäureanhydrid gehärtete System, das theoretisch 104 Ringglieder ergibt.

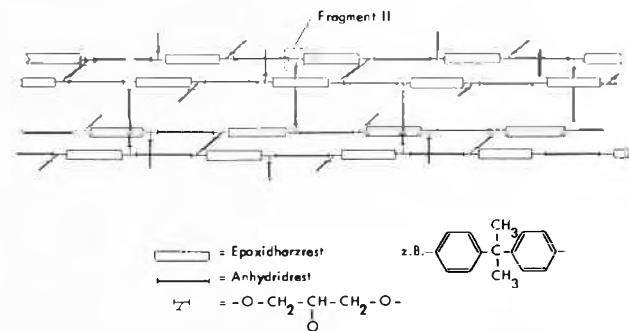


Abb. 13: Idealisiertes Netzwerkschema bei Anhydridhärtung einer Diglycidylverbindung. Zusammensetzung: 1 Mol Anhydrid auf 1 Epoxiäquivalent

Wenn man die Vernetzungsdichte als das in erster Linie für die physikalischen Eigenschaften des gehärteten Körpers verantwortliche Moment ansehen würde, so müsste das Produkt mit der höheren Vernetzungsdichte, also der geringeren Anzahl Ringglieder, steifer sein und höhere Wärmefestigkeit bzw. Glasumwandlungstemperatur besitzen. Physikalische Vergleichswerte zu diesem Phänomen gibt Abb. 14 wieder. Aus den Werten ist ersichtlich, dass diese verallgemeinernde Voraussage nicht zutreffend ist.

Höhere Schubmodulwerte im gummielastischen Zustand, die für Anhydrid-gehärtete Systeme gefunden

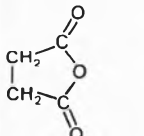
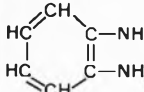
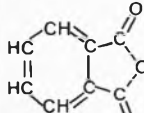
Härter	$T_{\Delta \max}$ (°C) $= T_g$	Biegeversuch		Schlagbiege- festigkeit (cmkp/cm ²)
		Festigkeit (kp/mm ²)	Durchbiegung (mm)	
$H_2N-(CH_2)_2-NH_2$	110	13	15	72
$H_2N-(CH_2)_4-NH_2$	108	12	14	51
	96	11	10	32
	161	15	10	21
	147	12	5	12

Abb. 14: Physikalische Eigenschaften von Araldit F, vernetzt mit Aminen und Anhydriden vergleichbarer Struktur

werden, weisen auf den erwarteten Einfluss höherer Vernetzungsdichte hin. Die Morphologie, ausgedrückt durch Struktur der Vernetzungsstellen und Segmente, Vernetzungsdichte und besonders die Symmetrie, bedingen demnach das thermomechanische Verhalten, aber auch die Festigkeitswerte bei Raumtemperatur und andere physikalische Eigenschaften. Die Angaben über die Glasumwandlungstemperatur T_g der Abb. 15 A-C sollen an vergleichbaren Verbindungen den signifikanten Einfluss der Struktur demonstrieren.

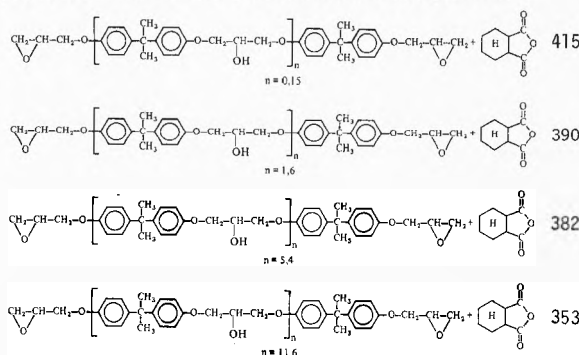
Die Betrachtungen über die Härtungsmöglichkeiten und den Einfluss der Struktur von Epoxiverbindungen über die Eigenschaften wollen wir mit einem Überblick über die technischen Verwendungsmöglichkeiten dieser Systeme beschliessen. Die Modifizierbarkeit im Aggregatzustand, der Reaktionsfähigkeit und der gewünschten Eigenschaften ermöglicht den Einsatz in einer grossen Anzahl von Applikationen, die nachfolgend zusammengefasst sind.

Applikationsmöglichkeiten von Epoxisystemen

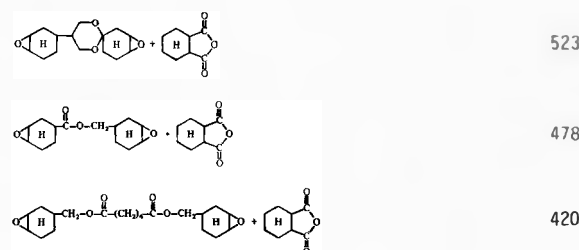
- a) Drucklose Verarbeitung
 diskontinuierlich: Giessen, Verschäumen, Schleudern.
 teilweise diskontinuierlich: Laminieren, a) Papierlamine und b) Glasfaserlamine (Prepregs)
 kontinuierlich möglich: Beschichten, Oberflächenschutz, Elektrophorese, Pulverlackierung (Wirbeln, Flammgespritzten, elektrostatisch), Tauchen, Träufeln, Filament Winding und andere Methoden zur Herstellung von Composites.
- b) Verfahren unter Verwendung von Druck
 diskontinuierlich: Kleben, Pressen

Harz-Härter-System T_g (K)

A Bisphenol A-Glycid mit verschiedenen Kettengliedern n



B verschiedene Brückenglieder zwischen Cyclohexanoxidgruppen



C Einfluss von heterocyclischen Brückengliedern

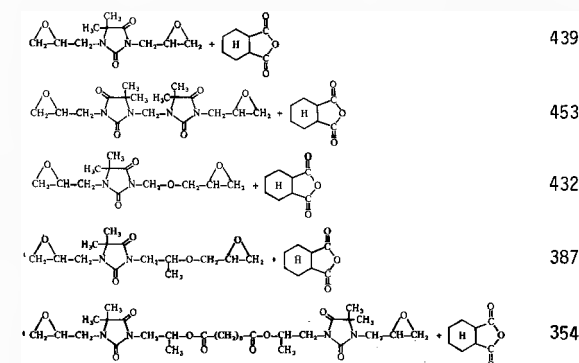


Abb. 15: Glasumwandlungstemperatur T_g von vergleichbaren Epoxi-Härter-Systemen; Härter Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Epoxiverbindungen variierend

semikontinuierlich: Spritzpressen
 automatisierbar: Spritzguss

Die Eigenschaften der Fertigprodukte sollen nicht besprochen werden, da sie auch in Firmenschriften vielfältig beschrieben sind und je nach System, wie gesagt, stark variieren.

Eine Eigenschaft, nämlich die ökotoxikologische, die für alle Produkte zunehmende Bedeutung erhält, soll noch kurz besprochen werden.

D. Biologische und toxikologische Aspekte

Eine ökotoxikologische Beurteilung von Substanzen sollte generell immer zwei Faktoren mitbeinhalten:

1. In welcher Menge wird die Substanz hergestellt

Tabelle 3: Gewerbetoxikologische Daten der Epoxidharze

Produkteklassen	akute Toxizität	Haut- bzw. Schleimhautreizwirkung	Sensibilisierung	Mutagenität	Kanzerogenität gem. z.Zt. vorliegenden Testergebnissen
Bisphenol A-Epoxidharze	äusserst gering	praktisch keine Reizwirkung	positiv	in vitro-Tests: z.T. positiv in vivo-Tests: negativ	Hautkrebsexperimente mit niedermolekularen Bisphenol A-EP-Harzen an Mäusen: negativ
Bisphenol F- & Novolak-Epoxidharze	äusserst gering	praktisch keine Reizwirkung	positiv	in vitro-Tests: z.T. positiv in vivo-Tests: negativ	Hautkrebsexperiment mit Bisphenol F-Epoxidharz an Mäusen: negativ
Cycloaliphatische Epoxidharze (Cycloolefinoxide)	gering	geringe bis starke Reizwirkung	z.T. positiv	in vitro Tests: z.T. positiv (CY 175 negativ im Ames-Test)	Hautkrebsexperiment an Mäusen: Einzelne Vertreter sind kanzerogen (z.B. CY 175)
Aliphatische & cycloaliphatische Glycidyläther bzw. Glycidylester	gering bis mässig	mässige bis starke Reizwirkung	positiv	in vitro-Tests: positiv in vivo-Tests: negativ z.T. positiv	Hautkrebsexperimente an Mäusen: z.T. kanzerogen (Neopentylglykoldiglycidyläther, Pentaerythritglycidyläther) z.T. nicht kanzerogen (1,4-Butandioldiglycidyläther)
N-Glycidyl-Epoxidharze	gering bis mässig	mässige bis starke Reizwirkung	positiv	in vitro-Tests: positiv in vivo-Tests: z.T. positiv, z.T. negativ	Hautkrebsexperimente an Mäusen: Einzelne Vertreter kanzerogen (CY 350, ein niedermolekulares wasserlösliches Hydantoin-Epoxidharz

bzw. kommt sie in die Umwelt. Im allgemeinen ist nur die relative Konzentration in dieser Beziehung von Bedeutung.

2. Chronische und akute Toxikologie sowie gewerbehygienische Aspekte, die Herstellung und Anwendung einer Verbindung betreffen.

Zum ersten Punkt ist generell festzuhalten, dass Epoxisysteme (Epoxiverbindungen + Härter der verschiedensten Art, ohne Zusätze, Füllstoffe etc.) heute zu ca. 0.5 Mio. Tonn auf dem Markt sind (zum Vergleich: wichtige Thermoplaste wie Polystyrol, PVC, Polyolefine 10 Mio. Tonn). Es bestehen gezielte Einsätze mit z.T. hohen Konzentrationen wie z.B. in der Bauindustrie, so dass den Massnahmen der Gewerbehygiene grosse Bedeutung zukommt.

Bei der chronischen und akuten Toxikologie ist zu beachten, dass alle additionsfähigen Verbindungen zu Alkylierungsreaktionen mehr oder weniger befähigt sind und als solche mit lebenden Substanzen, insbesondere mit den H-aktiven Gruppen der Polypeptide, reagieren können. Die Epoxigruppierung kommt

auch in vielen Metabolismen ungesättigter und polycyclischer Verbindungen (beispielsweise Benzo[α]pyrene) vor. Auf diese Gruppierung werden viele Befunde zurückgeführt. Oekotoxikologische Befunde sind bekanntlich sehr weitgehend von der Detailstruktur abhängig, so dass die Zusammenfassung der Tabelle 3 nur als Hinweis zu betrachten ist; die Daten sind am Tierversuch ermittelt. Weiterhin sind sie nur an der Epoxikomponente des Systems wiedergegeben, die anderen Komponenten, z.B. Anhydride, Amine, Lewis-Säuren etc. sind nicht erfasst.

Mit fortschreitender Aushärtung - also im Verlauf der Applikation - steigt das Molekulargewicht, fällt die Löslichkeit und damit auch die Einwirkungsmöglichkeit auf die lebende Zelle. Für Fertigartikel, die aus den beschriebenen Systemen hergestellt werden, bestehen somit andere, um Grössenordnungen reduzierte Risiken.

Zum Schluss möchte ich meinen Kollegen, die an diesen Projekten synthetisch gearbeitet und auch viele Messungen durchgeführt haben, herzlich danken; mein spezieller Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Friedrich Lohse.

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

The Role of Surface Coordination in the Dissolution of δ - Al_2O_3 in Dilute Acids*

by Gerhard Furrer and Werner Stumm**

Institute for Water Resources and Water Pollution Control (EAWAG) Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zurich

Abstract

Chemical processes at the hydrous-oxide solution interface – protonation of surface OH-groups and surface coordination with ligands (anions) – are important for understanding the dissolution of solid oxide phases. It is shown that the dissolution rate of δ - Al_2O_3 in dilute acids (pH 2.5–6) depends directly on the extent of surface protonation and on the concentration of surface complexes formed in the presence of oxalate, salicylate, citrate and benzoate.

Introduction

The processes occurring at the oxide/water interfaces, such as dissolution and precipitation (heterogeneous nucleation) of mineral phases are of importance in the weathering of rocks in the formation of soils and sediments and in the corrosion of metals and their inhibition; the rates of these processes are critically dependent on the coordinative interactions taking place on these surfaces [1].

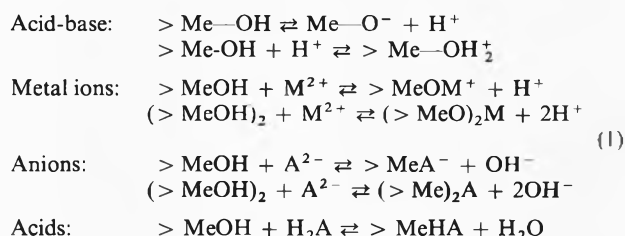
The dissolution of oxides and other minerals in aqueous solutions is accompanied by a change in the coordinative partners of the solid constituent ions. For most slightly soluble minerals this rate of dissolution is controlled by reactions at the surface (and not by transport processes) [2–4] and thus depends on its coordination chemistry.

In a case study we have evaluated the effects of various complex forming organic anions and of H^+ (pH 2.5–6) on the dissolution kinetics of $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$. The results can be generalized into a simple rate law that shows that the dissolution rate depends on the degree of surface protonation and on the relative concentration of anionic surface complexes.

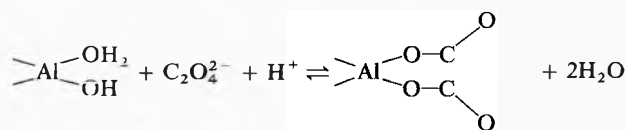
The coordination chemistry of hydrous oxide surfaces. In aqueous solutions oxide surfaces adsorb H_2O in a dissociative way [5]. The resulting surface hydroxyl groups, >Me-OH , are amphoteric and can be looked at as a polymeric oxo-acid or base; its oxygen donor atom can coordinate with H^+ and metal ions [6–8]. The underlying central ion in the surface layer of the oxide – acting as a

Lewis acid – can exchange its structural OH^- ions against other ligands (anions or weak acids) [7,8]. In most instances these surface complexes are of the inner sphere type [9].

Surface coordination equilibria can be described by the following schematic reactions:



Surface equilibrium constants, either experimentally determined or estimated from complex formation constants in solution can be used to predict the extent of surface binding (adsorption) as a function of pH and solution variables, e.g. the formation of oxalate surface complexes can be given by:



$$K^s = 10^{11} \text{M}^{-2}$$

where K^s is defined as

$$K^s = \frac{\{>\text{AlOx}\}}{\{>\text{AlOH}_2\} [\text{Ox}^{2-}] [\text{H}^+]}$$

Concentrations in { } are surface concentrations in moles kg^{-1} or moles m^{-2} , and concentrations in [] are in moles dm^{-3} .

Methods

In making dissolution experiments with hydrous oxides, special attention must be devoted to the properties of the surface. If heterogeneities of surface properties (different phases, different particle size, different surface energies) exist, parabolic dissolution rates are typically observed. Linear rate laws are usually obtained if the pretreatment renders the surface properties sufficiently homogeneous [1, 2, 10, 11].

* Received August 1, 1983

** Prof. Dr. W. Stumm, author to whom correspondence may be addressed

Pretreatment of $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$: Dispersions of $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (specific surface area = $100\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (Degussa) were treated with dilute HF (1% by weight) and subsequently washed with H_2O . The dispersions were then "conditioned" by preexposing them for three days in a milieu similar to that used in the subsequent dissolution experiments.

Measurements on dissolution and surface complex formation. During the dissolution, pH (calibrated as $-\log\text{ H}^+$ concentration at a given ionic strength (0.1 M NaNO_3)) was kept constant with the help of an automatic titrator that added the H^+ (as HNO_3) used up in the dissolution reaction. Progress in dissolution (during 30 to 50 hours) was measured by following the concentration of dissolved Al(III), as determined by flameless atomic absorption. Dissolution rate was computed from the linear $[\text{Al(III)}]$ vs time plots. The extent of ligand adsorption was measured in case of oxalate and citrate by using C-14 labelled compounds and in case of salicylate and benzoate by UV spectrophotometry (measurement of residual conc. in solution), respectively. The treatment of surface complex formation equilibria corresponds to that given earlier [7, 8].

Results and Discussions

The data obtained at different pH values and in presence and absence of organic acids can be generalized into a kinetic law according to which the rate of $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ dissolution, R , can be considered to be composed of a surface protonation $\{\text{>AlOH}_2^+\}$ dependent rate, R_H , and a rate, R_L , which depends on the concentration of ligand surface complexes ($\{\text{>Al-L}_i\}$, $\{\text{>AlL}_i\text{H}_j\}$) (Fig. 1).

$$R = R_H + R_L$$

R is time-independent and a function of surface area concentration.

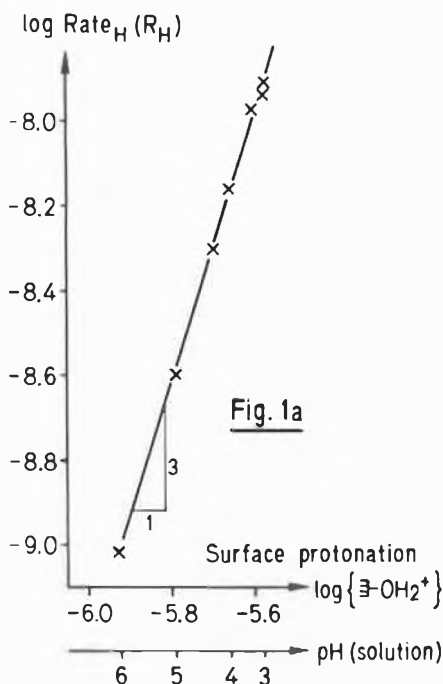


Fig. 1a

Fig. 1: The dependence of the rate of dissolution of $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$ on pH (pH 2.5-6) and on surface complex forming anions. a) The pH-dependence of R_H (moles $\text{m}^{-2}\text{ h}^{-1}$) can be accounted for by considering the concentration of protonated OH-groups at the surface (moles m^{-2})

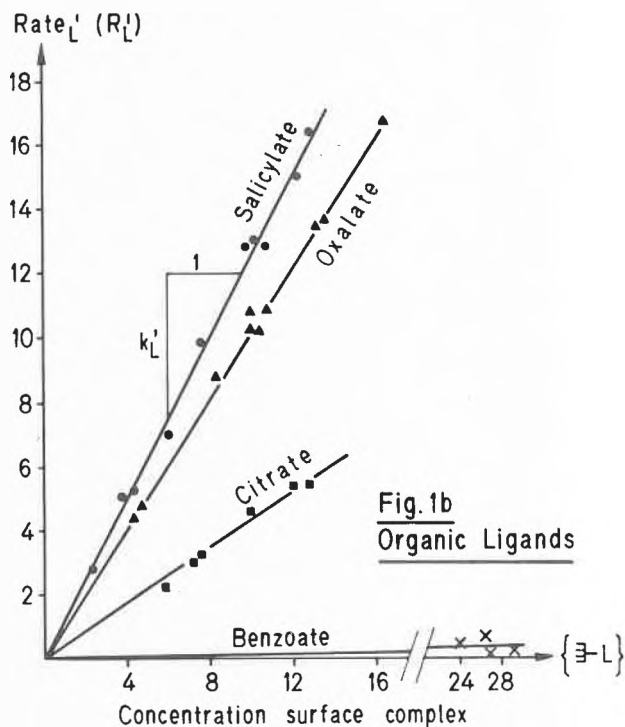


Fig. 1b
Organic Ligands

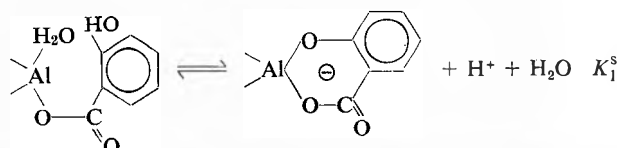
b) The dissolution rate on the presence of organic anions (pH 2.5-6) can be interpreted as a linear dependence on the surface concentrations of deprotonated ligands. R_L' ($\text{nmoles m}^{-2}\text{ h}^{-1}$) is that portion of the rate which is dependent on surface complexes only. In case of citrate and salicylate at pH 4.5 corrections accounting for the protonation of the surface complexes were made. (See Fig. 2)

Protonation of surface-OH groups polarizes the Al-O binding; as shown by Fig. 1a, R_H depends on $\{\text{>AlOH}_2^+\}^3$. The replacement of an OH group by a nucleophilic ligand, L, also polarizes particular Al-O bonds and aids in the detachment of Al-L into solution. As Fig. 1 b indicates, R_L' depends linearly on the surface concentration of the (deprotonated) ligand surface complexes $\{\text{>AlL}\}$. Thus, generally the rate is given by

$$R = k_H \{\text{>AlOH}_2^+\}^3 + k_L (\{\text{>Al-L}\} + \{\text{>Al-LH}\} + \dots) \quad (2)$$

Being far away from solubility equilibrium, the back reaction is negligible.

Fig. 2 shows that in case of salicylate and citrate, (but not in case of oxalate and benzoate), k_L decreases below pH = 4.5. Most likely this decrease is caused by the presence of protonated surface ligands at lower pH values. Because, as shown earlier [7, 8] the surface enhances in (comparison to the solution) the acidity of surface bound acidic ligands. Thus we infer that the H^+ dissociation equilibria of the surface complexes, e.g.,



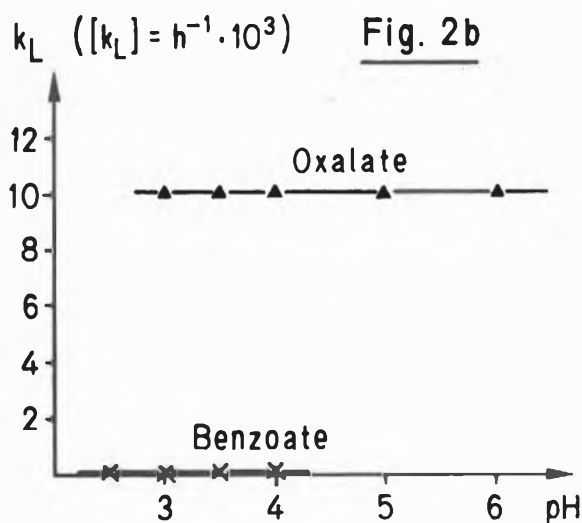
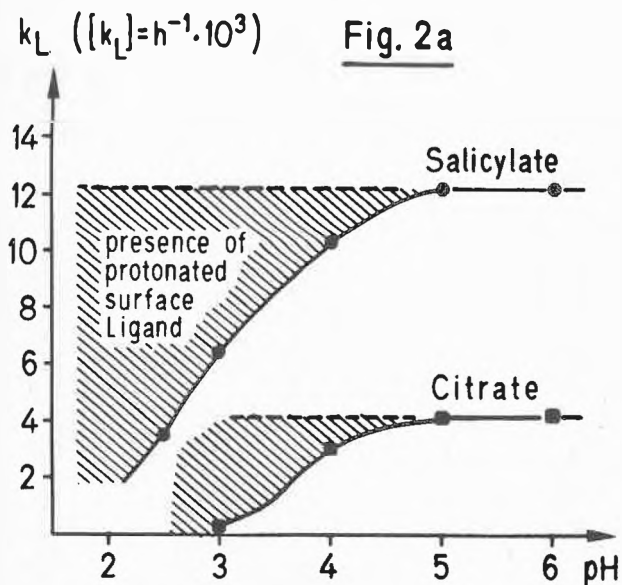


Fig. 2: The dependence of the ligand related dissolution rate constant on pH. The protonation of ligand surface complexes leads to protonated species which are significantly less effective on the dissolution (Fig. a)

are shifted to the left at pH values < 5. In case of oxalate, over the pH range investigated the deprotonated surface complex prevails. Benzoate that can only form monodentate complexes, $\text{>Al-OOC-C}_6\text{H}_5$, obviously is much less efficient than the deprotonated bidentate (mononuclear) surface complexes. Equation (2) can be rewritten as

$$R = k_H \{ \text{>AlOH}_2^+ \}^3 + k_L' \{ \text{>Al-L} \} + k_L'' \{ \text{>Al-LH} \} + \dots \quad (3)$$

with $k_L' = k_L \alpha_L$ where $\alpha_L = (1 + K_1^s/[H^+])^{-1}$, i.e. the fraction of surface species present in the deprotonated form. The back reaction is neglected. For the calculation of $R_L' = k_L' \{ \text{>Al-L} \}$, pk_1^s -values of 3.0 and 3.7 were used for the salicylate and citrate surface species, respectively. In case of oxalate and benzoate pK_1^s is less than

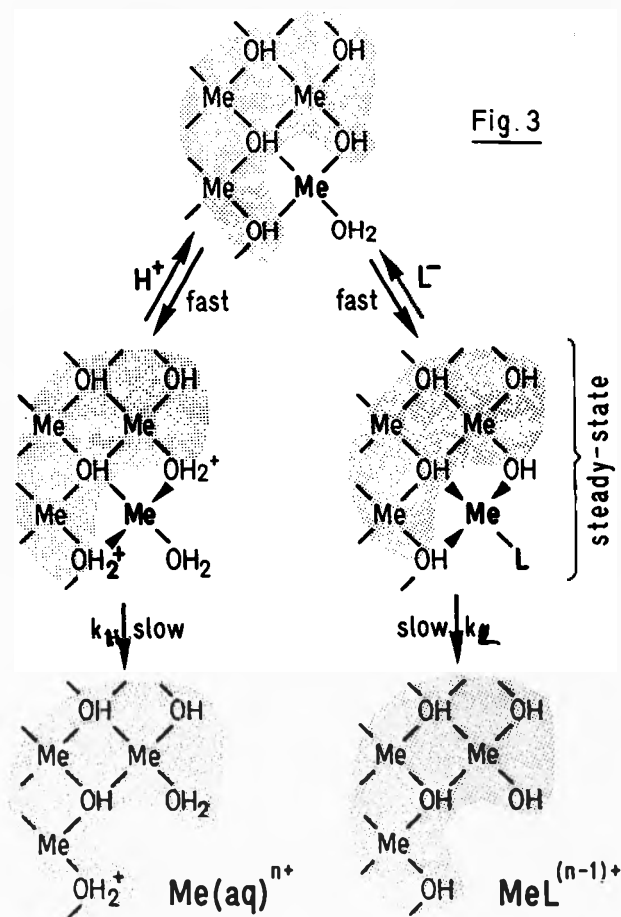


Fig. 3: Schematic representation of surface reaction controlled dissolution of hydrous oxides. The polarization of the Al-O bonds by the protonation of surface OH-groups and the formation of surface complexes with suitable ligands enhance the subsequent detachment of Al(aq)^n or AlL_x groups. The detachment, probably occurring primarily at kink or step sites, is rate determining.

2.5. Fig. 3 depicts in a simplified way how H^+ and ligands modify the surface and weaken the Al-O bonds. These reaction steps are relatively fast. The subsequent detachment of a Al(aq)^n or AlL_x group, probably occurring preferentially at a kink or step site of the surface, is rate determining.

The interpretation given to the results obtained in this case study is of a more general nature and can be extended to the systems involving other ligands, other oxides, aluminium silicates and other minerals. A reinterpretation of the results of other researchers on the dissolution of various oxides by Grauer and Stumm [11] have shown that the dissolution kinetics in most cases can be accounted for by surface controlled reaction orders. The fractional reaction orders on H^+ and ligand (anion) that have typically been reported are compatible with direct dependence on the concentration of surface species. The weathering of minerals is known to be enhanced by surface complex forming ligands such as oxalate and fulvates, usually present in soil-water systems. Our interpretations

provide surface-coordination and chemical explanations for and lend support to recent treatments on the kinetics of geochemical reactions [3, 4].

Acknowledgment

Our investigations have been influenced and stimulated by previous research carried out in our laboratories by *Herbert Hohl, Rolf Grauer, Robert Kummert, Herbert Motschi, Laura Sigg* and *Bettina Zinder* and by advice given by *Rudolph Giovanoli* (Berne). The research is supported by the Swiss National Foundation.

References

- 1 *W. Stumm, G. Furrer* und *B. Kunz*: *Croat. Chem. Acta*, 58, 585 (1983).
- 2 *R. A. Berner*: *Early Diagenesis*, Princeton University Press, (1978).
- 3 *A. C. Lasaga* and *R. J. Kirkpatrick*: eds., *Kinetics of Geochemical Processes* (1978).
- 4 *P. Aarland* and *H. C. Helgeson*: *Am. Journal of Science*, 282 (1982) 237.
- 5 *P. Schindler*: *Adsorption at the Solid Liquid Interface*, M. A. Anderson and A. Rubin, eds., Ann Arbor Press, Michigan (1982).
- 6 *W. Stumm* and *J. J. Morgan*: *Aquatic Chemistry*, J. Wiley & Sons, 2nd ed. (1981).
- 7 *L. Sigg* and *W. Stumm*: *Colloids and Surfaces* 2 (1981) 101.
- 8 *R. Kummert* and *W. Stumm*: *J. Colloid Interf. Sci.* 75 (1980) 373.
- 9 *H. Motschi*: *Natw.* (1983) in print.
- 10 *R. Petrovic*: *Geochim. Cosmoch. Acta* 40 (1976) 1509; *R. Petrovic, R. Berner* and *M. B. Goldhaber*, *ibid* 40 (1976) 537.
- 11 *R. Grauer* and *W. Stumm*: *Colloid and Polymer Sci.* 260 (1982) 959.

Vortragsreferate

Neuartige Penta- und Hexapyrrol-Makrozyklen

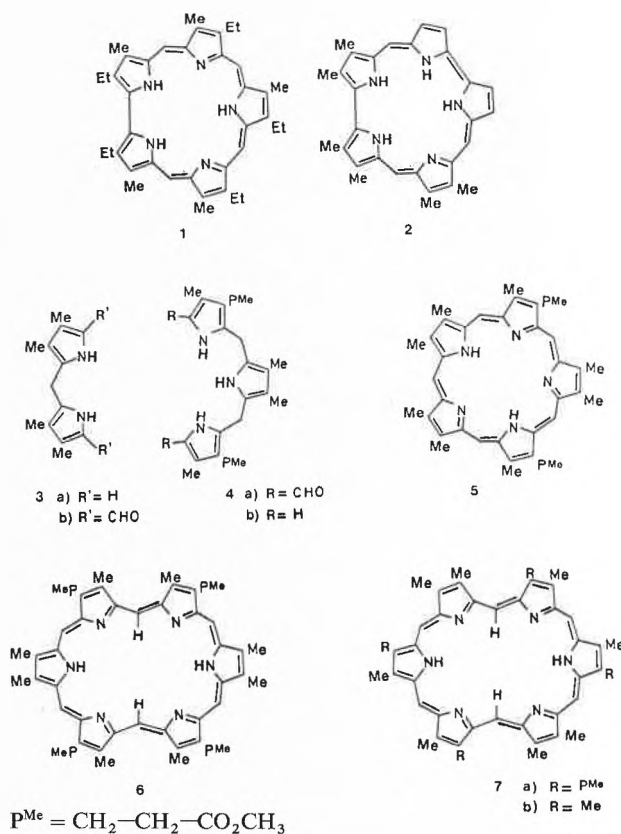
Prof. Dr. *A. Gossauer*, Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg i.Ue., Pèrolles, CH-1700 Fribourg

Berner Chemische Gesellschaft

4. Mai 1983

Porphyrine, die bekanntlich als Grundkörper mehrerer biologisch wichtiger Farbstoffe (Hämoglobin, Cytochrome, Chlorophylle, u.a.), fungieren zu den meist untersuchten Verbindungsklassen der Organischen Chemie [1]. Im Gegensatz dazu sind bisher nur wenige Arbeiten veröffentlicht worden, die sich mit der Synthese höhergliedriger Pyrrol-Makrozyklen befassen [2]. Die von R.B. Woodward in einem 1966 erschienenen Symposiumsbericht [3] erwähnten «Sapphyrine» (z.B. 1), deren Herstellungsmethode jedoch erst sechs Jahre später von A.W. Johnson et al. publiziert wurde [4], stellen das erste Beispiel derartiger Verbindungen dar. Mit der Synthese und Eigenschaften der ebenfalls von R.B. Woodward und Mitarbeitern untersuchten «Smaragdyrine» (z.B. 2) befasst sich eine noch unveröffentlichte Arbeit von D. Dolphin et al. [5]. Im Vortrag wurde über die erstmaligen Synthesen von Polypyrrol-Makrozyklen des Porphyrin-Typs (d.h. denjenigen, welche dieselbe Zahl von Pyrrolringen und Methinbrücken enthalten) berichtet. Die fünfgliedrige Verbindung 5 wurde durch Kondensation des bekannten Dipyrrylmethan-Derivats 3a mit dem Dialdehyd 4a erhalten. Es ist bemerkenswert, dass unter gleichen Reaktionsbedingungen die Kondensation des Diformyl-dipyrrylmethans 3b mit dem Tripyrran 4b zur Bildung eines Porphyrins und nicht von 5 führt. Diese Beobachtung stimmt mit den Misserfolgen früherer Versuche zur Synthese von Polypyrrol-Makrozyklen unter Anwendung derselben Strategie überein [2,6].

Für das neuartige aromatische System, das der Verbindung 5 zugrundeliegt, wird der Trivialname «Pentaphyrin» vorgeschlagen. Die Konstitution des Pentaphyrins 5 ist hauptsächlich anhand spektroskopischer Daten (¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, FAB-Massenspektrometrie u.a.) eindeutig belegt [7]. Die hohen Werte der Chemischen Verschiebungen der Methin-Protonen (δ 12.44, 12.46 und 12.55 ppm) sowie der peripheren Methyl-Gruppen (δ 4.88, 4.86 und 4.84 ppm) sprechen für das Vorliegen eines diamagnetischen «Ringstroms» innerhalb der Peripherie des 22 π -elektronenhaltigen cyclischen konjugierten Systems (vgl. Lit. [8]). Das



blau-grüne Pentaphyrin 5 weist eine sehr intensive Absorptionsbande im sichtbaren Spektrum (λ_{\max} 458, ϵ_{\max} 238'000 in CH₂Cl₂) auf, deren Intensität jedoch derjenigen der Sapphyrine (z.B. 1: λ_{\max} 450 nm, ϵ_{\max} 530'200 [4]) nicht gleichkommt. Nachdem die Synthese von 5 gelungen war, lag es nahe, die Kon-

densation des Tripyrrans **4b** mit dem entsprechenden Diformyl-Derivat **4a** zu untersuchen. Nach Oxydation des Reaktionsgemisches mit p-Benzochinon konnte ein violetter Farbstoff (λ_{\max} 551 nm, ϵ_{\max} 93'450 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{F}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$) isoliert werden, dessen spektroskopische Daten im Einklang mit der Struktur eines Hexapyrrol-Makrozyklus mit sechs Methinbrücken stehen.

Molekülmodelle zeigen, dass ein derartiges «Hexaphyrin»-Grundgerüst nur dann planar sein kann, wenn zwei exocyclische Doppelbindungen E-konfiguriert sind. Demzufolge kann das Kondensationsprodukt von **4a** und **4b** bedingt durch das Substitutionsmuster beider Reaktionspartner als Gemisch zweier Isomeren (**6** und **7a**) vorkommen. Damit in Einklang beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes drei Signale für die Protonen an den Z-konfigurierten Methin-Brücken, deren Intensitätsverhältnis 2:1:1 entspricht (s. Abb. 1). Das Singulett bei δ 12.42 ppm

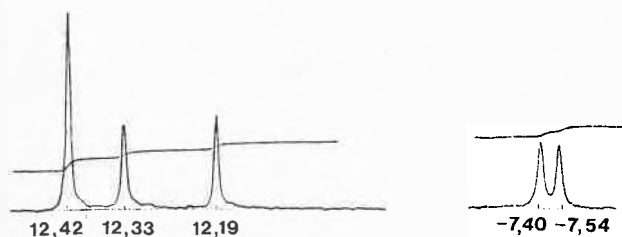


Abb. 1: ^1H -NMR-Spektrum von **6** + **7a** ($\text{F}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{D}$, 400 MHz) im Resonanzbereich der Methin-Protonen (δ -Werte in ppm bezogen auf Tetramethylsilan).

wird den vier homotopen Methin-H-Atomen des Isomeren **6**, das der Symmetriegruppe D_{2h} angehört, zugeordnet. Folglich entsprechen die Signale bei δ 12.33 und 12.19 ppm jeweils einem Paar homotoper Methin-H-Atome des Isomeren **7a** (Symmetriegruppe C_{2h}). Dementsprechend befinden sich im Absorptionsbereich der Protonen an den E-konfigurierten Methin-Brücken zwei Singuletts (bei δ -7.40 und -7.54 ppm) gleicher Intensität, die je einem der beiden Isomeren **6** und **7a** zugeordnet werden müssen. Da beide Signale annähernd die gleiche Intensität haben, müssen beide Isomere **6** und **7a**, obwohl letzteres statistisch mit zweifacher Häufigkeit vorkommen sollte, in gleicher Konzentration vorliegen. Demzufolge soll das Isomere **6** vermutlich aufgrund der geringeren sterischen Wechselwirkung je einer peripheren Methyl-Gruppe an den Ringen, die durch eine E-konfigurierte Methinbrücke miteinander verknüpft sind, um ca. 1,7 kJ/Mol thermodynamisch bevorzugt sein. In jüngster Zeit ist es im Rahmen unserer Arbeiten gelungen, auch das Dodecamethyl-hexaphyrin (**7b**) zu synthetisieren. Erwartungsgemäss kommen im ^1H -NMR-Spektrum von **7b** nur je ein Singulett für die endo- und exoständigen Methinprotonen (bei δ -7.3 bzw. 12.5 ppm) sowie zwei Signale bei δ 4.55 und 4.60 ppm für die peripheren Methyl-Gruppen vor. Die Bildung von Metallkomplexen aus den hier beschriebenen neuartigen makrozyklischen Liganden wird z.Z. untersucht.

Autoreferat

Literatur

- «The Porphyrins» ed. D. Dolphin, Vols I-VII, Academic Press, New York, 1978-1979.
- B. Franck: *Angew. Chem.* **94** (1982), 327, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21** 343 (1982).
- R.B. Woodward: Aromaticity Conference, Sheffield 1966.
- H.J. Broadhurst, R. Grigg und A.W. Johnson: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1972, 2111.
- V.J. Bauer, D.L.J. Clive, D. Dolphin, J.B. Paine III, F.L. Harris, M.M. King, J. Loder, S.-W.C. Wang und R.B. Woodward: *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck. Herrn Professor D. Dolphin (Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver) danke ich für die Zusendung des noch unveröffentlichten Manuskripts.

- B. Franck, G. Fels, G. Ufer, R. Steinkamp, Ch. Wegner und G. Bringmann: *Heterocycles* **6**, 1541 (1977).
- H. Rexhausen und A. Gossauer: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **275**, 1983.
- W.T. Simpson: *J. Chem. Phys.* **17**, 1218 (1949).

The Influence of Mechanical Mixing on Fast, Multiple Reactions

Prof. Dr. J.R. Bourne, Techn.chem. Laboratorium ETH, 8092 Zürich

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

18. Mai 1983

The reactions considered here take place between reagents, typically in solution, which enter a reactor separately. These reagents have, therefore, to be mixed down to the molecular scale in order to bring about reaction. Although two or more phases might be present, reaction in only one phase, i.e. between reagents in miscible solutions, is treated here. The principles apply, however, also to multiphase reactions. Some reactions in solution are sufficiently slow that mixing even on the molecular scale can be accomplished in a time which is an insignificant fraction of the half-life time of the reaction itself. Mixing then clearly precedes reaction and the reaction is slow relative to the mixing. On the other hand fast reactions occur simultaneously with mixing i.e. they occur even in miscible solvents in regions where concentration gradients (reflecting the lack of homogeneity on the molecular scale) exist. Such inhomogeneities cause:

- a) a reduction in the observable reaction rate between reagents initially present in separate streams relative to the inherent or kinetically-controlled rate. Since the classical work of F.J.W. Roughton in 1923 many mixing chambers, rapid flow and stopped-flow methods have been developed to achieve sufficiently fast mixing that inherent reaction rates can be measured. Even today, however, mixing usually needs more than 1 ms in aqueous or similar solutions.
- b) depending upon the mechanism and kinetics of multiple reactions a change of product distribution (or selectivity) relative to reaction in the chemical (or kinetically-controlled) regime. Considerable changes in the yield of R have been observed for rapid competitive, consecutive reactions of the type



as well as in the molecular weight distribution of some polymerisations and in the distribution of copolymer compositions etc. Failure to secure high selectivity, particularly at industrial scale, results in wastage of raw materials in making less desirable products and wastage of energy separating and working-up the desired product.

When reactions are fast, two operating modes are used for stirred tank reactors. Semi-batch operation consists of placing one reagent solution in the agitated reactor and gradually pumping in the second one. (For the competitive, consecutive reactions above B would be fed into A to obtain a high yield of the intermediate R). In continuous operation, however, both solutions would be fed into the tank, which maintained a constant liquid volume e.g. by overflow, and all concentrations would finally attain steady-state values. In both cases the ultimate mechanism of bringing about the mixing of A and B on the molecular scale (often termed micromixing) is molecular diffusion. Before however attaining such fine-scale homogeneity, a coarser scale mixture is formed by turbulent motions. During this phase of convective mixing, little homogeneity on the molecular scale and practically no reaction result. Turbulence nevertheless accelerates reaction by deforming fluid elements, so that the contact area between regions having different compositions is increased, whilst simultaneously the diffusion paths are reduced. Diffusion occurs in a laminated fluid structure, which is undergoing deformation (e.g. shearing and compression) to form extended, thin sheets of fluid. Results from the statistical theory of lo-

cally isotropic, homogeneous turbulence indicate that diffusion in the thinning sheets of fluid becomes important when their thickness is on the order of or smaller than the Kolmogoroff velocity microscale, given by $\nu^{1/4}/\epsilon^{1/4}$ (ν = kinematic viscosity, ϵ = energy dissipation rate per unit mass). (This is the linear scale below which the turbulent kinetic energy rapidly decays through the action of viscosity). At such small scales velocity distributions are linear and the shear field is uniform, the rate of deformation being proportional to $(\epsilon/\nu)^{1/2}$. Thus the process of mixing on the molecular scale may be represented as molecular diffusion within progressively thinning fluid laminae, and reasonable estimates of the parameters may be obtained from Fluid Mechanics.

Several substitutions of the competitive, consecutive type are sufficiently rapid that reaction occurs before the reagents have been completely mixed. Under these circumstances the yield of the intermediate R is substantially lower than if it had been possible (e.g. by slowing down the kinetics) to mix completely before reaction started. The selectivity and product spectrum then depend not only on the classical variables of chemical kinetics (e.g. stoichiometric ratio and ratio of the rate constants for the two reactions), but also on fluid mechanical quantities (e.g. rate of stirring and viscosity of reaction medium). Examples include single phase nitrations of durene and other aromatic hydrocarbons, brominations of resorcinol and 1,3,5-trimethoxybenzene, iodinations of l-tyrosine and p-cresol, and the diazo couplings of 1-naphthol and 4-sulphophenyl-diazonium ion. Experiments with these reactions have shown how the yield of R depends upon reactor size, the type of mixing impeller, the stoichiometric ratio of A and B, the volume ratio in which A and B are mixed, the reactivity and rate constants of the reactions as well as their ratio, the impeller speed, the rate of addition of B to a semi-batch reactor and the mean residence time in a continuous reactor, the viscosity of the solutions, the location of the feed pipe(s), the mode of reactor operation (semi-batch and continuous), etc. Furthermore the product distributions predicted from the above theory of simultaneous diffusion and chemical reaction agreed well with measurements.

Further information, including references to the original literature, may be obtained from series of articles in Helvetica Chimica Acta, entitled «Chemical selectivities disguised by mass diffusion» by P. Rys and co-workers, as well as in Chemical Engineering Science, entitled «Mixing and fast chemical reaction» by J.R. Bourne and co-workers.

Summarized by the author

Optische Rastermikroskopie - das Laser-Scan-Mikroskop

von Dr. V. Wilke, Carl Zeiss, ZF-Lab 1, D-7082 Oberkochen

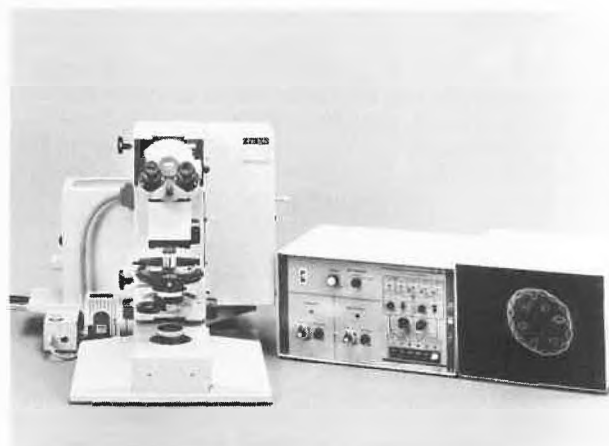
Kolloquium für Photographie und Bildverarbeitung in Zürich
26. Mai 1983

Während in der Elektronenmikroskopie Rasterverfahren seit vielen Jahren mit Erfolg eingesetzt werden und zu sehr interessanten Ergebnissen geführt haben, ist in der optischen Mikroskopie diese Technik bisher nur sehr begrenzt (Scanning Photometer) angewandt worden. Gründe dafür liegen wohl zum einen in der recht aufwendigen und langsamen Objekt-Scan-Technik, zum anderen bei den eingesetzten konventionellen Lichtquellen. Mit den heute verfügbaren Lasern stehen nun zuverlässige Lichtquellen zur Verfügung, die in den unterschiedlichsten Spektralbereichen gut kollimiertes Licht abstrahlen. Ausserdem haben die Anforderungen der Laser-Drucktechnik zu leistungsfähigen Ablenkelementen für Laserstrahlen geführt. Beide Entwicklungen ermöglichen den Aufbau eines optischen Mikroskops, bei dem nicht mehr das Objekt ganzflächig beleuchtet und dann vergrössert abgebildet wird, sondern bei dem das Objekt Punkt für Punkt optisch abgetastet und das remittierte Licht mit Photodetektoren registriert wird. Das Bild entsteht dann erst durch Zusammensetzung dieser elektronischen Signale.

Welche Vorteile verspricht man sich von dieser Art der Mikroskopie?

- Der Einfluss des im Objekt quergestreuten Lichts wird durch die punktweise, sequentielle Objektbeleuchtung stark verringert.
- Kontrast und Helligkeit des entstehenden Bildes sind elektronisch kontrollierbar.
- Ohne optische Eingriffe kann ein Zoom realisiert werden, indem das Grössenverhältnis von Abtastfeld zu Bildfeld variiert wird.
- Quantitative und (spektral-) analytische Methoden sind durch den Einsatz von Photoempfängern als «bildaufnehmende» Elemente möglich.
- Eine Kopplung zu bildverarbeitenden Systemen ist einfach realisierbar.

Die Auflösung eines solchen Mikroskops ist - da es ein optisches Mikroskop ist - wie beim konventionellen Mikroskop durch die Lichtwellenlänge und Objektivapertur bestimmt. Allerdings können sehr schwache Kontraste beliebig verstärkt werden, und in Verbindung mit dem Zoom können Details nahe der Grenzauflösung noch deutlich dargestellt werden.



Auf der Basis solcher Ueberlegungen wurden bei Carl Zeiss, Oberkochen, Prototypen eines derartigen Laser-Scan-Mikroskops (LSM) gebaut (Abb. 1). Als Lichtquelle werden HeCd- (442 nm), Ar- (458-514 nm) und HeNe-Laser (633 nm) eingesetzt, die «Scanner» sind Spiegelgalvanometer, die um orthogonale Achsen schwingen. Zur Fokussierung des Laserstrahls auf das Objekt werden konventionelle Mikroskopobjektive verwendet, die unabhängig vom Scanwinkel die volle Auflösung garantieren. Bisher wurden bei hochaperturigen Objektiven Strukturen bis zu $0,25 \mu\text{m}$ aufgelöst. Der Rasterablauf und damit die Bildentstehung wird (ähnlich wie beim Elektronenrastermikroskop) von einer Rasterelektronik gesteuert. Das von den einzelnen Objektpunkten remittierte oder transmittierte Licht wird von Photomultipliern detektiert, in einem Videoverstärker verstärkt und auf einem Bildschirm dargestellt. Dort entsteht (innerhalb von 2 s) das Bild des Objekts in der gewünschten Kontrastierung. Durch den Einsatz eines Bildspeichers, der laufend ausgelesen wird, ist eine bequeme Beobachtung des Bildes möglich.

Da das LSM auf einem konventionellen Mikroskop-Stativ basiert, ist mit diesem Gerät auch konventionelle Mikroskopie in Durchlicht und Auflicht möglich. Im Laserscan-Betrieb können nahezu alle Mikroskopie-Verfahren wie Durchlicht, Auflicht, Fluoreszenz, Differential-Interferenzkontrast (DIC) usw. betrieben werden. Dabei ist die optische Kontrastierung jeweils nur die erste Stufe, da elektronisch ja noch Kontrast und Helligkeit eingestellt werden können.

Anwendungen für das Laser-Scan-Mikroskop finden sich überall dort, wo es um die Sichtbarmachung schwacher Kontraste oder die Auflösung feiner Details geht. Durch die gute Fluoreszenzausbeute bei geringer Präparatbelastung zeichnen sich z.B. auf dem Gebiet der Gentechnologie bzw. Immunbiologie interessante Anwendungen ab. Auch bei der Produktionskontrolle in der Halbleiterindu-

strie, wo es um die Kontrastierung und Messung sehr schmaler ($\leq 1 \mu\text{m}$) Lackstrukturen geht, werden wichtige Anwendungsgebiete gesehen. Ausserdem lassen sich fertige Schaltkreise mit dem LSM als Mikrosonde prüfen, indem die durch den fokussierten Laserstrahl optisch induzierten Elektronen (OBIC) nachgewiesen werden.

Diese wenigen Anwendungen sollen nur beispielhaft für viele andere stehen, die zur Zeit untersucht werden bzw. auch noch gar nicht bekannt sind. Das Potential dieser «optischen Rastermikroskopie» lässt sich im Moment nur erahnen - die Anwendungen haben gerade erst begonnen, aber wir sind sicher, dass diese Methode viele interessante Ergebnisse ermöglichen wird. Autoreferat

Untersuchungen ultrakurzer, molekularer und biophysikalischer Prozesse mit Hilfe von Pikosekunden-Laserspektroskopie

Prof. Dr. *Wolfgang Kaiser*, Physik Departement der Technischen Universität München, D-8000 München 8. Juni 1983

Seit einer Reihe von Jahren ist es möglich geworden, Laserimpulse von nur wenigen Pikosekunden (10^{-12}s) herzustellen und durch nachfolgende Systeme (z.B. parametrischer Prozess) über einen weiten Spektralbereich abstimmbare zu machen. Mit Hilfe ultrakurzer Lichtimpulse werden zwei Themen bearbeitet: die Besetzungsdauer von Normalschwingungen polyatomarer Moleküle in der flüssigen Phase und die Primärprozesse der Photosynthese der Purpormembran des Halobakteriums halobium.

Durch Einstrahlung von Infrarotimpulsen von etwa 4 ps Dauer ist es möglich, wohldefinierte CH-Streckschwingungen resonant anzuregen. Die momentane Ueberbesetzung dieser Schwingungszustände wird durch Abtasten mit einem zweiten (grünen) Lichtimpuls gemessen, wobei das Anti-Stokes-Streusignal als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abtastimpuls beobachtet wird. Anhand von mehreren Molekülen mit geringen Strukturunterschieden wird der individuelle Charakter der Besetzungsdauer gezeigt. Die Energie der angeregten Schwingung verteilt sich zunächst rasch ($< 1 \text{ ps}$) über energetisch benachbarte CH-Streckschwingungen z.B. auf ramanaktive Zustände. Anschliessend wird die Schwingungsenergie auf Kombinationszustände und Obertöne übertragen. Die Transfer-Raten werden durch die Grösse der anharmonischen Kopplung bestimmt. Letztere lässt sich aus Untersuchungen der Infrarot- und Ramanspektren abschätzen. Starke anharmonische Kopplung von Grundschwingungen mit Kombinationsönen äussert sich in einer Anhebung der Intensitäten der ansonsten schwachen Kombinationsübergänge (Fermiresonanz). Experimentelle Lebensdauern der CH-Streckschwingungen zwischen 1 ps und 30 ps wurden beobachtet; die Uebereinstimmung mit theoretischen Abschätzungen ist gut.

Von besonderem Interesse ist die Möglichkeit, die weitere Dissipation der Schwingungsenergie zu verfolgen. In dem relativ kleinen Molekül Acetylen konnte die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung bei rund 2000 cm^{-1} direkt in ihrem zeitlichen Verlauf beobachtet werden. Zunächst wird wieder eine CH-Streckschwingung (bei 3294 cm^{-1}) angeregt und - nach Energieübertrag in Kombinationstöne - der Aufbau und Zerfall der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung beobachtet. Da der direkte Uebergang der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingung in benachbarte Kombinationsöne aus Symmetriegründen verboten ist, werden kleine Energietransferenzen erwartet. Tatsächlich wurde im Experiment ($\text{HC}\equiv\text{CH}$ in CCl_4) eine «extrem lange» Besetzungsdauer der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingung von 240 ps gefunden.

In den letzten Jahren hat sich gezeigt, dass auch in biologischen Systemen sehr schnelle Prozesse auftreten können. Im Folgenden sollen Untersuchungen an dem aus der Purpormembran des Halobakteriums halobium gewonnenen Poteinkomplex kurz diskutiert werden. Dieses photosynthetische System erscheint auf den ersten Blick sehr einfach. Es besteht aus nur einem Protein von bekannter Sequenz und nur einem Chromophor, einem Retinal, das mit dem Protein durch eine protonierte Schiff'sche Base verknüpft ist. Nach Absorption eines Lichtquants durch das Retinal entsteht jedoch ein komplexer Zyklus verschiedener Absorptionsprozesse, die im Einzelnen nicht verstanden sind. Man weiss, dass nach der Lichtabsorption eine $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ Isomerisation und eine Protonentranslokation auftritt.

Wir haben ein experimentelles System aufgebaut, das sich durch eine verbesserte zeitliche Auflösung ($< 1 \text{ ps}$), eine hohe Empfindlichkeit ($1/10$ Photon pro Chromophor) und eine weite spektrale Abstimmbarkeit auszeichnet. Unsere Messungen zeigen, dass die erste Absorptionsänderung nach Einstrahlung in die Retinalbande ausserordentlich rasch ($< 1 \text{ ps}$) erfolgt. Gleichzeitig wird die UV-Fluoreszenz eines Proteintryptophans beobachtet, die über die Absorption des Retinals in einer Zweistufen-Anregung erzeugt wird. Aus dem zeitlichen Verlauf der Anregung mit zwei Impulsen verschiedener Frequenz kann auf eine sehr kurze Lebensdauer ($< 1 \text{ ps}$) des Zwischenzustands geschlossen werden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der angeregte S_1 -Zustand des Retinals eine sehr kurze Lebensdauer aufweist und eine sehr schnelle Konformationsänderung (wahrscheinlich ein erster Schritt in der Isomerisierung) zu einem neuen Absorptionszustand führt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass neue ultrakurze Messverfahren existieren, die eine bisher nicht erreichte zeitliche Auflösung in einer Reihe molekularer und biologisch interessanter Untersuchungen ermöglichen. Auf diese Weise kann unser Verständnis von «Primärprozessen» wesentlich verbessert werden. Autoreferat

Literatur

- A. Seilmeier und W. Kaiser: Appl. Phys. 23, 113 (1980).
 C. Kolmeder, W. Zinth und W. Kaiser: Chem. Phys. Lett. 91, 323 (1982).
 W. Zinth, C. Kolmeder, B. Benna, A. Irgens-Defregger, S.F. Fischer und W. Kaiser: J. Chem. Phys. 78, 3916 (1983).

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

Schwer abbaubare organische Stoffe in Abwässern der Zellstoffherstellung: Auftreten und Verhalten in einer biologischen Kläranlage

Christian Leuenberger, Robert Coney, James W. Graydon, Eva Molnar-Kubica und Walter Giger
Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG),
CH-8600 Dübendorf

Abstract

In wastewater effluents of a Swiss pulp mill more than 50 organic chemicals were identified including chlorinated phenols, chloroform, chlorinated terpenoids and chlorinated resin acids. Quantitative determinations were performed to investigate the behaviour of the most abundant constituents during wastewater treatment in an activated sludge process. In particular, the chlorinated compounds were only partly eliminated. The lipophilic chlorinated phenols were physically absorbed to some extent into the activated sludge biomass. The importance of this non-biological elimination mechanism was evaluated by applying distribution coefficients between activated sludge particles and water which were determined for a series of chlorinated phenols. Chloroform and other purgeable compounds were removed mainly by transfer into the ambient air. The impact of the persistent wastewater constituents on the water quality in the receiving River Aare was assessed. It was estimated that the concentrations of chlorinated phenols in the river caused by the discharge of the treated pulp mill wastewater are about 10 times lower than the levels of pentachlorophenol which typically occur in Swiss rivers receiving effluents from municipal wastewater treatment plants.

1. Einleitung

Bei der Herstellung von Zellstoff aus Holz wird Prozesswasser in grossen Mengen benötigt. Die anfallenden Abwässer sind ausserordentlich stark durch organische Stoffe belastet. Die Zellstoffherstellung beruht auf der Freilegung der cellulosehaltigen Fasern und deren Reinigung durch Chemikalien, Druck und Temperatur [1]. Hauptsächlich zwei Verfahren werden zur Gewinnung des Rohzellstoffes eingesetzt: (i) die saure Sulfat-Kochung und (ii) die basische Sulfid-Kochung (auch Kraft- oder Sulfat-Verfahren). Für die Erreichung eines höheren Weissheitsgrades wird der Zellstoff anschliessend in mehrstufigen Verfahren gebleicht, wobei vor allem Chlor, Chlordioxid und Sauerstoff als Oxidationsmittel eingesetzt werden. Bei jedem Prozessschritt der Zellstoffherstellung müssen intensive Waschvorgänge nachgeschaltet werden. Der schliesslich gewonnene Zellstoff macht nur 40-45% des ursprünglichen Trockengewichtes des Holzes aus. Ausser der Cellulose enthält Holz nämlich noch 20-

30% Hemicellulose (leicht durch Säure hydrolysierbare Kohlenhydrate), 20-30% Lignin (aus Phenylpropan-Bausteinen unregelmässig aufgebaute Biopolymere) und 5-15% Extraktivstoffe (Harzsäuren, Fettsäureester, Terpene, etc.). Die Abwässer aus der Zellstofffabrikation sind folglich mit etwa 50 Gewichtsprozenten des verarbeiteten Holzes belastet. Verständlicherweise wurden deshalb von der Zellstoffindustrie, insbesondere von der einzigen schweizerischen Zellstofffabrik, der Cellulose Attisholz AG, grosse Anstrengungen unternommen, um durch Weiterverarbeitung der Abwässer eine bessere Rohstoffverwertung zu erreichen [2, 3].

Die Rohstoffausnützung kann durch Eindampfen der Ablaugen sowie durch Sprit- und Hefeproduktion bis auf 90% gesteigert werden. Die damit erreichte Verminderung der Gewässerbelastung kann durch interne Massnahmen, vorwiegend durch Schliessung von Wasserkreisläufen, nochmals gesteigert werden. Die immer noch anfallenden Restabwässer stammen zur Hauptsache aus der Zellstoffbleicherei, aus Eindampfkondensaten und aus Waschwässern der Nebenbetriebe [3]. Untersuchungen in Nordamerika, Skandinavien und Japan haben gezeigt, dass diese Abwässer unter anderem schwer abbaubare Verbindungen, wie chlorierte Ligninsulfonsäuren, chlorierte Harzsäuren, chlorierte Phenole und chlorierte Kohlenwasserstoffe enthalten. Diese Abwässer sind unverdünnt akut toxisch gegenüber Wasserlebewesen, mutagen und zeigen für einzelne Verbindungen Anreicherung in Wasserlebewesen und in der aquatischen Nahrungskette [4].

Die Cellulose Attisholz AG hat auch bei der Reinigung der Restabwässer grosse Anstrengungen unternommen. Eine zweistufige Belebtschlammanlage (Abb. 1) eliminiert die biologisch abbaubaren Substanzen bis zu 95%. Daneben enthalten diese Abwässer aber etwa zur Hälfte schwer abbaubare Stoffe, be-

zogen auf den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) [5] und auf den gelösten organischen Kohlenstoff (dissolved organic carbon, (DOC)). Ueber das Verhalten schwer abbaubarer Einzelstoffe bei der Abwasserreinigung von Bleichereiabwässern der Zellstofffabrikation wurde bisher wenig veröffentlicht [4, 6]. Wir berichten hier über die Ergebnisse einer Untersuchung, welche von der EAWAG (Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz) in Zusammenarbeit mit der Cellulose Attisholz AG durchgeführt wurde. Folgende Fragestellungen standen dabei im Vordergrund:

- 1) Welche Phenolverbindungen, welche extrahierbaren und welche ausblasbaren Neutralstoffe treten im rohen und im gereinigten Abwasser der Attisholz Zellstofffabrik auf?
- 2) Welche Konzentrationen und Frachten dieser Stoffe sind vorhanden? Wie gut und durch welche Vorgänge (biologischer Abbau, Sorption, Transport in die Luft) werden diese Verbindungen eliminiert?

Rohabwasser

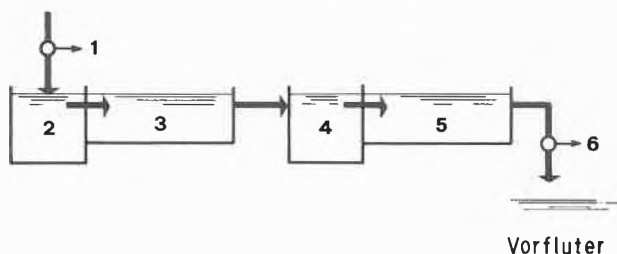


Abb. 1: Prinzipschema der biologischen Abwasserreinigungsanlage. 1: Probenahmestelle des Zuflusses, 2: Belebungsbecken der 1. Stufe (Abbau der Abwasserinhaltsstoffe durch Mikroorganismen, Tiefenbelüftung), 3: Nachklärbecken der 1. Stufe (Sedimentation des entstandenen Belebtschlammes), 4: Belebungsbecken der 2. Stufe, 5: Nachklärbecken der 2. Stufe, 6: Probenahmestelle des Abflusses.

- 3) Welche Bedeutung haben die Restverunreinigungen für die Wasserqualität des Vorfluters?

2. Experimentelles

2.1 Probenahme

Für die Untersuchung der Phenole, der extrahierbaren Neutralstoffe und der Molekulargewichtsverteilung wurden mengenproportionale 24-Std.-Sammelproben des Zulaufs und des Ablaufs der biologischen Kläranlage entnommen (Abb. 1), wobei eine Aufenthaltszeit des Abwassers von 12 Std. berücksichtigt wurde. Die ausblasbaren Verbindungen und die chlorierten C_1/C_2 -Kohlenwasserstoffe wurden in Stichproben über 12 Std. in zweistündigen Abständen des Zulaufs und, um 12 Std. verschoben, des Ablaufs untersucht. Die Proben für die Bestimmung der Phenole wurden bei $pH = 2$ im Dunkeln bei $4^\circ C$ aufbewahrt, die übrigen Proben im Dunkeln bei $4^\circ C$.

2.2 Bestimmung der Wasserinhaltsstoffe

2.2.1. Phenole

Die Anreicherung wurde nach der Methode von *Giger* und *Schaffner* [7] ausgeführt. Sie umfasste eine Wasserdampfdestillation, gefolgt von einer basischen Extraktion des Destillates zur Abtrennung der Neutralstoffe und schliesslich eine Chromatographie an deaktiviertem Kieselgel zur Entfernung der organischen Säuren. Die Einzelverbindungen wurden mit Hilfe von 2,4,6-Tribromphenol als internem Standard quantifiziert.

2.2.2. Flüchtige Verbindungen

Chlorierte C_1 - und C_2 -Kohlenwasserstoffe: Die Extraktion geschah in 30-ml-Probeflaschen mit Septumverschluss. Nach der Zugabe von Pentan und 1,2-Dibromethan als interne Standardverbindung (mittels Spritzen durch das Septum) wurden die flüchtigen Verbindungen in die Pentanphase extrahiert.

Ausblasbare Verbindungen: Zur Anreicherung der ausblasbaren organischen Abwasserinhaltsstoffe wurde das «closed-loop gaseous stripping»-Verfahren nach Prof. Grob eingesetzt [8]. Mittels dieser Methode wurden leichtflüchtige, unpolare Verbindungen in einem geschlossenen Luftkreislauf aus der Wasserprobe ausgeblasen und auf einem Mikroaktivkohlefilter (ca. 2 mg) adsorbiert. Die Abwasserproben wurden mit vorgestripptem, bidestilliertem Wasser 1:1 verdünnt und mit 1-Chlorhexan, 1-Chlordekan und 1-Chlortetradekan als interne Standards versetzt. Die Ausblaszeit bei $30^\circ C$ betrug 60 Minuten. 1-Chloroktan und 1-Chlordekan wurden direkt auf den Aktivfilter gegeben und mit den adsorbierten Abwasserinhaltsstoffen mittels Schwefelkohlenstoff eluiert.

2.2.3. Extrahierbare Neutralstoffe

Die Neutralstoff-Fraktion aus der Phenolabtrennung wurde mit Hilfe einer Mikro-Snyder-Kolonnen aufkonzentriert und in einer Glassäule mit 5 ml aktiviertem Kieselgel mit 20 ml Pentan, 20 ml Methylchlorid und 20 ml Aceton chromatographiert. Die einzelnen Fraktionen wurden wiederum mit einer Mikro-Snyder-Kolonnen auf 1 ml eingengt.

2.2.4. Gaschromatographie und Strukturbestimmung

Alle Verbindungen wurden gaschromatographisch unter Verwendung von deaktivierten (persilylierten) Glaskapillarsäulen (OV-1, OV-73, OV-101, SE-52, SE-54) getrennt und durch Vergleich mit Referenzsubstanzen bzw. mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie quantifiziert bzw. nachgewiesen. Die relativen Standardabweichungen betragen 5-10%. Die Phenole wurden als freie Verbindungen bestimmt. Die Nachweisgrenze lag bei $0,5 \mu g/l$. Die Trennung der chlorierten C_1 - und C_2 -Kohlenwasserstoffe erfolgte mittels dickfilmigen Säulen. Die Bestimmung erfolgte mittels eines Elektroneneinfang-

detektors. Die Nachweisgrenzen waren 0,01 - 0,1 $\mu\text{g/l}$.

2.3 Sorptionsuntersuchungen

2.3.1 Bestimmung von Verteilungskoeffizienten chlorierter Phenole im System Belebtschlamm/Abwasser der biologischen Kläranlage.

Nach der Probenahme von je ca. 1 Liter Rückführschlamm aus den Nachklärbecken der ersten und zweiten Stufe (je ca. 10 g Trockengewicht Belebtschlamm) wurde dieser während 1 Std. bei Zimmertemperatur gerührt, abzentrifugiert, und anschließend wurden im Zentrifugat der pH und die Konzentrationen der chlorierten Phenole bestimmt. Vom sedimentierten Schlamm wurde ein Aliquot bei 105°C während 24 Std. getrocknet und das Trockengewicht und der organische Kohlenstoffanteil bestimmt. Der Rest des Schlammes wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und in einer Soxhlet-Apparatur mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die Phenole im Extrakt wurden ebenfalls nach der beschriebenen Methode [7] bestimmt.

2.3.2. Sorptionskinetik im Modellexperiment

Belebtschlamm der Abwasserreinigungsanlage (ARA) Fällanden wurde zweimal mit Phosphatpufferlösung (0,01 M, pH = 6,9) gewaschen, in einen Messkolben mit bekanntem Inhalt transferiert, mit sauerstoffgesättigter Phosphatpufferlösung vollständig aufgefüllt und mit den entsprechenden Verbindungen aufgestockt und gerührt. Die Bestimmung der Konzentration in der Wasserphase erfolgte nach gemessenen Zeitabschnitten durch Analyse aliquoter Proben nach der Methode von Renberg und Lindström [9].

2.3.3. Sorptionsisothermen im Modellexperiment

Diese Experimente erfolgten prinzipiell gleich wie für die Sorptionskinetik. Als Aequilibrierungszeit wurden drei Stunden gewählt. Danach wurde abzentrifugiert und durch eine G3-Glasfilternutsche abfiltriert. Die Bestimmung der aufgestockten chlorierten Phenole erfolgte wie oben beschrieben.

3. Resultate und Diskussion

3.1. Einzelstoffe: Konstitution und Mengen

3.1.1. Phenole

Abbildung 2A zeigt das Gaschromatogramm der Phenolverbindungen, welche aus dem Rohabwasser (Zulauf zur biologischen Kläranlage) isoliert wurden. Neben den chlorierten Phenolen und Guaiakolen (o-Methoxyphenole), die in Tabelle 1 aufgeführt sind, wurden auch alkylierte Phenole (C_2 - und C_4 -Phenole^{a)}), Guaiakol und ein C_3 -Guaiakol identifiziert. Die chlorierten Phenole und Guaiakole im Abwasser der Zellstoffherstellung stammen aus dem Bleichprozess mit Chlor und der anschließenden alkalischen Extraktion des Zellstoffs. Diese Verbindungen werden durch elektrophile Chlorsubstitution und

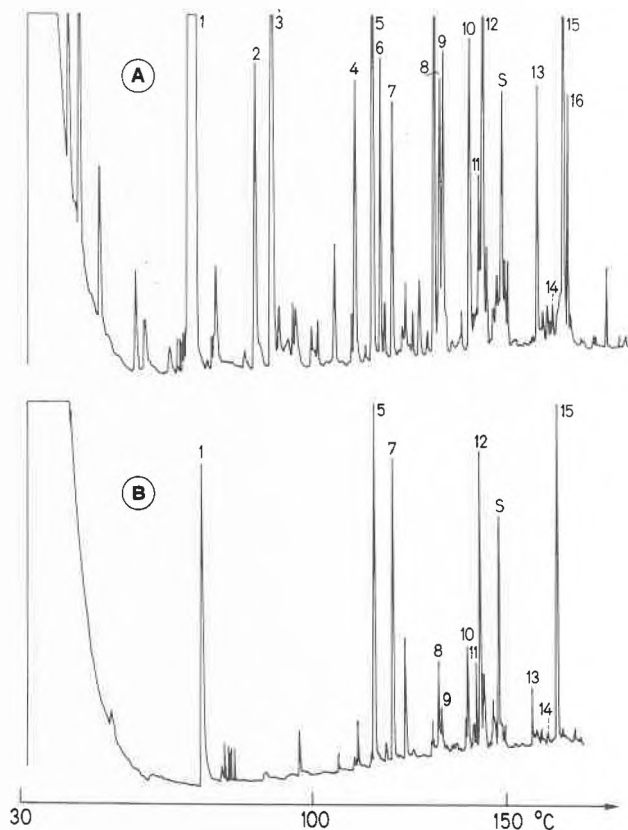


Abb. 2: Gaschromatogramme extrahierter Phenolverbindungen aus A) Rohabwasser und B) biologisch gereinigtem Abwasser.

Trennsäule: 5°/oo OV - 73, 32 m x 0,3 m i.d..

Trägergas: Wasserstoff 0,6 atm.

Injektion: 30 sec splitlos bei Raumtemperatur. Säulentemperatur 30 - 180°C, 2,5°C/Min. nach 5 Minuten. Flammenionisations-Detektor.

1: Guaiakol, 2: 2,4-Dichlorphenol, 3: C_2 -Phenol, 4: C_4 -Phenol, 5: 2,4,6-Trichlorphenol, 6: C_3 -Guaiakol, 7,8,9: Dichlorguaiakol, 10: 2,3,4,6-Tetrachlorphenol, 11: 3,4,6-Trichlorguaiakol, 12: 3,4,5-Trichlorguaiakol, 13: 4,5,6-Trichlorguaiakol, 14: Pentachlorphenol, 15: Tetrachlorguaiakol, 16: 2,6-Dimethoxy-3,4,5-trichlorphenol, S: 2,4,6-Tribromphenol (interner Standard).

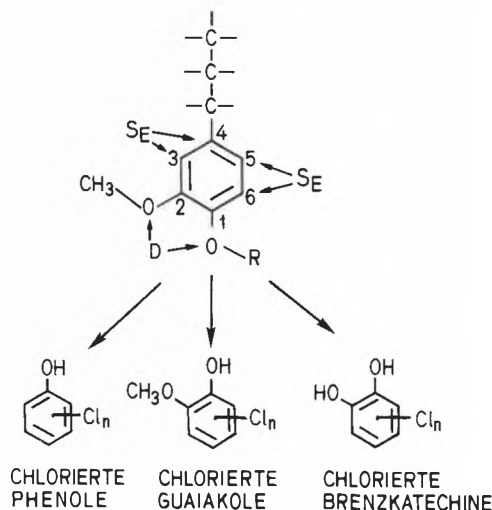


Abb. 3: Reaktionsmöglichkeiten des Chlors mit den Guaiakylpropan-Bausteinen des Lignins und mögliche Produkte. S_E = Elektrophile Substitution der aromatischen Wasserstoffatome und der Propylgruppe. D = Demethylierung bzw. Dealkylierung (Etherspaltung).

^{a)} C_n -Phenole sind Phenole mit n zusätzlichen Kohlenstoffatomen als Alkylsubstituenten.

Tabelle 1: Chlorierte Phenole im Zulauf und Ablauf der biologischen Kläranlage der Cellulose Attisholz AG

Verbindung	Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$]				Mittlerer Wirkungsgrad [%]	Jahresfracht im Ablauf [t/Jahr]
	Zulauf		Ablauf			
	Mittelwert ¹⁾	Spannweite	Mittelwert ¹⁾	Spannweite		
2,4-Dichlorphenol	7,1	3,8-9,7	5,2	2,2-8,2	27	0,09
2,4,6-Trichlorphenol	19,8	14,1-26,0	14,2	7,6-20,8	28	0,26
Dichlorguaiakol	8,0	6,0-11,8	3,7	2,2-6,7	54	0,07
Dichlorguaiakol						
Dichlorguaiakol						
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	7,3	4,9-12,1	4,9	1,9-8,5	33	0,09
3,4,6-Trichlorguaiakol	3,4	1,4-5,5	2,8	1,3-5,0	18	0,05
3,4,5-Trichlorguaiakol	20,9	12,5-29,3	13,3	5,0-21,2	36	0,24
4,5,6-Trichlorguaiakol	3,4	2,0-3,7	2,2	1,1-3,1	35	0,04
Pentachlorphenol	1,9	0,7-3,9	1,4	0,7-2,0	26	0,02
Tetrachlorguaiakol	16,2	11,5-21,5	14,1	10,2-16,2	13	0,29

¹⁾ Mittelwert von 4 Doppelsammelproben (5.3. - 23.6.1981)

Aryletherspaltung des Guaiakylpropankörpers des Lignins gebildet (Abb. 3). Die Zuordnung der gaschromatographischen Peaks zu eindeutigen Konstitutionen war nicht in jedem Fall möglich. Von sechs möglichen konstitutionsisomeren Dichlorguaiakolen wurden mittels GC/MS deren drei nachgewiesen (Peaks Nr. 7, 8, 9 in Abb. 2A). Mangels authentischer Verbindungen war aber die Bestimmung der Substitutionsstellung nicht möglich. Zwei von vier Trichlorguaiakolen, nämlich 3,4,5- und 4,5,6-Trichlorguaiakol (Peaks Nr. 12, 13) wurden mittels Koinjektion mit den authentischen Substanzen identifiziert. Für eine weitere Verbindung (Peak Nr. 11), aufgrund des Massenspektrums ebenfalls ein Trichlorguaiakol, kamen entweder 3,4,6- oder 3,5,6-Trichlorguaiakol in Frage. Die zweite Struktur kann aufgrund einer mechanistischen Betrachtung der Bildungsreaktion von Chlorguaiakolen aus Lignin ausgeschlossen werden (Abb. 3: elektrophile aromatische Substitution der aliphatischen Seitenkette in 4-Stellung durch Chlor). Im Zulauf zur biologischen Kläranlage wurde zusätzlich 2,6-Dimethoxy-3,4,5-trichlorphenol identifiziert. Neben Phenolen und Guaiakolen wären auch chlorierte Brenzkatechine zu erwarten [4] (Abb. 3). Die verwendete analytische Methodik (Extraktion der lipophilen Phenole, Gaschromatographie der freien Phenole) erlaubte jedoch die Bestimmung dieser Verbindungen nicht.

Das Gaschromatogramm in Abb. 2 B zeigt, dass einige chlorierte Phenole und Guaiakole auch im Ablauf der biologischen Kläranlage vorhanden sind, während die nichtchlorierten Verbindungen zum grössten Teil eliminiert werden. In Tabelle 1 sind die gefundenen Konzentrationen im Zulauf und Ablauf, die Wirkungsgrade in % und die jährlichen Frachten (t/Jahr) im Ablauf aufgeführt. Aufgrund ihrer Mengen lassen sich die gefundenen Verbindungen in drei Gruppen einteilen. Die Hauptkomponenten im Zulauf und im Ablauf sind 2,4,6-Trichlorphenol, 3,4,5-Trichlorguai-

kol und Tetrachlorguaiakol (13-21 $\mu\text{g/l}$). Zur zweiten Gruppe mit mittleren Konzentrationen gehören 2,4-Dichlorphenol und 2,3,4,6-Tetrachlorphenol mit Zulauf-Konzentrationen $\sim 7 \mu\text{g/l}$. In kleineren Konzentrationen vorhanden sind die Dichlorguaiakolisomeren, die zwei übrigen Trichlorguaiakole und Pentachlorphenol. Alle gefundenen chlorierten Phenole sind schwer abbaubar und werden durch die biologische Kläranlage nicht effizient eliminiert. Zwar sind die mittleren Konzentrationen der identifizierten Verbindungen im Ablauf relativ klein (1,4-14,2 $\mu\text{g/l}$), doch ergeben sich durch die grossen Abwassermengen ($\sim 0,58 \text{ m}^3/\text{sec}$) trotzdem recht beträchtliche Restfrachten, welche in den Vorfluter (Aare) gelangen (total chlorierte Phenole ca. 1.2 t/Jahr). Die gefundenen Konzentrationen sind in der gleichen Grössenordnung wie in Abwässern anderer Zellstofffabriken [4].

3.1.2. Chlorierte C_1 - und C_2 -Kohlenwasserstoffe

Chloroform ist mit 299 bzw. 104 $\mu\text{g/l}$ im Zu- und Ablauf der biologischen Kläranlage die weitaus wichtigste Verbindung unter den gefundenen chlorierten C_1 - und C_2 -Kohlenwasserstoffen (Tabelle 2). Die Halbtageschwankungen der Chloroform-Konzentration lagen für den Zulauf zwischen 251 und 353 $\mu\text{g/l}$. Die entsprechenden gemittelten Frachten im Zulauf und im Ablauf betragen 5,5 bzw. 1,9 t/Jahr. Wie bei der Wasserchlorung entsteht Chloroform durch Methylketonspaltung (Haloform-Reaktion) in der Zellstoffbleicherei [10]. Dichlorbrommethan ist ein typisches Nebenprodukt der Chloroformbildung bei der Anwesenheit von Bromid im Chlorungsprozess. Die übrigen Verbindungen (Tri- und Tetrachlorethen, 1,1,1-Trichlorethan und Tetrachlorkohlenstoff), die nur in Spuren vorhanden sind, stammen vermutlich nicht aus der Zellstoffbleicherei, sondern sind bereits im Prozesswasser, welches aus der Aare stammt, enthalten. Tatsächlich findet man diese Verbindungen

Tabelle 2: Chlorierte C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffe im Zulauf und Ablauf der biologischen Kläranlage

Verbindung	Konzentration [µg/l]		Mittlerer Wirkungsgrad [%]
	Zulauf Mittelwert ¹⁾	Ablauf Mittelwert ²⁾	
Chloroform	299	104 ³⁾	65
Dichlorbrommethan	0,33	0,04	67
Tetrachlorkohlenstoff	0,56	0,04	93
1,1,1-Trichlorethan	0,12	0,10	17
Trichlorethen	0,43	0,33	23
Tetrachlorethen	0,10	0,05	50

- 1) Mittelwert aus 6 Doppel-Stichproben vom 24.11.1981, Spannweite 251-353 µg/l
- 2) Mittelwert aus 6 Doppel-Stichproben vom 24./25.11.1981, Spannweite 99-110 µg/l
- 3) Jahresfracht im Ablauf 1,9 t/Jahr

heute in vielen Flüssen im vergleichbaren Konzentrationsbereich.

3.1.3. Ausblasbare Verbindungen

Die wichtigsten ausblasbaren Verbindungen im Zulauf zur biologischen Kläranlage sind aus dem Gaschromatogramm (Abb. 4 A) ersichtlich. Es handelt sich dabei um alkylierte Aromaten, substituierte Furane und Monoterpene aus dem Kondensat der gekühlten Ueberdruckgase der Zellstoffkochung und chlorierte Aromaten aus der Zellstoffbleicherei. Aufgrund ihrer Kohlenstoffzahl (10 bzw. 15) dürfte es sich bei den aromatischen Verbindungen um Mono- bzw. Sesquiterpene aus den Extraktivstoffen des Holzes oder um Folgeprodukte dieser Stoffe bei der Zellstoffkochung handeln. Bekanntlich werden Terpene, Terpenoide und Flavanoide beim sauren Sulfitaufschluss bei der Zellstoffkochung teilweise umgela-

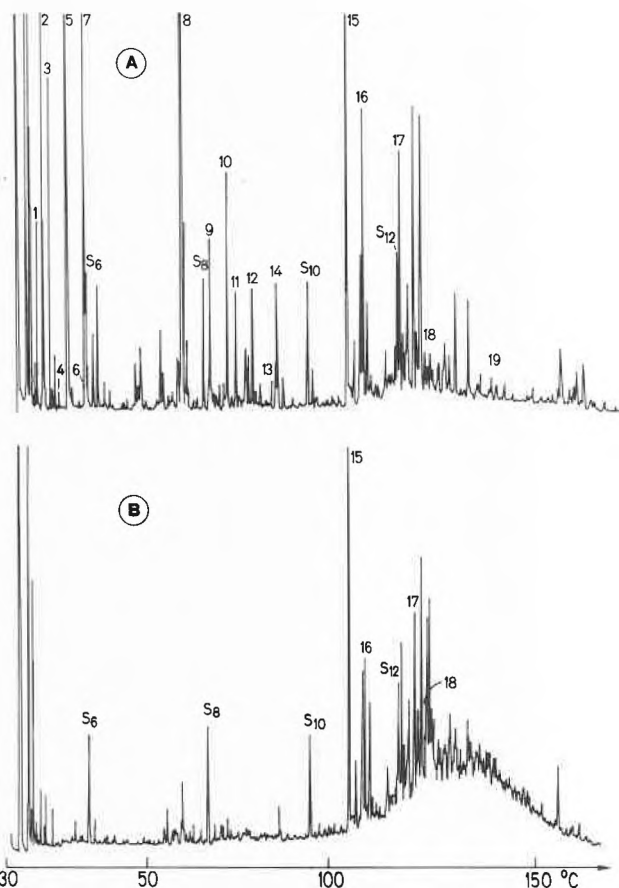


Abb. 4: Gaschromatogramme der ausblasbaren Verbindungen aus A) Zulauf und B) Ablauf der biologischen Kläranlage.

Trennsäule: 6°/oo OV - 1,25 m x 0,33 mm i.d.
 Trägergas: Wasserstoff 0,6 atm.
 Injektion: 30 sec splitlos bei Raumtemperatur.
 Säulentemperatur 30-220°C, 3°/Min nach 5 Min. Flammenionisationsdetektor.
 1: 2,5-Dimethylfuran, 2: C₅-Alkohol, 3: Toluol, 4: Hexanal, 5: Furfurol, 6: Trichlorallen, 7: Furfurylalkohol, 8: p-Cymol, 9: Fenchon, 10: Fenchol, 11: Campher, 12: Borneol, 13,14: Chlor-p-cymol, 15,16: Dichlor-p-cymol, 17: Calamol, 18: Trichlor-p-cymol, 19: Chlorcalamol, S₆, S₈, S₁₀, S₁₂: 1-Chlorhexan, 1-Chloroktan, 1-Chlordekan, 1-Chlordodekan = interne Standards.

Tabelle 3: Ausblasbare Verbindungen im Zulauf und Ablauf der Biologischen Kläranlage

Peak Nr. in Abb. 4	Verbindung	Konzentration [µg/l]		Mittlerer Wirkungsgrad [%]	Jahresfracht im Ablauf [t/Jahr]
		Zulauf Mittelwert ¹⁾	Ablauf Mittelwert ¹⁾		
5	Furfurol	52	<0,1	>99	<0,001
8	p-Cymol	72	<0,15	>99	<0,002
13	Chlor-p-cymol (1)	1,4	<0,20	>86	<0,003
14	Chlor-p-cymol (2)	5,8	<0,25	>96	<0,004
15	Dichlor-p-cymol (1)	63	11	83	0,20
16	Dichlor-p-cymol (2)	16	4,9	69	0,09
17	Calamol	6,1	2,4	61	0,05

¹⁾ Mittelwert aus 6 Doppel-Stichproben vom 24./25.11.1981

gert und dehydriert [1]. Ein Beispiel dafür ist die Bildung von p-Cymol aus dem Extraktivstoff α -Pinen. Sieben Verbindungen wurden im Zulauf und im Ablauf der biologischen Kläranlage quantitativ bestimmt (Tabelle 3). Die Hauptkomponenten im Zulauf bilden Furfurol und p-Cymol sowie ein Dichlor-p-cymol (Abb. 4A). Die beiden isomeren Dichlor-p-cymole und Calamol sind die drei identifizierten Hauptkomponenten der Ablaufproben (Abb. 4 B). Diese drei Verbindungen werden offenbar schlecht abgebaut. Es ist bekannt, dass gewisse funktionelle Gruppen die biologische Abbaubarkeit einer Verbindung fördern, während andere Gruppen, z.B. Halogene, das Molekül resistenter machen. Ebenso sind stark verzweigte Verbindungen weniger abbaubar als nicht verzweigte [11]. In Kapitel 4 wird ausführlicher auf die möglichen Eliminationsmechanismen eingegangen.

3.1.4. Extrahierbare Neutralstoffe

Die gefundenen Verbindungen im Pentan-Eluat der Zulauf-Proben waren teilweise identisch mit den im Abschnitt 3.1.3. beschriebenen ausblasbaren Substanzen. Zusätzlich konnte eine Serie von ungefähr 20 Kohlenwasserstoffen durch Vergleich der Massenspektren mit Literaturspektren der Familie der tricyclischen Diterpene zugeordnet werden (Abb. 5). Auf diese Weise wurden zwei isomere Abietane [12] mit Molekular- und Basispeak bei m/z 272 bzw. 257 und Dehydroabietan [13] identifiziert.

In der CH_2Cl_2 -Fraktion wurden 2,2,2-Trichlor-ethanol, Chlorbenzaldehyd und oxidierte 1,3,3-Trimethylbicyclo [2.2.1.] heptane (Fenchol, Fenchon) identifiziert. Ebenfalls vorhanden waren tricyclische Diterpene mit einem Dehydroabietangerüst und deren Mono- und Dichlor-derivate: Dehydroabietol und Dehydroabietinsäuremethylester oder deren C_4 -Epimere. Eine Strukturzuordnung nur mit massenspektroskopischen Argumenten [14] gelang nicht. Eine quantitative Bestimmung im Zulauf und im Ablauf war ohne die authentischen Verbindungen nicht mög-

lich. In einer kürzlich publizierten Untersuchung beschrieben die Autoren die Synthese und Strukturzuordnung von zwei Monochlor- und Dichlordehydroabietinsäuren [15].

3.2. Verhalten in der biologischen Kläranlage

In einer Belebtschlammmanlage, wie sie die biologische Kläranlage Attisholz AG darstellt, kommen drei mögliche Eliminationsmechanismen in Frage:

- Sorption am Belebtschlamm
- Stoffaustausch mit der Atmosphäre
- Mikrobieller Abbau

Im folgenden soll versucht werden, die Beiträge dieser Prozesse zur Elimination der einzelnen Stoffe abzuschätzen.

3.2.1. Chlorierte Phenole

Die untersuchten chlorierten Phenole werden in der biologischen Kläranlage mit mittleren Wirkungsgraden zwischen 13 und 54% eliminiert (Tabelle 1). Untersuchungen über die mikrobielle Abbaubarkeit von chlorierten Phenolen in Laborversuchen [16] und im Vorfluter [17] haben ergeben, dass diese Verbindungen unter aeroben Bedingungen schlecht abgebaut werden, während unter anaeroben Bedingungen ein vollständiger Abbau möglich ist [18]. Für eine Beurteilung der Eliminationswege wurden die Säurekonstanten $\text{p}K_s$ und die Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten $\log K_{\text{OW}}$ (Hansch-Parameter) dieser Substanzen bestimmt (Tabelle 4). Diese Resultate werden an anderer Stelle ausführlich beschrieben [19]. Aufgrund der $\text{p}K_s$ -Werte liegen die chlorierten Phenole im pH-Bereich der biologischen Kläranlage (pH 6-8) zum Teil in der Phenolat-Form vor. Die Lipophilie der undissoziierten chlorierten Phenole nimmt mit zunehmender Anzahl Cl-Atome zu (vgl. zunehmende K_{OW} -Werte in Tabelle 4). Deshalb sollte die Sorption am Belebtschlamm für höher chlorierte Phenole eine Rolle spielen. Die wenigen verfügbaren Daten über den Dampfdruck und die Wasserlöslichkeit dieser Verbindungen ergeben, dass ein Stoffaustausch in die Luft nicht von Bedeutung ist (Henrykoeffizient = 10^{-5} - 10^{-6} atm·m³/Mol) [20].

Tabelle 4: Sorptionskonstanten K_{Sorp} chlorierter Phenole im System Nachklärbecken 1 und 2 (NKB1 und 2, Attisholz) und in Modellexperimenten mit Belebtschlamm der ARA Fällanden. Angaben für K_{Sorp} in [ml/g].

Verbindung	Belebtschlamm Attisholz		Belebtschlamm ARA Fällanden (Modellexperimente) ³⁾	$\log K_{\text{OW}}$	$\text{p}K_s$
	NKB1 ¹⁾	NKB2 ²⁾			
2,4-Dichlorphenol	332	410		3,23	7,85
2,4,6-Trichlorphenol	111	131	271 ± 31	3,72	6,15
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	111	133	503 ± 88	4,42	5,39
3,3,6-Trichlorguaiakol	171	180		3,69	6,6
3,4,5-Trichlorguaiakol	527	504		3,96	7,4
4,5,6-Trichlorguaiakol	425	407	736 ± 101	3,69	7,07
Pentachlorphenol	508	324	695 ± 171	5,24	4,75
Tetrachlorguaiakol	184	197	397 ± 85	4,53	5,97

¹⁾ pH = 7,3 ²⁾ pH = 7,1 ³⁾ pH = 7,10, Schlammkonzentration 1,6-2,4 g/l ⁴⁾ K_{OW} = Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient

Abb. 5: Tricyclische Diterpene im Abwasser

Verbindung	Referenz
Cycl. Diterpen vom Abietan-Typ (2 Isomere)	[12]
Dehydroabietan	[13]
Dehydroabietol (oder C ₄ -Epimer)	[14]
Chlordehydroabietol (oder C ₄ -Epimer, 2 Isomere)	
Dichlordehydroabietol (oder C ₄ -Epimer)	
Dehydroabietinsäuremethylester (oder C ₄ -Epimer)	[14]
Chlordehydroabietinsäuremethylester (oder C ₄ -Epimer)	
Dichlordehydroabietinsäuremethylester (oder C ₄ -Epimer)	

3.2.1.1. Sorption am Belebtschlamm

Aufgrund der Ergebnisse von *Matter-Müller* [21] kann die Sorption refraktärer, unpolarer organischer Verbindungen als Verteilungsgleichgewicht zwischen Schlammpartikeln und Wasser beschrieben werden. Durch Auftragen der gemessenen Konzentrationen im Belebtschlamm gegen die Gleichgewichtskonzentration in der wässrigen Phase resultieren lineare, durch den Nullpunkt gehende Sorptionsisothermen, wobei die Steigung der Sorptionskonstanten K_{Sorp} bzw. dem

Verteilungskoeffizienten zwischen fester und flüssiger Phase entspricht. Im folgenden wird die Verteilung zwischen der Totalkonzentration der chlorierten Phenole (Phenol und Phenolat) in der Wasserphase ($C_{L,Y,\text{eq}}$) und dem Belebtschlamm ($C_{S,Y,\text{eq}}$) untersucht.

$$K_{\text{Sorp}} = \frac{C_{S,Y,\text{eq}}}{C_{L,Y,\text{eq}}}$$

- Sorptionskinetik

Weil diese Verbindungen nur langsam mikrobiell abgebaut werden, konnte der Sorptionsverlauf für 2,4,6-Trichlorphenol und 4,5,6-Trichlorguaiakol verfolgt werden, wobei nach zwei Stunden die Gleichgewichtskonzentrationen erreicht wurden. Auch nach 15 Std. konnte für 2,4,6-Trichlorphenol kein Abbau festgestellt werden.

- Verteilungskoeffizienten chlorierter Phenole

Die Verteilungskoeffizienten K_{Sorp} im System Belebtschlamm/Abwasser der biologischen Kläranlage wurde bestimmt und mit den entsprechenden Koeffizienten aus Modellexperimenten mit unbelastetem Belebtschlamm einer kommunalen Kläranlage (Fällanden) verglichen (Tabelle 4). Die ersten beiden Kolonnen zeigen die K_{Sorp} -Werte für acht chlorierte Phenole, die in den Nachklärbecken 1 und 2 der biologischen Kläranlage Attisholz bestimmt wurden. In der dritten Kolonne sind die Verteilungskoeffizienten aus Modellexperimenten aufgeführt, wobei die Schlammkonzentration bei konstantem pH (7,10) von 1,6-2,4 g/l variiert wurde. Dabei stellte sich die Frage, ob die Verteilung der chlorierten Phenole ebenfalls durch lineare Sorptionsisothermen beschrieben werden kann, wie das für unpolare organische Verbindungen der Fall ist [21]. Die Resultate zeigen, dass die Verteilung angenähert durch eine lineare Sorptionsisotherme beschrieben werden kann (Korrelationskoeffizienten 0,78-0,95). Aus der Steigung der Isothermen resultiert die Sorptionskonstante K_{Sorp} (Tabelle 4, dritte Kolonne). Wie ein Vergleich von K_{Sorp} mit $\log K_{\text{OW}}$ und $\text{p}K_{\text{s}}$ (Tabelle 4) zeigt, steigt die Sorptionskonstante mit zunehmender Lipophilie und abnehmender Säurenstärke. Die erhaltenen Werte für K_{Sorp} im System der biologischen Kläranlage liegen in der gleichen Grössenordnung wie die Werte aus den Modellexperimenten, sind aber systematisch kleiner (unvollständige Erfassung, Unterschiede im Sorptionsverhalten der beiden Schlämme). Für die grosse Streuung der Werte für K_{Sorp} könnten neben dem analytischen Fehler (Differenzberechnung) zusätzliche Effekte verantwortlich sein (Inhomogenität des Belebtschlammes, Schwierigkeiten bei der Trennung der festen und flüssigen Phase). Zusätzliche Experimente ergaben im pH-Bereich von 6,33 - 7,66 keine signifikante Abhängigkeit der

Verteilungskoeffizienten von pH. Damit sollte eine grobe Abschätzung der Sorption chlorierter Phenole bei bekannter Schlammkonzentration möglich sein. Auf die Art der Sorption (lipophile Sorption des Phenols, ionische Bindung der Phenolate am Schlamm, lipophile Sorption von Phenolatsalzen) kann hier nicht eingegangen werden.

3.2.1.2. Elimination durch Sorption im Belebtschlamm

Der Anteil der schwer abbaubaren Stoffe, die durch Sorption im Belebtschlamm eliminiert werden, kann mit Hilfe anlagenspezifischer Parameter folgendermassen abgeschätzt werden [21]:

$$E_{\text{Sorp, Y}} = \frac{C_{\text{S, Y}} \cdot \dot{U}_{\text{S}}}{(C_{\text{Z, Y}} - C_{\text{A, Y}})} \cdot 100\%$$

$E_{\text{Sorp, Y}}$	=	Anteil von Y, der am Schlamm sorbiert ist
$C_{\text{S, Y}}$	=	Konzentration von Y, die am Schlamm sorbiert ist [$\mu\text{g/g}$]
\dot{U}_{S}	=	Produktion von Ueberschussschlamm pro Abwasservolumen [g/l]
$C_{\text{Z, Y}}$	=	Konzentration von Y total im Zulauf [$\mu\text{g/l}$]
$C_{\text{A, Y}}$	=	Konzentration von Y gelöst im Ablauf [$\mu\text{g/l}$]

Für die Abschätzung wurden die Mittelwerte für K_{Sorp} aus den Nachklärbecken der ersten und zweiten Stufe NKB1 und 2 benutzt. Die erhaltenen Werte berücksichtigen die Zweistufigkeit der Anlage nicht und sind deshalb nur Minimalwerte. Diese Ergebnisse in % des Zulaufs zur biologischen Kläranlage sind in Tabelle 5 aufgeführt. Dichlorphenol, die Trichlorguaiakole, Tetrachlorguaiakol und Pentachlorphenol werden vor allem durch Sorption eliminiert, für Dichlorphenol und Trichlorphenol muss auch noch biologischer Abbau in Betracht gezogen werden (Tabelle 5). Substanzen mit einer Sorptionskonstanten $< 1000 \text{ ml/g}$ sind im Ablauf zu einem geringen Teil an Schwefestoffen sorbiert, d.h. die Konzentration der chlorierten Phenole im Ablauf (Tabelle 1) entspricht der gemessenen Gesamtkonzentration. Die am Belebtschlamm sorbierten chlorierten Phenole gelangen in die Entwässerungs- und Verbrennungsanlage der Cellulose Attisholz AG.

Aus der Literatur ist bekannt, dass bei der Verbrennung von chlorierten Phenolen polychlorierte Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane entstehen [22]. Solche Stoffe wurden auch im Ausstoss (Staub, Reingas) von Kehrlichtverbrennungsanlagen nachgewiesen [23]. Tatsächlich entstehen diese Substanzen auch in der Verbrennungsanlage der Cellulose Attisholz AG, wie die Untersuchung einer Elektrofilterasche-Stichprobe zeigte. Die gefundenen Mengen liegen in derselben Grössenordnung wie bei schweizerischen Kehrlichtverbrennungsanlagen [23].

Tabelle 5: Eliminationswege der wichtigsten gefundenen Einzelverbindungen

Verbindung	Elimination ¹⁾ via	Sorption am Belebtschlamm	Transport in die Luft	biolog. Abbau	Fracht im Vorfluter ¹⁾
2,4-Dichlorphenol		> 14		+	73
2,4,6-Trichlorphenol		> 4		+	72
2,3,4,6-Tetrachlorphenol		> 4			69
3,4,6-Trichlorguaiakol		> 7			82
3,4,5-Trichlorguaiakol		> 16			64
4,5,6-Trichlorguaiakol		> 13			65
Pentachlorphenol		> 15			74
Tetrachlorguaiakol		> 8			87
Chloroform			+++		35
Furfurol			++	+	< 1
p-Cymol			++	+	< 1
Chlor-p-cymol (1)			++	+	< 14
Chlor-p-cymol (2)			++	+	< 4
Dichlor-p-cymol (1)			+++		17
Dichlor-p-cymol (2)			+++		31
Calamol			+++		39

¹⁾ in % des Zulaufs zur biologischen Kläranlage

+ wenig; ++ mässig; +++ stark.

3.2.2. Halogenierte C_1/C_2 -Kohlenwasserstoffe und ausblasbare Verbindungen

Für die untersuchten Hauptkomponenten resultierte in der biologischen Kläranlage ein Wirkungsgrad zwischen 61 und mehr als 99% (Tabelle 5). Matter-Müller konnte für eine Belebtschlammanlage zeigen, dass der Stofffluss in die Atmosphäre für leichtflüchtige Substanzen mit $\log K_{\text{OW}} < 5$ und einem Henrykoeffizienten $H > 10^{-3} \text{ atm m}^3/\text{Mol}$ dominiert. Da die Belebtschlammanlage in der vorliegenden Studie nicht ausreichend charakterisiert wurde, verzichteten wir auf eine quantitative Abschätzung. Die höchste Konzentration im Ablauf zeigte Chloroform mit $104 \mu\text{g/l}$ bei einem Wirkungsgrad von 65%. Da es keine Hinweise für einen aeroben Abbau dieser Substanz gibt und auch die Sorption am Belebtschlamm keine Rolle spielen sollte ($\log K_{\text{OW}} = 1,97$), kommt für den beobachteten Wirkungsgrad nur der Stoffaustausch mit der Atmosphäre in Frage.

Für p-Cymol und Furfurol ergaben sich Wirkungsgrade von $> 99\%$. Neben dem Stoffaustausch mit der Atmosphäre spielt für diese Verbindungen wohl auch der biologische Abbau eine Rolle. Sowohl die Alkylseitenkette in p-Cymol als auch die Aldehyd-Funktion in Furfurol sollten einen biologischen Abbau dieser Verbindungen ermöglichen [24]. Die beiden Dichlor-p-cymole hingegen sind refraktärer Natur, ebenso Calamol. Hier geschieht die Elimination vermutlich zum grössten Teil via Stoffaustausch mit der Atmosphäre. Zusätzliche Halogenatome am Benzolring erschweren den biologischen Abbau unter aeroben Bedingungen [11], ebenso stark verzweigte Verbindungen [25]. Die gefundenen Wirkungsgrade (61-

83%) lassen sich gut vergleichen mit den Werten für die aromatischen Leitkomponenten Trimethylbenzol und Dichlorbenzol, die in einer Belebtschlammanlage durch Stoffaustausch mit der Atmosphäre mit einem Wirkungsgrad von 72% eliminiert wurden [21]. Diese Resultate sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

4. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

In den Abwässern aus der Bleicherei der Cellulose Attisholz AG wurden über 50 Einzelverbindungen identifiziert, darunter chlorierte Phenole, chlorierte C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffe, chlorierte Harzsäuren und chlorierte Terpenabkömmlinge. Einige der gefundenen Schmutzstoffe gelangen in relativ grossen Frachten in die Aare, wie z.B. chlorierte Phenole (ca. 1,2 t/Jahr), chlorierte Cymole (0,29 t/Jahr) und Chloroform (1,9 t/Jahr).

Gewisse chlorierte organische Verbindungen, insbesondere die chlorierten Phenole, werden in der biologischen Abwasserreinigungsanlage schlecht eliminiert. Die hauptsächlichlichen Eliminationsprozesse sind im Falle der chlorierten Phenole die Sorption am Belebtschlamm (4 - 16%, bezogen auf den Zulauf bzw. 0,12 t/Jahr). Die ausblasbaren Verbindungen und Chloroform werden hauptsächlich durch den Transport in die Umgebungsluft eliminiert (0,96 bzw. 3,6 t/Jahr). Unter den Bedingungen einer aeroben Belebtschlammanlage spielt der mikrobielle Abbau der polychlorierten Phenole nur eine untergeordnete Rolle. Die Konzentrationen der Hauptkomponenten Tri- und Tetrachlorguaiakol, welche in der Aare durch den Eintrag aus dem Ablauf der Abwasserreinigungsanlage in Attisholz bei durchschnittlicher Wasserführung der Aare zu erwarten sind, können grössenordnungsweise abgeschätzt werden. Auf Grund eines Verdünnungsfaktors von 380 - 640 ergeben sich Konzentrationen im Bereich von 15 - 40 ng/l. Diese beiden Verbindungen wirken in höheren Konzentrationen fischtoxisch (LC₅₀ für Trichlorguaiakol bzw. Tetrachlorguaiakol 0,75 bzw. 0,32 mg/l [26]).

Zu Vergleichszwecken können Ergebnisse herangezogen werden, die im Rahmen der Untersuchungen über den chemischen Zustand der Glatt und weiterer schweizerischer Fließgewässer (NADUF-Programm) erarbeitet wurden [27]. In der Aare bei Brugg (70 km unterhalb von Attisholz) wurden Tetrachlorphenol (50 - 90 ng/l) und Pentachlorphenol (180 - 320 ng/l) als Hauptkomponenten der chlorierten Phenole gefunden. Die chlorierten Guaiakole, welche im Ablauf der BIKA Attisholz hauptsächlich auftreten, konnten jedoch bei Brugg nicht nachgewiesen werden (Nachweisgrenze: 20 ng/l). Aehnliche Tetra- und Pentachlorphenolgehalte wie in der Aare bei Brugg wurden in verschiedenen schweizerischen Flüssen festgestellt, z.B. in der Glatt ab Rümlang [27]. Das Bundesamt für Umweltschutz (BUS) schlägt für Pentachlorphenol ein Qualitätsziel von 100 ng/l in Flüssen vor [28]. Dank der günstigen Vorflutersituation liegen die ge-

schätzten Konzentrationen von Tri- und Tetrachlorguaiakol in der Aare unterhalb des vorgeschlagenen Qualitätsziels für Pentachlorphenol, einem Schadstoff mit ähnlicher Toxizität.

Dank:

Unsere Untersuchungen wurden durch das Projekt COST 64b («Analyse organischer Mikroverunreinigungen im Wasser») im Rahmen der europäischen Zusammenarbeit für wissenschaftliche und technische Forschung unterstützt. Wir danken K. und G. Grob für ihre leistungsstarken Gaschromatographiekolonnen und ihre Mithilfe bei den gaschromatographischen Untersuchungen. Wir bedanken uns bei der Cellulose Attisholz AG und insbesondere bei G. Scherler, P. Lang und R. Jordan für die vorbildliche Zusammenarbeit.



Christian Leuenberger

Geboren 1951 in Balsthal. Chemiestudium an der Universität Zürich. 1981 Promotion mit einer Arbeit über organische Stickstoffverbindungen. 1981-1983 Forschungstätigkeit an der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz in Dübendorf. Arbeiten über organische Schmutzstoffe in Abwässern aus der Zellstoffindustrie und in schweizerischen

Flüssen sowie über Grundwasserverunreinigungen durch den Einsatz von Herbiziden auf Bahngleisen. Seit Mai 1983 wissenschaftliche Tätigkeit in den USA über organische Verbindungen in Niederschlägen.

Literaturverzeichnis

- 1 E. Sjöström: «Wood Chemistry», Academic Press, London, 1981, S. 104.
- 2 U.P. Gasche: in «Microbial Degradation of Xenobiotics & Recalcitrant Compounds», von T. Leisinger, R. Hütter, A.M. Cook und J. Nüesch (Hrsgb.), Academic Press, London, 1981, S. 53.
- 3 A. Scherler: *Chimia* 26, 157 (1972).
- 4 R.R. Claeys, L.E. Fleur und D.L. Borton: in «Water Chlorination» von R.L. Jolley, W.A. Brungs, R.B. Cumming & V.A. Jacobs (Hrsgb.), Vol. 3. Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1980, S. 335.
- 5 A. Scherler: *Wochenblatt für Papierfabrikation* 100, 523 (1972).
- 6 B.K. Wallin und A.J. Conden: «Fate of Toxic and Nonconventional Pollutants in Wastewater Treatment Systems within the Pulp, Paper and Paperboard Industry», U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati OH, Publication Number EPA-600/S 2-81-158, 1981.
- 7 W. Giger und Ch. Schaffner: in «Advances in the Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water», von L.H. Keith, (Hrsgb.) Vol. 1, Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1981, S. 141.
- 8 K. Grob und F. Zürcher: *J. Chromatogr.* 117, 285 (1976).
- 9 L. Renberg und K. Lindström: *J. Chromatogr.* 214, 327 (1981).
- 10 J.J. Rook: *Water Treat. Exam.* 23, 234 (1974).
- 11 H.-J. Knackmuss: in «Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds», von T. Leisinger, R. Hütter,

- A.M. Cook & J. Nüesch, (Hrsgb.), Academic Press, London, 1981, S. 189
- 12 H.E. Audier, S. Bory, M. Fétizon und N-T. Anh: Bull. Soc. Chim. France 1966, 4002.
- 13 M. Kitadani, A. Yoshikoshi, Y. Kitahara, J. de Paiva Campello, J.D. Mc Chesney, D.J. Watts und E. Wenkert: Chem. Pharm. Bull 18, 402 (1970).
- 14 C.R. Enzell und I. Wahlberg: Acta Chem. Scand. 23, 871 (1969).
- 15 J.P. Kutney und E. Dimitriadis: Helv. Chim. Acta 65, 1351 (1982).
- 16 J.M. Leach, J.C. Mueller und C.C. Walden: Can. Pulp and Paper Assoc. Trans., 3, 126 (1977).
- 17 M. Salkinoja-Salonen und V. Sundman: in «Lignin Biodegradation» von T.T. Kirk, T. Higuchi & H-H. Chang, (Hrsgb.), Vol. 2, CRC Press, Boca Raton, 1980, S. 179.
- 18 M. Salkinoja-Salonen, R. Hakulinen, R. Valo und J. Apajalahiti: «Biodegradation of Recalcitrant Organochlorine Compounds in Fixed Film Reactors», IAWPR Seminar, Juni 1982, Kopenhagen, Dänemark, S. 149.
- 19 K. Schellenberg, C. Leuenberger und R.P. Schwarzenbach: Environ. Sci. Technol., eingereichtes Manuskript.
- 20 W.R. Mabey, J.H. Smith, R.T. Podoll, H.L. Johnson, T. Mill, T.-W. Chou, J. Gates, I.W. Partridge und D. Vandenberg: in «Aquatic Fate Process Data for Organic Priority Pollutants», EPA, WH-353, Washington, DC, 1981.
- 21 C. Matter-Müller, W. Gujer, W. Giger und W. Stumm: Prog. Wat. Tech. 12, 299 (1980).
- 22 H.R. Buser, H-P. Bosshardt und C. Rappe: Chemosphere 7, 165 (1980).
- 23 Bundesamt für Umweltschutz, Bern, «Umweltbelastung durch Dioxine und Furane aus kommunalen Kehrrichtverbrennungsanlagen». Schriftenreihe Umweltschutz Nr. 5, Bern, 1982.
- 24 O. Hutzinger und W. Veerkamp: in «Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds», von T. Leisinger, R. Hütter, A.M. Cook & J. Nüesch, (Hrsgb.), Academic Press, London, 1981, S. 3.
- 25 R.B. Cain: in «Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds», von T. Leisinger, R. Hütter, A.M. Cook & J. Nüesch, (Hrsgb.), Academic Press, London 1981, S. 325.
- 26 J.M. Leach und A.N. Thakore: Prog. Wat. Tech. 9, 787 (1977).
- 27 EAWAG: Unveröffentlichte Resultate.
- 28 Bundesamt für Umweltschutz: «Beeinträchtigung der Gewässer durch Pentachlorphenol», Mitteilung Nr. 21, 1982.

Gewässerschutz: Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) im biologischen Abbau-Test*

W. Schefer

Eidg. Materialprüfungsanstalt, CH-9000 St. Gallen

Abstract

The analytical determination of dissolved organic carbon is reaching increasing importance in biological degradation tests. The results enable to characterize water soluble organic compounds according to their ultimate biodegradability. Applied to surface active agents, the DOC test is giving a more reliable information about environmental behaviour than do conventional degradation tests based on methylene blue activity and the bismuth iodate reaction.

1. Zur ökologischen Bedeutung der Abbaubarkeit

Dass unsere Umwelt zunehmend durch chemische Stoffe gefährdet wird, beruht bei näherem Zusehen wesentlich auf der Verbreitung refraktärer (schwer abbaubarer) organisch-chemischer Verbindungen in Boden, Wasser und Luft. Viele solcher Stoffe unterlaufen gewissermassen das Selbstreinigungsvermögen der Natur, können sich in Lebewesen akkumulieren, biologische Gleichgewichte stören und sind, so wird befürchtet, mitverantwortlich für den anscheinend unaufhaltsamen Rückgang im Artenreichtum unter Tieren und Pflanzen. Auch wenn das Problem der umweltgefährdenden Stoffe komplex ist und gleichzeitige Anstrengungen auf ganz verschiedenen Ebenen nötig sind, ist doch erkannt worden, dass der *biologi-*

schen Abbaubarkeit jener organischer Verbindungen, die anwendungsbedingt ins Wasser oder in den Boden gelangen, eine ganz besondere Bedeutung zukommt: Was durch natürliche Mikroorganismen zu CO₂, Wasser und einfachen Verbindungen der Heteroelemente zerlegt werden kann, wird beispielsweise keine langfristigen Schäden durch Akkumulation in Organismen verursachen.

Verschiedene Fachgremien, unter ihnen eine Expertengruppe der OECD[1], sind gegenwärtig mit methodischen Aspekten und mit der Interpretation von Prüfergebnissen aus Abbaubarkeits-Tests konfrontiert. Es gilt, das Vorgehen bei der Prüfung und Beurteilung von Chemikalien möglichst international zu harmonisieren und damit eine Basis zu schaffen, die ihrerseits der störenden Vielfalt in der Gesetzgebung der einzelnen Staaten entgegenwirkt.

2. Bedeutung und Bestimmung des DOC

2.1 Unter organischen Verbindungen versteht man in diesem Fall die Gesamtheit aller natürlichen und synthetischen kohlenstoffhaltigen Verbindungen mit Ausnahme einiger weniger wie Carbonate und Bicarbonate, die der anorganischen Chemie zugerechnet werden. Befinden sich organische Verbindungen in Wasser gelöst, spricht man von gelöstem organischem

* Vortrag bei der Vereinigung der Seifen-, Parfüm- und Waschmittelfachleute (SEPAWA), 19. Januar 1983 in Zürich

Kohlenstoff (DOC, Dissolved Organic Carbon), der in mg C pro Liter angegeben wird und als *Summenparameter* die gesamte Belastung des Wassers durch organische Stoffe anzeigt. Die schweizerische Verordnung über Abwassereinleitungen vom 8.12.1975 [2] enthält Grenzwerte für den DOC, die nicht überschritten werden dürfen, und ausserdem als Qualitätsziel für Fließgewässer einen Höchstwert von 2 mg DOC/Liter.

2.2 Der DOC eignet sich aber auch als Analysenkriterium, um den *biologischen Abbau* einer *bestimmten* organischen Verbindung zu verfolgen, wenn diese in mineralischer Nährlösung dem Angriff von Mikroorganismen ausgesetzt wird. Verschwindet der DOC im Verlauf der Prüfdauer aus der Wasserphase, so ist in der Regel der Beweis für den biologischen Abbau bis zu CO₂ und Wasser erbracht; bleibt der DOC im wesentlichen unverändert, so ist die Prüfsubstanz entweder intakt geblieben oder in ein Derivat bzw. in Teilabbauprodukte umgewandelt worden. Ueber die Natur solcher Teilabbauprodukte sagt der DOC als unspezifischer Parameter nichts aus, hingegen beantwortet er die entscheidende Frage, *ob* überhaupt noch unabgebaute Reste organischer Stoffe vorliegen oder nicht. Fällt im Abbauversuch der DOC praktisch auf Null ab, erübrigt sich fast immer eine spezifische Analyse.

Die OECD unterscheidet Testmethoden für die Ermittlung der «leichten Abbaubarkeit» (ready biodegradability), dann der sogenannten strukturbedingten Abbaubarkeit (inherent biodegradability) und schliesslich einen «Bestätigungstest» als Simulation einer biologischen Abwasserreinigungsanlage. Die Richtlinien [1] stellen einen Versuch der OECD zur Harmonisierung der international sehr uneinheitlichen Prüfverfahren dar. «Ready biodegradability» liegt vor, wenn eine organische Verbindung schon in Anwesenheit sehr geringer Biomasse (verdünnte Bakterien-Suspension) zu wenigstens 70 % auf Basis DOC abgebaut wird. Die Methoden der Gruppe «inherent biodegradability» nähern sich demgegenüber mehr den Verhältnissen in einer biologischen Abwasserreinigungsanlage, indem die Prüfsubstanz hier in Belüftungsgefässen mit konzentrierter Biomasse, meist als Belebtschlamm, in Kontakt gebracht wird. Im (sehr aufwendigen) Bestätigungstest schliesslich wird versucht, in einer mit künstlichem Abwasser (Fleischextrakt oder Pepton) durchflossenen Modell-Kläranlage möglichst praxisnah das Abbauverhalten einer Substanz zu bestimmen. Die meisten dieser Prüfmethode können auf der Basis des DOC als Analysenkriterium durchgeführt werden und sind dann grundsätzlich auf alle wasserlöslichen (und nicht zu leicht flüchtigen) organischen Verbindungen anwendbar.

2.3 Die eigentlichen *DOC-Bestimmungen im Laboratorium* sind mit modernen Geräten schnell und genau

durchführbar. Ein verbreitetes Messprinzip besteht z.B. in der katalytischen Verbrennung der organischen Substanz einer kleinen Wasserprobe im Sauerstoffstrom. Das gebildete CO₂ wird mit dem Trägergas in eine Messzelle transportiert und dort mit einem Infrarot-Analysator quantitativ bestimmt. Mittels einer Eichkurve kann aus der Peakhöhe der DOC in mg C/Liter abgelesen werden.

3. Anwendung auf grenzflächenaktive Stoffe

Tenside wurden als erste Stoffklasse bezüglich ihrer Abbaubarkeit kritisch unter die Lupe genommen. Jedermann konnte ja die Schaumberge in den Gewässern sehen, und vom chemischen Befund abgesehen liess sich auch eine für viele Organismen sehr nachteilige Verminderung der Oberflächenspannung des Wassers nachweisen. Die heute entscheidend verbesserte Situation ist das Ergebnis einer erfolgreichen Zusammenarbeit zwischen Industrie, Behörden und den Prüfinstituten. Die Methoden zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit, wie sie in der schweizerischen Verordnung vom 15.6.1977 festgelegt sind [3], haben sich in mancher Hinsicht bewährt, die Unterscheidung der leicht von den schwer abbaubaren Tensiden gelingt in einigen wichtigen Fällen (Abb. 1). An-

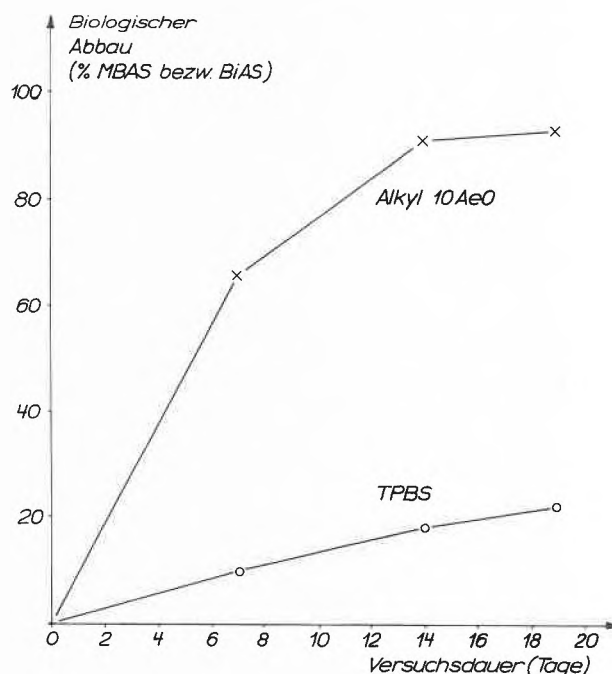


Abb. 1: «Weiches» und «hartes» Tensid im OECD-Screening Test
Alkyl-polyglykoläther: nichtionisch
Tetrapropylen-benzolsulfonat: anionisch

alytisches Kriterium für anionische Tenside ist hierbei die sogenannte »methylen-blauaktive Substanz« MBAS, d.h. die Fähigkeit des Tensids, mit Methylenblau ein chloroformlösliches Salz zu bilden. Nichtionogene grenzflächenaktive Verbindungen werden mit dem modifizierten Dragendorff'schen Reagenz

(Barium-Wismut-iodat) als «wismutaktive Substanz» BiAS bestimmt. Man könnte fragen, warum die bisherige Regelung überhaupt der Ergänzung oder Erneuerung bedürfe. Der wichtigste Grund liegt darin, dass die Analysenkriterien MBAS und BiAS nur ganz bestimmte Eigenschaften des Tensidmoleküls und nicht dessen Verschwinden als ganzes erfassen. Man spricht von «Primär-Abbau». Wie viel organische Substanz als chemisch verändertes oder teilweise abgebauten Tensid aber noch im Wasser vorhanden ist, kann aus diesem Primärabbau seiner Definition gemäss nicht ersehen werden, dazu braucht es besondere Methoden wie vor allem die DOC-Analytik. Abbaukurven auf Basis DOC und auf Basis MBAS/BiAS verlaufen, da sie ganz verschiedene Merkmale wiedergeben, nicht gleich, für Stoffklassen wie Alkylsulfate und Alkyl-Polyglykoläther immerhin recht ähnlich (Abb. 2). In andern Fällen, wie beim linearen Alkyl-

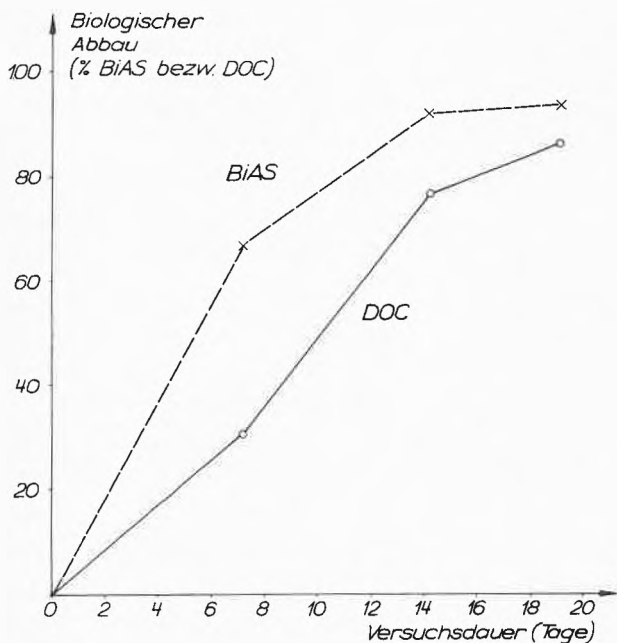


Abb. 2: Alkyl-polyglykoläther 10 Ae0 im OECD-Screening Test BiAS: nach Schweiz. Waschmittel-VO vom 15.6.77
DOC: gleicher Versuch, jedoch mit DOC-Analytik

benzolsulfonat, zeigt jedoch die grosse Abweichung der beiden Kurven deutlich, dass ein hoher Primärabbau leicht über den wahren Sachverhalt hinwegtäuschen kann (Abb. 3). Denn solange nicht gleichzeitig auch die DOC-Kurve entsprechend angestiegen ist, sind in jedem Fall noch namhafte Tensid-Anteile bzw. Spaltprodukte im Wasser verblieben.

4. Anwendung auf weitere Stoffklassen

Weltweit werden immer neue organische Verbindungen mittels des DOC-Parameters auf biologisches Abbaubehalten geprüft. Zwar unterscheiden sich die Versuchsanordnungen oft stark in der Zusammensetzung

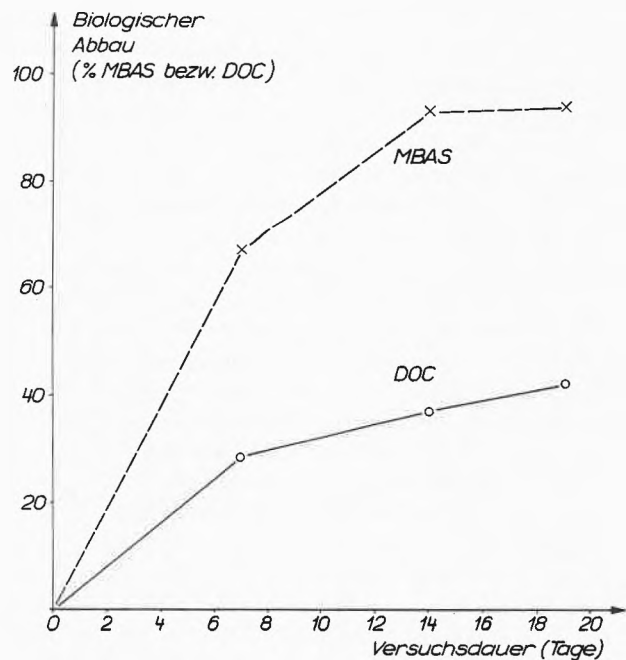


Abb. 3: Lineares Alkylbenzolsulfonat im OECD-Screening Test MBAS: nach Schweiz. Waschmittel-VO vom 15.6.77
DOC: gleicher Versuch, jedoch mit DOC-Analytik

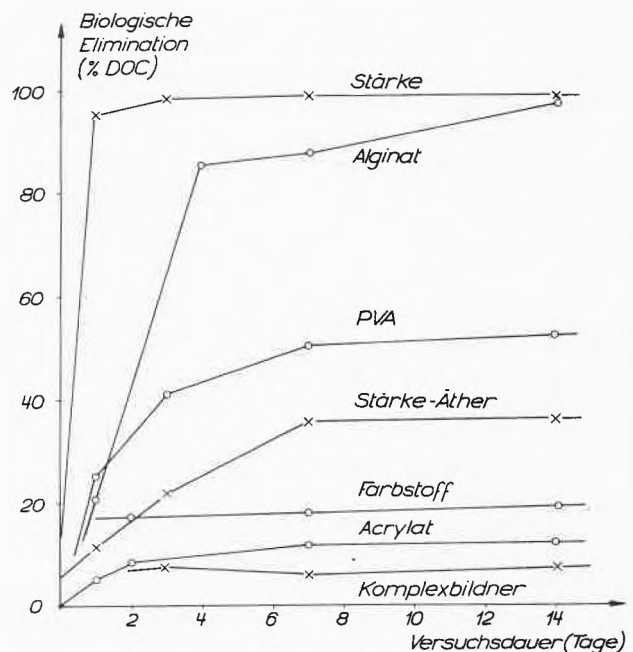


Abb. 4: Anwendung des DOC-Abbauteests auf industriell verwendete Stoffe (Methode EMPA/EAWAG [4])

Stärke : native, d.h. nicht chemisch modifizierte Maisstärke
Alginat : als Druckverdickungsmittel in der Textilindustrie
PVA : Polyvinylalkohol, MG ca. 50'000
Stärke-äther : carboxymethylierte Stärke
Farbstoff : C.I. Reactive Violet 2 (für Baumwolle)
Acrylat : Polyacrylsäure, Na-Salz
Komplexbildner : Aethylendiamin-tetraessigsäure, 2 Na (EDTA)

zung des biologischen Mediums, vor allem der Biomasse, der mineralischen Nährlösung und der Konzentration der Prüfsubstanz, was die Vergleichbarkeit der Ergebnisse auch innerhalb der OECD-Richtlinien stark einschränkt. Dagegen hat sich bestätigt, dass die DOC-Analytik weitgehend von der Art der jeweils zu prüfenden chemischen Verbindung unabhängig ist. Schwierigkeiten können gelegentlich auftreten, wenn ein Stoff zwar wasserlöslich, Spaltprodukte davon jedoch schwer löslich sind und auf dem Membranfilter zurückgehalten werden, womit offen bleibt, inwieweit es sich um echten Abbau oder nur um mechanische Entfernung partikulärer Zwischenstoffe handelt. Noch seltener könnte der Fall eintreten, dass eine (extrem resistente) Verbindung in der Analyse unvollständig katalytisch oxydiert und so ein Abbau nur vorgetäuscht würde. Immerhin ist diese Fehlermöglichkeit bei einzelnen besonders umweltgefährdenden Stoffen im Auge zu behalten.

Abb. 4 zeigt einige Beispiele von Abbauprüfungen nach Methode EMPA/EAWAG [4] (Standversuch mit verdünntem Belebtschlamm und DOC-Analytik) an industriell eingesetzten und oft ins Abwasser gelangenden Stoffen.

5. Zusammenfassung

Als vielseitig anwendbares und einfach zu bestimmendes Analysenkriterium für biologische Abbauprüfung hat der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) international grosse Bedeutung erlangt. Er vermag in der Regel täuschungsfrei, d.h. über den blossen «Primärabbau» hinaus, den echten Abbau wasserlöslicher organischer Verbindungen anzuzeigen. Einschränkungen bilden zu niedrige Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit oder sehr starke Bakterientoxizität. Die Anwendung auf Tenside und weitere organische Bestandteile von Waschmitteln ist experimentell meist ohne besondere Probleme. Die Beurteilung der Abbaubarkeit fällt für einige Tensidgruppen je nach Ver-



Werner Schefer

Geb. 1927. Diplom als Ingenieur-Chemiker ETH 1952; Dr. sc. tech. 1954. Weiterbildung in makromolekularer Chemie in Frankreich und England. Begründung und Leitung der Abteilung Chemie an der Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA) in St. Gallen; Schwerpunkte Analytik, Faserchemie und ökologische Materialprüfung. Mitarbeit im Chemikaliestestprogramm der OECD. Beratende Tätigkeit in Oekologie im Auftrag der Direktion für Entwicklungszusammenarbeit und humanitäre Hilfe (DEH).

suchsbedingungen gegenüber dem MBAS- bzw. BIAS-Test verschieden aus, während sich für andere Stoffklassen wie Alkylsulfate und Alkyl-äthoxylate die Situation kaum ändert. Von besonderer Bedeutung wird die DOC-Analytik für zukünftige Neuentwicklungen grenzflächenaktiver Verbindungen und anderer organischer Zusatzstoffe zu Waschmitteln sein.

Literatur

- 1 OECD Guidelines for Testing of Chemicals (OCDE, 2, rue André-Pascal, 75775 Paris Cedex 16)
- 2 Schweizerische Verordnung über Abwassereinleitungen vom 8. Dez. 1975 (EDMZ, CH-3000 Bern)
- 3 Schweizerische Verordnung über die Beurteilung der Abbaubarkeit von grenzflächenaktiven Waschmittelbestandteilen vom 15. Juni 1977 (EDMZ, CH-3000 Bern)
- 4 Schefer, W. und Wälchli, O.: Prüfung der biologischen Abbaubarkeit organisch-chemischer Abwasserinhaltsstoffe. Z. Wasser Abwasser Forsch. 13 (1980) Nr. 6, S. 205-209.

Neues aus Wissenschaft und Technik

Zum ersten Mal wird Schweizer Gas genutzt

(PM) Am Freitag, 1. Juli 1983, haben die LEAG und die SWISSGAS in Zürich das Vertragswerk über die Lieferung von Erdgas aus der Lagerstätte Finsterwald im Entlebuch unterzeichnet. An diesem Vertrag haben die BEB, Gewerkschaften Brigitta und Elwerath Betriebsführungsgesellschaft mbH, Hannover, und die Swissspetrol Holding AG, als Aktionäre und Partner der LEAG wesentlich mitgewirkt. Damit ist die Nutzung des ersten ausbeutbaren Gasvorkommens in unserem Lande — ja, seit langem der ersten heimischen Bodenschätze überhaupt — gesichert.

Im Sommer 1980, etwa 20 Jahre nach Beginn der Erdöl- und Erdgasprospektion in ihrem luzernischen Konzessionsgebiet, wurde die LEAG bei ihrer sechsten Tiefbohrung schliesslich in Finsterwald

fündig. Nach eingehenden Untersuchungen konnte im Frühjahr 1981 nachgewiesen werden, dass das erste abbauwürdige Gasvorkommen in unserem Lande entdeckt worden war. Die weitere Abklärung aller mit der Förderung und Nutzung zusammenhängenden vielfältigen Probleme führte schliesslich zum Entschluss, die Ausbeutung der Lagerstätte definitiv verwirklichen zu wollen. Ende 1981 wurden die Verhandlungen zwischen LEAG und Swisssgas über eine grosse Zahl technischer, wirtschaftlicher und rechtlicher Fragen aufgenommen, die schliesslich zu einem für alle Beteiligten befriedigenden Vertragswerk führten. Dabei mussten wegen der besonderen Merkmale des Vorkommens in manchen Bereichen neuartige vertragliche Regelungen entwickelt werden.

Der Vertrag zwischen LEAG und Swisssgas sieht vor, dass das Erdgas aus Finsterwald in einem Zeitraum von voraussichtlich 6 Jahren

von der Swissgas käuflich übernommen wird. Das 1. Lieferjahr beginnt am 1.4.1985; für jedes Lieferjahr sind Menge und Leistung auf Grund des optimalen Förderprogramms festgelegt. Der vereinbarte Gaspreis berücksichtigt die besonderen Gegebenheiten und die aktuelle Marktsituation.

Das Gas wird in Finsterwald gefördert, gereinigt und aufgearbeitet. Anschliessend wird es durch eine Leitung zu einer nördlich von Entlebuch liegenden Meßstation an der Transit-Pipeline Niederlande-Italien transportiert. Dort wird es in die grosse Gasleitung eingespiessen; die dazu erforderlichen Anlagen werden durch die LEAG erstellt. Besondere Aufmerksamkeit verlangt die Qualitätsüberwachung, welche durch spezielle Vertragsklauseln geregelt wird. Die Einleitung des Finsterwaldgases in die Transitgasleitung berührt die Interessen der Transitgas AG, Zürich, sowie insbesondere auch der italienischen SNAM S.p.A., Mailand. Swissgas musste daher zur Verwirklichung des Finsterwaldprojektes im Rahmen ihrer internationalen Vertragswerke einige Zusatzabsprachen treffen. Die Betriebsführung für die Meßstation Entlebuch wird von Swissgas auf Grund spezieller Zusatzvereinbarungen übernommen. Das gelieferte Gas wird durch die schweizerischen Regionalgesellschaften GVM, GVO, GAZNAG und EGZ nach einem besonderen Verteilungsschlüssel übernommen.

Der Ertrag des Gasverkaufs dürfte zwischen 15 Mio Fr. im Minimum und — bei bester Nutzungsmöglichkeit — maximal 40 Mio Fr. betragen. Die Erträge sollen in erster Linie zur Deckung der Ausbeutungskosten von rund 10 Mio Fr. verwendet werden; der Rest wird einer sukzessiven Amortisation der Bohraufwendungen von über 30 Mio Fr. dienen.

Die Nutzbarmachung des Vorkommens Finsterwald bedeutet einen zwar kleinen, aber ermutigenden Fortschritt für die schweizerische Erdöl- und Erdgasforschung.

Kopiersichere Computer-Software

(BN) Die Parwest Limited, ein Unternehmen in Südwestengland, hat Computer-Software-Pakete entwickelt, die nicht mehr kopiert werden können.

Die Firma schützt ihre Software, die sie für kommerzielle Nutzungen zum Verleih anbieten will, durch ein numerisches Code-System. Der Leitende Direktor Mr. Keith Park sagte, dass er dieses System als privates Hobby in den letzten drei Jahren entwickelt habe. Mit einem solchen System können Software-Programme ausgeliehen werden, ohne dass die Gefahr des Kopierens besteht — eine Unart, die die Entwicklung auf diesem Marktbereich gestoppt hat und die von der Computer Software Association als wachsendes Problem betrachtet wird.

Weil Mr. Park überzeugt ist, dass sein Code nicht zu entschlüsseln ist, kann er Software-Programme kurzfristig verleihen. Geschäftsleute, die diese Programme ausleihen, können sie zunächst bewerten, bevor sie entscheiden, ob sie sie benötigen.

Laut Mr. Park sind die Sicherheitsmassnahmen in das Programm eingebaut. Die Dateien enthalten eine mehrdimensionale numerische Matrix, die nach einem vorgegebenen Muster verläuft. Diese Folge läuft in vorbestimmten Zeitabständen ab. Wenn ein Programm fortgesetzt werden soll, muss der Benutzer mit einem Parwest-Büro Kontakt aufnehmen, um die nächsten Ziffern zu erfahren. Ohne diese zusätzlichen Zahlen, die nur an zuverlässige Kunden ausgegeben werden, ist das Programm blockiert und kann nicht benutzt werden.

Systeme, die auf dieser neuen Technologie basieren, sind in den letzten vier Monaten bereits erfolgreich betrieben worden.

Kanada vor einem grossangelegten Ausbau der CO-60-Produktion?

(SVA) In Zusammenarbeit mit der Atomic Energy of Canada Ltd. (AECL) könnte die kanadische Ontario Hydro ein Nebenprodukt der Atomstromproduktion im Laufe der nächsten 20 Jahre zum Milliarden-Dollar-Geschäft ausbauen. Seit mehr als einem Jahrzehnt lässt die Hydro in ihren vier Kernkraftwerkseinheiten von Pickering A Kobalt-59 zu Kobalt-60 bestrahlen. Die AECL liefert dabei das Co-59 und ist anschliessend für den Verkauf des Co-60 zuständig, das besonders zu Sterilisierungszwecken in Spitälern und in der Krebstherapie verwendet wird. Letztes Jahr produzierte die Hydro 13 MCi Co-60 im Wert von über \$ 6 Mio.

Die Hydro möchte diese Produktion angesichts eines expandierenden Marktes ausbauen. Durch die Bestrahlung von Co-59 in ihren vier Nuklearblöcken von Bruce-B, die Mitte der achtziger Jahre in Betrieb genommen werden, könnte die Hydro den gegenwärtigen Ausstoss verdoppeln. Ausserdem könnte eine Bestrahlung von Co-59 zu Co-60 auch in den Einheiten von Pickering-B und in Darlington vorgenommen werden. (M.F.)

Large-Scale Biochemical Separation

(LPS) Scientists at the UK Atomic Energy Authority's (UKAEA) Harwell research laboratory have developed a continuous electrophoretic separator for isolating and purifying valuable biochemical materials on an industrial scale.

The separator, produced by the laboratory's biochemistry group with support from the Minerals and Chemicals Requirements Board of the UK Department of Industry, is to be manufactured and sold worldwide.

The separator is claimed to be unique in allowing large-scale continuous electrophoretic separation of mixtures, in free solution. With a single machine, 2.4 litres of mixture can be processed per hour and up to 29 separate fractions drawn off simultaneously. It operates under extremely mild mechanical, chemical and thermal conditions, enabling sensitive biologically active materials to be processed with minimal loss of activity.

The unit thus offers major new opportunities for the industrial separation and purification of biological macro-molecules, cells, sub-cellular organelles, proteins, enzymes, organic compounds and ions. One particular application is in the preparation of antihemophilic blood clotting Factor VIII, where the electrophoretic separator gives higher yields and better purities than conventional precipitation procedures.

Electrophoresis exploits the differential migration of particles and molecules of different charge in an electric field. Previous efforts to develop production-scale electrophoresis in free solution, have foundered on the problem of convective turbulence, which re-mixes the separated fractions.

The Harwell design, which overcomes this problem, is based on an original concept by J. St. L. Philpot. It uses a rotary system to stabilize the laminar flow of a carrier solution into which the migrant is injected as a thin film. This laminar flow is maintained as the particles or solutes of different charge migrate towards the cathode or anode, and allows the separated fractions to be drawn off with high resolution.

Production model separators have been fully developed and evaluated and a unit has already been exported to the United States. CJB Developments Limited foresees major markets for the separator in the commercial scale production of high value pharmaceuticals, the fractionation of blood cells and plasma, and in biotechnology research and development.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Zur Neuordnung der Vorstandstätigkeiten

Die anlässlich des Wechsels im Präsidium des SchV kurz beschriebenen Aufgabenpakete [CHIMIA 36, 175 (1982)] bedeuten für den Vorstand weit mehr Arbeit als so auf den ersten Blick zu erkennen ist. Dazu kommt, dass alle diese Aufgaben nebenamtlich erfüllt werden und nur getragen werden können, wenn ein tieferes Engagement für den Verband und damit für den Chemikerberuf in allen seinen Facetten besteht. Damit für den Einzelnen ein noch tragbares Mass an zusätzlichen Pflichten gefunden werden konnte, musste sich der Vorstand entsprechend organisieren.

Mit dem Ziel, die Verbandsmittel maximal für die besonderen Anliegen wie Fortbildungskurse, Fachzeitschrift und Öffentlichkeitsarbeit zur Verfügung zu stellen, wurde nach dem Ableben von Herrn E.A. Dunkelberg, als eine erste Reorganisationsmassnahme, auch das selbständige Sekretariat aufgehoben, und die entsprechenden Arbeiten weitgehend vom Präsidenten und seinem Sekretariat übernommen. Im Impressum von jedem Heft unserer Verbandszeitschrift ist die neue Adresse des Sekretariates aufgeführt. Telefonische Anfragen werden während der Bürozeit, vorzugsweise am Vormittag, über die Nummer 061/36 66 26 entgegengenommen (FrI. R. Wunderlin).

Wie bereits im Bericht zur diesjährigen GV erwähnt, ist das Amt des Quästors an unseren Vizepräsidenten Leo Scheck übergegangen. In den doch recht anspruchsvoll gewordenen buchhalterischen Belangen wird er unterstützt durch Herrn P. Kurz, Ciba-Geigy AG, Basel, dem die nötige Freistellung von seiner Firma in verdankenswerter Weise eingeräumt wurde.

Mit der Wahl von fünf weiteren Beisitzern erfuhr der Vorstand eine breite fachliche Abstützung. Damit erhalten die sehr unterschiedlichen Fachrichtungen und beruflichen Bereiche wie Hochschule, HTL und Industrie am Vorstandstisch das gebührende Gewicht und Gehör. Das Ziel optimaler Arbeitswirksamkeit und minimaler Zusatzbelastung verlangt eine entsprechende Arbeitsweise und Organisation.

Die Vorstandsarbeit ist in Ressorts aufgeteilt, für jeden Verantwort-

tungsbereich wird ein Vorsitzender und ein Stellvertreter bestimmt. Diese können für ihre Aufgabe weitere Vorstandsmitglieder zur Mitarbeit heranziehen. Sie haben jährlich einmal ihr Arbeitsprogramm und das nötige Budget dem Gesamtvorstand zu unterbreiten. Finden die Projekte und die notwendigen Mittel Zustimmung, handelt der Ressortleiter selbständig, unter periodischer Berichterstattung an den Präsidenten.

Selbstverständlich werden die vom Vorstand akzeptierten Projekte, das Budget und die Jahresrechnung statutengemäss noch der jeweiligen Jahresversammlung unterbreitet.

Die Verteilung der Aufgaben erfolgt in Anlehnung an die Aufzählung wie sie im letzten Heft dieser Zeitschrift (CHIMIA 37 (1983) Ausgabe 8/83) unter der Rubrik «Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes» dargelegt wurde. Zu den mit der Gebietszuweisung verbundenen Aufgaben kommen, für die Mehrzahl der Mitglieder des Vorstandes, noch die Vertretungen in befreundeten nationalen und internationalen Gesellschaften. Mit der Wahrnehmung der Interessen auf breiter Ebene kann die Mitwirkung des beachtlichen schweizerischen Potentials von Fachkräften sichergestellt werden.

Wie bereits angekündigt, werden in nachfolgenden Heften dieser Zeitschrift die verschiedenen Ressort-Verantwortlichen über ihre spezifischen Tätigkeiten im Vorstand berichten. Dr. Paul Rhyner

Chronik

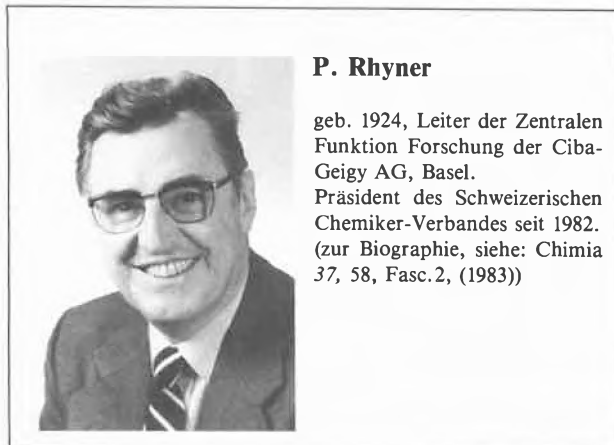
Franz Leuthardt, Prof. emeritus der Universität Zürich, zum 80. Geburtstag

Lieber Chef,

Am 13. September konnten Sie Ihren 80. Geburtstag im Kreise Ihrer Familie und Ihres ehemaligen Institutes feiern. Sicherlich im Namen aller Schüler und der zahllosen Studenten, die Ihre Vorlesungen besucht haben, und die ihre biochemische Ausbildung Ihnen verdanken, möchte ich Ihnen zu diesem Tage herzlich gratulieren. Zugleich möchte ich mit unseren Glückwünschen auch unseren Dank verbinden für das, was Sie für die schweizerische Biochemie, Medizin und Biologie während fast eines halben Jahrhunderts getan haben.

Vor zehn Jahren habe ich schon die Ehre gehabt [1], Ihre wissenschaftliche Tätigkeit im Detail zu würdigen. Ihr Berufsleben und Ihre berufliche Tätigkeit spiegeln die beinahe stürmische Entwicklung unseres faszinierenden Faches wie eine Reise ins Wunderland wieder. Ihre ersten wissenschaftlichen Arbeiten befassten sich z.B. mit der Bestimmung von pH, mit der Anwendung von Puffern in biochemischen Versuchen — und das bringt uns in Erinnerung, dass Pufferlösungen — und der Begriff des pH's selbst durch Sørensen — erst vor ca. 60 Jahren eingeführt worden sind. Ihre Arbeiten über Umwandlungsreaktionen von Aminosäuren erinnern uns daran, dass selbst die Hauptreaktionen des Harnstoffzyklus erst vor 50 Jahren durch Krebs identifiziert wurden; diejenigen über den Fruktosestoffwechsel erinnern uns daran, dass selbst die Glykolyse in ihren Hauptreaktionen erst Mitte der dreissiger Jahre definitiv etabliert wurde.

Ihre Arbeiten, insbesondere diejenigen über den Fruktosestoffwechsel, haben die Identifikation gewisser Stoffwechselkrankheiten erst ermöglicht. Sie sind nur ein Beispiel für Ihr ständiges Interesse an medizinischen Problemen. Dieses prägte von Anfang an (als Lei-



P. Rhyner

geb. 1924, Leiter der Zentralen Funktion Forschung der Ciba-Geigy AG, Basel. Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes seit 1982. (zur Biographie, siehe: Chimia 37, 58, Fasc. 2, (1983))

ter des analytischen Laboratoriums der Universitätsklinik in Zürich bei Prof. *Löffler*) Ihre gesamte spätere Tätigkeit.

Aber fast noch wichtiger als Ihre wissenschaftlichen Leistungen möchte ich Ihre Lehrtätigkeit bezeichnen. Sie waren ein begeisterter Lehrer. Ihre Vorlesungen vermittelten den Studenten eine ganze Fülle von Kenntnissen, die ihnen ihre spätere Tätigkeit als forschende oder praktizierende Ärzte erst ermöglichte. Es ist nicht leicht (und ich spreche hier aus eigener Erfahrung) ein Fach zu lehren, dessen Stoffinhalt sich alle 4-5 Jahre verdoppelt. Dies gelang Ihnen aber in beeindruckender Weise. Ihr Lehrbuch war dabei sowohl ein Mittel als auch Ausdruck Ihres enormen Einsatzes in der Lehre. Ihr wissenschaftliches Interesse für den Intermediärstoffwechsel entsprach übrigens dem Gebiet der Biochemie, das seit jeher für die Medizin besonders wichtig war.

Ihre Hingabe, Ihre berufliche Tätigkeit haben die Biochemie dieses Landes nachhaltig geprägt. Es ist kein Zufall, dass mehr als die Hälfte der Zürcher Biochemie-Dozenten einige oder gar viele Jahre an Ihrem Institut verbrachten und dass zahlreiche Forscher auf biochemisch-orientierten Gebieten der Biologie und der Medizin ebenfalls Ihre Schüler oder Ihre Studenten waren. Sie sind aufgrund Ihrer wissenschaftlichen Leistungen und Ihrer Lehrtätigkeit

vielfach geehrt worden; ich meine aber, dass die grosse biochemische Familie und die gegenwärtige sehr erfreuliche Entwicklung unseres Faches in diesem Lande, die zum grössten Teil Ihrer Hingabe und Ihrem Einsatz zu verdanken sind, die besten Früchte sind, die sich ein Forscher und Lehrer wünschen kann. *G. Semenza*

J. G. Semenza: Chimia 27, 511-512 (1973).

Ehrungen

Eidgenössische Technische Hochschule Lausanne

Prof. Dr. *Hans Batzer*, Divisionsleitung Kunststoffe und Additive der Ciba-Geigy AG, ist auf Antrag der Werkstoffabteilung zum Ehrendoktor ernannt worden.

Prof. Batzer ist Ehrenmitglied des Schweizerischen Chemikerverbandes, dem er durch die Organisation Makromolekularer Symposien wertvolle Hilfe geleistet hat.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Prof. Dr. *Dieter Seebach*, Professor am Laboratorium für Organische Chemie, ist in London zum Fellow of the Royal Society of Chemistry gewählt worden.

Nachruf auf Prof. Dr. med. Hugo Aebi †



Wie bereits im August-Heft der CHIMIA (S. 317) kurz gemeldet wurde, ist Prof. Dr. *Hugo Aebi*, Ordinarius für Biochemie und Direktor des Medizinisch-Chemischen Institutes der Universität Bern am 15. Juli auf einer Bergwanderung tödlich verunglückt.

Hugo Aebi wurde am 29. April 1921 in Basel geboren. Er studierte in seiner Heimatstadt Medizin, wo er auch am Physiologisch-chemischen Institut seine Neigung für das damals noch junge Fach der Biochemie entdeckte. 1952 habilitierte er sich an der Universität Bern für Biochemie und wurde bereits zwei Jahre später zum Ordinarius und zum Direktor des Medizinisch-chemischen Institutes ernannt. Unter seiner Aegide hat sich das Institut zu einer Forschungs- und Lehrstätte von hohem Ansehen entwickelt, und viele Generationen von Ärzten, Zahnärzten und Tierärzten sowie Apothekern und Naturwissenschaftlern sind ihm für seinen unermüdlichen Einsatz in der Lehre dankbar. Seine Vorlesungen wie auch seine unzähligen Vorträge waren durch grosse Klarheit, Logik im Aufbau, wohlüberlegte Didaktik und perfekte Diktion aufgezeichnet.

Seine durch Dynamik und Begeisterung geprägte Forschertätigkeit widmete Prof. Aebi vor allem dem Studium der Enzyme im menschlichen Körper, dem Stoffwechsel körperfremder Verbindungen und dem Einfluss ionisierender Strahlen. Sein grosses Engagement für Ernährungsfragen zog sich wie ein roter Faden durch sein Leben. So stand er bis 1969 der Schweizerischen Gesellschaft für Ernährungsforschung vor. Im gleichen Jahre wurde auf seine Initiative die Stiftung zur Förderung der Ernährungsforschung in der Schweiz gegründet. Zudem war er seit der Gründung der Nestlé-Stiftung Mitglied des Stiftungsrates und seit 1977 Präsident derselben. Viele Betriebe und Institutionen im Nahrungsmittel- und Ernährungssektor verlieren mit Prof. Aebi einen sehr geschätzten Berater. Die Federation of European Nutrition Societies verlor mit ihm ein prominentes Gründungsmitglied.

Für seine Verdienste erhielt Hugo Aebi viele Anerkennungen.

Als Forscher wurde er 1972 mit dem hochangesehenen wissenschaftlichen Preis in der Schweiz, dem Otto-Nägeli-Preis und mit verschiedenen Medaillen ausgezeichnet.

Pflichtbewusst und zielstrebig hat sich Hugo Aebi immer wieder für öffentliche Aufgaben zur Verfügung gestellt. Bereits 1956-1959 diente er der Schweizerischen Gesellschaft für klinische Chemie als Gründungspräsident. Die Förderung der Forschung war ihm ein stetes Anliegen, das er als langjähriges Mitglied und von 1968-1972 als Präsident der Abteilung Biologie und Medizin des Forschungsrates des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in die Tat umsetzte. Dabei war er auch massgebend an der Integration der klinischen Medizin und des Gesundheitswesens in den Förderungsbereich des Nationalfonds beteiligt. 1973 übernahm er das Präsidium des Schweizerischen Wissenschaftsrates. Trotz oder vielmehr wegen der zunehmenden Schwierigkeiten in der Wissenschaftspolitik, der Verknappung der staatlich verfügbaren Mittel und dem Umschwung in der öffentlichen Stimmung, setzte sich Hugo Aebi unermüdlich für die Belange der Universitäten und der wissenschaftlichen Forschung ein. Vor wenigen Jahren übernahm er auch das Präsidium der Stiftung «Schweizer Jugend forscht». Zudem war er in mehreren schweizerischen und internationalen Stiftungen massgebend tätig.

Nicht zuletzt kam auch der Berner Hochschule das organisatorische Talent und die reiche Erfahrung von Prof. Aebi in hohem Mass zugute. 1961/62 stand er der Medizinischen Fakultät als Dekan vor, 1970/71 bekleidete er das Amt des Rektors der Universität Bern. Auch hier lagen ihm die Beziehungen der Universität zur Öffentlichkeit besonders am Herzen.

Hugo Aebi machte sich ferner um das Schweizerische Rote Kreuz sehr verdient. Über viele Jahre war er Mitglied des Direktionsrates und Präsident der Blutspendekommission; kürzlich wurde er zum Ehrenmitglied ernannt.

Hugo Aebi war dank seiner eisernen Selbstdisziplin imstande, ein aussergewöhnlich grosses Arbeitspensum zu bewältigen. Bei all seinen vielfältigen Tätigkeiten und Verpflichtungen stand ihm seine Gattin stets treu besorgt, verständnisvoll und helfend zur Seite. Hugo Aebi widmete seine spärliche Freizeit umso intensiver seiner Familie und seiner Liebe zu den Bergen und den wunderbaren Kristallen, die sie hervorgebracht haben.

«Und erst so ihr den Gipfel des Berges erklimmen, werdet ihr anfangen zu steigen». (*Kahlil Gibran*). *J.P. von Wartburg*

Hochschulnachrichten

Universität Basel

- PD Dr. *Manfred Mutter*, wurde zum Extraordinarius für Organische Chemie befördert.
- Dr. *Peter Bruckner*, wurde zum Privatdozenten für Protein-Biochemie ernannt.

Universität Genf

Am Dies Academicus 1983 wurden von der Faculté des Sciences zu Doktoren honoris causa ernannt:

Carlo Rubbia (geb. 1934) und *Simon van der Meer* (geb. 1925). Beide Physiker arbeiten seit Jahren am CERN in Genf. Die Ehrung erfolgte für die Entdeckung der intermediären Bosonen W^+ und W^- . Die Existenz dieser Teilchen bestätigt die Richtigkeit der vereinigten Theorie der schwachen und der elektromagnetischen Kräfte.

Universität Zürich

Prof. Dr. *Philipp Christen* wurde zum Ordinarius ad personam für Biochemie an der Medizinischen und der Philosophischen Fakultät II befördert.

Ressort Naturwissenschaften der EMPA unter neuer Leitung

Prof. Dr. *Oscar Wälchli* übergab wegen Erreichen der Altersgrenze auf den 1.6.1983 die Leitung des Ressorts Naturwissenschaften an Dr. *Peter Radvila*.

Mit Dr. *Peter Radvila* übernimmt ein Chemiker die Leitung des Ressorts 220; er bringt Erfahrung aus der Industrie-Forschung auf den Gebieten der organischen Stoffe und der Metalle sowie der Analytik mit sich. Zunächst wird er sich auch intensiv mit Fragen der Qualitätssicherung auseinandersetzen.

Veranstaltungen

Inland

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Herbstversammlung in Bern: 14. Oktober 1983.

Chemische Institute der Universität Bern, Freiestrasse 3

Beginn: 09.00 Uhr

Programm bei Dr. O. Rohr, Sekretär SCG, Ciba-Geigy AG / R-1047.1.04, 4002 Basel

8. Internationales Makromolekulares Symposium «Makromoleküle — Interdisziplinäre Entwicklungen»

6./7. September 1984

Schweizerischer Chemiker-Verband

Sekretariat 8. Internationales Makromolekulares Symposium, c/o Institut für Organische Chemie, Universität Bern, Freiestr. 3, 3012 Bern

Erhebung und Vorbereitung von Proben im Hinblick auf aussagekräftige Resultate

Echantillonnage et technique de prétraitement, dans le but des résultats analytiques représentatifs

Programm des gemeinsamen, eintägigen Symposiums (14.10.1983) der SGAAC (Schweiz. Ges. für Analytische und Angewandte Chemie) und der SGIM (Schweiz. Ges. für Instrumentalanalytik und Mikrochemie) in Pruntrut

Eröffnung des Symposiums: 10.00 h

Hauptvorträge:

- 10.10 W. Härdi, Genève
Echantillonnage et prétraitement des eaux naturelles en vue de la détermination des traces d'espèces chimiques
- 10.50 W. Hauert, Neuenegg
Praktische Erfahrung bei der mikrobiologischen Qualitätskontrolle
- 11.30 H.R. Roth, Zürich
Allgemeine statistische Überlegungen zur Aussagekraft von Analysenresultaten
- 12.10 - 13.30 Mittagspause
- Kurzvorträge
- 13.40 Bodenprobenahme für die Rückstandsanalytik
W.D. Hörmann, Basel
- 14.00 Probenerhebung aus forensisch-toxikologischer Sicht
O. Jakob, Basel
- 14.20 Wie zuverlässig lässt sich die Bleibelastung der Menschen in früheren Zeiten aus archäologischen Knochenfunden abschätzen?
R. Knutti, Schwerzenbach
- 14.40 Probenvorbereitung in der Sensorik am Beispiel der Bestimmung von Kupfer-Schwellenwerten in wässrigen Systemen
J. Solms, Zürich
- 15.00 - 15.20 Pause
- 15.40 Fussangeln bei der Analytik von Perchloräthylen in Wasser und in Tierkörpermehl
K. Grob jun., Zürich
- 16.00 Comparaison des techniques d'extraction des contaminants organiques de boues mécano-chimiques et biologiques provenant de stations d'épuration
M. Schmidt, Genève
- 16.20 Sequenzielle Methoden als Entscheidungshilfe bei der analytischen Prüfung von Grenzwerten
B. Ferrini, Zürich
- 16.40 Schluss des Symposiums.

Auskünfte und Anmeldungen an:

Dr. R. Battaglia, c/o Kantonales Laboratorium, Postfach, 8030 Zürich, Telefon (01) 252 56 54.

Ausland

Abwasserbiologischer Fortbildungskurs

Thema: Neuere Verfahrenstechnologien der Abwasserreinigung und Fragen der Abwasser- und Gewässerhygiene

10.-14. Oktober 1983

München

Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung, Kaulbachstr. 37, 8000 München 22, Deutschland

23^a Mostra internazionale delle apparecchiature chimiche e per analisi, ricerca e controlli

22.-26. Novembre 1983

Milano

Segreteria generale, via demenichino, 11, 20149 Milano, Italia

EUCHEM Conference on Stereochemistry

The 20th EUCHEM Conference on Stereochemistry, covering a wide range of topics in chemistry with emphasis on its interdisciplinary character in natural sciences, will be held on the Bürgenstock near Lucerne from April 29-May 5, 1984.

The number of participants will be limited and applications (no special forms are required). Inquiries should be addressed before January 15, 1984, to the President:

Prof. L. Ghosez, Université de Louvain, Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse, Place Louis Pasteur 1, B-1348 Louvain-La-Neuve.

A limited number of posters can be accommodated; titles should be submitted with the application.

Buchbesprechungen

Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis

Vol. 18: Praxis der Kapillar-Gas-Chromatographie.
Von *Erhard Schulte*. 1983. 29 Abb. 2 Tab., X + 162 Seiten.
Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis DM 84.—.

Der Titel «Praxis der Kapillargaschromatographie» trifft den Anwendungsbereich des vorliegenden Buches im Kern. Es ist heute allgemein anerkannt, dass die Kapillargaschromatographie eine leistungsfähige Analysetechnik ist, die eine wertvolle Erweiterung der Möglichkeiten der klassischen Gaschromatographie darstellt. Trotzdem erfordert die Anwendung dieser Technik, die in letzter Zeit viele Erneuerungen durchgemacht hat, einen beträchtlichen Einsteigeaufwand von seiten des Benützers. Das führt in vielen Fällen dazu, dass der Versuch gar nicht erst unternommen wird, auf die neue Technik umzusteigen. Hier kann das vorliegende Buch eine willkommene, wirksame Hilfe sein.

Das vielschichtige Gebiet der Kapillargaschromatographie wird gründlich bearbeitet. Entsprechend dem Titel sind es vor allem praktische Erfahrungen und nützliche «Kleinigkeiten», die in leicht lesbarer Form dem Leser dargelegt werden. Ein reichhaltiges Literaturverzeichnis gibt zudem die Möglichkeit, sich gezielt weiter zu informieren. Die beschriebenen Beispiele stammen mit Schwergewicht aus der Lebensmittelchemie. Die getroffene Auswahl zeigt, dass gerade in der Analytik der Spurenbestandteile von natürlichen Stoffgemischen die Kapillargaschromatographie ein erstrangiges Arbeitsmittel darstellt.

F. Rinderknecht

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. U-Uranium. Supplement Volume A7: Analytical Chemistry. Determination of the Isotopic Composition. Biological Behavior. Health Protection and Safety Control. Editors: *H. Wendt* and *C. Keller*. 1982. 37 ills., XV + 370 pages. Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 973.—

Dieser Band befasst sich vorwiegend mit der Analytik des Urans. Im Zeitalter der Instrumentalanalytik ist man vorerst (beinahe) überrascht bei der Feststellung, dass die alten gravimetrischen Methoden dank ihrer Genauigkeit (Kontrolle und Ueberwachung der Bestände) an Aktualität nichts eingebüsst haben. Mit Schmunzeln nimmt man zur Kenntnis, dass sich die Literatur über eine der gravimetrischen Standardmethoden (fällen als $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, wägen als U_3O_8) von 1841 (Péligot!) bis 1964 erstreckt. Für Routinebestimmungen bedient man sich selbstverständlich des breiten Angebotes an elektrochemischen, optischen und radiochemischen Methoden, die im Buch denn auch die grössten Seitenzahlen beanspruchen. Ein spezielles Kapitel ist der Methodik zur Ermittlung der Gehalte an einzelnen Isotopen (Massenspektrometrie, Radiometrie) gewidmet. Der Band schliesst mit Kapiteln über die biologischen Wirkungen (Metabolismus) der einzelnen Isotope und die daraus resultierenden Sicherheitsvorschriften.

Paul Schindler

Liebigs Experimentalvorlesung

Vorlesungsbuch und Kekulé's Mitschrift.
Von *O.P. Krätz* und *C. Priesner*. 1983. XII + 498 Seiten. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel, Preis DM 160.—.

Im Jahre 1906 entdeckte *Heinrich von Liebig* in einem Regal auf dem Dachboden des väterlichen Hauses ein merkwürdiges Büchlein: Handgeschrieben und mit präzisen Zeichnungen versehen, dokumentierte es eine Vorlesung, die in die Grundlagen der Chemie einführt. *Heinrich von Liebig* folgte richtig, dass das hier Be-

schrriebene eine Vorlesung seines Grossvaters, *Justus von Liebig*, sein müsse, jedoch war die Handschrift mit der seines Grossvaters nicht identisch.

Es dauerte einige Zeit, bis er mit Hilfe ehemaliger Assistenten seines Grossvaters herausfand, dass das Vorlesungsbuch fast identisch mit dem verschollenen Original war und dass *Justus v. Liebig* es offenbar für seinen Sohn *Georg*, der damals in Indien weilte, anfertigen liess.

Diese Aufzeichnungen hat der Verlag Chemie in einer gepflegten Ausgabe, mit umfassendem Kommentar von *O.P. Krätz* und *C. Priesner*, herausgegeben. Gegenüber einer jeden Faksimileseite aus dem Vorlesungsbuch befindet sich eine mit Anmerkungen und Erläuterungen versehene Transkription des Textes.

Interessante Bezüge lassen sich feststellen anhand der im zweiten Teil abgedruckten Transkription der Vorlesungsmitschrift von stud. chem. *August Kekulé*, welche letzterer 1848, einer Lehrveranstaltung von *Liebig* in Giessen folgend, verfasst hat. Bemerkenswerte Veränderungen im Lehrbetrieb der Hochschule sind beim Durchblättern des Bandes erkennbar. Bei der Betrachtung des Stofflichen der Vorlesung ist man stets von neuem mit dem Gedanken konfrontiert, wie immer noch vertraut viele Vorstellungen von *Liebig* einem Chemiker vorkommen müssten, der seine Ausbildung in einer Periode erhalten hat, die nur etwa 40 Jahre zurückliegt! Andererseits bestätigt sich dann immer wieder, wie sehr die Lehrinhalte für den Chemiestudenten in der letzten Generation neue Formen angenommen haben. Aber nicht nur vom Umfang der Stoffkenntnisse vor hundertvierzig Jahren gilt es beeindruckt Kenntnis zu nehmen, sondern auch die Experimentiertechnik, die sich etwa in Resultaten von Elementaranalysen niederschlägt, eröffnet interessante Betrachtungen zur Entwicklung der Chemie.

Dass sich die Zeiten für den Chemiestudenten nicht nur in Bezug auf das Stoffliche und die technischen Mittel geändert haben, wird augenfällig beim Durchblättern der Vorlesungsnotizen von *A. Kekulé*. Hier die geschlossene Darstellung der gesamten Chemie durch einen Dozenten, dessen Ausführungen der Studiosus dann zu Hause ausgearbeitet und in ein dickes Heft oder Büchlein übertragen hat. Heute die extreme Aufteilung in Spezialvorlesungen mit einem unübersehbaren Angebot an Lehrtexten. - Im gesamten lohnt das vorliegende Buch, auch für den nicht vorwiegend chemiegeschichtlich Interessierten, sehr wohl ein Durchblättern während einer Stunde der Musse.

H. Stauffer

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

(Keine Besprechung)

Photochemical Conversions.
Symposium Editor: *André M. Braun*.
Presses Polytechniques Romandes, Lausanne.

Solutions Manual for Molecular Quantum Mechanics.
By *P.W. Atkins*. Oxford University Press, Oxford.

Circular Dichroic Spectroscopy — Exciton Coupling in Organic Stereochemistry.
By *N. Harada* and *K. Nakanishi*. Oxford University Press, Oxford.

Ernährung und Krebs. Symposium der Deutschen Gesellschaft für Ernährung, 18. und 19. Oktober 1982 in Hamburg.
Wissenschaftliche Leitung: Prof. Dr. *G. Schlierf*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart.

Solvent Extraction and Ion Exchange. Vol. 1, Number 1, 1983.
Ed. *E.P. Horwitz* and *J.D. Navratil*. Marcel Dekker, Inc. New York.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Preiswerter, vielseitiger Luftprobensammler

Luftkeimzahlbestimmungen sowie gravimetrische- und Partikelanalysen lassen sich mit dieser handlichen Ausrüstung durchführen.

Die Probenahme geschieht mittels Membran- oder Mikrofaserfiltern. Alle für die genannten Anwendungen geeigneten Filterhalter können an den Probensammler angeschlossen werden. Der Filterhalter kann entweder direkt an der Gerätefront eingeschraubt oder via Luftschlauch auf Distanz gehalten werden.



Der Luftdurchsatz lässt sich stufenlos einstellen und am Durchflussmesser überprüfen. Die Probendauer ist an der Zeitschaltuhr vorwählbar. Ein akustisches Signal ruft nach dem Ablauf der eingestellten Zeit den Operator.

Interessierte können das Datenblatt SAC 30 anfordern mit: **Leserdienst 50**

Neue photoelektronische Partikelzähler

Die Nutzung neuer Mikroelektronik-Technologie bringt dem Anwender einer neuen Generation photoelektronischer Partikelzähler interessante Vorteile. Er kann beispielsweise mit derselben Basisausrüstung Partikeln in Luft, Gasen und Flüssigkeiten zählen und messen.

Automatische periodische Eichung und Fehlerdiagnose-Programme verbessern die Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit der Messdaten.

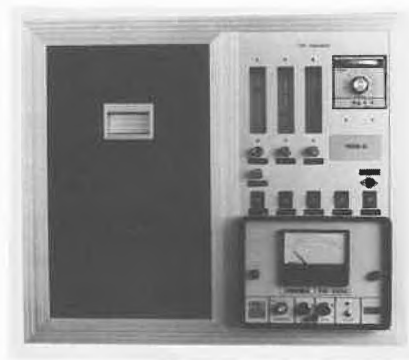
Integrierte Standardprogramme für Grenz-



wertüberwachung mit Alarmauslösung und genormten Computer-Interface ermöglichen den vielseitigen Einsatz dieser Partikelzähler. An Beispielen genannt seien In-Prozesskontrolle, Prozesssteuerung, Qualitätskontrolle, analytische Aufgaben, Funktionskontrolle und Überwachung von Flüssigkeits-Filtrations- und lufttechnischen Anlagen. Interessenten können eine detaillierte Dokumentation anfordern mit: **Leserdienst 51**

DOC/TOC Analysator

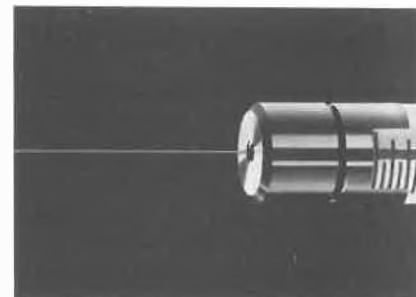
Dieses Laborgerät erlaubt die Bestimmung von DOC und TOC in Oberflächen- und Grundwasser sowie Abwasser. Der wesentliche Vorteil des Geräts besteht darin, dass die Proben kontinuierlich oder auch manuell gemessen werden können. Für DOC Messungen wird die Probenflüssigkeit durch eine Schlauchquetschpumpe angesaugt und kontinuierlich in den senkrecht gestellten Reaktionsofen eingetropft. Die Oxidation des Kohlenstoffs zu CO_2 erfolgt direkt beim Aufprall des Tropfens auf den Katalysator. Die Fallhöhe der Tropfen ist dabei ein entscheidendes Kriterium. Zur Bestimmung des TOC Gehaltes wird die Probe in den Ofen eingespritzt. Auch hier wird durch die Wahl



und Anordnung des Katalysators ein optimaler Wirkungsgrad erzielt. Das Trägergas für die Oxidation wird durch eine Membranpumpe erzeugt, sodass als externer Anschluss nur Wasser benötigt wird. Die Auswertung des CO_2 /Luftgemisches erfolgt durch ein Infrarotfotometer, dessen Ausgangssignal linear zur DOC resp. TOC Konzentration ist. Die Nachweisgrenze für DOC liegt bei 0,1 ppm, diese für TOC bei ca. 0,5 ppm. **Leserdienst 52**

Microliter-Spritzen mit «Fused Silica»-Kanülen für «On-Column» Injektionen

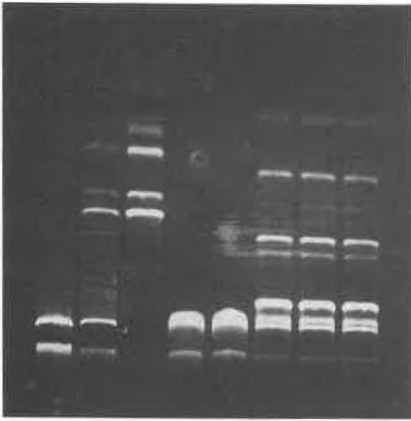
Die neue Linie von Microliter-Spritzen ist mit auswechselbaren, deaktivierten «fused silica» Kanülen ausgerüstet. Diese neue Technik bewirkt eine wesentliche Erhöhung der Genauigkeit und Reinheit Ihrer Proben bei der direkten Injektion auf Kapillarsäulen.



Die auswechselbaren Kanülen, ausgerüstet mit präzisen Überwurfmitteln und Sperrringen sind erhältlich in der Länge von 10 cm und den Aussendurchmessern von 0,17 mm oder 0,23 mm. Sie gestatten die direkte Auftragung von Proben in jegliche Quarzkapillarsäule von 0,25 mm Innendurchmesser. Diese Nadeln sind mit Serie 700 Microliter-Spritzen von 5 μl und 10 μl Kapazität lieferbar. Die Nadeln sind für einfache Handhabung konstruiert, weisen kein Totvolumen auf und sind absolut dicht. **Leserdienst 53**

Reprostar jetzt auch mit Transilluminator-Zusatz

Seit Jahren hat sich der Camag Reprostar bewährt zur perfekten Fotodokumentation von Dünnschicht-Chromatogrammen, Elektro-



pherogrammen, etc. im sichtbaren Licht sowie im langwelligen und kurzwelligen UV-Licht.

Jetzt gibt es dazu einen Transilluminator-Zusatz. Mit ihm können transparente Objekte im 300 nm UV-Licht beurteilt und fotografiert werden, z.B. Ethydiumbromidgefärbte RNA/DNA-Fragmente nach Gelelektrophorese (s. Abb).

Übrigens, alle Repröstar-Besitzer können ihr Gerät ohne weiteres nachrüsten. Fordern Sie Unterlagen an mit: **Leserdienst 54**

Automatisches Audio Test System setzt neue Massstäbe

Dieses System wurde entwickelt für Hersteller und Benutzer von Rundfunk- und Aufnahmeausrüstungen, qualitativ hochstehender Unterhaltungselektronik und kommerziellem Übertragungsmaterial für Satelliten-Mikrowellen- und Telefonverbindungen.

Ein typisches Testsystem besteht aus einem GPIB-Controller, wie z.B. dem Tektronix Modell 4052A, dem neuen programmierbaren Oszillator SG5010, dem programmierbaren Verzerrungs-Analysator AA5001 und möglicherweise weiteren TM5000 Instrumenten wie z.B. Frequenz- und Phasenmesser oder Messpfad-Umschalter, etc.

Das automatische Ausprüfen von Audio-Produkten erbringt Vorteile wie wesentlich

kürzere Prüfdauer (= höhere Produktivität), gedruckte Prüfprotokolle mit geringen Kosten, von Personen unabhängige, gleichmässige Prüfqualität, die Sicherheit, dass keine Tests «vergessen» werden und die Möglichkeit der vollautomatischen oder ferngesteuerten Prüfung.

Als Applikationen für ein solches System kommen in Frage:

Funktionelle Board- und Endprüfung bei der Produktion von Audio- und Kommunikations-Geräten, End-zu-End Test von Rundfunk-Netzwerken,

Ausprüfen von grossen Schaltmatrizen und Mischpulten, die auf konventionelle Art (von Hand) gar nicht vernünftig getestet werden können.

Regelmässige Qualitätsüberwachung an mehrspurigen Bandmaschinen, Evaluation von Prototypen, etc.

Automatische Testmethoden sind bei verschiedenen Zweigen der Elektronikindustrie seit Jahren in Anwendung. Die extremen Ansprüche, die erst durch das neue Testsystem befriedigt werden können, haben eine wirtschaftliche automatische Prüfung auf dem Sektor der hochqualitativen Audioprodukte bisher verunmöglicht. Rauschen von weniger als 3 Mikrovolt und Klirrfaktoren von weniger als 0.002 % waren bisher nicht realisierbar in Instrumenten, die die notwendigen logischen Schaltungen und Mikroprozessoren für Computersteuerung enthalten. Weitere Eigenschaften, die bisher in keinem programmierbaren Testgerät dieser Art zu finden waren:

- Intermodulationstests gemäss den Normen DIN, SMPTE und CCIF (Differenztonverfahren),
 - Eingang des Analysators absolut symmetrisch über den ganzen Frequenzbereich bis 300 kHz
 - Oszillatorausgang wahlweise symmetrisch oder asymmetrisch, erdbezogen oder floating, mit Quellenimpedanzen von 600 Ohm, 150 Ohm oder 50 Ohm.
 - Hohes Spannungsniveau des Oszillatorausgangs von 21 V effektiv (unbelastet), +28 dBm an 600 Ohm oder +30 dBm an 150 Ohm.
- Leserdienst 55**

In-line Filter mit vielseitigen Anschlussmöglichkeiten

Apparatekonstrukteure, Medizintechniker, GC- und HPLC-Spezialisten, Entwicklungs- und Verfahreningenieure werden dieses praktische Einwegfilter wegen der Anschlussmöglichkeit an Swagelok-, Gyrolok-, Sovirel- (SVL) und Quickfit-Verbindungen besonders zu schätzen wissen. Mit den entsprechenden Ueberwurfmuttern kann es platzsparend direkt in Rohrleitungen eingefügt werden. Es entfallen damit umständliche und unsichere Verbindungen.



Das kompakte Filtergehäuse aus Polypropylen enthält eine 19,6 cm² grosse hydrophobe PTFE-Membrane mit 0,2 µm Porenweite und eignet sich vorzüglich für die Filtration von Gasen, Lösungsmitteln und aggressiven Medien. Da es autoklavierbar und in-line bedämpfbar ist, kann es auch für die Sterilfiltration eingesetzt werden. Der garantierte Gehäuseberstdruck liegt über 4 bar.

Steril- und Partikelfiltration von Gasen und Flüssigkeiten direkt in Leitungssystemen findet Anwendungen in Prozess- und Analysengeräten der Industrie und Medizin, als Schutzfilter in pneumatischen Steuer- und Dosiersystemen, für die Sterilbelüftung in der Biotechnologie, etc.

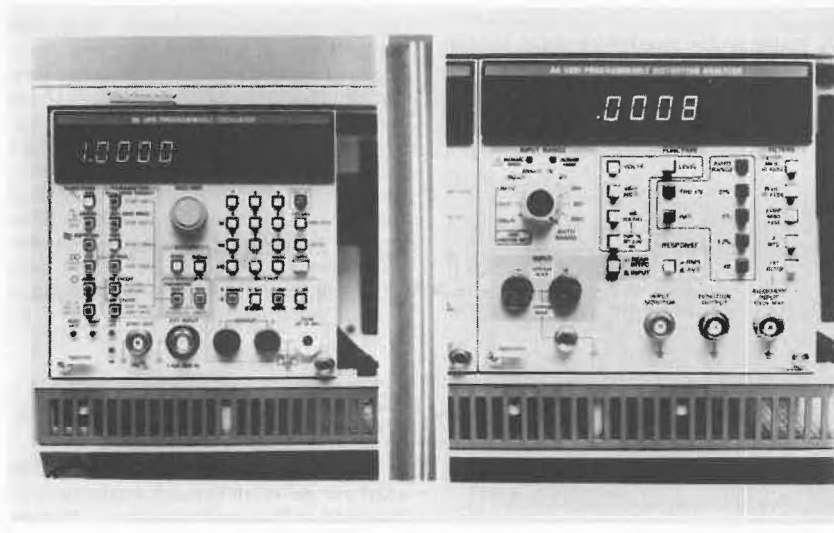
Eine Variante dieses Filters ist mit 1/8" NPT-Aussengewinden ausgeführt.

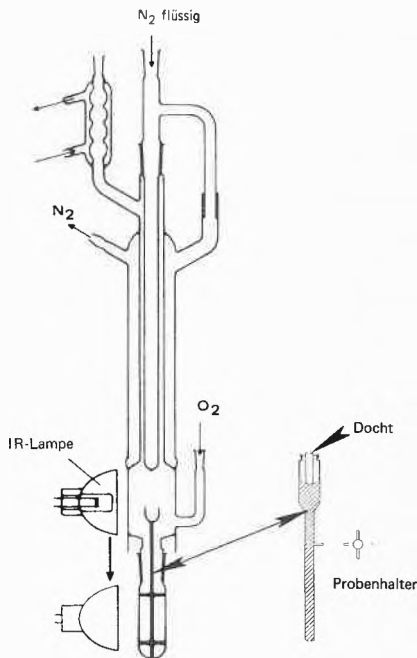
Leserdienst 56

Oel-Aufschluss im ng-Bereich jetzt möglich

Die direkte Bestimmung von Metallen wie Al, Fe, Cr und Pb in biologischen Proben liefert weder bei der Atomabsorptions-Spektroskopie noch in der Emissionsspektroskopie befriedigende Ergebnisse. Die Probe muss zuvor mineralisiert werden. Der Aufschluss durch Verbrennung im Sauerstoff-Strom ist der eleganteste. Dabei werden die Verbrennungsprodukte an einem mit flüssigen Stickstoff gekühlten Finger kondensiert. Im zweiten Schritt wird das Kondensat ausgewaschen. Dazu wird die Apparatur mit Salpetersäure unter Rückfluss gekocht. Mit festen Proben geht das vortrefflich - nur Oele und Fette verschlossen sich diesem Weg.

Sozusagen ein Kerzenhalter brachte die Lösung des Problems. Wie bei einem Oel-





Lämpchen wird die Probe - maximal 0,5 g - in einem speziellen Halter in die Brennkammer gegeben. Ein Röhrchen, in dem der Docht steckt, wird samt durchbohrtem Deckel auf den Halter aufgesetzt. Zur Zündung werden zwei Infrarot-Strahler auf die Dochtspitze fokussiert. Fett wurde mit reduzierter Strahler-Leistung zuvor verflüssigt. Nach etwa 15 Minuten ist die Probe restlos verbrannt; verbrannt an der Dochtspitze und so mit einem Minimum an adsorbierender Kontaktfläche.

Danach wird - jetzt ohne die tiefkalte Kühlung - unter Rückfluss mit Salpetersäure gekocht. Als Heizquelle dienen die nach unten geschwenkten IR-Strahler. Zur «Spülung» werden 2 ml Säure eingegeben. Das heisst: minimaler Blindwert und kleines Volumen der aufgeschlossenen Probe und zudem geringer Verbrauch dieser hochreinen Säure. Die quantitativ zu analysierenden Elemente werden praktisch 100-prozentig (Wiederfindungsrate: stets über 95 %) in der Aufschlusslösung wiedergefunden.

Ueber die Methode und die Quarzglas-Apparatur, TRACE-O-MATE (VAE) genannt, erhalten Sie weitere Informationen mit: **Leserdienst 57**

Elemente aus Wasser schnell anreichern

Die Bestimmung von Spurenelementen im Wasser hat einen hohen Stellenwert in der Umweltanalytik. Die Zahl der täglichen Proben steigt, die Zeit zur Analyse bleibt die gleiche. Da können nur verbesserte, zeitsparende Methoden, besonders für die Probenaufbereitung, helfen.

Zum Anreichern von Spurenelementen aus Wasser sind jetzt zeitsparende Arbeitsvorschriften von Baker kostenlos erhältlich.

Diese sind für die Bestimmung mit AAS und Spektrometer geeignet.

Dabei werden Wasserproben von 1-10 l mit Hilfe von Vakuum durch eine Baker Einmaltrennsäule gesaugt. Die Trennsäulen enthalten kovalent an Silicagel gebundene funktionelle Gruppen als Adsorbens oder Ionenaustauscher. An diesen werden die komplexierten Elemente selektiv angereichert. 10 Proben können gleichzeitig behandelt werden. So wird einfach und schnell ein Probenkonzentrat ohne Verlust erreicht. Dieses kann sofort im AAS, aber auch polarographisch oder voltametrisch, bestimmt werden.



Diese Vorschriften wurden vom Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Schwedt erarbeitet. Sie eignen sich insbesondere zum Anreichern von Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Tl, Zn. Dazu gibt es einen Bericht von Prof. Dr. Schwedt et al: «Voranreicherung von Metallchelaten am Beispiel des Kupferdiethyldithiocarbamates an RP-Extraktionssäulen». Es wird darin das Verfahren mit den Baker Einmaltrennsäulen und dem Baker-10 Extraktionssystem mit einer bewährten Methode verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Baker-10 Methode durch 100%-ige Wiederfindungsraten und Ersparnis an Zeit und Material den bisherigen Verfahren überlegen ist. Arbeitsvorschriften und Bericht kostenlos erhältlich mit: **Leserdienst 58**

TMU-80 die ideale Ergänzung

Die Entwicklung dieses 3-fach Temperaturmessschalters TMU-80 entstand aus ei-

Kurzdaten:

- Temperaturbereich
- Kanalselektion
- Genauigkeit
- Linearisierung
- Anzeige
- Eingang
- Ausgang
- Abmessungen
- Aufbau



nem echten Bedürfnis der SYSTAG-Laborregler Kunden heraus. Das TMU-80 ergänzt sich in hervorragenderweise zu den bereits bestehenden Temperaturreglern TCU-86 bzw. TCU-82. Mit diesem 4-Kanal Temperatur-Messgerät ist es möglich, auf bequeme Art und Weise die Temperaturerfassung auszubauen. Mit einem selektiven Kanalwähler kann die Temperatur auf dem LCD Display gemessen werden, die eingebauten Schreiberanschlüsse erlauben die Registrierung von gleichzeitig 4 Temperaturen auf einem externen Schreiber.

Das TMU ist im gleichen Gehäuse eingebaut wie die TCU-Baureihe, damit bilden die verschiedenen Typen, auf kleinstem Raum platziert, eine funktionelle Einheit. Anwendung von präzisen Messungen und Registrierungen von Temperaturen bis 500°C in Labors der chemischen Industrie, Fototechnik, Forschung, Spitälern, Biologie usw. Ein grosses Sortiment von verschiedenen Messfühlern ermöglicht einen universellen Anwendungsbereich. **Leserdienst 59**

Kostengünstiger Autosammler Modell LC600 für die Flüssig-Chromatographie von Perkin-Elmer

Der neue Autosammler Modell LC 600 für die Flüssig-Chromatographie ist ein kostengünstiger, kompakter, hochpräziser und mikroprozessorgesteuerter Autosammler, der zum routinemässigen Verarbeiten von Proben und zur Methodenentwicklung dient. Die Parameter für Zykluszeit und zeitlich gesteuerte Funktionen sowie Spülzeit und Injektionen pro Probeflasche können mit einer Tastatur eingetippt werden, wobei die Ta-

- 100°C bis + 500°C
- 1 bis 4
- typ.: 0,3°C
- bei 0°C bis 250°C
- LCD Anzeige
- 4 x Pt-100 Temperaturfühler (Vier- oder Dreileiterschaltung)
- 4 Schreiberanschlüsse 2mV/°C
- H x B x T: 48 mm x 144 mm x 170 mm
- stapelbar auf TCU-Gehäuse

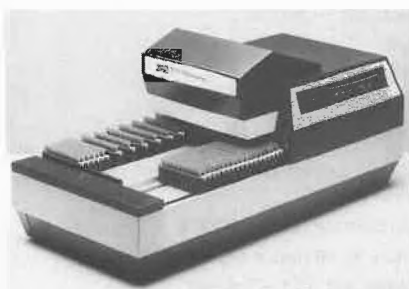


stenbetätigungen quittiert werden. Der LC600 kann bis zu 60 Probenflaschen aufnehmen und für die automatische Probenaufgabe pro Flasche bis zu drei Injektionen vornehmen. Ein eingebauter, digitaler Zeitgeber kann für den unüberwachten Betrieb von einfachen LC-Systemen für folgende Aufgaben eingesetzt werden: Steuerung der Probeninjektionen, Gradientenstart und Start der Datenerfassung. Der LC600 kann auch einem anspruchsvolleren System untergeordnet werden, das sowohl den Magazin-vorschub als auch die Probeninjektionen steuert.

Der Autosampler LC600 ist mit einem Magazin für 60 Probenflaschen ausgerüstet sowie mit einer 10 μ l Probendosierschleife und dem Zubehör für die normale Installation. Daneben ist er mit einem Ablauf-Reservoir sowie einer Bedienungsanleitung versehen. Für weitere Informationen wenden Sie sich bitte an: **Leserdienst 60**

Gammamessplatz von LKB mit neuer Konzeption

Der Wunsch nach schnellerer Bereitstellung der Ergebnisse und Bewältigung grösserer Probenmengen zwingt auch die RIA-Labors zur Rationalisierung ihres Arbeitsablaufes. LKB bietet mit dem neuen LKB 1274 Ria-



Gamma «Quatro», einem vollautomatischen 4-Detektor-Gammaprobewechsler für das schnelle RIA-Labor, eine optimale Lösung. LKB bietet mit dem neuen 1274 RiaGamma «Quatro» erstmals eine echte Alternative, die beide Vorteile der bisherigen Arbeitsweisen - Verwendung von mehreren Detektoren und den automatischen Probenwechsel - in sich vereinigt. Ausgehend von den sehr handlichen und bereits in der Vorbereitungsphase (zentrifugierbar) zum Einsatz kommenden LKB-Racks mit je 10 Probenröhrchen und dem zuverlässigen Wechselmechanismus des bewährten LKB-RackGamma wurde ein Gammaprobewechsler entwickelt, der mit 4 Detektoren gleichzeitig 4 Proben misst. Die gewohnte Reihenfolge der Proben in den Racks kann beibehalten werden, da der integrierte Rechner des RiaGamma «Quatro» die Zuordnung selbst übernimmt.

Unterschiedliche Probenröhrchen und Füllhöhen werden erkannt und berücksichtigt. Zur Erstellung der Standardkurven und Berechnung der Konzentrationswerte stehen 7 unterschiedliche Methoden zur Auswahl (auch Hepatitis-Screening), so dass man die für den betreffenden Assay optimale Berechnung vornehmen kann. Der Probewechsler ist ausgelegt für 500, 1000 oder 1500 Proben. Eine nachträgliche Erweiterung ist problemlos möglich. Multi-Using-Betrieb ist selbstverständlich, 40 verschiedene Programme stehen auf Abruf bereit. Besondere Aufmerksamkeit hat man der Stabilität und Äquivalenz der Detektoren gewidmet. Die Detektor-Normalisierung, das «Crosstalk»-Korrektursystem und die Spektrumstabilisierung (LKB-Patente) sorgen für eine gleichbleibend hohe Zählausbeute und ermöglichen den direkten Vergleich der Ergebnisse. Die 4 Stück 2 x 2"-NaJ-Detektoren und die effektive Bleiabschirmung (min. 40 mm) ermöglichen die Zählung von Isotopen bis 1000 KeV, auch bei Doppelmarkierungen. Der RiaGamma «Quatro» erfüllt ausserdem die nuklearmedizinischen Apparaterichtlinien der Kassenärztlichen Bundesvereinigung für Invitro-Messplätze.

Die Dateneingabe erfolgt im Frage-Antwort-Dialog über ein Bildschirmterminal oder über eine Teletype. Die Messprotokolle und Resultate mit Qualitätskontrolle werden über eine Teletype oder Schnelldrucker ausgegeben.

Der neue LKB-Wallac 1274 RiaGamma «Quatro» bildet eine ideale Ergänzung des umfangreichen LKB-Lieferprogramms an Gammamessplätzen für unterschiedliche RIA-Labors. Ausführliche Informationen erhalten Sie durch: **Leserdienst 61**

Ein völlig neues Konzept für die Chromatographie von heute und morgen

Hewlett-Packard bietet eine völlig neue Konzeption in der Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie mit integrierten HPLC-

Modulen der Serie HP 1090, die dem Analytiker Vorteile in mehrfacher Hinsicht bieten:

- Eine sich ständig vergrößernde Familie von integrierten Modulen, die die Vorzüge eines integrierten Systems in idealer Weise kombinieren.

- Ein Pumpensystem mit einem dynamischen Bereich von 5000, das Gradienten von 1-99 % bei Flussraten von 1 μ l/min. bis 5 ml/min. zulässt.
- Optimale chromatographische Leistungsfähigkeit beim Betrieb mit Standard-Säulen, Hochgeschwindigkeits-Säulen und «Microbore»-Säulen aufgrund minimaler externer Bandenverbreiterung.
- Intelligente Datenkommunikation zwischen den Modulen; dadurch vollsynchronisierte Automationsmöglichkeiten.



Chromatographische Zielsetzungen

Im Vergleich zur bisherigen Standard-Säule mit einer Länge von 10 cm, gepackt mit 5 μ m-Partikeln, kann mit der neuen Hochgeschwindigkeits-Säule (6 x 4,6 mm, Partikeldurchmesser 3 μ m) eine Analyse um den Faktor 3 schneller abgeschlossen werden. Mit den neuen «Microbore»-Säulen (Durchmesser 2,1 mm) kann der Lösungsmittel-Verbrauch um ca. 80 % reduziert werden bei einer Verbesserung der Detektierbarkeit um das 5-fache. Beide Säulen haben ungefähr die gleiche Bodenzahl. Hewlett-Packard hat den Begriff «low-Dispersion-Flüssigchromatographie» geprägt, um die Bedeutung dieser neuen Säulen zu beschreiben.

Mit dem HP 1090 können die gesamten Vorteile dieser Säulen-Technologie voll genutzt werden, ohne dass ein Verlust an chromatographischer Auflösung in Kauf genommen werden muss. Alle Module im HP 1090 sind auf minimale externe Bandenverbreiterung konzipiert.

Integrierte Module: Ein Maximum an Flexibilität

Den Anforderungen des Analytikers an grösstmögliche Flexibilität wird durch Einsatz integrierter kompatibler Module entsprochen. Eine Zweikolbendosierpumpe in jedem Lösungsmittel-Kanal liefert Flussraten von 1 μ l/min. bis 5 ml/min. durch echte volumetrische Verdrängung. Damit sind Gradienten von 1-99 % mit einer Genauigkeit von besser als 1 % - auch bei 100 μ l/min. - möglich.

Das Verzögerungsvolumen ist kleiner als 0,5 ml, was für den Betrieb von

Hochleistungs- und «Microbore»-Säulen unbedingt erforderlich ist. Die Hochdruck-Kolbenmembranpumpe garantiert eine von der Kompressibilität des Lösungsmittels unabhängige Fördermenge. Die Erweiterung eines isokratischen Systems zu einem binären bzw. ternären erfolgt durch einfaches Einsetzen einer bzw. zweier weiterer Zweikolbendosierpumpen.

Die Probenaufgabe kann manuell oder vollautomatisch erfolgen. Der Auto-Injektor verwendet eine Spritze, um programmierbare Injektionen von 0,5 μ l bis 250 μ l durchzuführen und kann mit einem Probenmagazin gekoppelt werden. Die Probenvorbereitung und -aufgabe wird durch zehn austauschbare Magazine wesentlich vereinfacht. Der Probengeber ist programmierbar, wodurch ein schneller Zugriff zu jeder der 100 Probenpositionen garantiert wird.

Der Säulenraum im HP 1090 gewährleistet eine optimale Temperaturhomogenität in der Säule in Kombination mit einer Vorheizung des Lösungsmittels in einer 2 μ l-Kapillare.

Zwei wellenlängenprogrammierbare UV-Detektoren stehen zur Auswahl:

- 1.) Ein filterphotometrischer Detektor mit sieben Filtern erlaubt Wellenlängenumschaltungen in weniger als zwei Sekunden ohne Versatz der Basislinie.
- 2.) Der Diodenarray-Detektor erfasst alle Wellenlängen simultan und liefert über die UV/VIS-Spektren (ohne «Stop-Flow») umfangreiche Information über die Identität eines Peaks und dessen Reinheit.

Als «System Master» fungiert der Personal Computer HP-85. Über Analogausgänge, HP-IB- und RS232C-Schnittstellen ist der Anschluss umfangreicher Peripherie und eine extrem flexible Datenverarbeitung möglich. **Leserdienst 62**

Neue HPLC Pumpe M-510 von Waters

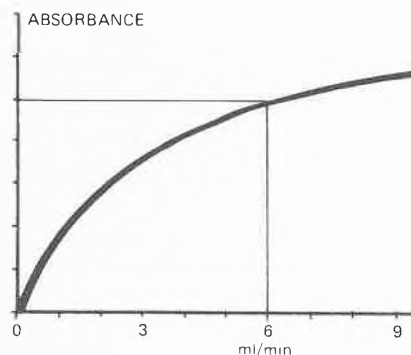
Diese Pumpe bietet die gleiche Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Flussgeschwindigkeit wie das Spitzenmodell 590. Sie enthält die gleiche hochpräzise Mechanik. Die Pumpe M 510 kann mit speziellen Köpfen für Microbore und präparative Chromatographie ausgestattet werden. Die grösstmög-



liche Förderrate dieser Pumpe liegt bei 22.5 ml/min. Die extrem preisgünstige Pumpe ist eine präzise, pulsationsfreie und zuverlässig fördernde Doppelkolbenpumpe. Zusammen mit unserem Gradientenprogrammer M 680 oder M 721, die Steuer- und Kontrollmöglichkeiten für Flussgeschwindigkeit und Ventil-schaltung übernehmen, können bis zu drei Pumpen gleichzeitig betrieben werden. Dies eröffnet vielfältige Anwendungsmöglichkeiten wie: Ternärer Gradient, binärer Gradient und Nachsäulen Derivatisierung, gleichzeitige Kontrolle eines binären Gradienten und eines isokratischen Systems und multidimensionale Chromatographie. **Leserdienst 63**

Neue Zerstäubergeneration für die AAS

Dank intensiver Anstrengungen der Strömungsforschung konnte ein neuartiger Zerstäubertyp realisiert werden, der selbst höchsten Anforderungen moderner AAS-Analytik gerecht wird. Er weist einen hohen Wirkungsgrad auf und ist gleichwohl in weitem Bereich regulierbar.



Problemlos lassen sich auch Proben mit hohem Feststoffgehalt zerstäuben. Für Messungen mit hochaggressiven Materialien wie Flusssäure oder Königswasser steht eine entsprechend korrosionsfeste Variante zur Verfügung. **Leserdienst 64**

Neue Variable Digitalpipette von Nichiryo

Die Variable Digitalpipette Justor 1100 DG ist sehr handlich, leicht und gut einzustellen.



Dies ist auch möglich, wenn man Handschuhe trägt. Es stehen vier Grössen für die Berei-

che 2-10 μ l, 10-100 μ l, 100-1000 μ l und 1000-5000 μ l zur Verfügung.

Selbstverständlich kann der Spitzenkonus für Eppendorf- oder Oxford-Spitzen geliefert werden.

Damit können diese neuen variablen Pipetten in jedes bestehende Programm integriert werden.

Neben der hervorragenden Genauigkeit hat die Pipette einen attraktiven Preis.

Leserdienst 65

Automatische Bestimmung von Wärmetönungen (DSC)

Mit der neuen Messzelle FP85 von Mettler verfügt der Anwender über ein leistungsfähiges, handliches und preisgünstiges Instrument für die automatische Bestimmung von Wärmetönungen (DSC). Die Bedienung beschränkt sich auf einige wenige Handgriffe: Die Testsubstanz wird in einen Aluminiumtiegel eingewogen, am Steuergerät FP80 das gewünschte Temperaturprogramm gewählt und der Tiegel in die Messzelle eingesetzt. Der Temperaturbereich reicht von Raumtemperatur bis 400°C bzw. von -20°C bis 400°C bei Verwendung einer Kühltruhe.



Das Gerät überwacht automatisch den gesamten Messablauf. Die entstehende DSC-Kurve lässt sich auf einem Linienschreiber darstellen oder auf einem angeschlossenen Computer (RS232C-Schnittstelle) auswerten. Aus der DSC-Kurve können Materialeigenschaften wie Reinheit, Oxidationsstabilität, Aushärtungszeiten, Schmelzbereich usw. abgeleitet werden. Das Anwendungsspektrum des FP85 ist deshalb sehr breit und reicht von der Verfahrenstechnik über die Pharmazie bis zur Kunststofftechnologie.

Das FP85 bildet überdies einen idealen Einstieg in die Techniken der Thermoanalyse, namentlich auch im Hinblick auf einen späteren Einsatz des bewährten mikroprozessor-gesteuerten Thermoanalytensystems TA3000 von Mettler. **Leserdienst 66**

Neuheiten von der Pro Aqua - Pro Vita 83

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

Labortechnik für Wasser-/Abwasseruntersuchung

Die Mikroprozessortechnik hat ihren Einzug nicht nur in hochspezialisierte Laboratorien gehalten, sie bestimmt auch mehr und mehr den Charakter von Routine-Untersuchungsgeräten. Das Ergebnis sind Messgeräte, die in der Anwendung einfacher und in der Leistung zuverlässiger sind. Neu und unter diesem Aspekt besonders erwähnenswert sind:

WTW Weilheim

(Messgeräte für pH, Leitfähigkeit, Sauerstoff)

WTW hat eine neue Sonde für Gelöst-Sauerstoff entwickelt, welche mit den dazugehörigen Messgeräten folgende Vorzüge bietet:

OxiCal Eichsystem vereinfacht die Kalibrierung: die Elektroden sind Nullstromfrei, der Steilheitsabgleich geschieht durch Eintauchen der Sonde in einen patentierten Eichbecher und direkte Einstellung auf 100% Sättigung. Resultat: keine Berechnungen, keine Vorbereitung von Eichlösungen, jederzeitige Eichkontrolle.

Bühler Tübingen

(Automatische Wasserprobenahmegeräte)

Die neue Mikroprozessorsteuerung für sämtliche Probennehmer und Mess-Stationen erfüllt vielfältigste Wünsche:

Funktion: Programm - Test - Eigenkontrolle, Anzeige bei Fehlprogrammierung, Zeitvorwahl und Flaschenwechsel, zeit- und mengenproportionale Probenahme, sowie ereignisgesteuerte Probenahme (z.B. pH, Temperatur, Leitfähigkeit).

Einsatzbereich: Vakuum-, Wasserweiche-, Schlammprobenahme in stationären und mobilen Geräten, auch ex-geschützt.

Photometrische Schnelltests

Photometer mit eingebautem Mikroprozessor und fertig vorbereitete Reagenziensätze: mit einer solchen Ausrüstung ist es ohne grossen Aufwand möglich, Schnellbestimmungen im Wasser und Abwasser, insbesondere von Phosphat und CSB, auch aus einer Vielzahl weiterer Inhaltsstoffe auf einfachste Weise zu bestimmen.

Gezeigt wird das neue WTW Photometer MP 1000 und ebenfalls neu das sehr preisgünstige Spektralphotometer Sequoia Turner 340 mit Digitalanzeige.

TOC/Microcoulometer

Zum ersten Mal in der Schweiz zeigt Infocroma München die neuen TOC Analyser, sowie Microcoulometer für EOX-, AOX- und S-Bestimmung. **Leserdienst 67**

Rostfreie Pumpen für die Wassertechnik

Höhere Qualitätsansprüche und wachsende Umweltverschmutzung führen zu verstärktem Einsatz rostfreier Pumpen:

- in Schwimmbädern mit ozonisiertem Wasser oder Mineralwasser müssen aus Korrosionsgründen rostfreie Pumpen installiert werden,
- die Luftwascher von Klimaanlage, die in Ballungszentren eingebaut werden, sollten mit rostfreien Pumpen arbeiten, da sich das Waschwasser infolge schwefelsaurer Abgase in der Luft mit schwefeliger Säure anreichert,
- teil- und vollentsalztes Wasser ist ebenso aggressiv wie manche Industrieabwässer, immer mehr kommen deshalb rostfreie Pumpen zum Einsatz.

Hilge-Pumpen des Typs Hygieta und Hygia, wie sie die Hilge-Pumpen AG ausstellt, sind schon seit vielen Jahren in der Praxis bewährt. Für grössere Förderleistungen wurde

die Normpumpen-Baureihe Maxa entwickelt, die erstmalig auf einer Messe in der Schweiz zu sehen ist und die der DIN24255 voll entspricht. Das Hilge-Bauprinzip ist beibehalten worden:

1. Normung und Einzelteile, Normdichtungen
2. Weitgehende Anpassungsmöglichkeiten (z.B. verschiedene Laufradformen und Dichtungssysteme)
3. Tiefziehteile statt Guss: glatte und porenfreie Oberfläche

Ergänzt wird das Programm durch vertikale Tauch- und Unterwasserpumpen, ebenfalls komplett rostfrei. **Leserdienst 68**

Rheometron AG, Basel

Unter dem Motto «Durchfluss und Niveau im Griff», zeigte die Rheometron AG an der diesjährigen Pro Aqua - Pro Vita ihr umfangreiches Sortiment an Messgeräten für Flüssigkeits- und Gasdurchfluss, sowie für den Füllstand von Flüssigkeiten und Schlammstümpfen. Es umfasst im wesentlichen

- Krohne Schwebekörper-Durchflussmesser mit Glas- oder Metall-Messkonus
 - Krohne Füllstandsanzeiger und Grenzwertschalter mit Schwimmer und Magnetübertragung
 - Krohne Schlammpegelmessgeräte mit Ultraschallmesssonden für Absetzbecken
 - Krohne Durchflusswächter für Kühl- und Schmierkreisläufe
 - Altometer Magnetisch-induktive Durchflussmesser der neuen Reihen Altoflux MT-900, Altoflux X-1000 und Deltaflux, sowie die Kompaktgeräte K 300 und K 310
 - Altosonic Ultraschall-Durchflussmesser.
- Auch über das Spezialgebiet der Krohne Immissions-Messstation und -Messwagen wurde ausführlich informiert, obgleich diese umfangreichen Anlagen auf dem Stand selbst keinen Platz fanden. **Leserdienst 69**

Verfahrenstechnik

Automatik-Rückspül-Schutzfilter von Stücklin — eine wirtschaftliche Lösung zur Wasserreinigung —

Judo hat die ersten Schutzfilter auf den Markt gebracht, die in der Trinkwasseraufbereitung die Aufgabe hatten, alle grob- und feinkörnigen Verunreinigungen dem Wasser zu entziehen, die nicht nur zu Störungen an Absperr- und Regelorganen führen können, sondern insbesondere auch in der Lage sind, als sogenannte Belüftungselemente Korrosionen auszulösen.

Diese Rückspül-Schutzfilter, die sich tausendfach bewährt haben, wurden nun in der Betriebspraxis auch für vielerlei andere

Zwecke der Wasserreinigung, beispielsweise für die Reinigung von Kühlkreisläufen, für die Aufbereitung von Kühlwasser usw., eingesetzt.

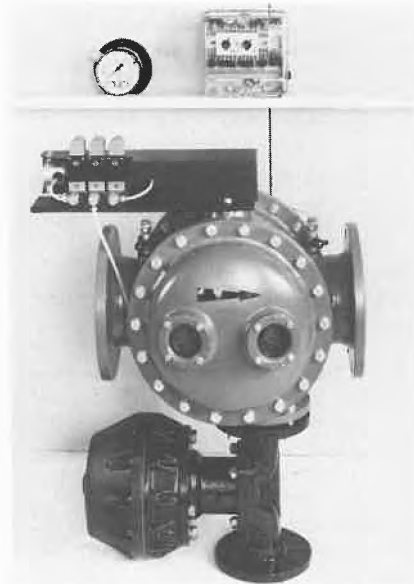
Da in diesen Anwendungsfällen, im Gegensatz zum Trinkwasser, eine sehr häufige Rückspülung erforderlich ist, wurden diese Filter mit Automaten versehen und als Judo-Automatik-Rückspül-Schutzfilter auf den Markt gebracht. Dabei stehen verschiedene Steuerungsmöglichkeiten zur Auswahl. Das Modell «T» hat eine zeitabhängige Steuerung, wobei der Spülabstand bis maximal 60 Stunden betragen kann.

Das Modell «TP» ist zusätzlich mit einer differenzdruckabhängigen Steuerung über Dif-

ferenzdruckmanometer ausgestattet, d.h. also, dass entweder nach Ablauf der voreingestellten Zeit oder aber bei Auftreten eines entsprechenden Differenzdruckes schon vor Ablauf dieser Zeit, die Rückspülung ausgelöst wird.

Schliesslich gibt es noch das Modell «TPC», welches sich insbesondere in Kühlkreisläufen bewährt hat, wo die Steuerung differenzdruckabhängig und gleichzeitig leitfähigkeitsabhängig mit Vorrangschaltung erfolgt, so dass also beispielsweise bei Überschreiten eines bestimmten Sollwertes der Leitfähigkeit, die Rückspülung ausgelöst wird und das für die Rückspülung entnommene Wasser durch Frischwassernachspeisung ersetzt

wird. Dadurch wird der Leitfähigkeitswert auf das gewünschte Mass reduziert. Die Betreiber der Anlagen beteuern immer wieder, dass sich die Automatik-Rückspül-Schutzfilter ausserordentlich gut bewährt haben und die Kosten für wesentlich grössere und aufwendigere Kiesfilter eingespart werden konnten. So wurde beispielsweise berichtet, dass ein Automatik-Rückspül-Schutzfilter schon 1,2 Millionen Spülungen durchgeführt hat, ohne dass eine Betriebsstörung aufgetreten ist.



Sicherlich gibt es auch in Ihrem Betrieb Einsatzmöglichkeiten für den Judo-Automatik-Rückspül-Schutzfilter, und es lohnt sich, von der Firma Judo-Wasseraufbereitung ausführliche Unterlagen anzufordern.

Leserdienst 70

Zweileiter-Messumformer der Serie 50DPF100

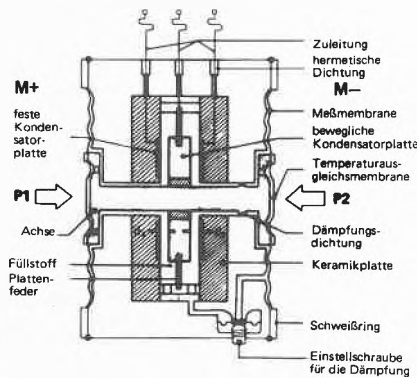
werden in der Verfahrenstechnik dort eingesetzt, wo es auf sehr genaues Messen des Drucks und Differenzdrucks von Gasen, Dämpfen oder Flüssigkeiten ankommt; messbar sind Drücke bis 500 bar, Absolutdrücke bis 2 bar und Differenzdrücke bis 80 bar. Die kleinste Messspanne, die sich einstellen lässt, ist 0,6 mbar. Je nach Geräteausführung kann der statische Druck von vollem Vakuum bis 420 bar betragen. Die Fehlergrenze ist kleiner als 0,25 % der Messspanne.

Ein Differentialkondensator als Messfühler nimmt die Wegänderung auf und formt sie um in ein Gleichstromsignal von 4 bis 20 mA (oder 10 bis 50 mA), das dann zur Anzeige, Registrierung und/oder Verarbeitung in Regelkreisen zur Verfügung steht.

Robuste Konstruktion und komplett verschweisste Messzelle machen das Gerät störunanfällig.

Es gibt keine mechanische Kraftübertragung zwischen Messzelle und Messumformerteil.

Elektr. Differenzdruck-Meßumformer 50DPF100
Schema der Meßzelle



Nur ein Messumformerbaustein (steckbar) für alle Messspannungen und alle Messzellentypen; deshalb geringe Kosten für Ersatzteile und Lagerhaltung. Messbereich und Nullpunkt sind durch zwei getrennte Potentiometer sehr einfach einzustellen.



Druckschwankungen des Messstoffs können direkt in der Messzelle gedämpft werden (Dämpfungseinstellung von aussen).

Die Werkstoffe sind wählbar und können aggressiven oder neutralen Messstoffen angepasst werden.

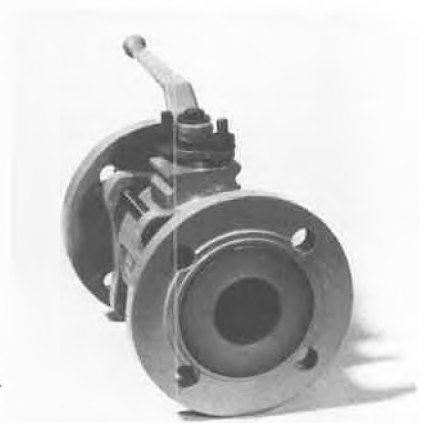
Die Messumformer der Serie 50DPF100 sind klein, leicht und wartungsarm. Sie sind zugelassen in explosionsgefährdeten Bereichen (Prozessanschluss für Zone 0 oder 1), Signalausgang eigensicher. Radizierung und/oder Anzeiger auf Wunsch eingebaut.

Leserdienst 71

Kugelventil mit Fluorcarbon-Auskleidung

Dieses Kugelventil ist als korrosionsfeste Armatur für hochaggressive Medien entwickelt worden. Alle mediumsberührenden Teile sind aus PFA oder FEP gefertigt.

Sitzringe aus PTFE garantieren einen dichten Abschluss bis maximal 18 bar und sind ebenso geeignet für den Vakuum-Betrieb. Die Stopfbuchse aus Graphit oder PTFE bie-



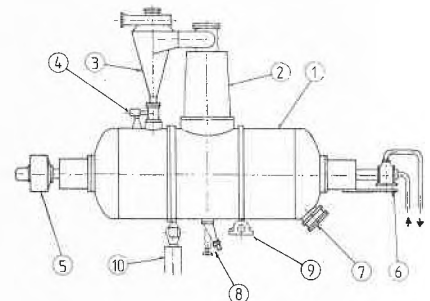
tet Schutz gegen statische Aufladung und Leckage.

Das Ventil kann mittels Handhebel, Elektromotor oder mit pneumatischem Antrieb betätigt werden.

Lieferbar mit integralem Durchgang sind die Nennweiten 15, 20, 25, 40, 50, 80 und 100 mm. Mit reduziertem Durchgang die Nennweiten 32, 65 und 150 mm. **Leserdienst 72**

Bertrams Feststoff-Mehrzweck Reaktor Typ MR

Die neue Typenreihe mit Feststoff-Fassungsvermögen von 2-25 m³ zeichnet sich aus durch eine erhöhte Kühl- resp. Heizfläche pro m³ Feststoffinhalt. Dadurch werden neue Anwendungsbereiche möglich, wie z.B. die Durchführung exothermer Reaktionen oder Reaktionen mit anschliessender Vacuum Trocknung mit extremen Anforderungen bezüglich Restfeuchte. Als Wärmeübertragungsfläche dienen die Behälterwand und



- 1. Kessel
- 2. Dom
- 3. Abschnneider
- 4. Schleuse
- 5. Reduktionsgetriebe
- 6. Wärmeträger Ein-/Austritt
- 7. Entleerungsstutzen
- 8. Probenehmer
- 9. Kippachse
- 10. Hydraulik-Zylinder

der grossflächig axial eingebaute Gitterrührer.

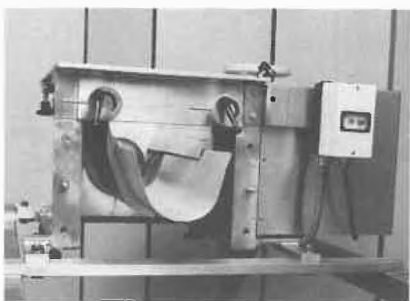
Der MR-Reaktor wird nach Beendigung einer Charge zwecks vollständiger Entleerung und Verhinderung von Kontamination der nächsten Charge hydraulisch um eine Achse gekippt. Er eignet sich für Verfahren, die unter Luftabschluss durchgeführt werden müssen, aus Gründen wie Sterilität, Explosionsgefahr oder Schutz vor Schadstoffen.

Er kann als Package Unit inklusive Betriebsmitteleinrichtungen und Steuerung auf Rahmen geliefert werden. Die Prozessparameter lassen sich präzise regeln und programmieren. Der grosszügig dimensionierte Rührer erlaubt starke Durchmischung sowie Einhaltung schmaler Konzentrations- resp. Temperaturprofile. Die neue Typenreihe ist völlig ohne Toträume konstruiert und lässt sich leicht reinigen. Der MR eignet sich somit auch für die Lebensmittelindustrie.

Leserdienst 73

Granuliermaschine ohne Rotor- und Siebverschluss

Bei den neuen Granuliermaschinen Typ MG-633 und MG-800 kommt der Rotor beim Granulieren nicht mehr in Berührung mit dem Sieb, da die Distanz zwischen Rotor und



Sieb durch eine Spezialvorrichtung genau eingestellt werden kann. Die abnehmbare Frontplatte erlaubt ein einfaches und schnelles Ein- und Ausbauen des Rotors und des Siebes sowie Reinigen der kompletten Maschine. Auch wird ein regelmässiges Granulat mit weniger Feinteilen erzielt. Leistung je nach Produkt und Siebeinsatz: MG-633 ca. 1'000 kg/Std. und MG-800 ca. 2'000 kg/Std.

Leserdienst 74

Fristam erweitert das Pumpenprogramm

Die neue, mehrstufige Kreiselpumpe wird ebenfalls in der bekannten Fristam-Qualität aus massivem Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl hergestellt.

Die mehrstufige Kreiselpumpe ist mit den zwischenzeitlich wohl bekannten, offenen Laufrädern und dem Spiralgehäuse ausgerüstet. Sie verbindet die Vorteile einer mehrstufigen Pumpe - hohe Drücke bei geringerem Kraftbedarf - mit der Möglichkeit des Einsatzes bei verfahrenstechnisch bedingten Systemdrücken bis 60 bar. Die Pumpe wird zwei- bis vierstufige geliefert. Als vierstufige Kreiselpumpe mit offenen Laufrädern werden Förderströme bis zu 50 m³/h, und Förderhöhen bis 130 m erzielt. Nebst Spezialanwendungen eignet sich diese Qualitätspumpe insbesondere auch zur Beschickung von Füllern und Filtern, zur Einspeisung in Eindampfungsanlagen zur Zirkulation in Ultrafiltrationsanlagen.

Der genormte Wellenabdichtungsraum erlaubt den Einbau verschiedener Wellendichtungsfabrikate.

Leserdienst 75

Neue Hochdruckpumpen für Umkehrosmoseanlagen

Die Pumpen- und Maschinenfabrik Joh. Heinr. Bornemann & Co., D-Oberkirchen, in der Schweiz vertreten durch die Bornemann Anlagentechnik AG, Basel, hat Exzentrerschneckenpumpen entwickelt, die speziell auf die Anforderungen der umgekehrten Osmose zur Trinkwassergewinnung aus Meerwasser und zur Trennung lösungsmittelhaltiger Flüssigkeiten zugeschnitten sind. Die Pumpe bietet zu diesem Zweck verschiedene Vorteile: pulsationsfreie Förderung, keine hin- und hergehenden Teile, keine ungünstigen Massenkräfte, keine Ventile, Antrieb direkt mit Elektromotor oder Getriebemotor und grosse Förderströme pro Pumpe. Exzentrerschneckenpumpen stellen im kinematischen Sinn ein Schraubenläufersystem dar und sind rotierende Verdrängerpumpen mit mehreren Stufen. Die Förderung erfolgt rein axial. Die Förderflüssigkeit wird dabei weder beschleunigt noch verzögert oder gequetscht. Die Wellenabdichtung kann mit einfachsten Stopfbüchsen oder Gleitringdichtungen er-

folgen, da diese im Saugbereich der Pumpe angeordnet sind. Die Exzentrerschneckenpumpen sind selbstansaugend und haben einen niedrigen Geräuschpegel, der unter dem des Antriebsmotors liegt. Der Förderstrom ist bis auf minimale Volumenrückstromverluste nahezu unabhängig vom Förderdruck. Ziel der Weiterentwicklung war es, die Verlustströme und Verlustleistungen durch geeignete Massnahmen wesentlich zu verringern, um bei den geforderten hohen Betriebsdrücken von 100 bar gute Wirkungsgrade zu erreichen. Erreicht wurde dies unter anderem durch die Wahl einer speziellen Förderelementgeometrie sowie verschiedene Steigungen. Beibehalten wurden die seit über 15 Jahren bewährten Spezial-Doppelkardangeln, die hermetisch dicht und dauergeschmiert sind und nicht zu den Verschleissteilen zählen. Leserdienst 76

Neues Kader der Firma LSL Secfroid AG, Industriezone, 1111 Aclens-Lausanne

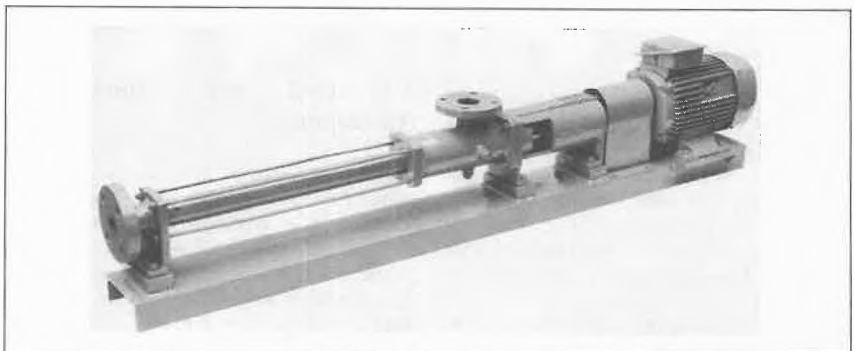
LSL Secfroid AG, der weltbekannte schweizerische Labor-, Pilot- und Industrie-Gefriertrocknerhersteller freut sich, Ihnen einige Leute vorzustellen, die sich für den guten Ruf der Firma im Bereich Beratung und Service verpflichtet haben. Sie werden sich bemühen, die bestens eingeführten LSL Secfroid-Produkte auf dem neuesten Stand der Technik zu halten.

Zum Direktor wurde *Daniel Chenaux*, ehe-



D. Chenaux

maliger technischer Leiter der Firma, ernannt. *Alain Colombini*, ehemaliger Product Manager der Firma Beckman Instruments,





A. Colombini



C. Blanc



H.-P. Baumann

führt die Marketingabteilung und *Claude Blanc* ist verantwortlich als Verkaufsingenieur für die ganze Schweiz. Die technische Leitung übernimmt *Hans-Peter Baumann*, dipl. Verfahrens-Ingenieur ETH.

Leserdienst 77

Neue Firmenschriften

Oktober-Kurse bei ABS/Auer Bittmann Soulié AG

Die 12-seitige Hauszeitschrift von ABS Auer Bittmann Soulié AG beinhaltet die Anmeldungen zu lehrreichen Oktober-Kursen. Am 11. Oktober beginnen sie mit dem Thema «Thermostatisieren und Zentrifugieren». Kompetente Referenten wie H. Faisst von

Julabo Seelbach/BRD und R. Gloor von IEC, Needham Heights/USA machen mit den technischen Grundlagen der Laborthermostate und der Theorie der Zentrifugation vertraut.

Spezielle Probleme der Wasser- und Abwasserkontrolle werden mit Fachleuten der Firmen Struers, Dänemark, Dr. W. Ingold, Urdorf und Auer Bittmann Soulié am 18. resp. 19. Oktober eingehend behandelt. Schliesslich folgt am 21. Oktober eine Einführung in die UV/VIS Spektrophotometrie mit G. Wachter von Perkin-Elmer, Ueberlingen. Neben diesen Kursangeboten berichtet die ABS-Hauszeitschrift noch über viele universell anwendbare Laborgeräte, die zudem noch recht preiswert sind.

So zum Beispiel über vielseitige Julabo Schüttelwasserbäder, über Sonderangebote von IEC Zentrifugen und Lambda-1 Spektrophotometer.

Die interessante ABS-Hauszeitschrift bietet noch mehr lesenswertes und kann angefordert werden mit

Leserdienst 78

Neuer Gesamtkatalog von Pierce

Soeben erschien der neue Gesamtkatalog von Pierce. Auf 220 Seiten wird übersichtlich und ausführlich u.a. über folgende Teilgebiete informiert:

- Pierce-Chemikalien
- Reagenzien für die Derivatisierung
- Reagenzien für die Amonosäurenanalyse und Peptidsynthese
- Zubehör für GC, LC und DC
- Laborhilfsmittel wie z.B. Reaktionsfläschchen und Verschlussysteme



An Interessenten wird dieses umfassende Nachschlagewerk kostenlos abgegeben.

Leserdienst 79

Sulzer-Broschüre über Wärmeaustauscher

Von Sulzer, Winterthur, herausgegeben wurde der sechsstufige Prospekt «What are your heat exchanger requirements?» Die Publikation vermittelt, dass Sulzer nahezu jedes Wärmeaustauscherproblem löst. Mit Spezialisten aus Forschung, Konstruktion und Berechnung sowie modernen Fabrikationsein-

richtungen ist es möglich, jeweils genau auf den Anwendungsfall zugeschnittene Wärmeaustauscher herzustellen. Ein Blick in die Referenzliste zeigt das Einsatzgebiet der Wärmeaustauscher, z.B. in der solaren und nuklearen Energieerzeugung und auch in der Chemie, Petrochemie, Kältetechnik und Wärmeversorgung.

Diese Druckschrift ist erhältlich mit:

Leserdienst 80

Jubiläen

25 Jahre Matkemi AG

Die Firma Matkemi AG in Therwil bei Basel kann dieses Jahr auf ihre 25-jährige Tätigkeit zurückblicken. Das 1958 als Handelsfirma gegründete Unternehmen hat sich von Anbeginn auf den Armaturensektor und die dazugehörigen Stellantriebe konzentriert. Sie vertritt in der Schweiz exklusiv eine Reihe international tätiger Herstellerwerke wie Gachot, Bernard, Hoke, Tescom etc., um nur die bedeutendsten zu nennen. Die leistungsfähige Verkaufs- und Beratungsorganisation wird ergänzt durch Lager und eigene Werkstätten. Mehrere Tochtergesellschaften bestehen in anderen Ländern. **Leserdienst 81**

10 Jahre Wacker-Chemie (Schweiz) AG

Am 8. August feiert die Wacker-Chemie (Schweiz) AG, Liestal, eine Tochtergesellschaft der Wacker-Chemie GmbH, München, ihren 10. Geburtstag. Die schon traditionell stets besondere Bedeutung des Marktes Schweiz und die von Jahr zu Jahr zahlreicher und enger gewordenen Verbindungen zu einem viele Branchen umfassenden Kundenkreis führten 1973 zur Gründung dieser Vertriebsfirma. Beweis für das starke unmittelbare Engagement ist auch die Nutzung eines eigenen Anwesens für Büro und Warenlager.

Leserdienst 82

Chemie - Wirtschaft

Die Schweizer Chemie im Jahre 1982

IC. Mit 4,1% aller Industriebetriebe und 9,6% 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 Schweizer Volkswirtschaft jedoch ein grosses Gewicht zu: Im Jahre 1982 wurden chemische Produkte im Wert von 10,9 Mrd. Fr. exportiert, was 20,7% der schweizerischen Gesamtausfuhr entspricht. Da die chemische Industrie im selben Zeitraum Waren im Wert von 6,6

Mrd. Fr. importierte, führte sie der nationalen Volkswirtschaft mit dem Aktivsaldo ihrer Handelsbilanz 4,27 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 konzentrierte 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 24'720 Personen beschäftigt sind (dies entspricht 36,1% des in der Chemie tätigen Personals). Basel-Land beschäftigt 6'520 Personen (9,5% des Chemiepersonals) in 33 Betrieben. Die übrigen 308 Betriebe der chemischen Industrie mit 37'188 Arbeitern und Angestellten verteilen sich auf die restlichen Kantone. Die wichtigsten sind: Wallis (11,4% des Chemiepersonals), Aargau (9,0%), Zürich (8,7%), Bern (5,4%), Genf (4,7%), St. Gallen (2,3%), Waadt (2,1%), Graubünden (1,8%) sowie Freiburg und Thurgau (14, %).

37,6% des Chemiepersonals in kleinen und mittleren Betrieben beschäftigt

Die für die Schweiz, wo die Grossunternehmen eher Ausnahmen sind — nur 58 von 8'432 Industrieunternehmen beschäftigen mehr als 1'000 Personen (davon sind 10 Unternehmen aus der Chemiebranche) — charakteristische Vielfalt widerspiegelt sich in den folgenden Zahlen: Während 42'690 Personen (62,4% des Chemiepersonals) in 17 in der Statistik als gross bezeichneten Chemieunternehmen (mit über 500 Beschäftigten) tätig sind, zählt man eine Mehrheit von kleineren und mittleren Betrieben, nämlich 180 mit weniger als 50 und 151 mit 50-499 Angestellten und Arbeitern.

Industriestatistik 1982:

Die Schweizer Chemie zählt 68'428 Beschäftigte in 348 Betrieben

IC. Die vom Bundesamt für Statistik erhobene Industriestatistik stützt sich auf die jährlich durchgeführte Erhebung, die sämtliche, den besonderen Vorschriften des Arbeitsgesetzes unterstellten industriellen Betriebe umfasst. Im September 1982 wurde die Industriestatistik erstmals auf neuen Grundlagen durchgeführt. Die Anpassung der Erhebungsgrundlagen der Industriestatistik an jene der Beschäftigungsstatistik hat zur Folge, dass die Ergebnisse der Industriestatistik 1982 mit denen der Vorjahre nur beschränkt vergleichbar sind.

In den 8'432 Betrieben waren insgesamt 710'303 Arbeitskräfte beschäftigt. Davon waren 513'346 oder 72,3% Männer und 196'957 oder 27,7% Frauen.

In der chemischen Industrie zählte man 348

Betriebe, d.h., 4,1% der gesamten Industriebetriebe und 68'428 Beschäftigte, was 9,6% des Beschäftigungstotal in der Industrie entspricht. Von den 68'428 Beschäftigten waren 50'624 oder 74,0% Männer und 17'804 oder 26,0% Frauen.

Ordnet man die chemische Industrie, die nach der Maschinen- und Metallindustrie mit 3'082 Betrieben (36,6%) und 334'281 Beschäftigten (47,1%) den zweitwichtigsten Industriezweig der Schweiz darstellt, nach Betriebsgrößen, so hatten 1982 7 Betriebe 0-5 Beschäftigte, 14 Betriebe 6-9 Beschäftigte, 52 Betriebe 10-19 Beschäftigte und 109 Betriebe 20-49 Beschäftigte; 76 Betriebe zählten 50-99 Beschäftigte, 44 Betriebe 100-199, 31 Betriebe 200-499, 7 Betriebe 500-999 und nur 10 Betriebe hatten über 1'000 Beschäftigte.

Der europäische Chemieverband hält Rückschau auf das Jahr 1982

IC. Das Jahr 1982 war bekanntlich durch eine Vielzahl von negativen Faktoren gekennzeichnet, die sich sowohl in Europa wie auch weltweit auswirkten. Die wirtschaftliche Stagnation, deren Auswirkungen sowohl struktureller wie konjunktureller Art sind, hält an. Dennoch deuten einige Zeichen auf eine mögliche Trendwende hin.

Chemie in Europa: Beitrag zur wirtschaftlichen Aktivität

Auch die chemische Industrie in Europa hat die Auswirkungen der schlechten Konjunkturlage stark zu spüren bekommen. Trotzdem kam sie aber besser über die Runden als andere Wirtschaftszweige. Dies zeigt sich in den Wachstumsraten, die über jenen anderer Industriezweige liegen, sowie in ihrem bedeutenden und konstanten Exportvolumen. Damit konnte die europäische chemische Industrie weiterhin einen bedeutenden Beitrag zur wirtschaftlichen Aktivität leisten.

Im vergangenen Jahr hat die Stabilität des Chemiesektors einmal mehr die strategische Bedeutung dieses Wirtschaftszweiges innerhalb der europäischen Industrie bekräftigt. Einige Chemiesparten konnten sogar einen hohen Entwicklungs- und Innovationsstand aufrechterhalten.

Petrochemie: Überschüsse

In anderen Sparten machten sich jedoch infolge struktureller Engpässe grosse Schwierigkeiten bemerkbar, die allerdings bereits seit längerer Zeit latent vorhanden waren. Dies trifft vor allem für den petrochemischen Sektor zu, wo grosse Überschüsse in der Produktionskapazität festzustellen sind. Der Ursprung dieser Überschüsse liegt in den Erdölpreisen von 1973 und den folgenden Jahren, in der darauffolgenden wirtschaftlichen Rezession sowie in falschen Prognosen, was die Zunahme der Nachfrage betrifft.

Gleichzeitig treten aber auf dem Gebiet der Basischemie auch neue Produzenten auf (in Osteuropa ebenso wie in den erdölproduzierenden Staaten). Dadurch wird die Konkurrenzsituation verschärft und die Exportmärkte der traditionellen Anbieter werden eingeeignet.

Betriebssicherheit und Umweltschutz

Nach herkömmlicher Definition ist die chemische Industrie eine kapitalintensive Branche. Man könnte nun — nicht ohne Grund — behaupten, dass die steigenden Personalkosten die Chemie weniger stark belasten als einige sehr personalintensive Sektoren. Dafür werden an die chemische Unternehmen auf neuen Gebieten verhältnismässig noch grössere Forderungen gestellt.

So steht die chemische Industrie beispielsweise auf dem Gebiet der Betriebssicherheit und des Umweltschutzes zweifellos stärker im Blickpunkt als die meisten anderen Branchen. Dabei werden die höchst positiven Resultate, die bezüglich Sicherheit am Arbeitsplatz und im Kampf gegen die Verschmutzung erzielt werden konnten, häufig nicht berücksichtigt. Ausserdem werden einige grundlegende Rechte der Chemie-Unternehmen mehr und mehr angezweifelt. So wird beispielsweise auf dem Gebiet des Technologietransfers das geistige Eigentum von chemischen Verfahren und Technologien sehr oft in Frage gestellt. Neue Formen der Gesetzgebung stellen sowohl auf nationaler wie auf internationaler Ebene eine echte Bedrohung für den vertraulichen Charakter von Daten dar; diese sollen von der Industrie zur Verfügung gestellt werden ohne Garantie, dass sie auch genügend vertraulich behandelt werden.

Als Vertreter der chemischen Industrie in Westeuropa ruft der europäische Chemieverband CEFIC (Conseil Européen des Fédération de l'Industrie Chimique) den nationalen Regierungen und der EG-Kommission in Erinnerung, dass gesunde Unternehmen nicht nur für die Aktionäre, sondern für die gesamte Wirtschaft und alle Arbeitskräfte einen wirklichen Trumpf darstellen. Deshalb müssen sowohl die Regierungen wie auch die EG-Kommission alle notwendigen Massnahmen ergreifen, um die Konkurrenzfähigkeit der Industrie aufrechtzuerhalten.

Neue Herausforderungen

Auf der Suche nach einem besseren Gleichgewicht in einigen «hochentwickelten» Sektoren der europäischen Chemie — z.B. in der Petrochemie — darf nicht vergessen werden, wie notwendig es ist, gerade in diesen Sparten fortschrittliche Technologien und Innovationen einzuführen, die eine Erhöhung von Produktion und Verbesserung der Effizienz ermöglichen.

Die Zukunft der europäischen Chemie hängt von ihrer Fähigkeit ab, wirksam auf das wirtschaftliche Umfeld zu reagieren und die Bedürfnisse einer von schnellen technologischen und gesellschaftlichen Veränderungen gekennzeichneten Welt vorzusehen. Bis heute war die chemische Industrie Europas dieser Herausforderung bestens gewachsen, indem sie stets einen hohen Innovationsgrad ihrer Produkte und Verfahren anstrebte und auf ständige und vor allem fruchtbare Forschungsbemühungen aufbauen konnte. Der Erfolg, den sie weltweit verzeichnen konnte, bestätigt dies.

Quelle: CEFIC-Jahresbericht 1982

Forschung, Wissenschaft

Grenzen der Kristallstrukturbestimmung: Elektronendichte und chemische Bindung

Dieter Schwarzenbach

Institut de Cristallographie, Université de Lausanne, Bâtiment des sciences physiques, CH-1015 Lausanne-Dorigny

Abstract

The experimental determination of electron distributions in crystals is based on models and assumptions whose implications should be remembered during the evaluation of the results. Thus, the crystallographic phase problem is solved on the basis of the standard procrystal model, and it is assumed that the deficiencies of the kinematical diffraction theory can be corrected for. Generalizations of the procrystal model using multipolar functions offer important advantages. The qualitative interpretation of the results and the concomitant development of quantum mechanical calculations continue to be the most fruitful field of application. The concept of atomic charge is very useful but also qualitative since the definition of atomic fragments is ambiguous. Of all the physical properties of the crystal structure, the electrostatic potential and its derivatives are most easily computed, but even these calculations require additional assumptions.

1. Das Röntgenmikroskop

Elektromagnetische Strahlung, wie zum Beispiel sichtbares Licht oder Röntgenstrahlung wird durch die Elektronen der Materie gestreut. Aufgrund dieser Wechselwirkung können wir die Welt visuell wahrnehmen [1], entweder von blossen Auge oder mit Hilfe zusätzlicher Linsen. Das maximale Auflösungsvermögen eines Mikroskops ist etwa $0,3 \lambda$ (λ = Wellenlänge) [2]. Deshalb kann man mittels Röntgenstrahlen im Prinzip atomare Dimensionen sichtbar machen. Eine gute Kristallstrukturbestimmung hat eine Auflösung von etwa $0,5 \text{ \AA}$; mit AgK_α -Strahlung ($\lambda = 0,56083 \text{ \AA}$) erreichen wir leicht $0,24 \text{ \AA}$. Das entsprechende Bild der Struktur der Materie stellt im wesentlichen die Ein-Elektronendichte dar, d. h. die räumliche Verteilung der Elektronen. Aus einer exakten Elektronendichte sollten sich aber alle Eigenschaften des elektronischen Grundzustandes ableiten lassen (density functional theory, [3, pp. 43, 95]). Leider lässt sich ein solches Programm noch

nicht verwirklichen, da sowohl bei der Erstellung als auch bei der Interpretation des Bildes grundsätzliche Schwierigkeiten auftreten.

Jedes Lehrbuch der Kristallstrukturbestimmung erwähnt das *Phasenproblem*. Es gibt nämlich kein zum optischen Mikroskop analoges Röntgenmikroskop. Meistens wird als Grund zitiert, dass wir für Röntgenstrahlen keine Linsen kennen. Ebenso wichtig ist jedoch die Tatsache, dass wir ja ein dreidimensionales Bild eines dreidimensionalen Objektes herstellen wollen. Selbst optische Mikroskope sind dazu ungeeignet, und auch unser räumliches Sehen beschränkt sich im wesentlichen auf die Erfassung von Oberflächen. Das Ziel der kristallographischen Strukturanalyse besteht deshalb darin, das Bild aus den ebenfalls dreidimensionalen Röntgenbeugungseffekten zu berechnen, die «Röntgenlinse» also durch Modellvorstellungen und Computer zu simulieren. Detaillierte Resultate können nur für wohlgeordnete Atomanordnungen, d. h. für Kristalle gewonnen werden. Aus den Intensitäten der diskreten Röntgenstrahlinterferenzen (*Bragg'sches Gesetz*) berechnet man Näherungswerte der *Strukturamplituden*:

$$|F(\vec{h})| = \left| \int \langle \rho(\vec{r}) \rangle \cdot \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \right| \quad (1)$$

Das Integral erstreckt sich über eine Elementarzelle, der Vektor \vec{h} charakterisiert den Bragg-Reflex, und $\langle \rho(\vec{r}) \rangle$ ist die thermisch gemittelte Elektronendichte als Funktion des Ortsvektors \vec{r} . Kennt man die im allgemeinen komplexen *Strukturfaktoren* $F(\vec{h})$, so kann $\langle \rho(\vec{r}) \rangle$ ohne Schwierigkeiten mittels einer Fourierreihe berechnet werden, wobei die Auflösung proportional zu $|\vec{h}|_{\max} = (2 \sin \theta / \lambda)_{\max}$ und θ der Bragg-Winkel ist. Das Phasenproblem stellt sich beim Übergang von den Strukturamplituden $|F(\vec{h})|$ zu den Strukturfaktoren $F(\vec{h})$. Seine Lösung ist nur aufgrund eines Modells möglich, das allgemeine Charakteristika von Kristallstrukturen postuliert.

Die Röntgenkristallographie verdankt ihren Erfolg dem Modell des *Prokristalls*, dessen thermisch gemittelte Elektronendichte $\langle \rho_p(\vec{r}) \rangle$ definiert ist als die Summe

* Vortrag an der Chemischen Gesellschaft Fribourg, 3. Mai 1983

von theoretisch berechneten Elektronendichten $\rho_j^0(\vec{r})$ kugelsymmetrischer und starrer freier Atome. Die Elektronenhüllen folgen also exakt den Temperaturbewegungen der Atomkerne:

$$\langle \rho_p(\vec{r}) \rangle = \sum_j \rho_j^0 * T(\vec{r}-\vec{r}_j). \quad (2)$$

Die \vec{r}_j sind die Koordinaten der Atommittelpunkte, und T ist eine Wahrscheinlichkeitsverteilung. Das Faltungsprodukt $\rho_j^0 * T(\vec{r}) = \langle \rho_j^0(\vec{r}) \rangle$ ist die thermische gemittelte Elektronendichte eines freien Atoms. Gewöhnlich werden harmonische Schwingungen vorausgesetzt, und T ist dann eine Normalverteilung. Die Verwendung von $\langle \rho_p(\vec{r}) \rangle$ anstelle von $\langle \rho(\vec{r}) \rangle$ in (1) führt zu den allgemein bekannten Darstellungen von Kristallstrukturen, die mit Stäben verbundene Ellipsoide, d. h. die Koordinaten \vec{r}_j und die Varianzen der Normalverteilungen T zeigen. Diese Art Röntgenmikroskop führt also zu einem recht abstrakten Bild, das die Umverteilung der Elektronen durch die chemischen Bindungen aber nicht enthält. Wir haben uns so sehr an dieses Bild gewöhnt, dass wir häufig vergessen, dass die Atome in einer Verbindung eigentlich nicht mehr existieren, dass eine Verbindung also etwas wesentlich anderes ist als eine Summe von Einzelatomen. Aber gerade der Erfolg des Prokristallmodells zeigt die geringe Bedeutung dieser Erkenntnis für die Kristallstrukturanalyse.

2. Differenzelektronendichten

Alle Bemühungen, die effektive Elektronendichte $\langle \rho(\vec{r}) \rangle$ zu bestimmen, gehen vom Modell des Prokristalls aus. Sofern die Struktur zentrosymmetrisch ist, $\langle \rho(\vec{r}) \rangle = \langle \rho(-\vec{r}) \rangle$, sind die Strukturformfaktoren reell, $F(\vec{h}) = \pm |F(\vec{h})|$. Für die meisten Strukturamplituden, mit Ausnahme evtl. der kleinsten, sind die Vorzeichen dann aufgrund des Prokristallmodells bekannt, da der Effekt der Bindungen ja gering ist. Wir betrachten also den Prokristall wegen seiner grossen Erfolge als ausgezeichnete Näherung. Da nun aber $\langle \rho(\vec{r}) \rangle$ und $\langle \rho_p(\vec{r}) \rangle$ einander deshalb sehr ähnlich sind, studiert man in der Regel die *Differenzelektronendichte*

$$\langle \Delta\rho(\vec{r}) \rangle = \langle \rho(\vec{r}) \rangle - \langle \rho_p(\vec{r}) \rangle. \quad (3)$$

Diese Funktion zeigt die Umverteilung der Elektronen bei der Verbindungsbildung aus theoretischen, freien Atomen. Sie hat also nur eine Bedeutung bezüglich dieser Modellgrössen! Beachten wir auch, dass die meisten dieser Atome, z. B. ein sphärisch gemitteltes Sauerstoffatom mit 6 gleichmässig verteilten Elektronen in der Valenzschale, für die meisten Chemiker ungewohnt unrealistische Gebilde sein dürften. Je schwerer ein Atom ist, desto unbedeutender ist die relativ diffuse Differenzdichte im Vergleich zu der Dichte der inneren Elektronenschalen. Schon für C ist $\langle \rho^0(\vec{r}) \rangle$ am Kern etwa $12-15 \text{ e. \AA}^{-3}$, während die Maxima von $\langle \Delta\rho(\vec{r}) \rangle$ auf den Bindungen nicht mehr als $0,3 \text{ bis } 0,5 \text{ e. \AA}^{-3}$ betragen. Mit der Differenzdichte entschärft man weitgehend die

Probleme, die sich bei einer Abbildung von $\langle \rho(\vec{r}) \rangle$ in der Nähe der Atomzentren wegen der begrenzten Auflösung ergeben, die sog. Abbrucheffekte. Man führt dabei aber ein neuartiges Problem ein. Bestimmt man nämlich die Parameter des Prokristalls aus den Strukturamplituden, die ja auch die gesuchten Effekte der chemischen Bindungen enthalten, so erhält man nur näherungsweise die gesuchten Koordinaten und Temperaturschwingungen der Atomkerne. Diese letzteren können aber mit Neutronenbeugung direkt bestimmt werden. Das Resultat einer solchen Kombination von Röntgen- und Neutronendaten ist die *X-N-Differenzdichte*. Der Nachteil dieser heute klassischen Methode besteht darin, dass zwei unabhängige Experimente an verschiedenen Kristallen notwendig sind. Die Berechnung der Strukturamplituden aus den Beugungsexperimenten ist keineswegs problemlos (s. u.), und die fast unvermeidbaren systematischen Fehler addieren sich bei der X-N-Methode. Die sog. *X-X-Methode* sucht diese Schwierigkeit zu vermeiden, indem die Strukturparameter aus den Röntgendaten hoher Ordnung, d. h. bei grossem $\sin\theta/\lambda$ bestimmt werden. Dort dominieren die scharfen Dichtemaxima der inneren Elektronenschalen dermassen, dass die Valenzelektronen vernachlässigt werden können. Man nimmt also an, dass die freien Atome diese inneren Elektronen unabhängig von den Bindungseffekten genügend genau reproduzieren. Abgesehen von der Schwierigkeit zu entscheiden, welche $\sin\theta/\lambda$ als gross zu bezeichnen sind (grösser als 0,8 oder grösser als $1,2 \text{ \AA}^{-1}$), scheint sich diese Hypothese recht gut zu bewähren.

3. Multipolmodelle

Wir haben jetzt für das an sich unlösliche Phasenproblem [4] für zentrosymmetrische Kristalle mittels des Prokristallmodells eine Lösung gefunden. Wie bei der normalen Kristallstrukturbestimmung ist man sich aber dieser Modellvorstellungen nicht immer bewusst, und die Lösung scheint dann so wunderbar zu sein wie die Geschichten des Freiherrn von Münchhausen. Modelle sind die Grundlage der Naturwissenschaften. Sie sind mit Brillen zu vergleichen, die das Sehen erst möglich machen, aber gleichzeitig den Gesichtskreis einschränken und als Filter wirken. Es scheint mir deshalb von Vorteil zu sein, ein wohldefiniertes Modell und damit ein explizites Filter zu entwerfen. Zu diesem Zweck eignen sich die sog. Multipolmodelle von Dawson [5], Stewart [6, 7] oder Hirshfeld [8]. Analog zum Prokristall (2) ist die Multipolelektronendichte $\langle \rho_M(\vec{r}) \rangle$ eine Überlagerung starrer Atome $\rho_j^m(\vec{r})$, die jedoch nicht mehr kugelsymmetrisch sind:

$$\langle \rho_M(\vec{r}) \rangle = \sum_j \rho_j^m * T(\vec{r}-\vec{r}_j) \quad (4a)$$

$$\rho^m(\vec{R}) = \rho^0(\vec{R}) + \sum C_{nlm\pm} \cdot \rho_{nlm\pm}(\vec{R}) \quad (4b)$$

$$\rho_{nlm\pm}(\vec{R}) = [K_{nlm\pm} \cdot R^n \cdot Y_{lm\pm}(\theta_R, \varphi_R)] e^{-\alpha R} \quad (4c)$$

Die $Y_{lm\pm}$ sind reelle Kugelfunktionen. Die *Deformations-*

funktionen $\rho_{nlm\pm}(\vec{R})$ sehen also wie Orbitale aus, aber es handelt sich nicht um Wellenfunktionen, sondern um Dichtefunktionen, die formell aus Produkten von Orbitalen eines Atoms entwickelt werden können. Die $K_{nlm\pm}$ sind Normalisierungszahlen. Die Besetzungszahlen $C_{nlm\pm}$ und Exponenten α werden durch Angleichung an die gemessenen Strukturamplituden bestimmt, indem in (1) $\langle \rho(\vec{r}) \rangle$ durch $\langle \rho_M(\vec{r}) \rangle$ ersetzt wird. Zurzeit verwenden wir einen mit den Hirshfeld'schen Funktionen [8] gleichwertigen Satz von maximal 3 Monopolfunktionen ($l = 0$), je zwei Dipolen ($l = 1$) und Quadrupolen ($l = 2$), sowie je einem Oktopol ($l = 3$) und Hexadekapol ($l = 4$), d. h. bis zu 36 Deformationsparameter pro Atom ($35 C_{nlm\pm}$ und 1α). Andernorts wird ein wesentlich kleinerer Basissatz von Funktionen verwendet und die Deformationsparameter werden dann eingehend diskutiert. Wir glauben aber nicht, dass einem Multipolatom, dessen Begrenzung zudem wesentlich durch die Grösse der Basis bestimmt wird, irgendeine physikalische Bedeutung zukommt. Ein einzelner Deformationsparameter ist keine objektiv interpretierbare Grösse, und wir möchten speziell auch Monopolterme nicht als Atomladungen auffassen. Einzig die Gesamtheit der oft stark miteinander korrelierten Parameter, die volle Multipoldichte also, besitzt Aussagekraft. Unser Ziel ist daher nur, die Differenzelektronendichte so weitgehend wie möglich zu parametrisieren. Es ist natürlich nicht möglich, mit einem endlichen Satz von Funktionen die Elektronendichte exakt zu bestimmen. Man kann aber ihre Multipoleigenschaften der 1. Ordnung mit Deformationsfunktionen bis und mit dem Index l richtig berechnen [7]. So muss man für die Berechnung elektrostatischer Felder wenigstens Funktionen mit $l = 0$ und 1 , für Feldgradienten auch noch $l = 2$ berücksichtigen. Die Multipoldichte ist, wie der Prokristall, ein gefiltertes Bild. Die statistischen Messfehler der Strukturamplituden sind ebenso eliminiert wie solche Eigenschaften der Elektronendichte, die durch das Modell nicht dargestellt werden können. Dafür zeigt es die darstellbaren Eigenschaften viel klarer als ein mit Fouriermethoden erzeugtes X-N- oder X-X-Bild. Da wir es mit einer Verallgemeinerung des Prokristallmodells zu tun haben, brauchen wir die Phasen der Strukturfaktoren nicht mehr unverändert aus diesem zu übernehmen, und wir können uns auch mit nicht-zentrosymmetrischen Strukturen befassen. Zudem können wir, wie beim Prokristall, eine angenähert *statische Elektronendichte* erzeugen, deren Atome keine Temperaturbewegungen ausführen. Sie ist gleich der Summe der Multipolterme von (4):

$$\Delta\rho_M(\vec{r}) = \rho_M(\vec{r}) - \rho_F(\vec{r}) = \sum_j \rho_j^m(\vec{r}-\vec{r}_j) - \sum_j \rho_j^o(\vec{r}-\vec{r}_j). \quad (5)$$

Natürlich ist die statische Dichte eine Fiktion und physikalische Unmöglichkeit, aber sie entspricht den gängigen theoretischen Modellen, die eine vorgegebene Konfiguration der Atomkerne voraussetzen.

4. Grenzen der Messbarkeit

Nachdem wir das Problem der Konstruktion des Bildes aus den Strukturamplituden (1) diskutiert haben, müssen wir uns jetzt mit der unangenehmen Tatsache befassen, dass wir schon zur Bestimmung der Strukturamplituden Annahmen und Modelle brauchen. Wir beherrschen nämlich die Physik der Beugung von Röntgenstrahlen (oder von Neutronen) nur in Ausnahmefällen genügend gut. Glücklicherweise braucht man für die normale Kristallstrukturbestimmung keine besonders guten Daten! Die schwierigsten Probleme sind die *Extinktion* und die *temperaturdiffuse Streuung (TDS)*.

Die Extinktion rührt von der eingangs erwähnten Tatsache her, dass der Kristall ein dreidimensionales Objekt ist, dessen Realbau zudem auf nicht explizit bekannte Weise von der exakten Periodizität des Idealkristalls abweicht. Die Kristallstrukturbestimmung verwendet eine simple Verallgemeinerung der Beugungstheorie für zweidimensionale Objekte auf drei Dimensionen. Diese ist nur zulässig, wenn die gestreute Intensität nahezu null ist und also nichts gemessen werden kann. Die Messwerte sehr hoher Intensitäten niedriger Beugungsordnung sind in einfachen Strukturen wie Quarz, Korund oder Cu_2O oft 20–50% niedriger, als theoretisch erwartet. Diese Extinktionseffekte werden aufgrund von Modellen korrigiert, die wohl nicht immer zulässig sind. Die TDS beruht auf der Tatsache, dass man nicht das Beugungsbild der thermisch gemittelten periodischen Elektronendichte $\langle \rho(\vec{r}) \rangle$ beobachtet (1), sondern ein thermisch gemitteltes Beugungsbild. Die resultierende TDS-Korrektur ist um so wichtiger, je höher die Beugungsordnung ist. Sie kann mit Hilfe der elastischen Konstanten des Kristalls abgeschätzt werden. Für gewisse organische Verbindungen wurden Werte von weit über 100% der Strukturamplitude publiziert. Für Cu_2O erhalten wir bei 120 K und $\sin\theta/\lambda = 1,7 \text{ \AA}^{-1}$ bis zu 30%, während sich für harte Kristalle wie Korund der Effekt auf wenige Prozent reduziert. Es ist eigentlich erstaunlich, dass trotz der Szylla der Extinktion bei tiefen und der Charybdis der TDS bei hohen Beugungsordnungen noch sinnvolle Elektronendichten bestimmt werden können. Die erste ist vielleicht nicht so schlimm bei organischen und Komplexverbindungen, die keine wirklich starken Beugungsintensitäten ergeben. Die zweite ist weniger erschreckend, wenn man keine sehr hohen Ordnungen berücksichtigt. Aber damit beschränkt man das Auflösungsvermögen des Röntgenmikroskops! Berücksichtigen wir noch, dass nur die relativen Intensitäten gemessen werden, und daher der Skalenfaktor der Strukturamplituden ebenfalls ein freier Parameter ist. Ich glaube deshalb, dass der oft gewählte Titel von Publikationen «genaue Elektronendichte von ...» mit «nach bestem Wissen und Gewissen bestimmte Elektronendichte von ...» interpretiert werden sollte. Man ist sich einig, dass eine Elektronendichtebestimmung für *schwere Atome* schwierig oder gar unmöglich ist, wobei die einen schon die zweite Periode,

andere aber erst die vierte meinen. Normalerweise wird auf die im Vergleich zur Prokristalldichte unbedeutende Differenzdichte verwiesen. Mir scheint ebenso wichtig zu sein, dass die Absorptionskorrekturen grösser und sehr viel ungenauer werden, und dass die anomale Dispersion und ihre unbekanntere Winkelabhängigkeit für schwerere Atome wichtig werden. Die Schwierigkeiten nehmen auch gewaltig zu, je höher die angestrebte Auflösung ist. Auch für die härtesten Substanzen und trotz Kühlung auf 100 K müssen neben der TDS die Grenzen der harmonischen Temperaturbewegungsmodelle in Betracht gezogen werden. Man wird dann wohl auf die Verwendung von Neutronendaten allerhöchster Auflösung nicht verzichten können.

5. Interpretation

Das Bild der Elektronendichte ist geometrischer Natur, genau wie ein mit einem gewöhnlichen Mikroskop oder von blossen Auge betrachteter Gegenstand. Daraus lassen sich aber die Eigenschaften des Gegenstandes nicht ohne weiteres herleiten, ebenso wenig wie aus den mit Stäben verbundenen Ellipsoiden des Prokristalls Reaktivität oder Farbe einer Verbindung ohne weiteres ersichtlich sind. Beachten wir auch, dass die Darstellung einer dreidimensionalen Funktion kaum realisierbar ist. Die Art der deshalb partiellen Darstellung kann aber unsere Interpretation beeinflussen, genauso wie Modelle

aus Stäben, Kugeln, Kalotten oder Polyedern total verschiedene Eindrücke derselben Struktur erzeugen. Dies wird manchmal ob all der Möglichkeiten der Computergrafik vergessen. Man muss auf alle Fälle auf die Darstellung von zweidimensionalen Oberflächen zurückgreifen. Meistens findet man Schnitte, die zweidimensionalen Landkarten ähnlich sind (Abb. 1, 2). Vielleicht wären wir manchmal überrascht, wenn wir die Schnitte sähen, die wir nicht zeichnen. In vielen Zeitschriften und Büchern kann man solche Karten von organischen und metallorganischen Verbindungen finden, die wir hier nicht reproduzieren wollen [3, 5, 6]. Die Interpretation von Deformationsdichten ist, wie diejenige der meisten Kristallstrukturen, zuerst einmal qualitativ. Man spricht z. B. von Bindungsmaxima, von gebogenen Bindungen, oder von Maxima nichtbindender Elektronen (lone pair densities). Von grossem Interesse ist auch das visuelle Erfassen von 3d-Elektronenkonfigurationen. Es gibt aber auch Bindungen ohne Dichtemaxima, z. B. die Metall-Metallbindungen der meisten dinuklearen Komplexe der dritten Periode. Dies könnte allerdings einfach eine Folge der Definition des Prokristallmodells sein, denn wirkliche freie Atome brauchen ja nicht kugelsymmetrisch zu sein. Es hat sich auch schon ein Konsens herausgebildet, welche Dichtekarten wohl einen Teil der Wirklichkeit darstellen und welche Resultate als unglaublich abzulehnen sind. Solche Kriterien sind natürlich, analog zu Modellvorstellungen, sowohl notwendig als auch gefährlich. Sie

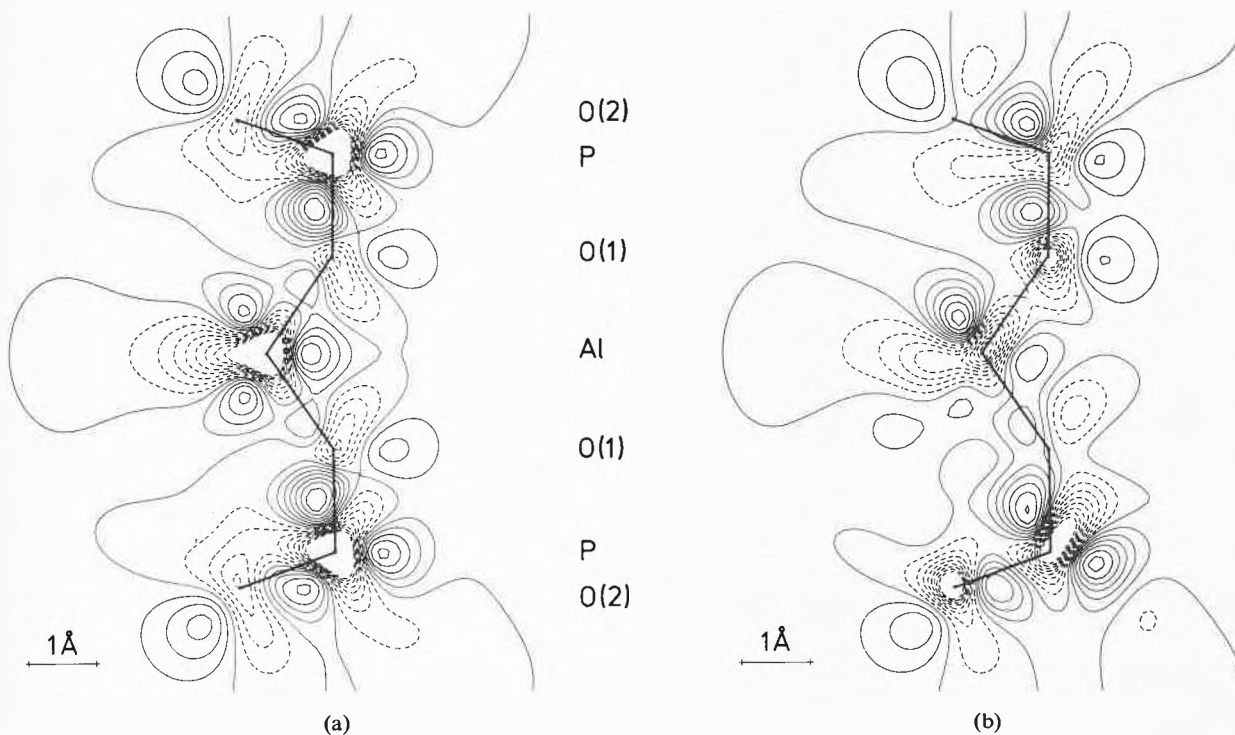


Abb. 1: Schnitte durch die statische Multipol-Deformationsdichte von AlPO_4 parallel zur Ebene $\text{P}-\text{O}(1)-\text{Al}-\text{O}(1)-\text{P}$. Negative Niveaulinien gestrichelt, Aequidistanz $0,1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, Standardabweichungen $0,05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ zwischen den Atomen und $0,15 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in der Nähe der Atomzentren.

(a) Dichte in der Ebene, (b) Dichte in der Höhe $0,3 \text{ \AA}$.

sind uns aber geläufig, wenn wir z.B. strukturelle Resultate ablehnen, weil sie «merkwürdige» Bindungslängen aufweisen.

Es gibt andererseits auch Verbindungen, für die uns die Erfahrung noch fehlt, wie z.B. die Quarzmodifikation von AlPO_4 [9]. Abb.1 zeigt das nahezu ebene Segment P-O(1)-Al-O(1)-P . Der analoge Schnitt Al-O(2)-P-O(2)-Al unterscheidet sich nur darin, dass die Maxima um P höher sind als diejenigen um Al in Abb.1. Wir haben auch eine entsprechende Karte von Quarz (SiO_2) bestimmt, die sehr ähnlich, aber viel ungenauer ist. Eine qualitative Interpretation besteht darin, für O ein sp^2 -Hybrid zu postulieren, da es von Maxima umgeben ist, die im Gegensatz zu den Verbindungslinien zwischen den Atomzentren Winkel von etwa 120° einschliessen. Das prominente Maximum zwischen den Metall-Sauerstoffbindungen wird dann mit p_π - d_π -Bindungen erklärt, die sich über die 5 Atome des Schnittes erstrecken.

Abb.2 zeigt einen Schnitt durch zwei flächenverbundene Oktaeder in Korund, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10]. Nichts deutet auf

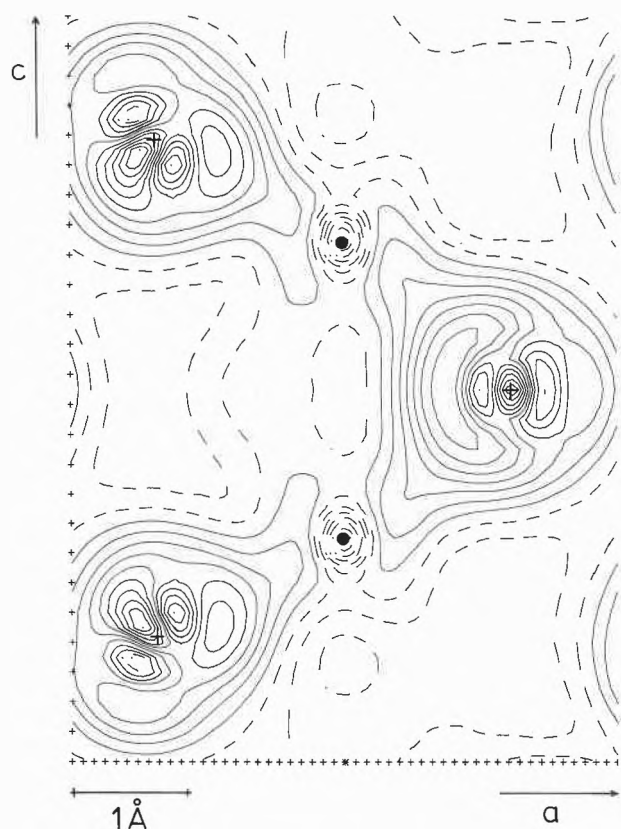


Abb. 2: Statische Multipol-Deformationsdichte von Korund in der Ebene (0110) durch zwei Al- und drei O-Atome. Die zwei Oktaedern gemeinsame Fläche enthält das zentrale O-Atom und steht senkrecht auf der Karte. Negative Niveaulinien gestrichelt, Äquidistanz $0,05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, Standardabweichungen $0,01 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ zwischen den Atomen und $0,1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in der Nähe der Atomzentren.

eine Bindung zwischen benachbarten Al hin. Die beiden ungleichwertigen Al-O-Bindungen (zentral $1,9716 \text{ \AA}$, terminal $1,8551 \text{ \AA}$) zeigen ähnliche Elektronendichten. Der Elektronentransfer von Al zu O und damit eine gewisse Ionizität der Verbindung ist unverkennbar. Man ist versucht, von «polarisierten O-Ionen» oder von teilweise kovalenten Bindungen zu sprechen.

Speziell für organische und metallorganische Verbindungen erweist sich die Wechselwirkung zwischen experimentell bestimmten Elektronendichten und theoretischen Berechnungen als sehr fruchtbar. Die Theorie wurde hierbei so weit entwickelt, dass gewisse Autoren [3, p.255] der Ansicht sind, für kleine Molekeln sei sie genauer als das Experiment. Natürlich können wir gerade die einfachsten Molekeln wegen ihrer tiefen Kristallisationstemperaturen experimentell nicht erfassen, während für etwas grössere Strukturen theoretische Berechnungen an der Rechenkapazität scheitern. Für manche den Chemiker interessierende Verbindungen kann man nur die X-N- oder X-X-Methoden verwenden, da auch die Multipolmethoden leider sehr rechenintensiv sind. Andererseits sind die Methoden der theoretischen Berechnung von nicht-molekularen Strukturen wie Al_2O_3 , SiO_2 oder AlPO_4 noch nicht so perfektioniert wie für kleine Molekeln, so dass wir auch für sie auf experimentelle Arbeiten angewiesen sind.

Während Theorie und Experiment sich darum bemühen, zu ähnlichen Resultaten zu kommen und sich so gegenseitig beeinflussen, kann man sich auch fragen, ob aus der Elektronendichte objektive physikalische Eigenschaften der Verbindung abgeleitet werden können. Es zeigt sich, dass sich eigentlich nur elektrostatische Grössen ohne weiteres berechnen lassen, denn sie sind einfache Funktionen der Ladungsdichte (inkl. Atomkerne). Die sog. äusseren Momente sind Ladungen, Dipolmomente etc. von Atomen und Molekeln. Speziell Atomladungen stossen auf ein reges Interesse. Aber Atome sind in einer Struktur keine eigenständigen Gebilde mehr, d.h. die Ladungsdichte ist eine kontinuierliche Funktion. Die Definition einer Atomabgrenzung ist deshalb notwendigerweise willkürlich (Abb.1, 2). Auch Multipolatome scheinen mir für eine solche Definition höchst ungeeignet zu sein, da sie nur für eine effiziente Parametrisierung der Elektronendichte erfunden wurden. Leider ist das objektiv unlösbare Problem immer noch umstritten, und es werden die verschiedensten Sorten Ladungen publiziert. Natürlich ist es interessant zu wissen, welche Atome einer Molekel relativ positiv und welche relativ negativ sind, oder wie gross der Ladungstransfer zu O in Cu_2O im Vergleich zu Al_2O_3 oder SiO_2 ist. Diese Fragen werden aber am besten mit einem für alle Strukturen gleichen willkürlichen Algorithmus angegangen. Wir benützen die sog. κ -Methode [11], weil sie viel stabiler ist, als z.B. die Monopolterme unseres Multipolmodells. So erhalten wir das Resultat, dass in AlPO_4 , SiO_2 , Al_2O_3 und TiO_2 der Sauerstoff immer etwa dieselbe Ladung trägt ($-0,6$ bis $-0,8 \text{ e}$), in Cu_2O aber neutral ist. Die Interpretation dieser

Ladungen als objektive Messgrößen ist jedoch nicht zulässig. Sie haben uns allerdings erlaubt, die piezoelektrischen Konstanten von Quarz und AlPO_4 rechnerisch herzuleiten. Sogar eine theoretisch berechnete Überlagerung freier Ionen mit im Festkörper gefundenen Kernabständen lässt sich nicht eindeutig in Bestandteile zerlegen, ausser man postuliert zum vornherein das Vorhandensein der freien Ionen und somit gerade das was man wohl beweisen möchte.

Die sog. *inneren Momente* sind elektrostatische Potentiale und ihre Ableitungen. *Feldgradienten* am Ort gewisser Atomkerne können mit Kernresonanzspektroskopie (NQR) gemessen werden, so dass wir im Prinzip aufgrund der Ladungsdichte berechnete Eigenschaften mit davon unabhängigen Messgrößen vergleichen können. Dieses Problem soll hier nur am Rande erwähnt werden (Schwarzenbach und Lewis in [3]). Wichtig ist, dass experimentelle Elektronendichten am Ort der Atomkerne ungenau sind, dass aber eventuelle Quadrupolpolarisationen gerade an diesen Orten für die Feldgradienten eine grosse Rolle spielen können. Eine experimentelle Bestimmung solcher Polarisierungen verlangt Daten mit bisher unerreichter Auflösung, die aus den erwähnten Gründen sehr schwer messbar sind. Dazu kommt, dass thermisch gemittelte Eigenschaften, wie z. B. mittlere Feldgradienten $\langle \nabla E[\rho] \rangle$ nicht gleich den Eigenschaften der thermisch gemittelten Elektronendichte $\nabla E[\langle \rho \rangle]$ sind. Aufgrund plausibler Argumente berechnen wir Feldgradienten mit der statischen Elektronendichte, und wir postulieren die Abwesenheit von Polarisierungen nahe dem Atomkern. Dies sind aber zusätzliche Modellvorstellungen, die nur durch den Erfolg gerechtfertigt werden können [10]. Die Abb. 1–2

wurden durch gleichzeitige Angleichung der Deformationsparameter sowohl an Strukturamplituden als auch an experimentelle Feldgradienten erhalten. Die Struktur nahe der Atomzentren ist auf letztere zurückzuführen. *Potentialberechnungen* im interatomaren Raum dürften zuverlässig sein, aber wir können diese Größen nicht auch auf andere Art messen.

Die Elektronendichten ergeben also fruchtbare qualitative und semiquantitative Informationen. Wir sind aber aus theoretischen und praktischen Gründen noch nicht fähig, physikalische Eigenschaften exakt zu berechnen, oder gar die Wellenfunktion des Grundzustandes zu bestimmen.

Referenzen

- 1 V. F. Weisskopf: *Sci. Amer.* 219, No. 3 (Sept. 1968) 60.
- 2 A. J. C. Wilson: *Acta Crystallogr.* A 35 122 (1979).
- 3 P. Coppens und M. B. Hall: Ed.: *Electron Distributions and the Chemical Bond*, Plenum Press, New York (1980).
- 4 P. Engel: *Z. Kristallogr.* 151 217 (1980).
- 5 B. Dawson: *Advances in Structure Research by Diffraction Methods*, vol. 6, W. Hoppe und R. Mason, Ed., Vieweg, Braunschweig (1975).
- 6 P. Becker, Ed.: *Electron and Magnetization Densities in Molecules and Crystals*, Nato Advanced Study Institutes Series B: Physics, Plenum Press, New York (1980).
- 7 R. F. Stewart: *Isr. J. Chem.* 16 124 (1977).
- 8 F. L. Hirshfeld: *Isr. J. Chem.* 16 226 (1977).
- 9 Ngo Thong und D. Schwarzenbach: *Acta Crystallogr.* A 35 658 (1979).
- 10 J. Lewis, D. Schwarzenbach und H. D. Flack: *Acta Crystallogr.* A 38 733 (1982).
- 11 P. Coppens, T. N. Guru Row, P. Leung, E. D. Stevens, P. J. Becker und Y. W. Yang: *Acta Crystallogr.* A 35 63 (1979).

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

A Home-made Vidicon Digitizer for Ultra-Fast Experiments in the Nanosecond Time-Scale*

Marcel Gremaud, Paul-Hervé Chassot, and Paul Suppan**

Institut of Physical Chemistry of the University of Fribourg, Pérolles, CH-1700 Fribourg, Switzerland

Abstract

A commercial vidicon TV camera can be adapted to digitize the trace from the screen of a storage oscilloscope, with a resolution of up to 9 x 9 bits. With fast storage oscilloscopes this technique is used to digitize and to plot kinetic information in the nanosecond time scale at a fraction of the costs of direct digitizers.

Introduction

Data acquisition in fast experimental techniques (e.g. laser flash photolysis, temperature-jump etc.) presents special problems because of the time scale of possible observations, requiring resolution of nanosecond events by means of rapid oscilloscopes or by direct digitization. The availability of experimental information in digital form is highly desirable, since processing of the «raw» data is invariably necessary for the calculation of reaction orders, lifetimes, rate constants, etc. Direct digitization in the GHz frequency range remains however quite expensive, while the use of photographic cameras with oscilloscopes is time-consuming and inaccurate. In this paper we describe a technique of digitization of kinetic information from a storage oscilloscope by means of a commercial vidicon camera.

This technique is now being routinely applied in our laboratory to the measurement of fluorescence lifetimes [1] and fluorescence quenching by electron transfer processes [2], of the kinetics of formation and decay of radical ions by photoionization and by charge transfer [3], of time-resolved emission and absorption spectra, etc. It should be noted that the resolution of a laser pulse of about 10 ns width requires a digitization inter-point time of 0.2 ns or less if the pulse shape is to be defined reasonably accurately through 50 points.

Mode of operation

Basic principles

Once a trace $y(x)$ is stored on the screen, the digital representation can be obtained in principle by measuring (in digital code) the vertical distance between the bottom of the screen and the bright trace for n points along the horizontal axis. In a commercial TV camera the sweep is arranged in 512 «horizontal» lines divided in two sub-sets of 256 lines each scanned alternatively. Each line is scanned in 64 μ s, the entire screen being explored in about 20 ms. If 8-bit resolution is sufficient for the x signal (e.g. time-base), only one subset of 256 sweeps need be used.

The video signal which corresponds to the luminosity of each point of the screen shows a variation of about 1 V at the bright line of the stored trace. In the simplest design a counter (e.g. 9 bit) is started from zero at each reset of the sweep and a «sample» pulse is generated from a comparator when the bright trace is detected. The count at each sweep then represents the vertical height of the trace. This value is kept in a buffer memory from which it is transferred to the main 4K memory which can store up to 16 traces. These traces are then available for transfer in digital form to a computer, or in analogue form to an x-y plotter.

The problem of the width of the oscilloscope trace

The major source of error in a simple vidicon read-out system of the oscilloscope trace is the variation in the width of the trace which results from at least three causes:

- i. the non-uniform quality of the storage screen
- ii. the changing writing speed of the spot
- iii. the widening of the signal due to superimposed high-frequency noise.

Concerning the second point, it should be noted that the effective speed of the spot on the screen is the vector sum of the constant x-sweep velocity and the variable y-signal velocity which make the trace thinner in regions of rapid signal change (figure 1a). If in addition some high-frequency noise is present in the sig-

* Received July 28, 1983

** Correspondence author

nal, of frequency such that the actual signal oscillations overlap on the screen (figure 1b), then the amplitude of such oscillations appears as a widening of the trace which may vary in time and thus produce a further distortion. Independently of the cause of the variation of the width of the oscilloscope trace, it is clear that the correct trace (dotted lines in figure 1) is always in mid-position between the lower (L) and the higher (H) edges. The distortions produced by the variation of the trace width can be considerable and some method of correction is essential.

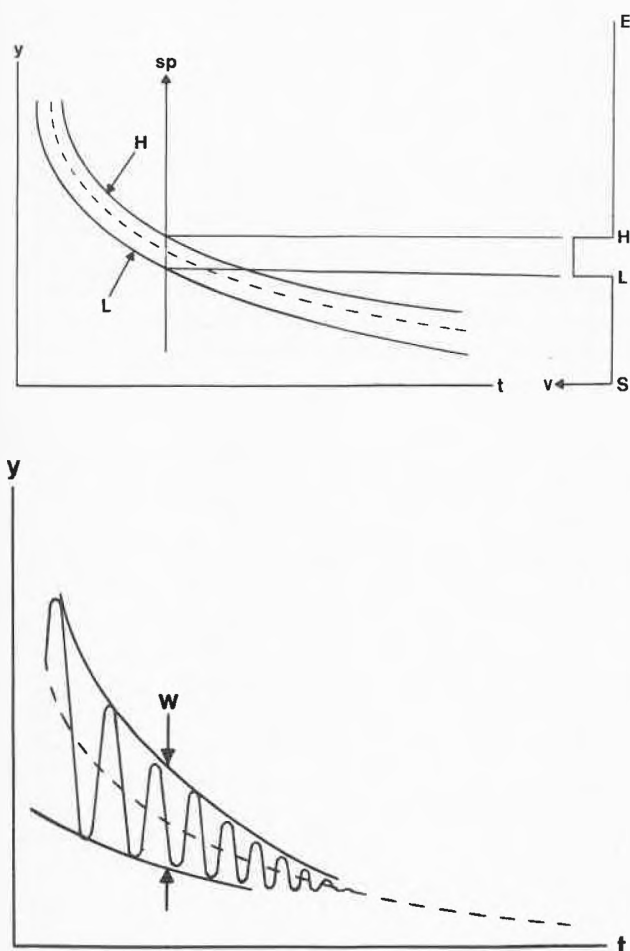


Fig. 1: Effect of oscilloscope trace width.

(a) widening due to variation of spot writing speed.

y vertical signal
t horizontal signal (e.g. time-base)
L low edge of oscilloscope trace
H high edge of oscilloscope trace
sp spot scanning direction
v video signal level
S start of vertical sweep
E end of vertical sweep

(b) widening due to superimposed high-frequency signal.

y vertical signal
t horizontal signal (e.g. time-base)
w apparent trace width when the high-frequency «noise» cannot be resolved from the low-frequency trace (in dotted line)

The solution adopted in our read-out system is illustrated in fig. 1. At each vertical sweep of the vidicon the distance $S \rightarrow L$ is derived from the number of counts of a 8-MHz clock; when the lower trace edge L is detected this clock is switched to 4 MHz which increments the counter until the high edge H (light \rightarrow dark) of the trace is reached. In this way the total count corresponds to the distance $(S \rightarrow L) + \frac{1}{2}(L \rightarrow H)$.

Description of Installation

The vidicon camera is held on the oscilloscope by means of a modified camera adaptor which makes it possible to vary its distance from the screen. The lens of the camera is fitted with a baffle to keep the screen free of stray light. The camera is held at right angle from its normal position since its «horizontal» sweeps must correspond to vertical lines on the oscilloscope screen.

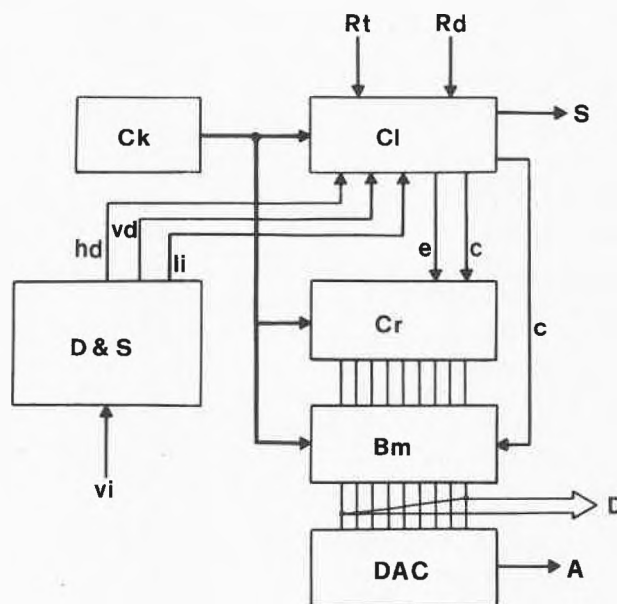


Fig. 2: Block diagram of vidicon digitizer unit.

Ck clock
Cl control
Cr counters
Bm buffer memory
DAC digital to analogue converter
D&S detection and synchronization

Rt reset
Rd read command
Vi video signal input

e enable
c clear
S sample command
D 9-bit data (digital) output
A analogue output (0-5 V)

The block diagram of fig. 2 and the timing diagram of fig. 3 show the electronics required for the digitization. When a suitable trace is stored on the screen, the digitization sequence is started by a «read-out» command. At the next start of a screen sweep the buffer memory is cleared and the 8-MHz clock increments the counter until the signal from the comparator shows that the edge of the bright trace is reached; the 4-MHz clock then increments the counter

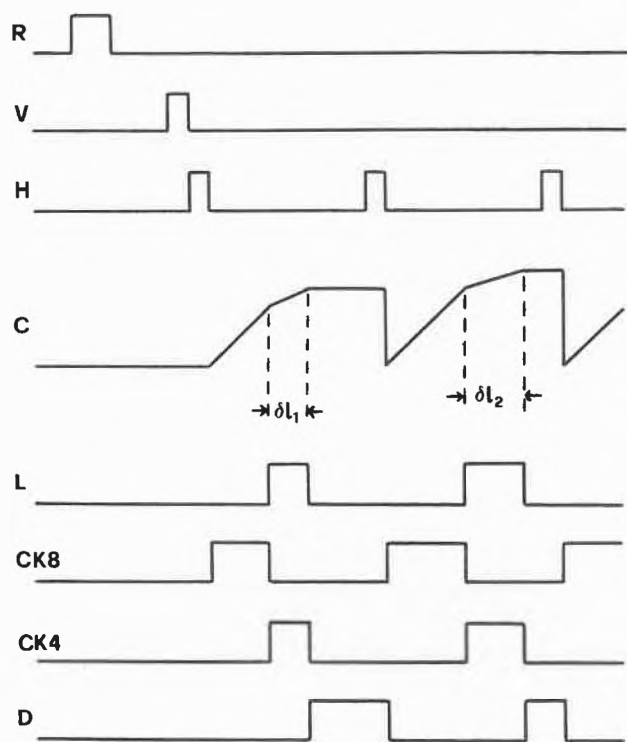


Fig. 3: Timing diagram of vidicon digitizer.

- R read command
- V vertical drive of vidicon sweep
- H horizontal drive of vidicon sweep
- C counter ramp (the digital steps are not shown)
- $\delta l_1, \delta l_2$ oscilloscope trace widths
- L video signal comparator level
- CK8 8-MHz clock
- CK4 4-MHz clock
- D data valid (for transfer to the main memory)

the comparator shows that the bright trace has been scanned through. At that time the counter is stopped and its contents are transferred to the buffer memory, while a *sample* pulse is generated to show that the data are valid on the 9-bit *data* line and on the output of the digital to analogue converter. The sequence is repeated 256 times and is then stopped until the next *read-out* command is received.

The oscilloscope is a Tektronix model 7834 (fast storage) fitted with a 7A26 dual-trace amplifier, and with 7B80 and 7B85 time-bases. The camera is a JVC model GX-88E. As main memory a Data Laboratories DL 912 transient recorder was used; this permits to store up to 16 traces for display on a J.J. Lloyd type PL100 x-y chart recorder.

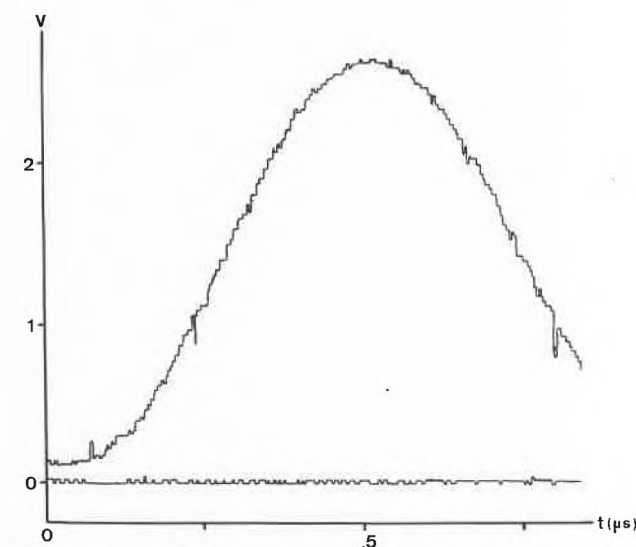
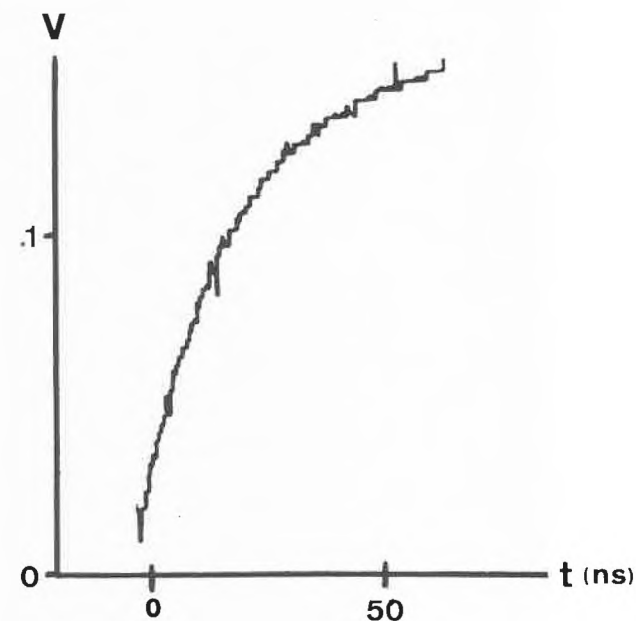
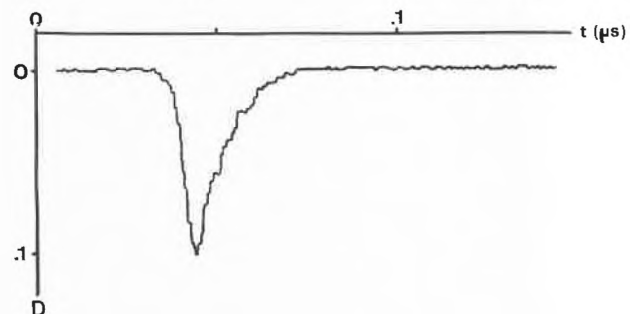
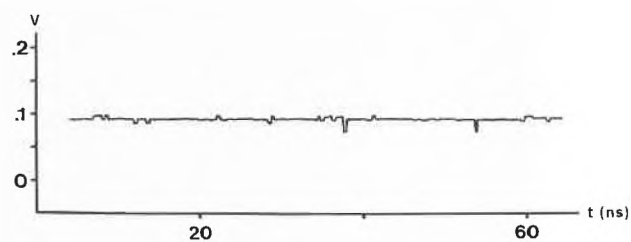
Performance

Examples of read-out

Fig. 4 shows a few examples of plots obtained from the digital to analogue converter on a standard x-y plotter. These plots simply reproduce the oscilloscope trace in permanent form (and with any desired magni-

Fig. 4: Examples of analogue plots of oscilloscope traces.

- (a) a base-line at 50 ns full-scale →
- (b) a transient signal at 200 ns full scale, 1.2 V vertical deflection
- (c) a fluorescence decay at 100 ns full scale
- (d) a sinusoidal signal at 1 MHz, 2 V vertical deflection



fication or reduction). The digitization steps are clearly seen; the resolution is equivalent to a 256 x 512 x-y matrix.

The performance of the vidicon-based digitization system depends of course on the quality of the storage oscilloscope's screen and on the correct adjustment of the brightness of the trace. With the oscilloscope used in this work satisfactory digitization of single events has been obtained up to sweep speeds of 10 ns/div.

Possibility of multiple-trace recording

In principle the oscilloscope screen can be «split» in two vertical areas which correspond to counts of 0 to 255 for the lower part and 256 to 511 for the upper part; two traces stored in the lower and upper parts respectively, can then be digitized in sequence, the *sample* being active only during the relevant part of the count. Such synchronous recording of two simultaneous events requires of course a real double-beam oscilloscope, unless the sweep speeds are low enough to permit the use of chopped signals.

Possibility of general x-y recording

The uses of vidicon-camera digitization are of course not restricted to kinetic events, but cover all x-y information which can be obtained on storage oscilloscopes. As an example, absorption and emission spectra from rapid-scanning spectrometers have been digitized in this manner.

Automation of sequence for repetitive observations

In many cases an experiment is repeated several times in order to average the result. The entire sequence of operations is readily automated with the vidicon digitizer system:

1. Deactivate *save* mode of oscilloscope
2. Activate *erase* of oscilloscope
Activate *trigger reset* of oscilloscope

3. Trigger experiment
4. Experiment triggers oscilloscope
5. Activate *save* mode of oscilloscope
6. Pause for *n* seconds (operator can reset to 1)
7. Activate *read*

Such a procedure is suitable for low-repetition rate experiments, the minimum time for the sequence being set by the oscilloscope's *erase* operation which requires about 1 second.

Concluding remarks

The essential features of the vidicon-based digitizer are its low cost and simplicity of operation. Whenever a storage oscilloscope is available, such a digitization unit (including camera and monitor) can be built by any reasonably competent electronics engineer at a cost of around sFr. 4000.— (using a simple monochrome «surveillance» camera) or sFr. 6000.— if a colour camera is preferred.

Acknowledgement

This work is part of research project Nr. 2.422-0.82 «Charge-Transfer Processes in Organic Systems, Open-Shell Organic Ions» of the «Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung». Support of the technical staff and facilities by the local authorities is acknowledged.

References

- 1 *P. Jolliet*: Travail de Diplôme, Université de Fribourg (1982);
D. Bardy: Travail de Diplôme, Université de Fribourg (1983).
- 2 *E. Butty, E. Haselbach* und *P. Suppan*: to be published in *Helv. Chim. Acta*.
- 3 Current research project directed by Prof. *E. Haselbach*.

Vortragsreferate

Die Sprache biologischer Flüssigkeiten

Prof. Dr. G. Spiteller, Laboratorium für organische Chemie, Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

15. Juni 1983

Man kann erwarten, dass die Zusammensetzung biologischer Flüssigkeiten über physiologische und pathologische Körperzustände Auskunft geben sollte. Dies würde die Analyse möglichst aller in solchen Flüssigkeiten enthaltenen Stoffe erfordern. Wahrscheinlich ist aber nur eine halbquantitative Erfassung einiger «Schlüsselverbindungen» erforderlich, um bestimmte pathologische Körperzustände zu diagnostizieren.

Voraussetzung dafür ist die Kenntnis dieser Schlüsselstoffe. Die in den letzten Jahren entwickelten Trenntechniken haben so grosse Fortschritte gemacht, dass wohl im Prinzip zumindest eine qualitative Erfassung nahezu aller niedermolekularen Verbindungen (bis etwa 2000 Dalton) in Körperflüssigkeiten gelingt. Freilich setzt dies oft die Kombination mehrerer chromatographischer Verfahren, wie etwa von Ionenaustauschchromatographie, Verwendung von Molekularsieben sowie der Flüssig- und Gaschromatographie voraus. Eine Identifizierung kann durch Massenspektrometrie erfolgen.

Es zeigte sich, dass viele nach solchen Trennschritten erhaltenen Verbindungen noch unbekannt sind. Die Strukturaufklärung dieser Verbindungen, die immerhin in Mengen bis zu 1 - 2 mg pro Tag im Harn ausgeschieden werden, erfordert die Kombination spektroskopischer Methoden mit chemischen Mikroreaktionen, wobei der Erfolg einer Umsetzung mittels GC/MS überprüft wird. Dieses Verfahren wird am Beispiel der Strukturaufklärung einer Klasse bisher unbekannter Tetrahydrofuran-carbonsäuren gezeigt.

Die gaschromatographische Trennung leicht erhaltlicher saurer Fraktionen erfordert eine Derivatisierung. Oft entstehen dabei aus ein und derselben Verbindung mehrere Produkte, so dass eine Quantifizierung nur bedingt möglich ist.

Viele der im Harn und Blut auffindbaren Säuren gelangen aus der Nahrung in den Körper, die Aussagekraft von Säureprofilen ist daher beschränkt. Im Gegensatz dazu stammen Steroide fast ausschliesslich aus der körpereigenen Produktion. Grosse Schwankungen in der Steroidausscheidung beobachtet man im Laufe eines Tages, aber auch von Tag zu Tag kann sich die Ausscheidung um mehr als 100 % ändern. Das relative Verhältnis der ausgeschiedenen Steroide bleibt aber innerhalb eines Individuums relativ konstant. Besonders grosse individuelle Unterschiede beobachtet man in der Ausscheidung von Dehydroepiandrosteron (bis zu einem Faktor von 50!!).

Im Fall von chronischen Krankheiten treten gelegentlich dramatische Änderungen im Steroidgehalt biologischer Flüssigkeiten auf, etwa bei Urämikern oder Cholestasispatienten, in deren Harn das Hauptprodukt ein C-26-Steroidalkohol ist, der von Gesunden nur in Spuren ausgeschieden wird.

Schwierig ist die Untersuchung von Peptiden, doch lassen sich auch von Peptiden bis zu einem Molekulargewichtsbereich von etwa 5000 Dalton nach entsprechenden Vortrennungen Profile erstellen. Die Profile der Blutwaschflüssigkeiten von Urämikern haben im Vergleich zu Harnprofilen von Gesunden sehr unterschiedliches Aussehen. Die Strukturaufklärung der bisher unbekanntesten Peptide versuchen wir mit Hilfe der FAB-Massenspektrometrie, vorzugsweise in Kombination mit mikrochemischen Umwandlungen.

Autoreferat

Elektronendichte und Wasserstoffbrückenbindung

Prof. Dr. Ivar Olovsson, Chemisches Institut, Universität Uppsala, Schweden, zur Zeit Universität Konstanz, Fakultät für Chemie, Postfach 5560, D-7750 Konstanz 1

Chemische Gesellschaft Zürich

15. Juni 1983

Während der letzten Jahre hat man grosse Fortschritte bei der genauen Bestimmung von Elektronendichten in Kristallen mit Röntgenbeugung gemacht. Die Präzision ist heute so gut, dass man sogar Veränderungen der Elektronendichte bei chemischen Veränderungen in den Molekülen beobachten kann. Systeme mit Wasserstoffbrückenbindungen haben in diesem Zusammenhang ein sehr grosses Interesse auf sich gezogen. Bei Studien der fundamentalen Eigenschaften der H-Brücken ist es nämlich sehr interessant, auch die Elektronendichte zu untersuchen. Im Vortrag wurden die typischen Merkmale der Elektronendichte einer H-Brücke zusammengefasst. Insbesondere wurde das Interesse auf die Elektronendichte im Bereich der freien Elektronenpaare der funktionellen Gruppen C=O und R-OH gerichtet. Die Veränderungen, die auftreten, wenn diese Gruppen H-Brücken bilden, wurden ebenfalls diskutiert. Eine ausführlichere Behandlung dieser Fragen ist in [1,2] zu finden.

Theoretische Berechnungen der Elektronendichte in freien Molekülen zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen einem doppelt und einem einfach gebundenen Sauerstoffatom im Bereich der freien Elektronenpaare: die Deformationsdichte enthält zwei Maxima im Fall der Carbonylgruppe, aber nur ein Maximum im Fall der Hydroxylgruppe (die Deformationsdichte, oder Differenzdichte, entspricht der Abweichung der Elektronendichte von einer sphärisch-symmetrischen Verteilung der freien Atome).

Bei der Bildung von H-Brücken durch Moleküle würde man eine geringe Veränderung dieser Dichten erwarten. Für schwache H-Brücken findet man aber, dass die charakteristischen Merkmale der freien Moleküle praktisch unverändert sind: so lange ein elektrostatistisches Modell einer H-Brücke benutzt werden kann, entspricht die Elektronendichte des Gesamtsystems ganz einfach einer Überlagerung der Elektronendichten der freien Moleküle. Die mit Röntgenbeugung experimentell bestimmten Elektronendichten in Systemen mit schwachen H-Brücken stehen darum in ganz guter qualitativer Übereinstimmung mit den theoretischen Dichten der freien Moleküle. In einzelnen Fällen ist es jedoch möglich, experimentell gewisse Veränderungen der Elektronendichten zu sehen, die offenbar von den H-Brücken oder anderen Nachbarn verursacht sind. Die Veränderungen stimmen auch ganz gut mit theoretischen Berechnungen überein, wenn man den Einfluss der Kristallumgebung mit berücksichtigt.

Autoreferat

Literaturverzeichnis

1. I. Olovsson in *Electron and Magnetization Densities in Molecules and Crystals* (Ed. P. Becker, Plenum Press, 1980) p.831.
2. I. Olovsson: *Croat. Chim. Acta* 55, 171 (1982).

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

Die Entsorgung radioaktiver Abfälle in der Schweiz mit Beispielen aus der Tätigkeit des Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung (EIR)*

H.P. Alder

Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, CH-5303 Würenlingen

Abstract

The first part of this review discusses certain special technical features of radioactive wastes, the waste quantities from research, medicine, industry and nuclear power plants in Switzerland are summarized and the concept for final storage is presented. The second part deals with EIR activities in this field in a general way and presents three examples in more details (concrete solidification, wet chemical combustion, safety analysis).

Einleitung

Bei jeder menschlichen Tätigkeit fallen Abfälle an. Diese werden teils in den Produktionskreislauf rückgeführt, teils kontrolliert, in verdünnter Form an die Umwelt abgegeben, teils von der Umwelt isoliert gelagert. Die Kerntechnik bildet keine Ausnahme, im Gegenteil, die Abfallbewirtschaftung ist im Produktionsprozess integriert und wird durch verschiedene Bundesstellen überwacht.

Für die Handhabung und die isolierte Lagerung von radioaktiven Abfällen, bis sie für die Umwelt als unschädlich betrachtet werden können, sei der Begriff «Entsorgung» verwendet. Seit etwa 10 Jahren ist die Entsorgung nicht nur international ein zentrales Thema der Forschung und Entwicklung im nuklearen Bereich, sondern sie steht auch im Brennpunkt der öffentlichen Diskussion der Kernenergie. Für die laufenden, schweizerischen Kernkraftwerke fällt die Betriebsbewilligung dahin, «wenn bis am 31. Dezember 1985 kein Projekt vorliegt, welches für die sichere Entsorgung und Endlagerung der aus dem Kernkraftwerk stammenden radioaktiven Abfälle Gewähr bietet» [1]. Diese wohl einzigartige Auflage für einen einzelnen Industriezweig bedeutet, dass die technischen Arbeiten zur Entsorgung auf einen bestimmten Zeitpunkt einen genügenden Stand erreichen müssen.

Die spezielle Situation in der Schweiz erfordert nicht nur die Anpassung international diskutierter Konzepte sondern auch gewisse Pionierleistungen von Forschung und Entwicklung auf nationaler Ebene.

Im folgenden werden nun einige wesentliche technische Aspekte der Entsorgung radioaktiver Abfälle diskutiert, der Abfallanfall in der Schweiz wird quantifiziert und das Konzept für eine Endlagerung vorgestellt. Der zweite Teil zeigt die EIR Tätigkeit auf diesem Gebiet und diskutiert einige praktische Beispiele.

1. Besondere Merkmale radioaktiver Abfälle

Radioaktive Stoffe zerfallen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, unabhängig von irgendwelchen Einflüssen. Nach 10 Halbwertszeiten beispielsweise beträgt die Aktivität noch 1 % der ursprünglichen. Dies bedeutet, dass mit der Zeit das Problem der Entsorgung sich von selbst löst. Die Freude über diese Tatsache ist dadurch begrenzt, dass einige Nuklide sehr lange Halbwertszeiten und hohe Radiotoxizität aufweisen. Tabelle 1 gibt Daten für einige Radionuklide, die typisch für Kernkraftwerksabfälle sind.

Von der Strahlenschutzverordnung [2] ist die Freigrenze, unterhalb der ein Stoff als nicht radioaktiv gilt, überaus konservativ angesetzt. Tabelle 2 zeigt, dass natürlich vorkommende Mineralien, beispielsweise von Les Marécottes im Unterwallis oder von Menzenschwand im Schwarzwald, die Limite tausendfach überschreiten [3], [4].

Für die Endlagerung radioaktiver Abfälle ergibt sich aus den erwähnten Punkten: Halbwertszeit, Radiotoxizität und Freigrenze, dass die Isolationszeit und die Schutzstärke des Lagers nuklidspezifisch sein müssen. In der Praxis basiert das schweizerische Konzept auf einer Dreiteilung der Abfälle in schwach-, mittel- und hochaktiv, wie sie in Tabelle 3 summarisch dargestellt ist [5], [6].

* Der Artikel basiert auf einem Vortrag, der im Rahmen des Seminars «Chemische Reaktionstechnik» (Prof. Dr. W. Richarz) am 14. Dezember 1982 an der ETH in Zürich gehalten wurde.

Tabelle 1: Daten für einige Radionuklide, die in Kernkraftwerksabfällen auftreten

Nuklid	Halbwertszeit (a)	Zerfallsart	Aktivität (Ci/g)	Radiotoxizität Klasse	Radiotoxizität (m ³ /g)*
Co-60	5,3	β·γ	1,1 · 10 ³	8	1,1 · 10 ⁶
Sr-90	28,5	β	1,4 · 10 ²	4	1,4 · 10 ⁸
Cs-137	30,1	β, γ	8,8 · 10 ¹	7	2,2 · 10 ⁵
Np-237	2,1 · 10 ⁶	α, γ	6,8 · 10 ⁻⁴	2	8,6 · 10 ⁰
Pu-239	2,4 · 10 ⁴	α, γ	6,1 · 10 ⁻²	1	3,1 · 10 ²

* Die Radiotoxizität wurde gemäss Strahlenschutzverordnung berechnet [2]. Sie zeigt die notwendige Verdünnung, damit das kontaminierte Wasser bei Dauerexposition der Bevölkerung unter der Freigrenze liegt.

Tabelle 2: Radioaktivität von Mineralien und Freigrenze gemäss Strahlenschutzverordnung

	Aktivität	
	α (pCi/g)	β (pCi/g)
Erde (3g Uran/t)	2	18
Granit	4	27
Freigrenze	20	20·10 ³
Natürliches Uranmineral	80·10 ³	20
Natururan, rein	670·10 ³	

Tabelle 3: Ueberblick über die Klassierung radioaktiver Abfälle aus schweizerischen Kernkraftwerken für die Endlagerung

	Schwachaktiv	Mittelaktiv	Hochaktiv
Halbwertszeit (Jahre)	einige	<30	>30
Typisches KKW Nuklid	Co-60	Cs-137 Sr-90	Aktiniden
Anfall aus KKW Betrieb und Wiederaufarbeitung (%)	>80	3-9	
Einschliesszeit (Jahre)	<100	<1000	geologische Perioden
Endlager Typ	A	B	C
Barrieren	technisch + / oder geologisch	technisch + geologisch	technisch + geologisch
Tiefe des Endlagers (m)	gering	>100	>1000

Ziel des Konzeptes ist, den Beitrag aus dem Endlager zur Individualdosis möglichst niedrig zu halten. Mit maximal 10 mrem/a sind dies wenige Prozente der natürlichen Strahlenbelastung.

2. Uebersicht über die radioaktiven Abfallmengen aus schweizerischen Kernkraftwerken

Ausgangspunkt der Ueberlegungen zur Bilanzierung radioaktiver Abfälle aus schweizerischen Kernkraftwerken ist die Annahme, dass sich nach dem Jahr 2000 ein gewisses Gleichgewicht einstellt zwischen Abfällen aus dem Kernkraftwerksbetrieb, aus der Rück-

nahme von der Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente und aus der Stilllegung von Kernkraftwerken nach 40 Jahren Lebensdauer [5]. Für diese spekulative Situation zeigt Tabelle 4 typische Werte für ein Gigawattjahr elektrischer Energieerzeugung.

Tabelle 4: Abschätzung der konditionierten Abfallmengen aus schweizerischen Kernkraftwerken nach dem Jahr 2000 in m³/Gigawattjahr

	KKW Betrieb	Wiederaufarbeitung	KKW Stilllegung
Hochaktiv			
Verglaster Abfall 3.5 m ³ , PbJ ₂		5	
Mittelaktiv			
- Ionentauscher, Filterkerzen (Beton)	150		
- Brennelementhülsen (Beton)		22	
- Konzentrate, Organ. Substanz (Bitumen)		16	
- Techn.Abfälle WA + Verglasung (Beton)		39	
- Druckbehälter, Dekokonzentrat (1000m ³)			25
Total: 252m ³	150	77	25
Schwachaktiv			
- Konzentrate, Feste Abfälle (Beton)	50		
- Techn. Abfälle WA (Beton)		55	
- Abbruchabfälle (13'500 m ³)			338
Total: 443 m ³	50	55	338

Die angegebenen Mengen (5m³ hoch-, 250m³ mittel-, 450m³ schwachaktiver konditionierter Abfall) werden durch folgende Betrachtung relativiert: Einerseits entspricht ein Gigawattjahr 24% des gesamten elektrischen Energieverbrauchs der Schweiz 1982 und andererseits verursacht ein Kohlekraftwerk vergleichbarer Leistung, abhängig von der Kohlequalität, etwa 150'000 t Asche und Schlacke mit 20 bis 200 t Arsen, 20 t Quecksilber und 20 t Kadmium, nicht zu reden von den gasförmigen Emissionen. Von 1969 bis heute bereitete die Entsorgung der radioaktiven Abfälle der Schweiz aus Forschung, Medizin, Industrie und Kernkraftwerksbetrieb wenig Probleme, vor allem deshalb, weil die hochaktiven Abfälle beim Wiederaufarbeiter des Brennstoffes lagern und frühestens ab 1992 in die Schweiz zurückkehren. Die schwach- und mit-

telaktiven Abfälle wurden in 200 l Fässern verfestigt und unter Aufsicht der Nuclear Energy Agency der OECD zusammen mit denjenigen aus anderen Ländern im Meer versenkt. Zwischen 1969 und 1981 waren dies insgesamt 6700 Fässer aus der Schweiz.

3. Zur Endlagerung radioaktiver Abfälle

Aus politischen, nicht aus technischen Gründen ist die Fortführung der Meeresversenkung über 1985 hinaus in Frage gestellt. Deshalb beschäftigt sich die Nationale Gesellschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (NAGRA) mit der Abklärung von möglichen Standorten für Endlager in der Schweiz.

Für die Endlagerung radioaktiver Abfälle hat sich weltweit das Barrierenkonzept durchgesetzt, d.h. die Isolierung der radioaktiven Abfälle von der Biosphäre durch eine Serie technischer, geologischer und institutioneller Barrieren. Dieses Prinzip sei anhand der hochaktiven Abfälle und für schweizerische Verhältnisse kurz dargestellt [7]:

1. Barriere: Abfallmatrix, - in technischer Erprobung sind Borsilikatgläser
2. Barriere: Behälterwand, - hier werden vor allem metallische Werkstoffe diskutiert
3. Barriere: Verfüllmaterialien, - Tonmineralien wie Bentonit werden vorgeschlagen
4. Barriere: Wirtgestein, - das kristalline Grundgebirge der Nordschweiz wird mit erster Priorität untersucht
5. Barriere: Sedimentschichten über dem Wirtgestein, - wechselnde Abfolge von Sedimentschichten bis zu einigen hundert Metern Mächtigkeit
6. Barriere: Uebergang Geosphäre - Biosphäre, - lokale Verdünnung durch das Grundwasser.

Sieht man von unwahrscheinlichen Ereignissen wie Erdbeben und Meteoriteinschlägen ab, so ist das Wasser das einzige Medium, das Nuklide aus dem Endlager an die Oberfläche, d.h. in die Biosphäre, transportieren kann. Diese einfache Feststellung führt zu schwierigen Fragen und aufwendigen F + E Programmen, sobald man berücksichtigt, dass beispielsweise die chemische Zusammensetzung des Wassers von der Wechselwirkung mit dem Gestein abhängt oder, dass die Gesteine Naturstoffe sind mit recht unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften.

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung von Wässern, die mit dem Gestein im Gleichgewicht stehen (mg/l)

	Basalt	Granit	Schiefer	Tuff
PH	9,3	8,3	8,4	7,8
Härte (CaCO ₃)	146	140	530	98
Sr	0,01	5	4	0,05
Silikat	100	10	10	70
Chlorid	140	73	61	7
Fluorid	52	0,8	0,1	2,3
Sulfat	75	980	2000	19

Tabelle 5 zeigt zur Illustration eine amerikanische Untersuchung [8] über die Zusammensetzung von Wässern, die mit dem Gestein im Gleichgewicht stehen. Die Löslichkeit von Plutonium ist am grössten im Basalt-, am geringsten im Schieferwasser. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das IV-wertige Plutonium, - normalerweise die stabilste Modifikation mit der geringsten Löslichkeit -, durch Fluoridionen in Lösung stabilisiert wird. Diese Stabilisierung wird wiederum durch polyvalente Ionen wie Magnesium beeinflusst, die ihrerseits schwache Komplexe mit dem Fluoridion bilden. Sulfationen andererseits erniedrigen den Plutoniumgehalt im Wasser, indem sie die Koagulation der Plutoniumkolloide fördern. Dieses Beispiel soll einen Eindruck von der Komplexität der Wasserchemie geben und verständlich machen, dass die Löslichkeit von Nukliden um mehrere Zehnerpotenzen verschieden ist, je nach Wasserzusammensetzung. Erste Resultate von Sicherheitsanalysen für Endlagerprojekte im Granit zeigen [9], dass nach der Versiege-

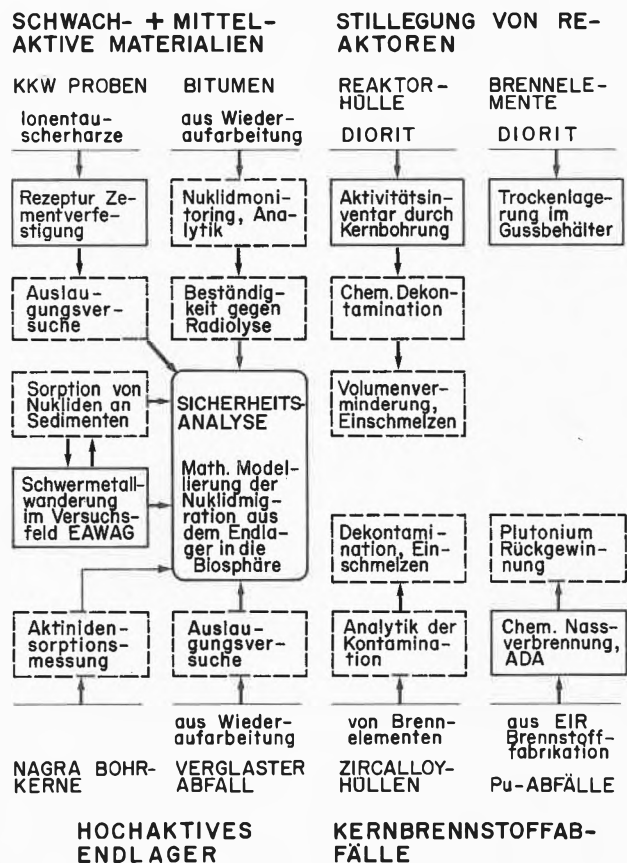


Abb. 1: Ueberblick über die EIR-Forschungsaktivität zur Bewirtschaftung radioaktiver Materialien, gegliedert in 4 hauptsächliche Themen. Die praktische Arbeit wird stichwortartig charakterisiert und die Art der Durchführung grafisch festgehalten: Unterbrochener Rahmen - Laborversuche; Ausgezogener Rahmen - Technischer Massstab; Abgerundeter Rahmen - Mathematische Modellierung

lung des Lagers mit einem Bruchteil eines Millirem Strahlenbelastung nach einigen hunderttausend bis millionen Jahren gerechnet werden muss. Um diesen Zeitraum in Perspektive zu setzen, sei daran erinnert, dass der Neandertaler vor etwa 35'000 Jahren die Erde durchstreifte und dass die Alpen sich in den letzten 100'000 Jahren um 100 m hoben, was wiederum durch Erosion abgetragen wurde.

4. EIR-Arbeiten zur Entsorgung radioaktiver Abfälle
Recht bekannt sind die jährlichen Sammelaktionen des EIR für radioaktive Abfälle aus Forschung, Medizin und Industrie. Diese Abfälle werden sortiert, teils in der EIR Verbrennungsanlage verascht und anschliessend nach internationalen Richtlinien in Fässern verfestigt. Das EIR koordiniert die jährlichen Aktionen zur Meeresversenkung der schwachaktiven Abfälle auch für die schweizerischen Kernkraftwerke [10].

In diesem Artikel soll jedoch vor allem die vielfältige EIR-Forschungsaktivität zur Bewirtschaftung radioaktiver Materialien behandelt werden. Es wird versucht, die einzelnen Arbeitspakete möglichst treffend zu charakterisieren und das Zusammenspiel aufzuzeigen.

Abb. 1 zeigt die praktische Arbeit, gegliedert in 4 Themen:

a) Schwach- und mittelaktive Materialien

An beladenen Ionenaustauscherharzen und aktiven Konzentraten aus den Kernkraftwerken soll die Zementverfestigung im Hinblick auf die Auslaugungsbeständigkeit verbessert werden. Bei bituminisierten Abfällen aus der Wiederaufarbeitung von abgebranntem Kernbrennstoff ist die Qualitätskontrolle vor der Endlagerung und die Beständigkeit gegen Radiolyse wesentlich.

b) Hochaktives Endlager

An verglasten Abfällen aus der Wiederaufarbeitung von abgebranntem Kernbrennstoff wird die Auslaugungsrate bestimmt. Dies geschieht in internationaler Zusammenarbeit mit Schweden und Japan.

Beide Themen sind für die Sicherheitsanalyse von Endlagern wesentlich. Zusätzlich sind für die mathematische Modellierung Daten über die Nuklidsorption an Gesteinen und Sedimenten erforderlich. Zur Kontrolle der Laborversuche sind Messungen im EA-WAG Versuchsfeld Glattfeld nötig. Diese Arbeiten werden in engem Kontakt mit der NAGRA, teils als Auftrag, durchgeführt. Die Resultate fliessen zu einem erheblichen Teil in das Projekt «Gewähr», das Ende 1984 den Bundesbehörden zur Beurteilung vorgelegt werden soll.

c) Kernbrennstoffabfälle

Aus der Wiederaufarbeitung von abgebranntem Kernbrennstoff werden die Brennstoffhüllen in die Schweiz zurückkehren. Das Ziel der EIR-Arbeiten ist

einerseits, die Hüllen chemisch so zu dekontaminieren, dass sie als mittelaktiv klassiert werden können und andererseits das Abfallvolumen möglichst stark zu erniedrigen. Das zweite Thema ist die Veraschung brennbarer plutoniumhaltiger Abfälle aus der EIR-Brennstofffabrikation durch chemische Nassverbrennung.

d) Stilllegung von Reaktoren

Als Objekt steht der EIR-eigene DIORIT im Vordergrund, ein Schwerwasserreaktor mit 30 MW thermischer Leistung, der 1977 abgestellt wurde. Im Juni 1983 wurden 3 t abgebrannter Brennstoff aus dem Nasslager in einen Sphärogussbehälter von 86 t transferiert zur Demonstration der Machbarkeit der Trockenlagerung in der Schweiz. Die kontaminierte und aktivierte Reaktorhülle besteht aus etwa 2000 t Grafit, Stahl und Beton. Durch Kernbohrungen wurde das Aktivitätsinventar ermittelt, das die Grundlage bildet zur praktischen Erprobung von Zerlegetechniken.

5. Praktische Beispiele aus der EIR-Tätigkeit

Aus diesen 4 Themenkreisen mit einer Unsumme von Einzelaktivitäten seien nun die folgenden 3 Beispiele herausgegriffen zur vertieften Diskussion:

- die Zementverfestigung von schwachaktiven Konzentraten aus dem Druckwasserreaktor,
- die chemische Nassverbrennung von plutoniumhaltigen Abfällen,
- ein Beispiel zur Sicherheitsanalyse von nuklearen Endlagern.

a) Zur Zementverfestigung von Abfallkonzentraten

Aus den verschiedenen Kreisläufen eines Druckwasserreaktors fallen schwachaktive, borsäurehaltige Lösungen an, die zu Konzentraten eingedampft werden. Diese Konzentrate mit bis zu 16 Gew % Borsäure werden neutralisiert und mit Zement in 200 l Fässern verfestigt. Pro Gigawattjahr elektrischer Energie muss mit etwa 250 Fässern gerechnet werden, wobei die Kosten der Abfallbehandlung bis zur Meeresversenkung mehrere tausend Franken pro Fass betragen.

Die Verfestigung mit Zement bereitet technische Schwierigkeiten, da die Borate zur Ausfällung von Kalziummetaborat führen und damit den Abbindevorgang verhindern. Wirtschaftlich gesehen sollte ein Maximum an Konzentrat in das gegebene Fassvolumen gepackt werden.

Für einen schweizerischen Druckwasserreaktor empfahl der Hersteller der Verfestigungsanlage folgende Arbeitsweise: Einfüllen von 180 kg eines Gemisches von Portlandzement, Kalkhydrat und Vermiculit in das Fass, Einsaugen des Konzentrates.

Nach vielen Laborversuchen wurde im Kernkraftwerk im Massstab 1:1 gezeigt, dass eine wesentliche technische und wirtschaftliche Verbesserung erzielt werden kann, wenn statt Vermiculit rheinischer Trass, ein saurer, vulkanischer Tuffstein auf Aluminiumsilikat-

basis, der mit Kalk erhärtet, als Füllstoff eingesetzt wird. Das Konzentrat wird nicht mehr eingesaugt, sondern portionenweise eingerührt [11], [12]. Durch diese Arbeitsweise wird nicht nur der Konzentratannteil im Fass um etwa 50% erhöht, sondern auch die Qualität der Matrix in bezug auf Druckfestigkeit und Auslaugungsbeständigkeit wesentlich verbessert. Tabelle 6 zeigt einen Zahlenvergleich.

Tabelle 6: Vergleich der Zementverfestigungsverfahren für borsäurehaltige Abfallkonzentrate aus einem Druckwasserreaktor

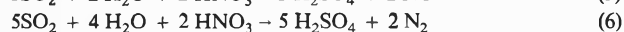
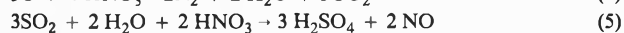
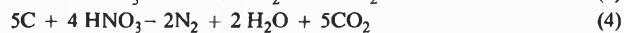
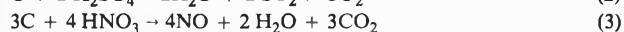
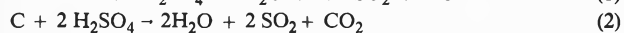
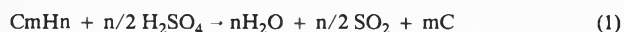
	Bisheriges Verfahren	Verbessertes Verfahren
Konzentratmenge pro 200 l Fass (kg)	86	123
Druckfestigkeit der Abfallmatrix (N/mm ²)	6	50
Auslaugungsrate (g/cm ² ·d)		
Cs-137	6 · 10 ⁻⁶	6 · 10 ⁻⁶
Co-60	2 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ⁻⁶

b) Die chemische Nassverbrennung von radiotoxischen Abfällen

Seit 1969 wird am EIR plutoniumhaltiger Brennstoff fabriziert, wobei der brennbare, kontaminierte Abfall wie Papiertücher, Plastikhandschuhe in 20 l Fässern mit geringer Packungsdichte von 0.1 bis 0.2 gelagert wird. Bis Ende 1983 wird sich die Gesamtmenge auf etwa 200 Fässer belaufen. Die Flüchtigkeit und die Aerosolbildung von plutoniumhaltigen Verbindungen verbietet die Verbrennung dieser Abfälle in einer normalen Verbrennungsanlage.

Zur Verminderung des Abfallvolumens um etwa den Faktor 50 und zur Rückgewinnung von einigen hundert Gramm Plutonium wurde eine chemische Nassverbrennungsanlage ADA (Acid Digestion Anlage) gebaut, die gegenwärtig inaktiv erprobt wird mit einem Durchsatz von 1 kg/h.

Abb. 2 zeigt das Prinzip des Prozesses. Der Abfall wird auf 2 mm zerkleinert, mit kalter Schwefelsäure angerührt und als Schlamm mit 25 Gew % Feststoff in den Reaktor gepumpt. Bei 250° werden im Reaktor die organischen Bestandteile durch die Schwefelsäure verkohlt und durch die Salpetersäure oxidiert:



Die gekühlten Abgase werden mit 35% Wasserstoffperoxid oxidiert und in Füllkörperkolonnen absorbiert. Die Säuren werden in einer Dreistoffrektifikation getrennt, die Schwefel- und Salpetersäure rezykliert, die verdünnte Salzsäure (z.B. aus PVC-haltigen Abfällen) kondensiert und neutralisiert [13].

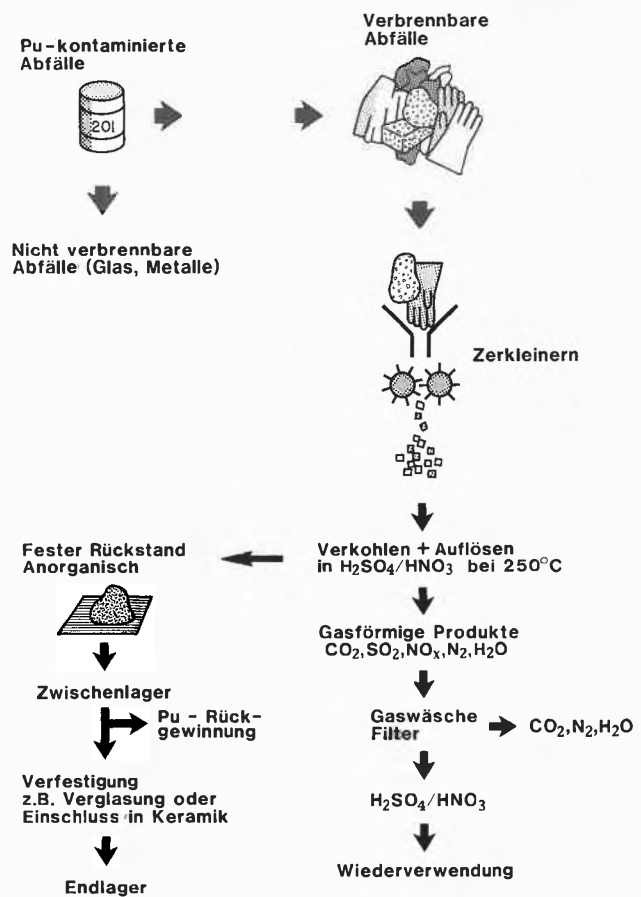


Abb. 2: Prinzip der chemischen Nassverbrennung von radiotoxischen Abfällen. Die brennbaren, plutoniumkontaminierten Abfälle werden zerkleinert, die organische Matrix mit H₂SO₄/HNO₃ zerstört und die anorganischen Rückstände abgetrennt. Aus den gasförmigen Produkten SO₂, NO_x werden die Säuren zurückgewonnen.

Abb. 3 zeigt ein interessantes Detail, den Ringreaktor. Nach dem Prinzip der Mammutpumpe, ohne mechanischen Antrieb und Ventile, werden im Reaktor Flüssigkeitsgeschwindigkeiten von etwa 1 m/s und vollständige Durchmischung in wenigen Sekunden erzielt. Die verdampfende Salpetersäure reißt den Abfall in die Reaktionszone, wo durch einen 4 KW Infrarotstrahler die Abfallzersetzung zu gasförmigen Produkten noch beschleunigt wird. Die Strahlungsheizung vermeidet überhitzte Flächen und damit die Bildung von Aerosolen aus der Zersetzung von Schwefelsäure. Die anorganischen Rückstände verbleiben im Reaktor, akkumulieren und werden periodisch zusammen mit der Säure abgezogen. Dieser Reaktortyp wurde im Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelt [14]. Das Arbeiten mit radiotoxischen Substanzen bringt eine Reihe von Erschwernissen mit sich. Plutonium ist ein spaltbares Material, das zur Radiotoxizitätsklasse 1 gehört. Schon 3 Partikel von 1 µm Durchmesser pro m³ Luft überschreiten die zulässige Arbeitsplatzkonzentration. Die Anlage ist deshalb in 6 Boxen eingebaut, die miteinander verbunden sind, unter Unter-

druck stehen und eine eigene Belüftung mit Filtersystem aufweisen. Diese Anordnung hat zur Folge: Die Steuerung soll weitgehend automatisiert sein, sämtliche Teile müssen in Reichweite der Handschuhe liegen, Werkzeuge und Materialien sind ein- und auszuschießen, Platz und ein Konzept für Reparaturen in der Box ist vorzusehen, eine Dekontaminationstechnik ist zu entwickeln und letztendlich muss die Anlage als solche entsorgt werden. Aus Gründen der Kritikalität und der Stoffbilanz ist ein Plutoniummonitorsystem nötig zur Erstellung der momentanen Spaltstoffbuchhaltung.

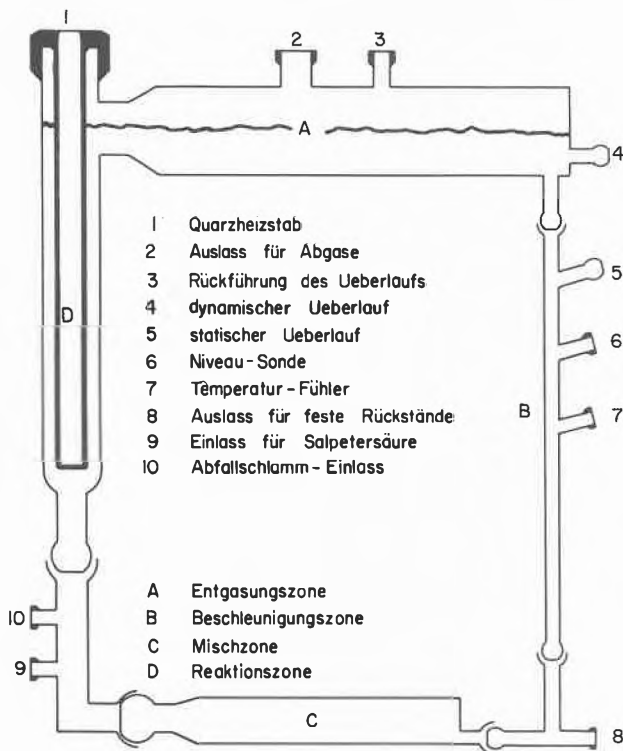


Abb. 3: Ringreaktor zur chemischen Nassverbrennung radioaktiver Abfälle. Die Umwälzung geschieht durch die Reaktionsgase und die verdampfende Salpetersäure, wobei 4 Zonen unterschieden werden können.

c) Zur Sicherheitsanalyse von nuklearen Endlagern

Für die Langzeitsicherheitsanalyse von Endlagern mit hochaktiven Abfällen wurde am EIR eine Serie von mathematischen Modellblöcken entwickelt, Abb. 4, um die Kette von der Auslaugung bis zur Dosisbelastung künftiger Generationen darzustellen. Generell muss bei Radionukliden, im Gegensatz zu stabilen toxischen Substanzen, der Zerfall in langlebige Tochterprodukte, die Nuklidkette, berücksichtigt werden. Jede Auslaugung des Endlagers setzt den Zutritt von Wasser voraus. Für diesen potentiellen Einbruch wurde das Modell RNRM entwickelt, welches Korrosionsraten für die gesamte Abfallmatrix und Diffusionsraten für einzelne Nuklide aus der Matrix als Eingabe benötigt. Glasmatrix und Behälterwand stel-

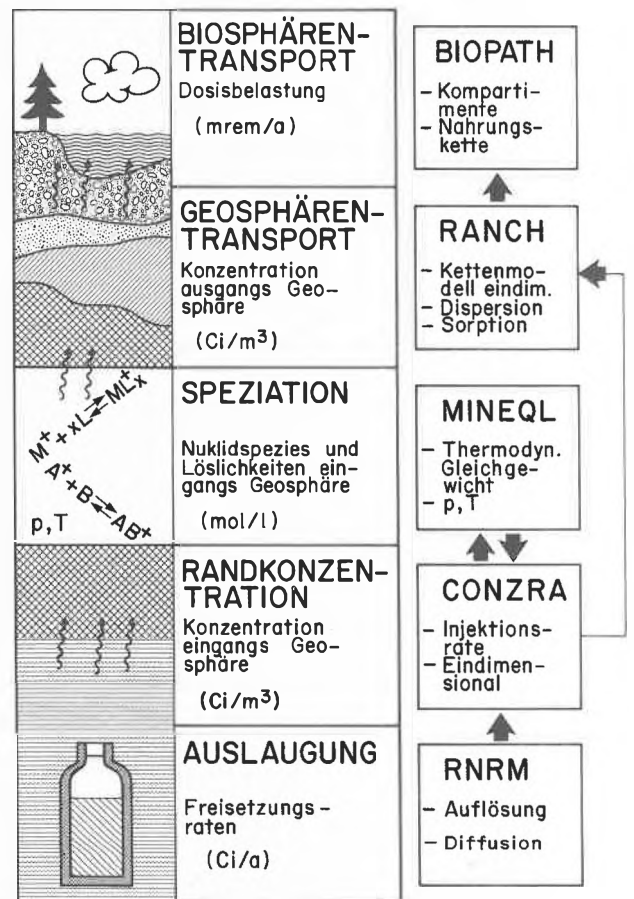


Abb. 4: Graphische Darstellung für die kausale Kette von der Auslaugung eines Endlagers für hochaktive Abfälle bis zur Dosisbelastung künftiger Generationen. Linke Seite: Schematische Darstellung des realen Vorganges. Mitte: Beschreibung der physikalischen und chemischen Prozesse. Rechte Seite: Verknüpfung der mathematischen Modellblöcke unter Verwendung der EIR-internen Bezeichnungen.

len die ersten beiden Sicherheitsbarrieren dar, die Verfüllung mit Bentonit die dritte.

Das Modell CONZRA berechnet aus den Freisetzungsraten die Nuklidkonzentration eingangs der Geosphäre, in Ci/m³. Die wässrige Phase steht mit dem Wirtgestein (Granit), Barriere 4, lange Zeit in Kontakt und die Zusammensetzung verändert sich. Das Programm MINEQL berechnet die Speziation der Nuklide und die Löslichkeit in wässriger Phase im Gleichgewichtszustand als Funktion von Temperatur, Druck, pH, Oxidationspotential und chemischer Zusammensetzung des Wassers. Diese Faktoren verändern die Löslichkeit in mol/l über viele Zehnerpotenzen. Erschwerend für die Modellierung ist, dass nur wenige zuverlässige Gleichgewichtskonstanten für die Aktiniden bekannt sind, weiter, dass die Aktiniden verschiedene gleichzeitig auftretende Oxidationsstufen aufweisen[15].

RANCH berechnet die eindimensionale Migration der Radionuklidketten in der Geosphäre, - Wirtgestein und Sedimentschicht, Barriere 5 -. In der Modellie-

nung zu berücksichtigen ist, dass die Schichtfolge heterogen mit Rissystemen sein kann und dass Sorptionsvorgänge und longitudinale Dispersion auftreten. Für die Biosphäre schliesslich, Barriere 6, müssen für BIOPATH gewisse Annahmen über die Nahrungskette künftiger Generationen gemacht werden. Anhand eines Beispiels, das, soweit möglich, auf Feld- und Labordaten beruht, soll die Migration von Np-237, dem für die Sicherheitsbetrachtung wichtigsten Nuklid, aus dem Endlager in die Biosphäre verfolgt werden [16].

Als Ausgangslage wird angenommen:

Der verglaste Inhalt eines 150 l Behälters sei nach 1000 Jahren in Form von 5 cm grossen Kugeln. Das Endlager befindet sich 1000 m tief im Granit, insgesamt 1500 m unter der Erdoberfläche. Der Wassereintrich sei $1 \text{ l/m}^2\text{a}$ und die Auslaugrate konstant $10^{-7} \text{ g/cm}^2\text{d}$ für hunderttausend Jahre. Aufgrund einer hydrologischen Analyse führt ein eindimensionaler Wasserpfad an die Erdoberfläche, wo das kontaminierte Wasser in eine einzige Quelle von 100 l/min. Leistung mündet.

Diese Annahmen führen zu folgenden Daten für die Migration aus dem Endlager

	Im Granit	Bis Erdoberfläche
Migrationspfad (m)	10'000	11'200
Wasserdurchgangszeit (a)	5'100	7'300

und den in Abb. 5 gezeigten Nuklidkonzentrationen am Ausgang der Geosphäre als Funktion der Zeit. Abb. 5 lässt sich folgendermassen interpretieren: Für 120'000 Jahre ist die Np-237 Aktivität im Trinkwasser unserer Nachfahren praktisch Null, während den folgenden 200'000 Jahren tritt eine Belastung von etwa 1 mrem/a auf, vorausgesetzt, dass die Ernährungsgewohnheiten dieser Nachfahren etwa die gleichen sind wie die unsrigen. Nicht berücksichtigt in dieser Rechnung wurde die mögliche Verdünnung durch das oberflächliche Grundwasser sowie die Löslichkeitserniedrigung durch die chemische Speziation.

wohnheiten dieser Nachfahren etwa die gleichen sind wie die unsrigen. Nicht berücksichtigt in dieser Rechnung wurde die mögliche Verdünnung durch das oberflächliche Grundwasser sowie die Löslichkeitserniedrigung durch die chemische Speziation.

Schlusswort

In der Schweiz wird der zukünftige Ausbau der Kernenergie und der Betrieb der bestehenden Kernkraftwerke von der sicheren Entsorgung der radioaktiven Abfälle abhängig gemacht. Diese Auflage für einen einzelnen Industriezweig ist politisch, nicht technisch begründet. Die zeitliche Limitierung bedingt eine grosse technische Anstrengung mit gewissen Pionierleistungen aus Forschung und Entwicklung. Ziel dieses Artikels ist es, einen Einblick in die Besonderheiten der radioaktiven Abfallbewirtschaftung zu geben, die Situation in der Schweiz summarisch darzustellen und die Forschungsarbeit anhand einiger Beispiele zu erläutern.

Für Techniker, die in anderen Industriezweigen tätig sind, mögen folgende Punkte bedenkenswert sein:

a) Von Anfang an war die Kerntechnik durch ein extremes Sicherheitsdenken geprägt, was sich im zuverlässigen Reaktorbetrieb ausdrückt. Dieses Denken erstreckt sich auch auf die Abfallbewirtschaftung, wobei die Verantwortung sich zeitlich auf geologische Perioden erstrecken soll.

b) Mit zunehmender industrieller Reife des Produktionsprozesses gewinnt die Abfallbewirtschaftung an Bedeutung und beeinflusst die Produktionskosten.

c) Die Abfallbewirtschaftung bietet für den Forscher interessante Arbeitsthemen, die meist die Fachkenntnisse mehrerer Disziplinen beanspruchen. Letztendlich sind die Einzelresultate Teil der gesamten Sicherheitsbetrachtung.

d) Die Pionierleistungen der Kernindustrie auf dem Gebiet der Abfallentsorgung werden auch das Umfeld für die übrige industrielle Tätigkeit beeinflussen. Das

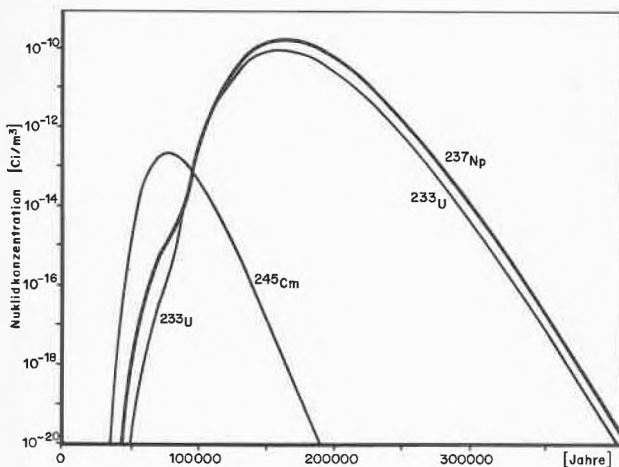


Abb. 5: Konzentration der Nuklide der Cm-245 Zerfallskette am Ausgang der Geosphäre als Funktion der Zeit unter Annahme extrem konservativer Bedingungen. Für die Dosisbelastung spielt nur das Np-237 eine Rolle, da dessen Konversionsfaktor um mehrere Grössenordnungen höher liegt als derjenige der übrigen Nuklide.



Dr. Hans Peter Alder

schloss seine Studien 1962 am Institut für anorganisch-technische Chemie (Prof. A. Guyer) der ETH Zürich mit einer Doktorarbeit über heterogene Katalyse ab. Bis 1966 war er in den Forschungslaboratorien der Aluminium Company of Canada (Alcan) in Arvida, P.Q., tätig, bis 1971 bei E.I. Du Pont de Nemours im Department Organische Chemikalien in Deepwater, N.J. 1972-1980 war er verantwortlich für die Entwicklung neuer Prozesse zur Aluminiumgewinnung bei der Alusuisse in Neuhausen. Seit 1981 leitet er die Hauptabteilung für Materialtechnologie des EIR.

Konzept des geschlossenen Kreislaufes mit minimaler Belastung der gegenwärtigen Umwelt und derjenigen zukünftiger Generationen wird sich wohl allgemein durchsetzen.

Literatur

- 1 Eidg. Verkehrs- und Energiewirtschaftsdepartement, Zusatz zur Betriebsbewilligung der KKW Beznau I+II, Mühleberg, Gösigen (1978).
- 2 Verordnung über den Strahlenschutz, Bundeskanzlei 814.50, 30. Juni 1976.
- 3 T.P. Labhart: «Die Radioaktivität alpiner Gesteine», Schweizer Strahler 4, Nr. 1, 3-9 (1976).
- 4 D.W. Dixon: «Radiological Hazards to Collectors of Geological Specimens containing Natural Radioactivity». Radiological Protection Bulletin, ISSN 0308-4272, 18-20, July 1982.
- 5 Fédération romande pour l'énergie (FRE), «Les déchets radioactifs en Suisse», Lausanne, Janvier 1983.
- 6 J.C. Alder: «Die schwach- und mittelradioaktiven Abfälle im Blickwinkel ihrer Endlagerung», NAGRA informiert 4, Nr. 3, 13-16, Mai/Juni 1982.
- 7 NAGRA Technischer Bericht 83-03. «Wege zum Nachweis der Sicherheit», April 1983.
- 8 J. Cleveland: Chemical and Engineering News, 25-26, September 27, 1982.
- 9 Ch.C. McCombie: «Wege zum Nachweis der Sicherheit». SVA Tagung Bern, 63-69, 20/21. November 1980.
- 10 H.R. Lüthi: «Herkunft und Bewirtschaftung radioaktiver Abfälle in der Schweiz», SVA Tagung Bern, 13-22, 20/21. November 1980.
- 11 D. Laske: NAGRA Technischer Bericht 82-01 «Verfestigung aktiver borathaltiger Abfallkonzentrate aus Druckwasserreaktoren», März 1982.
- 12 CH-Patentanmeldung, Nr. F-13254, NAGRA, 11. Mai 1982.
- 13 M.A. Güntensperger: «The projected Swiss Acid Digestion Plant», NEA Workshop on Acid Digestion Richland WA, Working Document RWM (81) 1, 137-153, Jan. 1981.
- 14 DE-OS Nr. 3017547 A 1, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 8. Mai 1980
- 15 M.R. Schweingruber: «Evaluation of Solubility and Speciation of Actinides in Natural Groundwaters» in «Scientific Basis for Radioactive Waste Management V», Elsevier Science Publ. Co., 679-687 (1982).
- 16 J. Hadermann et al: «Study of Radionuclide Migration from Deep Lying Repository Sites with Overlying Sedimentary Layers», in «Scientific Basis for Radionuclide Waste Management V», Elsevier Science Publ. Co., 689-696 (1982).

Neues aus Wissenschaft und Technik

Zukunftsaussichten der Basler Chemischen Industrie*

Louis von Planta
Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

Ich wurde gebeten, über das Thema «Zukunftsaussichten der Basler Chemischen Industrie» zu Ihnen zu sprechen. Ich freue mich, dass dieses Thema zur Diskussion gestellt wird, denn die Stadt und ihre Region und viele ihrer Einwohner sind heute eng mit der chemischen Industrie verbunden, und ihre Zukunft hängt daher weitgehend davon ab, wie sich die chemische Industrie in diesem Raume in Zukunft weiterentwickeln wird. Wer aber erwartet, ich könne etwas Schlüssiges und Endgültiges zu diesem Thema aussagen, der befindet sich leider im Irrtum. Ich weiss zwar sehr wohl, was die chemische Industrie Basels heute ist, und ich habe auch meine Auffassungen über ihr künftiges Entwicklungspotential. Wie sich allerdings diese Zukunft entwickeln wird, hängt von einer Grosszahl von Umständen ab, die nur teilweise im Beeinflussungs- und Entscheidungsbereich der Industrie selber liegen.

Das mir gestellte Thema beinhaltet zwei Begriffe und zwar den Begriff Basel und denjenigen der chemischen Industrie, d.h. einerseits die Umwelt und andererseits die operationellen wirtschaftlichen Einheiten. Hiezu möchte ich von vornherein sagen, dass die chemische Industrie in Basel nur dann eine Zukunft hat, wenn Basel, seine Region und die Schweiz auch in Zukunft eine leistungsfähige chemische Industrie wollen und, sofern diese Frage bejaht wird, ob sich auch in Zukunft unternehmende Menschen auf den Gebieten der Wissenschaft und Wirtschaft finden lassen, die fähig sind, die chemische Industrie in Basel weiter zu entwickeln und damit auch die wirtschaftliche Basis von Basel sicherzustellen. Es ist historisch betrachtet kein Zufall, dass sich in Basel eine Industrie wie die chemische entwickeln konnte. Basel war traditionell und nicht zuletzt wegen seiner geographischen Lage eine Wirtschaftsstadt. In einer ersten Phase wurde sie von Handel und Handwerk getragen. Später wurde Basel ein Zentrum der internationalen Seidenbandindustrie und aus dieser hat sich die Farbstoffindustrie und etappenweise die uns heute bekannte chemische Industrie entwickelt. Die Bevölkerung von Basel hat

sich in der Vergangenheit immer positiv zur Wirtschaft eingestellt und hat diese auch aktiv gefördert. Basel war auch immer eine international ausgerichtete Stadt. Sie ist durch den Handel gross geworden und war wirtschaftlich stets ebenso sehr nach dem Elsass und dem Badischen Raum wie nach der Schweiz ausgerichtet. Diese auf Tradition beruhende geistige Einstellung hat dazu beigetragen, aus Basel eine internationale Chemie-Stadt zu machen. Regierungen und Bevölkerung unserer Region waren lange Zeit stolz, die chemische Industrie zu beherbergen. Sie war immer eine fortschrittliche und sozial aufgeschlossene Arbeitgeberin, und sie hat wesentlich zum Wohlstand der Region beigetragen. Im Laufe der letzten Jahre hat sich diese Einstellung etwas gewandelt. Es wird zwar von der Bevölkerung als etwas Selbstverständliches vorausgesetzt, dass die chemische Industrie wichtigster Arbeitgeber im Raume Basel bleibt und dass sie gute Löhne und Arbeitsbedingungen anbietet. Es werden aber immer grössere Vorbehalte gegenüber einer industriellen Tätigkeit in unserem Raume geltend gemacht. Die generelle Industrie- und vor allem Chemie-Feindlichkeit greift auch auf unseren Raum über. Die Bevölkerung will wohl einen sicheren Arbeitgeber, sie ist aber nicht mehr bereit, die Nachteile, die jede industrielle Tätigkeit mit sich bringt, in ihrem Raume in Kauf zu nehmen. Es wird entscheidend sein für die Zukunft der chemischen Industrie in Basel, ob auch die Bevölkerung nach wie vor wünscht, sich diesen Industriezweig für Basel zu erhalten und die notwendigen Voraussetzungen hierfür schafft.

Was den Begriff «chemische Industrie» anbelangt, so muss von vornherein präzisiert werden, dass diese Industrie wohl vor einigen Generationen als chemische Industrie ihren Anfang genommen hat. Heute handelt es sich jedoch um eine Industrie, die auf breitester Basis mit den Naturwissenschaften verbunden ist, denn neben der Chemie vereinigt sie in sich die Mathematik, die Physik, die Biologie, die Medizin, Agrarwissenschaften, um nur einige Zweige zu nennen. Dass Basel ein guter Standort für eine solche Industrie ist, beweist die Vergangenheit und die Gegenwart. Es ist erstaunlich, feststellen zu dürfen, dass die Basler chemische Industrie auf jenen Gebieten, auf denen sie tä-

* Vortrag vor der «Basler Chemischen Gesellschaft» am 2.6.1983

tig ist, weltweit zu den führenden Unternehmungen gehört. Dies gilt vor allem für die Gebiete der Pharmazeutik, der Agrochemie, der Vitamine, der Farbstoffe, Pigmente, gewisser Kunststoffe und Additive, d.h. Teilgebieten der Chemie, die vornehmlich einen Spezialitätencharakter haben und einen hohen Grad an Innovation aufweisen.

Diese Entwicklung entspricht keiner Zufälligkeit, denn sie ist eng verbunden mit den strukturellen Gegebenheiten unseres Landes. Die Schweiz ist ein kleines und rohstoffarmes Land. Schon unsere Vorfahren haben erkannt, dass eine Industrie in unserem Lande nur lebensfähig sein kann, wenn sie sich auf Produkte konzentriert, die hohe Anforderungen an Innovation und Qualität aufweisen, denn Köpfe und Hände waren seit jeher die einzigen Rohstoffe, über die wir verfügen. Dazu kam aber, dass gerade in Basel Unternehmer-Persönlichkeiten vorhanden waren, welche die Möglichkeiten und Zukunft der Naturwissenschaften erkannt haben und auch bereit waren, die damit verbundenen unternehmerischen Risiken auf sich zu nehmen. Was für die Vergangenheit gültig war, gilt auch für die Zukunft, d.h. die Zukunft der Basler chemischen Industrie wird davon abhängen, ob sich wiederum Persönlichkeiten finden lassen, die den notwendigen Weitblick haben, um die heutige Industrie der durch die Entwicklung der Wissenschaft bedingten neuen Struktur anzupassen, und die auch in der Lage sind, inskünftige Produkte zu schaffen, die der schweizerischen Struktur einerseits und den notwendigen Marktbedürfnissen andererseits entsprechen.

Die chemische Industrie ist auch heute noch auf einem zukunftsorientierten Gebiet tätig. Die Naturwissenschaften sind bei weitem nicht abschliessend erforscht, und sie lassen für die Zukunft noch ungeheure Möglichkeiten offen. Zudem wissen wir, dass die grossen Probleme unserer Welt, wie Gesundheit, Ernährung, Wohnen, Bekleidung, ohne chemische Industrie nicht gelöst werden können. Die chemische Industrie ist somit einerseits auf Gebieten tätig, die forschungsmässig noch weitgehend unerschlossen sind und grosse Zukunftsmöglichkeiten offen lassen und andererseits begegnet sie, was ihre Produkte anbetrifft, Märkten, die noch einen grossen zusätzlichen Bedarf aufweisen. Sie ist somit in einer weit besseren Situation als andere Industriezweige, deren Produkte substituiert worden sind und für die vom Markt her betrachtet keine grosse Zukunft mehr vorhanden ist. Man hört zwar immer wieder die Behauptung, auch die chemische Industrie sei zu einer reifen Industrie geworden. Dies mag richtig sein für einzelne Produktelinien, sie ist aber sicher falsch für die Gesamtheit der Tätigkeitsgebiete der chemischen Industrie. Das Problem des Reifegrades einzelner Gebiete mag das interne Verhalten der einzelnen Unternehmungen beeinflussen in dem Sinne, dass Schwergewichte in den Tätigkeitsbereichen neu gesetzt und entsprechende Anpassungen vorgenommen werden müssen. Gesamt-

haft betrachtet bleibt aber die chemische Industrie im weitesten Sinne nach wie vor eine Zukunfts- und Wachstums-Industrie, und es stellt sich ganz einfach die Frage, ob die Basler chemische Industrie in der Lage ist, an diesem Wachstumsprozess teilzuhaben und sich mit ihm zu entwickeln. Kann diese Frage bejaht werden, so darf die Zukunft Basels auf lange Zeit hinaus als gesichert betrachtet werden. Ob die Basler chemische Industrie aber in der Lage ist, an diesem Wachstumsprozess teilzuhaben, hängt von der Erfüllung verschiedener Bedingungen ab. Diese liegen nur z.T. im Einfluss- und Verantwortungsbereich der Industrie selber, im wesentlichen Teil sind es aber Fragen der industriellen Infrastruktur unserer Stadt und unseres Landes.

Als erstes stellt sich der Problembereich der wirtschaftspolitischen Lage der Schweiz im internationalen Umfeld und damit die grundsätzliche Frage, ob sich die Schweiz als Standort für eine vornehmlich auf Export orientierte Industrie halten können. Die Beantwortung dieser Frage hängt weniger vom Willen und der Haltung der schweizerischen Behörden ab als von den jeweils geltenden wirtschaftspolitischen Konstellationen. Es geht hier vor allem um die Probleme der Wirtschafts- und Währungspolitik. Eine chemische Industrie in Basel kann als baslerische und schweizerische Industrie in Basel nur überleben, wenn sie ihre Produkte exportieren kann. Sie ist daher auf einen freien Welthandel und auch auf einen möglichst freien Zahlungsverkehr angewiesen. Stabile Währungsverhältnisse und eine geringe Inflationsrate bilden ebenfalls wichtige Voraussetzungen. Wir leben nun heute in einer Welt wirtschaftlicher Zerwürfnisse. Die protektionistischen Tendenzen nehmen zu, der freie Zahlungsverkehr ist durch Ueberschuldung vieler Länder in Frage gestellt, und unser Währungssystem ist recht labil geworden. All diese Faktoren bilden wohl Schwierigkeiten, doch hat gerade die chemische Industrie in der Vergangenheit bewiesen, dass sie in der Lage ist, trotz dieser Schwierigkeiten zu überleben und dass sie gelernt hat, mit diesen Schwierigkeiten zu leben.

Wenden wir uns nun aber dem zweiten Fragenkomplex zu. Sind Basel und die Schweiz bereit, der chemischen Industrie auch heute noch eine Infrastruktur, d.h. eine Umwelt zu bieten, die ihr eine Zukunftsentwicklung gestattet? Hier stellen sich nun Fragen, die von grundsätzlicher und schwerwiegender Bedeutung sind, denn bei deren Beantwortung wird sich erweisen, in wie weit sich industriefeindliche Gedankengänge werden durchsetzen können. Lassen Sie mich nur einige wenige Beispiele anführen:

Die chemische Industrie arbeitet mit gefährlichen Substanzen. Das Problem der Sicherheit der Mitarbeiter, der Umgebung und der Produkte spielt in ihren Ueberlegungen und ihrem Verhalten eine wesentliche Rolle. Ich glaube persönlich, dass sich insgesamt die chemische Industrie auf diesen Gebieten gut verhalten hat. Den Problemen der Sicherheit wurde grundsätz-

lich vorrangige Bedeutung gegeben und Sicherheit bewusst vor Rentabilität gestellt. Trotz aller Bemühungen auf dem Gebiet der Sicherheit wird es aber immer wieder Unfälle geben. Dies liegt nicht an der Industrie, sondern schlussendlich am Menschen, denn auch eine chemische Industrie wird auf allen Gebieten von Menschen getragen und ein menschliches Versagen lässt sich nicht ausschliessen. Die besten Gesetze können Verkehrsunfälle nicht verhindern. Trotz gut ausgebildeter Polizei gehört Kriminalität zur menschlichen Gesellschaft. Wir sind es heute gewohnt, dass alle Unfälle ungebührlich hochgespielt werden, denn es gehört zum täglichen Brot der Massenmedien, Unfälle zu vermarkten, und zwar vor allem solche in der Industrie. Es ist jedoch niemand bereit, die Bilanz zu ziehen zwischen den positiven Auswirkungen der Tätigkeit der chemischen Industrie auf unsere Gesellschaft und den negativen Nebeneffekten. Eine solche Bilanz, wenn sie ehrlich und sachlich dargestellt würde, müsste sehr positiv zu Gunsten der chemischen Industrie ausfallen.

Neuerdings wird die chemischen Industrie in unserem Lande angegriffen wegen ihrer Tierversuche. Tierversuche sind bestimmt keine Liebhaberei der chemischen Industrie, und die Forscher sind keine Sadisten. Tierversuche entsprechen vielmehr gesetzlichen Vorschriften und sind eine Notwendigkeit im Hinblick auf die Prüfung der Wirkung und Sicherheit der Produkte. Das Verbot oder eine ungebührliche Einschränkung der Tierversuche müsste gravierende Auswirkungen auf die Forschungstätigkeit der chemischen Industrie haben, und sie würden in erster Linie den Standort Basel und Schweiz betreffen. Die Industrie wäre genötigt, wichtige Gebiete ihrer Forschungstätigkeit in andere Länder zu verlegen. Dies wäre mittelfristig aber nur ein erster Schritt, denn eine industrielle Tätigkeit bedeutet eine Einheit und wenn Teile verlagert werden, wird sicherlich die logische Konsequenz sein, dass andere Teile dieser Verlagerung folgen würden.

Im Hinblick auf ihre Tätigkeitsgebiete ist die chemische Industrie auf qualifizierte Arbeitskräfte in allen Teilen ihrer Aktivität angewiesen. Solche Arbeitskräfte sind wegen des beschränkten Marktes in der Schweiz ganz einfach nicht erhältlich, trotz den Arbeitslosenzahlen, die regelmässig publiziert werden. Die chemische Industrie, wenn sie langfristig überleben will, ist auf ausländische Arbeitskräfte angewiesen, ob diese nun in Form von Grenzgängern oder in anderer Form in die Schweiz kommen.

Wenn die chemische Industrie eine baslerische oder schweizerische bleiben soll, so muss sie auch in Zukunft wesentliche Teile ihrer Aktivität in der Schweiz ausüben können. Dazu gehört vor allem auch die Produktion. Es ist industriell undenkbar, in der Schweiz nur die sauberen Aktivitäten, wie Forschung und Verwaltung zu betreiben und mit der Produktion ins Ausland zu gehen. Wir brauchen eine Produktionsaktivität in unserem Lande, denn aus dem Erlös der in der

Schweiz hergestellten Produkte müssen wir Forschung und Verwaltung finanzieren. Produktion verlangt aber Produktions-Standorte und Beseitigung des anfallenden Abfalles. Obschon dank intensiver Bemühungen die chemische Produktion heute sauber und sicher geworden ist, bestehen grösste Schwierigkeiten in unserem Lande neue Produktionsstandorte zu finden oder bestehende zu erweitern. Die emotionelle Abneigung der Bevölkerung ist zu gross geworden. Für die Beseitigung der Abfälle sind wir auf die Unterstützung durch die Behörden angewiesen. Bis heute haben wir diese gefunden, aber die Behörden werden von gewissen Gruppen immer mehr unter Druck gesetzt und deren Arbeit wird dadurch erschwert.

Die chemische Industrie ist aus ihrer Struktur heraus eine forschungsintensive Industrie. Forschung heisst aber Menschen, welche die Voraussetzung zur Forschungsarbeit mit sich bringen. Diese Menschen müssen geschult und ausgebildet sein. Es ist die vorrangigste Aufgabe des Staates, an den Schulen und Universitäten den für unsere Industrie notwendigen Nachwuchs auszubilden. Die Konkurrenzfähigkeit unserer Industrie hängt davon ab, ob wir in qualitativer Hinsicht den technologischen Entwicklungen, die im Ausland stattfinden, werden folgen können. Grundlagenforschung und Ausbildung können jedoch nicht Sache der Industrie sein. Deren Aufgabe ist es, die Resultate der Grundlagenforschung mittels gut ausgebildeter Wissenschaftler in Produkte für das tägliche Leben umzuwandeln. Wir alle wissen, dass die Mittel des Staates beschränkt sind. Wollen wir eine gesunde und konkurrenzfähige Wirtschaft auch in Zukunft in unserem Lande haben, so müssen bereits heute die entsprechenden Prioritäten an den Schulen und Universitäten gesetzt werden, denn die heutigen Absolventen unserer Lehrinstitute werden die künftigen Träger unseres wirtschaftlichen Geschehens sein. Ich betrachte es deshalb als eine verfehlte Politik, wenn der Staat seine Mittel verzettelt und Wirtschaftsforschung subventioniert. Er sollte besser alle ihm zur Verfügung stehenden Mittel für seine ursprüngliche Aufgabe verwenden, und diese sollte darauf ausgerichtet sein, einen Nachwuchs auszubilden, der die Voraussetzungen mit sich bringt, zur künftigen Weiterentwicklung unserer Industrie beitragen zu können.

Zu den Infrastrukturaufgaben des Staates gehört auch die Sicherstellung einer genügenden und preisgerechten Energieversorgung. Ich möchte an dieser Stelle nicht auf die im Gange befindlichen energiepolitischen Auseinandersetzungen eingehen. Ich möchte ganz einfach feststellen, dass eine genügende und preisgünstige Energieversorgung eine wesentliche Voraussetzung für die Tätigkeit der chemischen Industrie bildet.

Im Zusammenhang mit der Einstellung der Umwelt der Industrie gegenüber muss auch das Problem der Rentabilität erwähnt werden. Eine Wirtschaft ist nur

lebensfähig, wenn sie profitabel ist, denn nur dann ist sie in der Lage, ihre eigenen Zukunftsaufgaben auf den Gebieten der Forschung, Entwicklung und Investitionen selber zu lösen und damit auch einen Beitrag an die Gesellschaft zu leisten. Leider sind wir heute so weit gekommen, dass man sich fast schämen muss, wenn man einem profitablen Industriezweig angehört, weil der Begriff des Profiten demjenigen der Ausbeutung der Schwachen durch die Starken oder, was heute aktueller ist, der Entwicklungsländer durch die kapitalistischen Industrieländer gleichgestellt wird. Ist eine Unternehmung profitabel, so geht die Reaktion der Öffentlichkeit dahin, durch fiskalische oder andere Massnahmen diese Profitabilität zu beschneiden. Erwähnen wir nur in diesem Zusammenhang die Preisprobleme unserer pharmazeutischen Industrie. Weist diese angemessene Resultate aus, so geht die Reaktion vieler Politiker dahin, ihre Profitabilität durch Preiskontrollmassnahmen zu beschneiden. Dass man mit derartigen Massnahmen jedoch die Zukunft der Industrie und damit auch diejenige unserer Stadt in Frage stellt, will niemand wahrhaben.

Ich habe eingangs erwähnt, dass wir auf dem Gebiete der Naturwissenschaften noch ungeahnte Entwicklungsmöglichkeiten haben, und dass wir alle bei diesen Möglichkeiten nicht wissen, welche Gestalt unsere Industrie in ein oder zwei Generationen haben wird. An diesen Entwicklungen teilzuhaben ist jedoch nur möglich, wenn man eine Forschungstätigkeit auf breiter Basis aufrechterhalten kann. Ich denke hier nicht an kurzfristige Entwicklungstätigkeiten, sondern an langfristige Forschungsprojekte, die mit grossen Unternehmungsrisiken verbunden sind. Nur diejenigen Unternehmungen, die profitabel sind, sind auch in der Lage, die notwendigen Mittel für eine derartige Forschungstätigkeit einzusetzen. Fehlen diese Mittel und wird die Forschungstätigkeit eingeschränkt, so wird sich das in der nächsten Zukunft kaum auswirken, aber die mittel- und längerfristigen Aussichten der chemischen Industrie werden dadurch in Frage gestellt. Wir können nur hoffen, dass unsere zuständigen Behörden das notwendige Verständnis für die spezifischen Probleme unserer Industrie aufbringen werden.

Neben den Fragen der Umwelt, auf die die Industrie direkt nur wenig Einfluss hat, mit denen wir uns aber als Bürger beschäftigen müssen, ergeben sich aber auch Industrie-interne Probleme. Ich habe bereits von der Profitabilität gesprochen. Ich erachte die Aufrechterhaltung der Profitabilität als eine der wichtigsten Aufgaben der Unternehmungsleitungen. Diese müssen sich durch dauerndes Interesse Bemühen für die Gesunderhaltung der Unternehmung einsetzen. Es verlangt dies eine Kontrolle der Kosten, ein Verzicht auf nicht unbedingt notwendige Tätigkeiten und eine Anpassung an veränderte Verhältnisse. Es ist dies ein mühsamer und oft unangenehmer Vorgang, denn von allen Massnahmen werden meist Menschen betroffen. Es ist daher wichtig, dass alle diese an sich notwendi-

gen Vorgänge auf menschliche, anständige Art durchgeführt werden. Es genügt jedoch nicht, die Unkosten unter Kontrolle zu halten. Für die Zukunft der Unternehmen sind massgebend die Produkte. Die Unternehmungen brauchen daher ein auf die Zukunft ausgerichtetes klares Konzept mit eindeutigen Schwerpunkten und Prioritäten. Kein Unternehmen kann es sich leisten, auf allen Gebieten tätig zu sein. Es müssen sorgfältig diejenigen Gebiete ausgewählt werden, die dem vorhandenen Wissen und Können am besten entsprechen und auch die besten Zukunftschancen eröffnen. Der Unternehmer muss daher den Konflikt zwischen sich kurz- und langfristig auswirkenden Programmen und kurz- und langfristigen Erfolgen lösen. Die Unternehmungsstrategie muss auf der Sicherstellung des langfristigen Ueberlebens der Unternehmung beruhen. Dies verlangt jedoch grosse Einsätze, vor allem auf den Gebieten der Forschung, die kurzfristig nicht erfolgswirksam werden und deshalb eine Gewinn- und Verlustrechnung belasten. Umgekehrt muss der Unternehmer jedoch auch kurzfristige Gewinn- und Verlustrechnungen präsentieren und das kurzfristige Ueberleben garantieren. Hier gilt es, zwischen den widersprüchlichen Interessen die richtige Balance zu finden, was im täglichen Geschehen oft nicht einfach ist. Wenn man sich jedoch der Verantwortung gegenüber den Mitarbeitern und der Umwelt im klaren ist, so muss das Schwergewicht auf den längerfristigen Ueberlegungen liegen, d.h. auch in schwierigen Zeiten darf zum Zwecke kurzfristiger Ertragsverbesserung die Forschungstätigkeit als Garantie für die Zukunft nicht vernachlässigt werden. Dies gilt vor allem auch für die chemische Industrie Basels. Sie steht auf allen ihren Tätigkeitsgebieten in einer weltweiten Auseinandersetzung mit starken Konkurrenten. Sie kann sich nur durchsetzen, wenn sie Innovationskraft und Qualität aufrechterhält. Im Hinblick auf die notwendige Konzentration der Kräfte muss man aber auch den Mut haben, Projekte, die sich nicht als erfolgreich erweisen, wiederum abzubrechen, auch wenn dies gerade in menschlicher Hinsicht oft recht schwierig ist.

Wenn ich nun abschliessend zur Beantwortung der Frage kommen will, ob Basels chemische Industrie eine Zukunft hat, so komme ich zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Die chemische Industrie, mit Einbezug aller übrigen Disziplinen der Naturwissenschaft, hat eine Zukunft. Wenn wir unseren Lebensstandard aufrechterhalten und zudem die grossen Probleme unserer Welt lösen wollen, brauchen wir eine chemische Industrie. Die Produkte der chemischen Industrie stellen daher eine Notwendigkeit dar. Auch heute bringen die vorhandenen Produkte für viele Problemstellungen noch keine ideale oder abschliessende Lösung. Der Forschung sind deshalb noch grosse Aufgaben gestellt und zweifellos werden die in der Forschung tätigen Menschen immer neue Antworten finden. Die Entwicklungen in der Forschung werden auch die Struk-

tur der chemischen Industrie in Zukunft beeinflussen. Das bedeutet, dass die chemische Industrie einem dauernden Wandlungsprozess unterliegen wird, was nur mit Einsatz bedeutender finanzieller Mittel für Anwendungsforschung und Entwicklung, wie auch mittels Anpassung der Produktionsmittel möglich ist.

2. Zur Bewältigung der künftigen Aufgaben ist die Basler chemische Industrie in einer guten Ausgangslage. Auf vielen Teilgebieten, wie pharmazeutische Produkte, Farbstoffe und Pigmente, Kunststoffe und Additive, Herbizide, Vitamine etc. gehört sie zu den führenden Weltfirmen. Sie hat weltweit starke Marktstellungen, sie verfügt über ein bedeutendes Forschungspotential und auch ein entsprechendes Know-how zur Führung internationaler Geschäfte. Zudem ist die Basler chemische Industrie auch finanziell gesund und stark. Sie hat in der Vergangenheit bewiesen, dass sie bereit ist, für Forschung und Entwicklung die notwendigen finanziellen Einsätze zu leisten, und es besteht m.E. kein Zweifel, dass sie dazu auch in Zukunft bereit ist. Die Aufrechterhaltung ihrer starken Stellung bedingt jedoch auch, dass sie mit ihren Produkten an vorderster Front bleibt. Um dies zu erreichen, genügt ein finanzieller Einsatz allein nicht, es braucht auch hochqualifizierte Forscher, und es braucht eine Portion Glück. Aber auch unter diesen Gesichtspunkten dürfen wir, so glaube ich, von guten Voraussetzungen ausgehen.

3. Ob die chemische Industrie Basels auch in Zukunft eine Basler oder schweizerische Industrie im bisherigen Sinne bleiben kann, hängt weniger von der Industrie selber als von den Umweltbedingungen, unter denen sie in Basel und in der Schweiz leben muss, ab. Zweifellos ist die Basler chemische Industrie gewillt, eine Basler und eine schweizerische Industrie zu bleiben. Basel und die Schweiz haben in der Vergangenheit trotz aller internationaler Schwierigkeiten Standortvorteile geboten, die ein gesundes Ueberleben gestattet haben. Die weitere Zukunft wird jedoch weitgehend von der Aufrechterhaltung günstiger Rahmen-

bedingungen abhängen, und die Rahmenbedingungen sind nicht zuletzt ein Ausdruck des Willens unseres Volkes und unserer Regierung. Diese müssen sich entscheiden, ob sie eine starke chemische Industrie auch in der Zukunft in Basel und in der Schweiz haben wollen, dabei darf es sich nicht nur um Lippenbekenntnisse handeln, sondern es geht um die Schaffung konkreter Verhältnisse. Um mich klar auszudrücken, möchte ich ausdrücklich festhalten, dass die Basler chemische Industrie von den Behörden keine Hilfe verlangt. Sie verlangt einen Freiheitsspielraum, der für ihre Entwicklung notwendig ist. Wird uns dieser Spielraum belassen und wird der Basler chemischen Industrie die Möglichkeit gegeben, sich in diesem Freiheitsspielraum gewinnbringend zu betätigen, so bin ich überzeugt, dass die in der chemischen Industrie tätigen Mitarbeiter in der Lage sein werden, die Probleme ihrer Industrie auf allen Gebieten auch in Zukunft zu lösen, denn ich weiss, dass sie auch bereit sind, die Verantwortung dafür zu übernehmen.

Unter diesen Voraussetzungen dürfen wir die Zukunftsaussichten unserer Industrie mit einem gesunden Optimismus beurteilen.



Dr. Louis von Planta

ist von der Ausbildung her Jurist; er ist Präsident und Delegierter des Verwaltungsrates der Ciba-Geigy AG. Gleichzeitig ist er Präsident des Vororts des Schweizerischen Handels- und Industrie-Vereins und Mitglied des Bankausschusses der Schweizerischen Nationalbank.

Forschungsziel:

Nutzung der Vorteile der Biotechnologie

R.R. Coleman, The Government Chemist, London

Bessere Kenntnisse und eine bessere Kontrolle biologischer Systeme haben in letzter Zeit den Weg für grosse Fortschritte im Bereich der industriellen Anwendung von Mikroorganismen und tierischen und pflanzlichen Zellen sowie einiger ihrer Komponenten wie beispielsweise Enzyme bereitet.

Die neue Technologie hat viel Aufsehen erregt, und manche Leute haben sich verleiten lassen, einen sofortigen Gewinn zu erwarten. Aber obwohl das Potential dieser Technologie tatsächlich sehr gross ist, dürfte ein kommerzieller Nutzen in den meisten Fällen doch erst im Lauf der nächsten zehn bis zwanzig Jahren möglich sein. Daher ist eine Partnerschaft zwischen Regierung und Industrie nötig, die dafür sorgt, dass eine Nation wie Grossbritannien jede sich bietende Gelegenheit zur Nutzung ergreift.

Was die Grundlagenforschung in der biologischen Wissenschaft betrifft, so steht Grossbritannien dank der ständigen Unterstützung, die das Land seit vielen Jahren über die Forschungsrate und das

British University Committee von seinem Unterrichts- und Wissenschaftsministerium erhält, nur den USA nach.

Die Mittel, die für die Biotechnologie in steigendem Masse zur Verfügung gestellt wurden, belaufen sich jetzt auf mehr als 25 Millionen Pfund im Jahr. Ebenso wichtig ist es, dass die Universitäten entsprechend viele Spezialisten für die Industrie ausbilden. Bevorzugt wird eine Ausbildung nach beendeter Studienzeit, und zur Zeit werden so viele Fachleute auf diesem Gebiet ausgebildet, dass man wahrscheinlich Grossbritanniens Bedarf an solchen Spezialisten für die nächsten zehn Jahre decken und wenn nötig auch Hilfe für die Entwicklungsländer leisten kann.

Das Industrieministerium unterstützt seit mehreren Jahren aktiv die Investitionen, die die Industrie in die Biotechnologie vornimmt. Diese Massnahmen wurden jetzt noch verstärkt, nachdem der Industrieminister Ende letzten Jahres ein langfristiges Unterstützungsprogramm dieser Art lancierte.

Das Programm umfasst Zuschüsse für Beratungen und Durchführbarkeitsstudien zur Förderung des Interesses der Industrie; ein grösseres Mass an Unterstützung für Neuerungen und Entwicklungen sowie Hilfe bei der Errichtung von Pilotanlagen, die finanzielle

und wirtschaftliche Daten über die Verfahren in direkter Relevanz zu den Erfordernissen der Industrie liefern.

Auch Programme, die wissenschaftliche Zentren des öffentlichen Sektors wie das Centre for Applied Microbiological Research (Zentrum für angewandte mikrobiologische Forschung) in Porton, Harwell und das Warren Spring Laboratory gemeinsam mit der Industrie organisieren, werden in zunehmendem Masse unterstützt.

Die beiden letztgenannten Institutionen haben in Zusammenarbeit mit Industriefirmen ein «Club»-Projekt zum Thema «Downstream Processing» entwickelt, was unerlässlich ist, wenn die biologischen Verfahren nicht weniger rentabel sein sollen als die in der chemischen Industrie bereits verfügbaren Verfahren. Die Kosten des Programms werden sich im Laufe der nächsten drei Jahre schätzungsweise auf insgesamt 16 Millionen Pfund belaufen.

Das Industrieministerium hat auch eine neue biotechnologische Einheit im Laboratory of the Government Chemist in London gegründet, die diese Initiative fördern und beaufsichtigen wird. Ausserdem wird die Einheit versuchen, Lücken in bereits vorhandenen Programmen des öffentlichen und privaten Sektors zu finden und, wo dies angebracht ist, Unternehmen zu beauftragen, die notwendigen Arbeiten zur Füllung dieser Lücken durchzuführen. Der grösste Teil des Personals der Einheit wird vollständig von Industriefirmen unterstützt werden, so dass sichergestellt ist, dass das Programm den Mitteln der Industrie entspricht.

Die Aktivitäten des öffentlichen Sektors sind mindestens ebenso umfangreich wie die der Industrie. Grossbritannien hat eine mit langfristiger Forschung und Entwicklung befasste blühende pharmazeutische Industrie und hofft, zu den ersten zu gehören, die von den Entwicklungen in der Biotechnologie profitieren.

Auf dem Gebiet des Lebensmittelsektors und in der Landwirtschaft führen Industriekonzerne wie Unilever und RHM Forschungs- und Entwicklungsprogramme im Wert von mehreren Millionen durch mit dem Ziel, die Möglichkeiten zu nutzen, die sich in der Biotechnologie für neue Lebensmittel und verbesserte landwirtschaftliche Produkte ergeben.

Unilever hält eine Ertragssteigerung und die bessere Anpassung der Erträge an die Nahrungsmittelkette für besonders wichtig und ist der Ansicht, dass auf diese Weise in voraussehbarer Zukunft vielleicht der grösste kommerzielle Nutzen aus der Biotechnologie gezogen werden kann.

RHM hat viele Jahre damit verbracht, ein Gärverfahren zur Umwandlung von Kohlehydraten in Mycoprotein für den menschlichen Verzehr zu entwickeln. Das Landwirtschaftsministerium hat jetzt gestattet, das Produkt probeweise auf den Markt zu bringen. Wird es vom Verbraucher akzeptiert, muss man ein grosses Investitionsprogramm in Gang bringen, um Protein in grossem Umfang zu erzeugen und eine ganze Reihe von Lebensmittelprodukten daraus zu entwickeln.

Das Einzelzellprotein von ICI wird jetzt in grossen Mengen in Billingham erzeugt, und der Konzern hofft zusammen mit dem Kontraktunternehmen, John Brown Engineering, ausserhalb Grossbritanniens, insbesondere in Ländern mit billigen Methanquellen, Lizenzen für das Verfahren erteilen zu können.

Die Anwendung der Biotechnologie beschränkt sich jedoch nicht auf grosse Konzerne, auch kleine Firmen wurden gegründet, um die Möglichkeiten zu nutzen, die sich beispielsweise im Bereich der Diagnostik und Abfallbehandlung bieten. Andere Möglichkeiten werden sich in naher Zukunft ergeben, und es ist Sache der Firmen, sie sorgsam zu prüfen und die für das Unternehmen richtigen Entscheidungen zu treffen.

Grossbritannien hält eine Partnerschaft zwischen Regierung und Industrie für einen Weg, der in der Biotechnologie nach vorn führt. Die Regierung muss das Klima schaffen, in dem die Industrie profitabel sein kann, und sie muss in neue Entwicklungen investieren, die auf der vorzüglichen Forschungsbasis in diesem Land entstehen.

OECD takes further action on chemicals management

(PM) The Council of the OECD has adopted four new recommendations aimed at harmonising measures by member countries to make chemicals safer for health and the environment.

One of the Recommendations is designed to ensure that laboratories undertaking tests on chemicals comply with good laboratory practices. This should facilitate acceptance of data between Member countries.

The other three Recommendations, designed to improve the flow of information among Member countries, set out:

- a precise catalogue of data and information which should be accessible to governments, industry and the public without prejudice to proprietary rights or claims of confidentiality. This catalogue is related to the data which the OECD outlined in its 1982 Actions on the Minimum Pre-marketing set of data (MDP). Such a «package» may well feature prominently in the exchange of information when potentially dangerous chemicals are traded worldwide;
- measures which can be taken by Member countries to protect proprietary rights to data on new chemicals. These measures should make it impossible for one company or firm to pirate data paid for by another;
- principles that Member governments should adopt in establishing agreements to improve access to confidential information.

The aim is to constitute a framework for ensuring the free access to information on chemicals that is essential for protecting man and the environment, while at the same time safeguarding the legitimate rights of industry to confidentiality. Some Member countries have already taken steps towards their implementation.

These OECD Council Actions are calculated to promote health and environmental protection, avoid or eliminate non-tariff barriers to trade, increase the exchange of knowledge and information, protect industry investments in chemical research and testing, conserve scarce laboratory and manpower resources - since unnecessary duplicative testing can be avoided - and also reduce the use of laboratory animals.

(Zerr-)Bild einer Wissenschaft: Chemie?

(PMVCH) Eine «fast monolithische Grundhaltung» gegenüber der Chemie, nämlich ihre Einstufung «als eine zerstörende und zutiefst menschenfeindliche Wissenschaft», bemerkten der prominente Basler Physikochemiker *Edgar Heilbronner* und der ebenfalls in Basel tätige Kunstlehrer *Erhard Wyss* schon bei 11- bis 15-jährigen Kindern. Schüler der Gymnasien der Stadt Genf - eine Stadt ohne nennenswerte chemische Industrie - sowie Schüler einiger Schulen der Stadt Basel - eine Grossstadt, die wie kaum eine andere von und mit der chemischen Industrie lebt - wurden eingeladen, das Thema «Chemie» bildlich darzustellen. Das Ergebnis war in beiden Städten gleich: Zwei Drittel der erhaltenen Bilder reproduzierten das in der Erwachsenenwelt verbreitete, von den Medien immer neu gezeichnete, finstere Bild «der Chemie». Rund 40 Prozent der Bilder sind der Zerstörung der Welt gewidmet, 15 Prozent schildern die direkte Bedrohung des Individuums durch «die Chemie» und zehn Prozent der Zeichnungen klagen Tierversuche in chemischen Forschungsstätten an.

Heilbronner und Wyss befassen sich in der Zeitschrift «Chemie in unserer Zeit» mit der «Rolle der Schule in diesem Trauerspiel». Ist der moderne Chemieunterricht geeignet, das den Schülern von der Erwachsenenwelt überlieferte Bild «der Chemie» zu korrigieren? Anscheinend nicht, und zwar unter anderem wegen einer übertriebenen und falsch verstandenen Theoretisierung des Unterrichts, die an die Stelle stofflicher Erfahrung den Umfang mit abstrakten, vermeintlich wissenschaftlichen Konzepten gesetzt hat. «Das Bild einer über weite Strecken theoretischen Chemie, wie sie heute weitgehend vermittelt wird, lässt sich von den Schülern kaum mit jenem zur Deckung bringen, welches sie von «der Chemie» bereits von Anfang an hatten.» Ein notwendigerweise mangelhaftes Verständnis nebulöser Begriffe sei «eben keine Entscheidungsgrundlage für den Nicht-Chemiker, um sich über den Wahrheitsgehalt von Zerrbildern «der Chemie» Rechenschaft zu geben.»

Siehe auch: Heft 3/83 der Zeitschrift «Chemie in unserer Zeit», in dem der Artikel «Bild einer Wissenschaft: Chemie» von *E. Heilbronner* und *E. Wyss* erschienen ist.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Wissenschaftliche Symposien und Tagungen des SchV

Die Weiterbildung für Chemiker in der Industrie und an Hochschulen bildet seit langer Zeit ein wichtiges Ziel des Schweizerischen Chemiker-Verbandes. Die vom Verband organisierten wissenschaftlichen Symposien und Tagungen gehen auf eine recht lange Vergangenheit zurück.

Das älteste Kind des Verbandes ist das *Makromolekulare Symposium*, welches erstmals 1955 unter der Leitung der Proff. *Staudinger* und *Hopff* in Zürich stattfand. In regelmässigen Abständen wurde diese Veranstaltung unter der Leitung von Prof. *Hopff* und später von Prof. *Batzer* wiederholt. Das nun 8. Symposium, unter der Leitung von Dr. *L'Eplattenier*, findet am 6./7. September 1984 in Interlaken statt und wiederum ist es gelungen, eine Reihe von Experten aus dem In- und Ausland für dieses Symposium zu gewinnen. Der zweite Anlass, welcher für den Verband eine lange Tradition hat, ist das *Internationale Farbensymposium*, das im Wechsel mit der Gesellschaft Deutscher Chemiker vom SchV organisiert wird. Die erste Durchführung erfolgte 1960 unter dem Vorsitz von Prof. *Witzinger* in Basel und seither hat, bei den Veranstaltungen in der Schweiz, Prof. *Balli* die Leitung übernommen. Das 9. Symposium ist für das Jahr 1985 geplant.

Ebenfalls zu einem grossen Erfolg ist das bisher drei Mal durchgeführte Symposium über *Modern Synthetic Methods* unter dem Vorsitz von Prof. *Scheffold* geworden. Das Ziel dieses Anlasses ist es, dem Chemiker einen erleichterten Zugang zu wichtigen und sich rasch entwickelnden Gebieten der synthetischen organischen Chemie zu vermitteln. Deshalb wird dem Teilnehmer auch eine sehr umfassende, praxisnahe Dokumentation (Band 3, 440 Seiten) abgegeben. Die Kongressbände sind auch im Buchhandel (Verlag Salle + Sauerländer, Aarau resp. Wiley Interscience, New York) erhältlich.

Der Schweizerische Chemiker-Verband hat sich zudem entschlossen, vom 17.-19. Oktober 1984, unter dem Vorsitz von Prof. *Eicke*, ein neues Symposium über *Kolloid- und Grenzflächenchemie* durchzuführen. Es handelt sich um ein sehr weitreichendes, fächerverbindendes und sich rasch entwickelndes Gebiet.

Bei der Auswahl der Referenten versuchen wir bei allen Anlässen international anerkannte Fachleute zu gewinnen, um so die Symposien möglichst aktuell und attraktiv zu gestalten. Als Tagungsort hat sich in den letzten Jahren *Interlaken* stets bewährt und ist bei den Teilnehmern aus dem In- und Ausland sehr geschätzt. Um die Teilnahmekosten tief zu halten, erfolgt die Organisation aller Symposien ehrenamtlich.

Anlässlich der Generalversammlung versucht der Verband mit der jährlichen Wintertagung ein allgemein interessierendes und attraktives Programm anzubieten. Dabei haben wir in den letzten Jahren im Wechsel sowohl Forschungsinstitute als auch Industriebetriebe besucht, so: Fa. *Nestlé*, Broc; *Chemische Institute der Universität Zürich*; Fa. *Siegfried*, Zofingen; Forschungszentren der Fa. *Brown Boveri*, Dätwil und *Institut für Lebensmittelwissenschaft* der ETHZ. Die in der Regel hohen Beteiligungszahlen beweisen das Interesse für diese Anlässe. Die Wintertagung 1984 ist für den 30. März geplant.

Der Schweizerische Chemiker-Verband hofft, mit allen seinen Aktivitäten einen Beitrag zum hohen Niveau der Chemie in der Schweiz zu leisten.

H. Pfander



Hanspeter Pfander

ist Vizepräsident des SchV und innerhalb des Vorstandes verantwortlich für das Ressort wissenschaftliche Tagungen.

Geboren 1940 durchlief er die Schulen, bis zum Abschluss des Chemie-Studiums in Bern.

1968 Dissertation bei Prof. *E.C. Grob* über ein Thema der Carotinoidchemie, 1969/1970 Postdoctoral Fellow an der University of California San Diego (Prof. *R.C. Fahey*). Seit

1971 am Institut für Organische Chemie der Universität Bern, 1973 Oberassistent-Lektor, 1980 Habilitation. Lehrverpflichtungen: Propädeutischer Unterricht für Studierende der Medizin, Spezialvorlesungen aus dem Gebiet der Naturstoffchemie. Forschungsinteresse: Synthese und Strukturaufklärung von Naturstoffen, insbesondere Carotinoiden, Terpenen und Kohlenhydraten.

Neben den beruflichen Verpflichtungen und der Familie blieben zwischendurch immer noch Zeiten für intensives Tennisspielen und, last but not least, Dienste im Generalstab der Armee.

Neue Mitglieder

Röthlisberger Martin, Dipl.Chem. (Universität Bern), Wangenstrasse 49 c, 3018 Bern

Scott E. Denmark, Assistant Professor of Chemistry, 264 Roger Adams Laboratory, Box 18, 1209 W. California St., University of Illinois, Urbana, IL 61801

Streit Rudolf, Dr. Chem. (ETH-ZH), Schwarz-Filmtechnik GmbH, Breiteweg 36, 3072 Ostermundigen

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

Chronik

Ehrungen

Die Universität Zürich verlieh anlässlich der Feier ihres 150-jährigen Bestehens den Titel eines Doctors honoris causa an Prof. Dr. *Christian K. Jørgensen* von der Section de Chimie de la Faculté des Sciences, Université de Genève. Die Ehrung erfolgte in Würdigung des wissenschaftlichen Gesamtwerkes von Prof. Jørgensen und besonders für seine Pionier-Leistungen bei der Anwendung der Quantenmechanik in der Chemie der Übergangsmetalle. Besonders erwähnt wurde seine souveräne Interpretation der Elektronenspektren zahlreicher Metallkomplexe.

Prof. Jørgensen, geb. 1931 in Dänemark, lebt seit 1961 in Genf als Ordinarius für Chimie Minérale. Er ist bekannt für die Breite seiner Interessen und für den Umfang seines wissenschaftlichen Oeuvres (6 Bücher, über 300 Publikationen).

Die Redaktion der CHIMIA gratuliert ihrem stets hilfsbereiten beratenden wissenschaftlichen Mitarbeiter ganz besonders.

Schweizerische Akademie der technischen Wissenschaften

2. Abgeordnetenversammlung der SATW
10. März 1983 in Bern

Wahlen

Zu Mitgliedern des Wissenschaftlichen Beirates sind gewählt worden:

Herr Prof. Dr. Jakob Nüesch, dipl. Ing. agr. ETH, 1932, Stv. Direktor Ciba-Geigy, Biotechnologie, und

Herr Dr. Rudolf W. Meier, Stv. Direktor BBC, Baden Industrieforschung Elektro- und Maschinenindustrie.

Neuaufnahmen

Folgende Mitgliedergesellschaften wurden neu in die Akademie aufgenommen:

FSAI, Verband freierwerbender Schweizer Architekten, Lachen
SGBT, Schweiz. Gesellschaft für Biomedizinische Technik, Zürich
ESCIS, Expertenkommission f. Sicherheit in der chemischen Industrie der Schweiz, Basel

SVGW, Schweiz. Verein des Gas- und Wasserfaches, Zürich

VIPS, Verband der Industriepatentanwälte in der Schweiz, Basel
SGLWT, Schweiz. Gesellschaft für Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie

GESO, Groupement de l'Electronique de la Suisse Occidentale, Lausanne (Assoziiertes Mitglied).

Hochschulnachrichten

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Prof. Dr. Martin Quack

Im Augustheft der CHIMIA wurde kurz gemeldet, dass Prof. Quack mit dem Sommersemester dieses Jahres die Nachfolge von

Prof. *Hans H. Günthard* als Ordinarius für physikalische Chemie angetreten hat.

Dem Bulletin der ETH-Zürich (Nr. 180) entnehmen wir noch das nachfolgende Portrait von Prof. Quack als Wissenschaftler.

Martin Quack wurde 1948 in Darmstadt (Deutschland) geboren, wo er auch aufwuchs und zur Schule ging. Von 1966 bis 1971 studierte er Chemie an der TH-Darmstadt, der Universität Grenoble und der Universität Göttingen, wo er seine Diplomarbeit über die Resonanzfluoreszenz von Anilin am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie anfertigte. Seine Dissertation «Statistische Theorie chemischer Elementarreaktionen» fertigte er bei Prof. *J. Troe* an der EPF-Lausanne an und promovierte dort 1975 zum Dr. ès sces. techn. Nach einem Aufenthalt an der Universität Göttingen 1975/76 und an der Universität von Kalifornien in Berkeley 1976/1977 habilitierte er sich 1978 an der Universität Göttingen für das Fach Physikalische Chemie mit einer Arbeit über die damals neue Infrarot-Photochemie. Ab 1978 war Quack Privatdozent an der Universität Göttingen und Dozentenstipendiat des Fonds der chemischen Industrie seit 1980. 1982 erhielt er den Bodensteinpreis der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie und wurde im selben Jahr zum Professor für Physikalische Chemie an der Universität Bonn berufen. 1983 folgte er dem Ruf an die ETH Zürich.

Die *Forschungsinteressen* von Martin Quack liegen bei den neueren Entwicklungen im Bereiche der molekularen chemischen Reaktionskinetik und der Dynamik von Molekülen allgemein. Molekulare chemische Prozesse bilden die Grundlage aller Stoffumwandlungen, sei es bei chemischen Reaktionen in einem grosstechnischen Reaktor, bei chemischen Veränderungen der Erdatmosphäre, bei Umsetzungen im Reagenzglas des Organikers oder in biologischen Systemen.

Der Einsatz von Hochenergielasern einerseits und von hochauflösenden Methoden der Spektroskopie andererseits hat neue Zugänge zu wichtigen Grundfragen der Kinetik eröffnet. So stellt sich die Frage, wie die Energie, die zur Auslösung einer chemischen Reaktion benötigt wird, in einem Molekül deponiert wird und wie schnell sie innerhalb desselben Moleküls wandert.

Bei IR-Laseranregung ist es zum Beispiel möglich, zahlreiche (10-50) Energiequanten oder Photonen in ein Molekül zu «pumpen», das dann an einer bevorzugten Stelle schliesslich eine elementare Umwandlung erfährt. Die Zeitskala für solche elementaren Prozesse der Energieaufnahme und Energiewanderung liegt im Bereich von billionstel bis milliardstel Sekunden-Zeiten in denen das Licht nur 0,3 mm bis 30 cm zurücklegt. Langfristiges Ziel solcher Untersuchungen ist die Möglichkeit eines gewissermassen «gezielten chirurgischen Eingriffs» in die Struktur und Dynamik von Molekülen. In einem gewissen Sinne, nämlich bei sonst schwer trennbaren Isotopengemischen oder zur spezifischen Beseitigung kleiner Verunreinigungen, ist ein solcher Eingriff mit Hilfe von Lasermethoden schon heute möglich und besitzt Aussicht auf technische Anwendung. Die andere Seite derselben Frage bezieht sich auf den Übergang von dem detaillierten dynamischen Verhalten zu einem statistischen, quasithermodynamischen Verhalten einzelner Moleküle. Hier eröffnet sich ein neuer Zugang zum Verständnis makromolekularer und schliesslich makroskopischer Systeme. Beides — Spezifität und statistisches Verhalten bei molekularen Prozessen — werden brennende Fragen für den Physikochemiker und die Forscher in angrenzenden Wissenschaften in den nächsten Jahrzehnten sein.

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 der 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 1982 des Schweiz. Komitee für Chemie und seiner Mitgliedsgesellschaften

CSC

Präsident: Prof. *A.S. Dreiding*

Org. chem. Institut, Universität Zürich-Irchel

Internationale Beziehungen: Die Mitgliedschaft der Schweiz in der IUPAC kann aufgrund der Änderung der Beitragsstruktur nicht ohne grossen finanziellen Mehraufwand in der angestammten Kategorie (A1) beibehalten werden. Es wurde vorläufig eine niedrigere Kategorie (B2) gewählt, womit aber eine Reduktion der Zahl der Delegierten für die Generalversammlung von 6 auf 4 hingenommen werden muss. Aktivitäten der Federation of European Chemical Societies (FECS), an denen sich Schweizer Delegierte beteiligen, waren: die Generalversammlung am 17./18. Juni in Rom (Prof. *H. Dutler*), die Working Party on Professional Affairs am 30. April in München und am 22. Oktober in Basel (Dr. *J.-J. Salzmann*) und die Working Party on Food Chemistry am 11./12. Oktober in Wien (Dr. *R. Battaglia*). Das Committee for EUCHEM Conferences tagte am 26. Februar in Helsinki (Prof. *H. Dutler*). Die EUCHEM Conference «Stereochemistry» auf dem Bürgenstock fand vom 30. April bis 5. Mai unter der Leitung von Prof. *R. Huisgen* statt.

Nationale Koordinationstätigkeit: Die Kommission für Öffentlichkeitsarbeit (Dr. *A. Fürst*) begann sich für eine Verbesserung der Kontakte zwischen den Chemielehrern an Mittelschulen und Dozenten an Hochschulen einzusetzen. In den Sitzungen der Kommission für Unterrichtsfragen (Prof. *G. Wagnière*) standen Probleme der Grundausbildung in Chemie und Studentenstatistiken auf der Traktandenliste. Über die Geschichte unseres Komitees gibt ein Aufsatz in der *Chimia* Auskunft (Prof. *E. Cherbuliez*).

Organisatorisches: Im Berichtsjahr haben im Komitee folgende personelle Änderungen stattgefunden: Dr. *B. Vaterlaus* ersetzt Dr. *P. Zeller* (Quästor), Dr. *K. Heusler* ersetzt Prof. *E. Heilbronner* (Präsident der Schweiz. Chemischen Gesellschaft), Prof. *W. von Philipsborn* ersetzt Prof. *E. Cherbuliez* (Delegierter der Schweiz. Chemischen Gesellschaft), Dr. *P. Rhyner* ersetzt Dr. *M. Rutishauser* (Präsident des Schweiz. Chemikerverbandes), PD Dr. *H. Pfander* ersetzt Prof. *T. Gäumann* (Delegierter des Schweiz. Chemikerverbandes) und Dr. *A. Fürst* ersetzt Dr. *P. Zeller* (Kommission für Öffentlichkeitsarbeit). Als Kontaktperson für Gremien, mit denen das Komitee Beziehungen pflegt, wurden gewählt: Prof. *P. Schindler* (Schweiz. Naturforschende Gesellschaft) und Prof. *H. Zollinger* (International Union for Pure and Applied Chemistry, IUPAC). Für die IUPAC-Kommissionen wurde die Wahl der folgenden Mitglieder bestätigt: Physical Chemistry Division, Dr. *S. Bukowiecki* (Physicochemical Measurements and Standards), Dr. *P.J. Maier* (Molecular Structure and Spectroscopy); Organic Chemistry Division,

Prof. *P. Müller* (Physical Organic Chemistry); Analytical Chemistry Division, Dr. *B. Schreiber* (Analytical Nomenclature), Dr. *A.C.M. Bourg* (Equilibrium Data); Applied Chemistry Division, Dr. *A. Dieffenbacher* (Oils, Fats, and Derivatives); Clinical Chemistry Division, Prof. *D.J. Vonderschmitt* (National Member). An der CHEMRAWN-Konferenz vom 6.-10. Dezember in Manila haben Prof. *H. Zollinger* und Dr. *H. Geissbühler* teilgenommen.

Schweiz. Chemische Gesellschaft

Präsident: Dr. *K. Heusler*

Ciba-Geigy AG, Basel

Wissenschaftliche Tätigkeit: Die Gesellschaft führte im Berichtsjahr zwei wissenschaftliche Veranstaltungen durch. Die Frühjahrsversammlung fand am 26. März in Basel statt. Mit fünf Vorträgen wurde ein Symposium über «Transition Metal Complexes as Reagents in Organic Synthesis» abgehalten. Die Herbstversammlung fand am 15. Oktober in Bern statt. In 8 Gruppen wurden 68 Kurzmitten sowie 1 Vortrag des Werner-Preisträgers 1982 präsentiert. In einem Symposium über die Anwendung spektroskopischer Methoden wurden 4 Hauptvorträge gehalten. Für die am Freitag Nachmittag durchgeführte Poster-Session standen 37 Arbeiten zur Verfügung.

Publikationen: Die Gesellschaft hat die Herausgabe der *Helvetica Chimica Acta* weitergeführt. Im Band 65 wurden 269 Originalmitteilungen veröffentlicht.

Mitgliederbestand: 1475 (01.01.83).

Schweiz. Gesellschaft für chemische Industrie

Präsident: Dr. *M. Moret*

Sandoz AG, Basel

Weite Auszüge aus dem Jahresbericht 1982 wurden bereits in der *CHIMIA* 37 (1983) 5, 191, publiziert.

Mitgliederbestand: 261 Firmenmitglieder (31.12.82)
448 Einzelmitglieder (31.12.82)

Schweiz. Chemikerverband

Präsident: Dr. *P. Rhyner*

Ciba-Geigy AG, Basel

Über die Tätigkeiten des Schweiz. Chemikerverbandes im Jahre 1982 wurde bereits in der *CHIMIA* 37 (1983) 2, 59 eingehend referiert.

Mitgliederbestand: 1116 (31.12.82)

Schweiz. Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie

Präsident: Dr. *E. Bovay*

Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene, Liebefeld/Bern

Activités scientifiques: - A l'occasion de l'assemblée de la SGAAC, qui s'est déroulée à Sion les 17 et 18 septembre, les membres de la société ont eu l'occasion d'entendre un exposé présenté par le Dr. *P.A. Finot*, Nestlé, sur le sujet: «Protéines alimentaires et traitements technologiques; modifications chimiques des acides aminés; aspects analytiques». Trois autres exposés étaient également consacrés à des problèmes relatifs aux protéines et aux acides aminés dans les denrées alimentaires, tandis que 4 autres exposés s'adressaient à des questions 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 à Bâle, le 7 octobre, dans le cadre de l'assemblée annuelle de la Société helvétique des sciences naturelles, un symposium commun consacré aux «Aspects généraux et méthodologiques de la chimie analytique au service de la santé publique». Quatorze exposés ont passé en revue les applications de la chimie analytique dans les domaines de la qualité des eaux, de l'hygiène du travail, du contrôle des denrées alimentaires et de la toxicologie.

Publications: Les exposés lors de l'assemblée annuelle de la Société, ainsi que des travaux originaux sont publiés dans l'organe officiel de la société, les «Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène», édités par l'office fédéral de la santé publique et imprimé par l'office central des imprimés et du matériel, Berne. Le fascicule 4 (1981) et les fascicules 1 à 3 du volume 73 (1982) ont paru au cours de l'année 1982.

Relations internationales: Le SGAAC participe aux activités de l'IUFOS et de l'IUPAC, sur le plan suisse et international. Elle est également intéressée aux travaux de la Fédération européenne des sociétés de chimie (FECS).

Activités administratives: Les affaires de la société ont été traitées aux cours de 4 séances du comité. L'assemblée annuelle s'est tenue le 17 septembre. La Société a décerné le prix de la SGAAC à M. le Dr J.O. Bosset, adjoint scientifique à la Station fédérale de recherches laitières de Liebefeld/Berne.

Nombre de membres: 482 (31.12.82)

Schweiz. Gesellschaft für Biochemie

Präsident: Prof. P. Walter

Biochem. Institut, Universität Basel

Die Gesellschaft wurde im Jahre 1958 gegründet und feierte dieses Jahr ihr 25-jähriges Bestehen. Die Mitgliederversammlung in Fribourg beschloss einstimmig, die beiden Hauptinitianten für die Gründung der SGB, die Herren Proff. P. Favarger (Genf) und K. Bernhard (Basel), zu Ehrenmitgliedern zu ernennen. Die beiden Herren amtierten seinerzeit nacheinander als erste Präsidenten der SGB. Massgebend für die Gründung einer eigenen Gesellschaft war 1958 vor allem der Wunsch, sich einerseits von der Physiologie und andererseits von der Chemie klar abzutrennen. Die SGB hat sich seither zur grössten Gesellschaft der USGEB entwickelt.

Wissenschaftliche Tätigkeit (1.1.82-31.3.83): Die jährlichen wissenschaftlichen Tagungen der Gesellschaft fanden im Rahmen der 13. resp. 14. Jahresversammlung der USGEB in Interlaken (1982) und Fribourg (1983) statt. Durch die starke Affiliation der SGB an die USGEB sind die Kontakte mit der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft vernachlässigt worden. Auf Wunsch beider Gesellschaften haben deshalb Herr Prof. Eschenmoser und der Präsident der SGB ein gemeinsames Symposium unter dem allgemeinen Titel «Struktur und Reaktivität» organisiert, das am 25. März 1983 in Zürich, in Anwesenheit von ca. 400-500 Mitgliedern beider Gesellschaften, abgehalten wurde. Es sprachen die beiden Nobelpreisträger (Samuelson (Stockholm) und Khorana (Cambridge, USA) sowie die Herren Whitesides (Cambridge, USA), Wüthrich (Zürich) und T. Staehelin (Basel) über Probleme, die sowohl die Biochemie als auch die Chemie tangieren. Es wurde an dieser Tagung sehr betont, dass es wünschenswert wäre, wenn die Kontakte zwischen den beiden Gesellschaften in Zukunft wieder vermehrt gepflegt würden, und zwar nicht nur im Zusammenhang mit der Grundlagenforschung, sondern auch in Fragen der Lehre. Schlussendlich hat der Vorstand beschlossen, die dritte gemeinsame Tagung der Biochemischen Gesellschaften Deutschlands, Frankreichs und der Schweiz definitiv vom 30. September bis 2. Oktober 1985 in Basel durchzuführen. Von schweizerischer Seite wird auch die Gesellschaft für Zell- und Molekularbiologie offiziell teilnehmen. Dem Organisationskomitee gehören die Herren Proff. J. Seelig (Präsident), Engel, Bickle und Walter an. — Der Friedrich Miescher-Preis, der von der SGB alljährlich einem jungen schweizerischen oder in der Schweiz tätigen Forscher zuerkannt wird, wurde im Jahr 1982 an

Herrn Prof. J.H. Miller (Genf) in Anerkennung seiner grundlegenden Arbeiten über molekulare Genetik und Mutagenese verliehen und 1983 den beiden Wissenschaftlern Dr. U. Schibler und Dr. O. Hagenbüchle für ihre gemeinsamen Arbeiten über gewebespezifische Regulationen der Gene der α -Amylase überreicht.

Internationale Beziehungen: Der Sekretär, Herr Prof. U. Brodbeck, hat unsere Gesellschaft im FEBS Council in Athen, im Frühling 1982 vertreten; der Präsident nahm an der Sitzung der International Union of Biochemistry (IUB) im August 1982, in Perth/Australien teil.

Mitgliederbestand: 482 (31.12.82)

Schweiz. Gesellschaft für klinische Chemie

Präsident: Prof. D.J. Vonderschmitt

Med.-chem. Zentrallabor, Universitätsspital Zürich

Activités scientifiques: L'assemblée annuelle de la Société s'est tenue à Lugano du 13 au 15 mai. Les problèmes de la coopération des professionnels du laboratoire avec leurs commanditaires cliniciens, d'une part, et leurs fournisseurs industriels, d'autre part, ont fait l'objet de la première partie des conférences. La deuxième partie, plus didactique, a permis de faire le point sur les marqueurs tumoraux. — La commission scientifique et les groupes de travail qui dépendent d'elle ont poursuivi un travail de longue haleine sur la standardisation méthodologique en enzymologie. Au nombre de ses nouvelles initiatives figure la spécification d'un standard biologique suisse destiné à être effectivement préparé et distribué pour servir de référence commune aux laboratoires de notre pays. Parallèlement, elle cherche à harmoniser les valeurs de référence utilisées en s'attaquant aux causes de leur variabilité. Ces travaux s'incrustent naturellement dans une perspective européenne puisqu'ils rejoignent des préoccupations similaires chez nos collègues étrangers.

Publications: Le bulletin de la Société Suisse de chimie clinique maintient son rythme bimestriel et s'enrichit de plus en plus de travaux scientifiques et de communications originales. Il met régulièrement à jour la liste des analyses spéciales effectuées en Suisse et la liste des membres de la Société.

Relations internationales: Notre Société continue de participer aux travaux de l'organisation faîtière de notre discipline, la Fédération Internationale de Chimie Clinique (IFCC) ainsi qu'à ceux de la Division de Chimie Clinique de la IUPAC. Nous avons en effet dans les organes scientifiques (commissions, comités d'experts) et exécutifs (comité de la IUPAC) des membres titulaires nommés ad personam, aussi bien que des membres correspondants. Notre participation au ECCLS (Comité européen pour les standards au laboratoire clinique) nous permet d'intervenir activement dans la préparation des textes qui doivent régler nos activités et les harmoniser au plan européen.

Formation, Coordination: Education: Les coordinateurs nommés par la Société dans chacun des centres hospitaliers universitaires sont chargés d'informer puis d'orienter et, le cas échéant, d'aider les candidats au diplôme de formations spécialisée en Chimie Clinique dans leur formation postgraduée. Ces personnalités ont été très sollicitées en 1982. - Contrôle de qualité: Le Centre Suisse de contrôle de qualité, organisation distincte de notre Société mais dont nous constituons une composante majeure, a considérablement accru ses performances en proposant désormais des contrôles mensuels portant sur 25 grandeurs.

Nombre de membres: 576 (31.12.82)

Schweiz. Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie

Präsident: Prof. J.T. Clerc

Pharmazeut. Institut, Universität Bern

Wissenschaftliche Tätigkeiten: Im Berichtsjahr hat die Gesellschaft zwei Tagungen veranstaltet. Die 30. Hauptversammlung mit Geschäftssitzung 1982 fand am 13./14. Mai in Wädenswil statt. Am 13. Mai wurden die Laboratorien der Eidgenössischen Forschung-

sanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau besichtigt. Die Herbstversammlung wurde wiederum gemeinsam mit der Schweiz. Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie im Rahmen der 162. Jahresversammlung der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft (SNG) in Basel abgehalten. Die vom Koordinationsausschuss SGIM/SGAAC organisierte Vortragstagung mit dem Titel «Analytische Chemie im Dienste der Volksgesundheit - Thematische und Methodische Aspekte» beinhaltete 14 Vorträge aus den Arbeitsbe-

reichen Wasseranalytik, Arbeitshygiene, Lebensmittelkontrolle und Toxikologie. Die Zusammenarbeit mit der SGAAC erfolgt über ein gemeinsames Koordinationskomitee. Für den Informationsaustausch mit anderen Fachgesellschaften aus dem Bereich der Chemie hat sich das Comité Suisse de Chimie als nützliches Forum erwiesen.

Mitgliederbestand: 185 (31.12.82)

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft

10. November 1983: Dr. H. Bruns (Merck, Darmstadt), Computer assisted synthesis planning.

23. November 1983: Prof. Dr. C. Djerassi (Stanford University), Computer assisted structure determination.

Berner Chemische Gesellschaft

9. November 1983: Prof. Dr. A. de Meijere (Institut für organische Chemie und Biochemie, Universität Hamburg), Homologe des Barrelens, Bullvalens, Benzols: Konzepte, Fragen und Ergebnisse.

23. November 1983: Prof. Dr. C. Schneider (Institut für klinische Immunologie, Universität Bern), Wohin geht die Peptidchemie? (Jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal 16, Erdgeschoss Nordblock, der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, Bern).

Chemische Gesellschaft Fribourg

25. Oktober 1983: Prof. Dr. W. Stumm (EAWAG, 8600 Dübendorf), - Saurer Regen - eine Folge der Störungen hydrogeochemischer Kreisläufe.

8. November 1983: Prof. Dr. U. Burger (Département de Chimie Organique, Université de Genève), - Du benzvalène au kryptonaphthalène. Réactions des anions carbo et hétéroaromatiques avec les halocarbénoides.

(Jeweils um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg, Pérolles).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

16. November 1983: Prof. Dr. Kurt Hostettmann (Institut de pharmacognosie et phytochimie, Université de Lausanne), Isolement de produits naturels biologiquement actifs.

(Um 17.15 Uhr im Amphithéâtre du Bâtiment de Biologie, 1015 Lausanne).

Chemische Gesellschaft Zürich

2. November 1983: Prof. Dr. G. Winnewisser (1. Physikal. Institut, Universität Köln, D-5000 Köln 41), Chemie zwischen den Sternen.

16. November 1983: Prof. Dr. H.W. Spiess (Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz, D-6500 Mainz), Gepulste Deuteron NMR Methoden zur Untersuchung der Moleküldynamik in festen Polymeren.

(Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB, D2, ETH-Zentrum, Zürich).

Japan-Bericht der SATW

Die Arbeitsgruppe Japan der SATW will am 27. Januar 1984 ein Seminar durchführen, an welchem «Folgerungen für die Schweiz» an ein interessiertes Publikum weitergegeben werden sollen.

(Für einen ersten Überblick zum Bericht, siehe: CHIMIA 37 (1983) Nr. 5, p. 176).

Buchbesprechungen

Elementary Statistical Thermodynamics

A Problems Approach.

By Norman O. Smith. 1982. VII + 216 pages. Plenum Press New York and London. Price \$ 25.—.

Es ist für Chemiker jeder Richtung sehr wichtig zu erfahren, dass thermodynamische Grössen wie Wärmekapazität, Entropie, Innere Energie, Freie Enthalpie aus einer statistischen Behandlung quantelter Energiezustände abgeleitet und in einfacheren Fällen numerisch exakt berechnet werden können. Ohne diese Erfahrung ist es nicht möglich, ein tieferes Naturverständnis abzuleiten. Das leicht lesbare Büchlein von N.O. Smith, das sowohl für den Unterricht als auch für das Selbststudium geeignet ist, stellt deshalb einen willkommenen Beitrag dar. In logischer Reihenfolge werden zunächst die wichtigsten Begriffe der statistischen Behandlung von unterscheidbaren Partikeln eingeführt und thermodynamische Funktionen abgeleitet. Als Anwendungsbeispiel wird die Wärmekapazität von homonuklearen isotropen Kristallen als Funktion der Temperatur berechnet und das Ergebnis mit experimentellen Werten verglichen. In einem zweiten Teil werden nicht unterscheidbare Partikel besprochen und einige Abweichungen gegenüber Systemen mit unterscheidbaren Teilchen erklärt. Es folgt die Berechnung thermodynamischer Grössen von mehratomigen idealen Gasen. Die vielen Zahlenbeispiele und Vergleiche von berechneten Grössen mit experimentellen Werten machen das Büchlein wertvoll und leicht lesbar. Der nicht axiomatische, sondern mehr intuitive Aufbau erleichtert das Lesen und fördert zweifellos ein anwendungsbezogenes physikalisches Verständnis. Für ein als Einführung gedachtes Werk hat dieses Vorgehen gegenüber einer axiomatischen Behandlung den grossen Vorteil, dass der Text immer interessant bleibt und das mathematische Abstraktionsvermögen so klein als möglich gehalten werden kann. Voraussetzung zur Lektüre dieses Büchleins sind elementare Kenntnisse in klassischer Thermodynamik.

Etwas schade ist, dass ein Ausblick am Schluss völlig fehlt. Es könnte wenigstens auf die Bedeutung von Fluktuationen hingewiesen werden. Oder auf die Konsequenzen bei der Beschreibung von Halbleitereigenschaften, oder auf die Polymerchemie. G. Calzaferrì

Atome und Moleküle als Bausteine der Materie

Von Heinzwerner Preuss. 1982. X + 298 Seiten. Otto Salle Verlag Frankfurt a.M./Berlin/München und Verlag Sauerländer Aarau/Frankfurt a.M./Salzburg. Preis SFr. 48.—.

Die Lektüre des Buches ist wie eine Wanderung durch eine bekannte Gegend unter kundiger Führung, die immer wieder auf Unscheinbares, oft Unbeachtetes, aufmerksam macht und so dem Wanderer inmitten von Altbekanntem eine neue Welt erschliesst. Ausgehend von der gymnasialen Einführung in die Atomtheorie - dem Bohr'schen Atommodell - führt Heinzwerner Preuss, Professor für theoretische Chemie an der Universität Stuttgart, den Leser in einem unterhaltsamen, leicht fassbaren Gespräch in den Aufbau der Atome und der Atomverbände ein. Der Autor kennt alle «Stolpersteine» auf dem Weg zum Verständnis der Quantenmechanik. Er räumt sie jedoch nicht einfach selbst aus dem Weg, sondern versteht es, den Leser geschickt zu führen, dass er die richtigen Schritte - ohne verfälschende Vereinfachungen - vollzieht. An mehreren

Beispielen entwickelt er das naturwissenschaftliche Denken, an dessen Anfang die genaue, vorurteillose Beobachtung und die sorgfältige Auswertung stehen. Immer wieder zwingt er den Leser zum kritischen Überprüfen seiner Überlegungen. Nach zwei einleitenden Kapiteln entwickelt er in sieben, je etwa vierzig Seiten umfassenden Abschnitten, das wellenmechanische Atommodell und die Bildung der Atomverbände. (Wellen - Proton, Neutron, Elektron, Radioaktivität - Wellennatur der Elektronen - Eigenfunktionen der Elektronen, Quantenzahlen - Aufbauprinzip - Molekülbildung - Struktur und Bildung). Verschiedentlich flücht er Anregungen zum Nachdenken über Fragen des Sinns der Wissenschaft und Technik ein.

An wen wendet sich das Buch? An alle, Chemiker und Nichtchemiker, die sich für Fragen des Aufbaus der Materie interessieren, sei es, um Halbvergessenes wieder aufzufrischen, sei es, um die modernen Vorstellungen kennenzulernen oder sich eingehender damit zu befassen. Darüber hinaus wird jeder, der nach den Zielen von Wissenschaft und Technik fragt, das Buch mit Gewinn lesen. Ein Stichwortregister würde eine willkommene Bereicherung bedeuten.

G. Marx

Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik

Von Peter Grassmann. 1983. XXVII + 943 Seiten. Otto Salle Verlag Frankfurt a.M./Berlin/München und Verlag Sauerländer Aarau/Frankfurt a.M./Salzburg. Preis SFr. 280.—

Im vorliegenden, völlig neu konzipierten Band der bekannten Reihe «Grundlagen der chemischen Technik» wird in kompetenter Weise über die physikalischen Grundlagen der Verfahrenstechnik berichtet. Als tragendes Gerüst dient der Grundsatz «Alles, was wir heute und in Zukunft auf dem Gebiet der Verfahrenstechnik berechnen und verwirklichen können, beruht auf wenigen Grundgesetzen».

Von dieser Basis ausgehend, ordnet der Autor die grosse Zahl von Verfahren der «Stoffwandlungstechnik» in ein wohldurchdachtes System ein und erklärt die Grundgesetze anhand von Beispielen aus dem Bereich der «Unit Operations». Die konsequente Zuordnung gemäss diesen Prinzipien führte zu einer vollständigen Neufassung des Stoffes. Nachfolgend einige Stichworte aus dem Inhaltsverzeichnis: Dimensionsanalyse, Modellgesetze, Bilanzen, Kräfte und Ströme, Wahrscheinlichkeitsrechnung und kinetische Gastheorie, Partikeltechnologie, Energie-Entropie-Exergie, Wärme- und Stoffübertragung, mehrphasige Strömungsvorgänge, Integraler Austausch, Zeitabhängige Vorgänge und Instabilitäten, Erscheinungsformen der Materie. In jedem Kapitel mit Ausnahme des ersten wird von einem Grundphänomen ausgegangen. Werden dem Leser voraussichtlich ähnliche Probleme begegnen, so wird er langsam an die Ergebnisse herangeführt. Direkt auf den Kern vorgegangen wird hingegen bei Ereignissen, die aus den Nachbargebieten stammen, an denen der Leser meist nur an der Anwendung interessiert ist. Sehr reichhaltige, auf den allerneuesten Stand gebrachte Literaturhinweise erhöhen den Wert des Werkes.

Dem Studierenden höherer Semester, dem Verfahrens- und Chemieingenieur, dem Physiker, aber auch dem Maschineningenieur, Klimatechniker, Biologen und Biomediziner ist mit dem vorliegenden Werk ein sehr schätzenswerter Leitfaden in die Hand gegeben, der ihm viele Denkanstösse vermittelt und ihn zum innovativen und kreativen Arbeiten anregt.

Günther Gut

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Sc, Y, La-Lu, Rare Earth Elements. Part C 4b: Data on Individual Chlorides. Chief Editor: Hartmut Bergmann. 1982. 113 ills., XVIII + 324 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 876.—

Der vorliegende Band führt innerhalb der Reihe «Seltene Erden» (inklusive Sc und Y) die Besprechung der SE-Chloride weiter. Während im vorhergehenden Band (C 4a) Übersichten, Vergleiche und Trends im Vordergrund stehen, werden jetzt die einzelnen Chloride zur Diskussion gestellt. Die Reihenfolge der Elemente entspricht

selbstverständlich dem Periodensystem. Jedes Kapitel beginnt mit einer Uebersicht anhand des Phasendiagramms M-MC₁₃. Dann folgt die Besprechung der einzelnen Chloride, die nach steigender (formaler) Oxydationszahl geordnet sind. Die gebotenen Angaben reichen von den Herstellungsverfahren über physikalisch-chemische Eigenschaften zum chemischen Verhalten. Dabei beanspruchen die «normalen» Chloride MC₁₃ und ihre Hydrate erwartungsgemäss den Grossteil an Seiten. Die zweiwertigen Chloride sind wesentlich schlechter untersucht und über «exotische» Phasen wie PrCl_{2,3}, SmCl_{2,33}, GdCl_{1,6} (Gd-Gd-Bindungen?) ist noch wenig bekannt geworden. Der Band ist wie üblich mustergültig gestaltet, und die Suche nach Druckfehlern ist wenig ergiebig. Immerhin: die Schreibweisen ScCl²⁺ (für den monochloro-Komplex) und [Sc(OH)]²⁺ (für den monohydroxo-Komplex) vertragen sich meines Erachtens nicht.

Paul Schindler

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

(Keine Besprechung)

NATO ASI Series. No. 103. The Multinuclear Approach to NMR Spectroscopy. Ed. by Joseph B. Lambert and Frank G. Riddell. B. Reidel Publishing Company Dordrecht/Boston/Lancaster.

NATO ASI Series. No. 105. Surface Properties and Catalysis by Non-Metals. Ed. by J.P. Bonnelle, B. Delmon and E. Derouane. D. Reidel Publishing Company Dordrecht/Boston/Lancaster.

NATO ASI Series. No. 109. Systematics and the Properties of the Lanthanides. Ed. by Shyama P. Sinha. D. Reidel Publishing Company Dordrecht/Boston/Lancaster.

Neue Druckschriften

Jahrbuch 1982 der SNG

Das Jahrbuch der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft enthält alle Angaben über Organe, Mitgliedsgesellschaften und Kommissionen der SNG.

Bezugsquelle: Sekretariat der SNG, Hirschengraben 11, 3001 Bern.

Die Entwicklung der Energieversorgung in der Sowjetunion und in der Welt

Vortrag von Prof. Dr. Michail A. Styrikowitch, herausgegeben in der Schriftenreihe des Energieforum Schweiz, Postfach 3082, 3000 Bern 7.

Die Schweizer Chemie in Zahlen

(IC) 1982 betrug der Anteil der Chemieexporte an der gesamtschweizerischen Ausfuhr 20,7%. Berücksichtigt man die Tatsache, dass unsere chemische Industrie 9,6% des inländischen Industriepersonals beschäftigt, so lässt sich die Bedeutung dieses Wirtschaftszweiges für unsere Land und seinen Aussenhandel sehr wohl erkennen.

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 beantwortet die soeben erschienene, 15-seitige Broschüre «Die Schweizer Chemie in Zahlen», Ausgabe 1983. 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, kostenlos beziehen (Tel. (01) 363 10 30).

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Maßstab für morgen*

Die 9. INTERKAMA (Internationaler Kongress mit Ausstellung für Mess- und Automatisierungstechnik) findet vom 9. bis 15. November 1983 in Düsseldorf/West-Deutschland statt.

Der Markt der Mess- und Automatisierungstechnik

Es ist ein grosser Markt, der weltweit hinter der INTERKAMA steht. Bei der Messe 1980 hatte es die Arbeitsgemeinschaft INTERKAMA erstmals versucht, diesen Markt abzuschätzen. Amtliche Zahlen liegen allerdings nicht vor, und die Qualität der Statistik ist von Land zu Land verschieden; in vielen Ländern fehlt sie ganz. Die Schätzungen der Experten kamen damals auf knapp 100 Milliarden DM.

Das Wachstum zwischen den beiden Messen von 1980 bis 1983, wenn die 9. INTERKAMA stattfindet, ist sehr unterschiedlich ausgefallen. Für das INTERKAMA-Jahr schätzt die Arbeitsgemeinschaft INTERKAMA das Marktvolumen für Instrumentierung und Automatisierung einschliesslich der Staatshandelsländer und Entwicklungsländer auf etwas mehr als 120 Milliarden DM. Dies ist ein eher bescheidenes Wachstum. Wohl noch entscheidender als die Umstrukturierung im technologischen Sektor haben die wirtschaftlichen Veränderungen auf der Nachfrageseite die Entwicklung der letzten Jahre in der Mess- und Automatisierungstechnik beeinflusst. Auf Grund der weltweit rückläufigen Konjunktur sind seit 1981 zum Teil gravierende Wachstumseinbrüche in der Automatisierungsindustrie eingetreten. Auf mittlere und längere Sicht gibt es jedoch nach Auffassung der Arbeitsgemeinschaft INTERKAMA positive Aspekte für das Wachstum der Mess- und Automatisierungstechnik.

Die Zahl «120 Milliarden DM» bedarf einer Erläuterung. Sie umfasst nämlich nicht nur die Hardware, sondern auch die immer umfangreicher werdende Software. Sie schliesst Prozessrechner einschliesslich der Mikrocomputer für Mess- und Automatisierungsaufgaben und die sogenannten verteilten Prozessautomatisierungssysteme mit ein, und sie bezieht sich gleichermassen auch auf pneumatische und hydraulische Systeme und Produkte sowie auf solche der Bereiche Feinmechanik und Maschinenbau, darunter auch die Elektronik der Industrie-Roboter. Zu-

sätzlich zu den reinen Produktions- und Engineeringkosten sind auch die Kosten für Montage, Instandsetzung, Inbetriebnahme und Wartung einbezogen.

Darüberhinaus sind auch die Instrumentierungskosten auf der Anwenderseite darin enthalten. Diese Zahl entspricht demnach dem gesamten mess- und automatisierungstechnischen Aufwand in der Welt.

Der Anteil der Instrumentierungskosten an den gesamten Investitionen ist bei technischen Neuanlagen von Land zu Land und auch von Branche zu Branche verschieden. Als Mittelwert gelten z.B. für konventionelle Kraftwerke 5 bis 6 %. Bei Kernkraftwerken liegt der Automatisierungsaufwand etwas höher bei etwa 8 %. In der Eisenhüttenindustrie liegt der Instrumentierungsanteil zum Teil bedeutend höher. Bei einem Hüttenwerk muss man von 14 bis 15 % Instrumentierungskosten ausgehen, und eine «automatisierungssensitive», moderne Strangiessanlage bringt es auf über 16 %, während man bei einem Hochofen zur Erzeugung von Roheisen mit 3 bis 4 % Instrumentierungskosten auskommen kann. In der Chemieindustrie haben sich die Instrumentierungsanteile inzwischen ebenfalls auf 14 % eingependelt. Beim Maschinenbau dürfte der vermehrte Einsatz von Industrie-Robotern den Anteil der Mess- und Automatisierungstechnik in Zukunft ebenfalls erheblich erhöhen.

Die vier Säulen der INTERKAMA

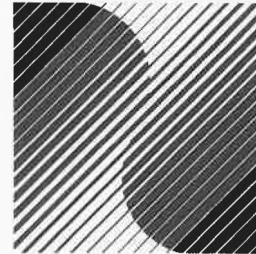
Die Entwicklung der INTERKAMA seit ihrer Gründung im Jahre 1957 zu der Welt grössten Veranstaltung der Mess- und Automatisierungstechnik ist wohl auf ihre besondere Struktur zurückzuführen. Die INTERKAMA ruht praktisch auf vier tragenden Säulen:

der internationalen Fachmesse, dem wissenschaftlichen Kongress, den praxisbezogenen INTERKAMA-Seminaren der Aussteller und der Sonderschau über Angewandte Forschung.

Führende internationale Hersteller präsentieren ihr Angebot auf der Welt grössten Fachmesse für Mess- und Automatisierungstechnik. Basierend auf neuesten wissenschaftlichen Erkenntnissen wird die Technik der Zukunft gestaltet und in modernen Produkten und Systemen vorgestellt. Besucher aus vielen Ländern der Erde werden so ihre Marktkennntnisse erweitern und ihre Investitionsentscheidungen leichter fällen können.

Mehr als 101.000 Fachbesucher interessieren sich für das Angebot der INTERKAMA 80; davon kamen 26 % aus 35 Ländern ausserhalb Deutschlands. Damit kamen 3 %

INTERKAMA83



Düsseldorf 9. - 15. 11. 83

mehr Besucher auf die INTERKAMA 1980 als zur INTERKAMA 1977. Bereits im Frühjahr 1983 hatten 1.056 Aussteller aus 22 Ländern rund 51.000 m² Ausstellungsfläche gebucht. Damit hat die INTERKAMA 83 sieben Monate vor Beginn der Veranstaltung den repräsentativen Umfang der 80iger Ausstellung mit 49.595 m² netto übertroffen. Bis heute haben sich 1.104 Aussteller auf rund 52.600 m² netto angemeldet.

Da immer mehr ausländische Firmen eigene Tochtergesellschaften in Deutschland gründen oder ihre Erzeugnisse durch deutsche Vertriebsfirmen auf der INTERKAMA präsentieren lassen, war die Zahl der ausländischen Aussteller rückläufig; so waren es 1980 nur noch 188 nach 198 im Jahre 1977. Geht man jedoch nicht von der Nationalität der ausstellenden Firmen aus, sondern von den Exponaten, so war 1980 mehr als ein Drittel der Netto-Ausstellungsfläche von ausländischen Erzeugnissen belegt.

Dem Kunden, dem Fachbesucher, gilt das Interesse des Ausstellers. Dieser Kunde wird aus dem In- und Ausland auf die INTERKAMA kommen, wenn er das Gefühl hat, eine wichtige Messe zu besuchen, auf der er das grösste und beste Angebot der Welt vorfindet. Vor allem wird er Wert darauf legen, alle Neuentwicklungen vorgeführt zu bekommen. Die INTERKAMA, der Welt grösste Messe der Mess- und Automatisierungstechnik, bietet ihm diese Möglichkeit.

Etwas besonderes ist die Sonderausstellung «Angewandte Forschung», die Ausstellung in der Ausstellung. Hier vermitteln Universitätsinstitute, Forschungsinstitute und Forschungsgesellschaften anwendungsorientierte wissenschaftliche Erkenntnisse, die noch nicht Eingang in Produkte und Systeme von Firmen gefunden haben oder deren technische Realisierung gerade erst stattfindet bzw. kurz bevorsteht, Hauptfunktion dieser Sonderschau ist der Gedanken- und Wissenstransfer zwischen anwendungsorientierter Forschung und produzierter Industrie. 1983

*Von Dr.-Ing. Hans Habermann, Präsident der INTERKAMA 83 (redaktionell gekürzt)

findet zum fünften Mal «Angewandte Forschung» auf der INTERKAMA statt, zu der sich bisher 25 Institute und Institutionen angemeldet haben. Auf der 80iger Veranstaltung informierten sich rund 32.000 Fachbesucher über den Stand der «Angewandten Forschung».

Die INTERKAMA-Seminare werden von den Ausstellern in eigener Regie und Verantwortung abgehalten und haben sich mittlerweile zu einem wichtigen Bestandteil der INTERKAMA entwickelt. Hier werden Geräte und Systeme mit ihren Funktionen vorgestellt und erläutert, und die Interessenten werden anhand praktischer Beispiele an diesen Einrichtungen und Systemen geschult. Bisher haben 56 Aussteller insgesamt 239 Vorträge angemeldet, die in der Halle 6, 2. OG stattfinden werden.

Der zweigeteilte Kongress

Bekannte internationale Experten berichten auf dem Kongress über den Stand ihrer Erkenntnisse und über technische Trends; sie diskutieren mit den Kongressbesuchern diese Themen und zeigen gemeinsam die Grenzen auf.

2.120 Kongressteilnehmer, 5 % mehr als 1977, haben 1980 an den Veranstaltungen des Kongresses teilgenommen. Das Konzept

der zweimaligen Durchführung des Kongresses hat sich voll bewährt. Eine Befragung ergab, dass 90 % der Teilnehmer diese Zweiteilung positiv bewerten. 1983 wird der erste Teil des Kongresses am 8. und 9. November und die Wiederholung am 14. und 15. November stattfinden.

Der Kongressbeirat, erstmals auch unter Mitwirkung von vier ausländischen Wissenschaftlern, hat aus einer Fülle von möglichen Themen 4 Kongress-Schwerpunkte zusammengefasst, die sich in zwölf Themengruppen eingliedern lassen. Insgesamt werden 65 Vorträge von 96 Referenten und Koreferenten gehalten. 15 Vortragende kommen aus dem Ausland.

Die 4 Kongress-Schwerpunkte sind:

- Messen, Prüfen
- Steuern, Regeln
- Gerätetechnologie
- Systemtechnik.

Diese 4 Kongress-Schwerpunkte wiederum setzen sich aus folgenden Themengruppen zusammen, wobei jede Themengruppe 4 - 8 Einzelvorträge umfasst:

- Sensoren
- Mustererkennung, Bildverarbeitung
- Prüftechnik und Qualitätssicherung
- Beobachter und Prozessidentifikationsverfahren im praktischen Einsatz

- Sensitivität und Robustheit bei Regelungssystemen
- Steuerungs- und Regelungsverfahren für komplexe Aufgaben
- Bauelemente, Geräte und Systeme der digitalen Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik
- Neue Kommunikationstechniken für die Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik
- Rechnergestützter Systementwurf, Simulation, Software-Engineering
- Praktische Erfahrungen mit verteilten Automatisierungssystemen
- Visuelle und auditive Mensch-Prozess-Kommunikation (Prozessbeobachtung und -bedienung)
- Zuverlässigkeit und Fehlertoleranz von Automatisierungssystemen.

Diese Auswahl verspricht für Wissenschaftler, Ingenieure, Hochschulen, Forschungsinstitute, Hersteller und Anwender der Mess- und Automatisierungstechnik interessante Perspektiven fürs Zuhören und die anschließende Diskussion. Zusammen mit den Exponaten der INTERKAMA 83, den damit verbundenen Seminaren und der Sonderschau «Angewandte Forschung» wird auch der Kongress den Wahlspruch der INTERKAMA 83 erfüllen: «Masstab für morgen».

Ausstellerberichte

Schott-Glaswerke, D-6500 Mainz

Neu entwickelte Geräte und Elektroden für die pH-Messung sowie Programmergänzungen für die Umwelttechnik stellen die Schott-Geräte GmbH, Hofheim, und die Desaga GmbH, Heidelberg, auf der Interkama'83 vor.

Neben dem zukunftsorientierten Programm in der Titration und der Kapillarviskosimetrie werden von der Schott-Geräte GmbH neue pH-Meter gezeigt: ein Mikroprozessor-pH-Meter, das die Bedienung einfacher macht, ein Taschen-pH-Meter mit automatischem Temperaturmessbereich, zu dem es eine neuentwickelte pH-Einstabmesskette mit eingebautem Pt 1000-Widerstandsthermometer gibt.

Sterilisierbare Elektroden mit zugehörigen Messgebern und neue Mikroelektroden sind weitere Innovationen zu dieser Messe.

Die ebenfalls zur Schott-Gruppe gehörende Desaga GmbH präsentiert weiterentwickelte Gerätetypen des erfolgreichen Gasprobennehmers.

Halle 2, Stand 2G04

Leserdienst 50

Haenni & Cie. AG, 3303 Jegenstorf

Die Haenni-Unternehmensgruppe zeigt in Form einer Lehrschau verschiedene Messprinzipien und -methoden, von der mechanischen Druck- und Temperaturmesstechnik bis zur elektronischen Druckerfassung und -regelung. Ausserdem bietet Haenni echte Neuheiten an: elektronische Druckaufneh-



mer mit frontbündiger Membrane aus Hastelloy C und solche für Mediumtemperaturen bis 300° C (ohne zusätzliche Kühlung). Dazu kommen Mehrkanal-Digitalanzeigergeräte und eine Grenzwert-Kontakteinheit. Neben den gebräuchlichen Betriebsdruckmessgeräten zeigt Haenni auch Feindruckmessgeräte, Prüfmanometer und Präzisionsdruckwaagen. Diese werden von amtlichen oder betrieblichen Ueberwachungsorganen als Vergleichsnormale zur turnusmässigen Nachjustierung und Kontrolle der mechanischen und elektronischen Druckmessgeräte verwendet.

Halle 7, Stand 7C24

Leserdienst 51

Sartorius AG, D-3400 Göttingen

Von Sartorius kommt als INTERKAMA-Neuheit die Analysenwaage 1702 MP 8 mit einem Wägebereich von 200 g (ablesbar 0,1 mg), vor allem ausgerichtet auf Rezepturen, statistische Qualitätskontrollen, Zählen von Kleinteilen, Dichtebestimmungen u.ä.m.

In Sachen Bedienung betont der Hersteller, dass die Seiten völlig frei sind von Tasten oder Knöpfen: Von den Seiten her wird nur noch beschickt. Der bemerkenswert grosse Wägeraum - auch für hohe Behälter durch-



aus geeignet - ist von links oder rechts zugänglich, ebenso von oben.

Vorn wird lediglich abgelesen, oder tariert, oder der Wägebereich gewählt (beim Zweibereichs-«Schwestermodell» 1712 MP 8: 30/160 g; 0,01/0,1 mg). Das Ganze per Tastendruck und völlig verwechslungssicher. Per Tastendruck wird die Waage auch auf ihre Umgebungsbedingungen eingestellt. Erschütterungen oder Luftzug eliminiert sie automatisch, registriert nur die Waagschalenbelastung. Das Dosieren ist auf den Punkt genau möglich, die Anzeige läuft weder vor noch nach. Selbst das Nullstellen vor der Wägung erübrigt sich, dafür sorgt Auto-Zero (bei Bedarf auch abzuschalten).

Im übrigen steht MP 8 nicht nur für ausgezeichnetes Wägeverhalten, sondern signalisiert auch die vielfältigen Möglichkeiten für eine Weiterverarbeitung der Wägedaten. Und - last not least - hebt man bei Sartorius den günstigen Preis dieser hochwertigen Analysenwaage hervor, ebenfalls modernster Mikroprozessor-Technologie zu verdanken.

Halle 3, Stand 3C05 Leserdienst 52

Rotronic AG, 8040 Zürich

Mit dem von Firma rotronic ag entwickelten neuen Feststoff-Feuchtesensor «Hygromer C-80» wurde eine neue Aera in der Feuchte-Sensortechnik eröffnet. Aufgrund langjähriger Anwendungs- und Produktions-Erfahrung wurde ein Feuchtesensor entwickelt, der auch den modernsten Anforderungen gerecht wird. Er erlaubt problemfreie Einsätze, wo andere Systeme versagt oder nach kurzer Zeit ihre Tätigkeit eingestellt haben.

Die hervorragendsten Eigenschaften sind:

- hohe Genauigkeit
- schnelle Ansprechbarkeit
- Betaubarkeit
- hohe chemische Beständigkeit (Ammoniak, Lösungsmittel etc.)
- breiter Temperaturbereich (bis zu -50°C und bis +150°C).

Von der Geräteseite her werden Ausführungen angeboten, die mit relativ wenig elektrischem Aufwand Daten erreichen, wie sie im allgemeinen Laborgeräte erzielen. Neben praktischen Handmessgeräten steht für den industriellen Einsatz ein breites Programm von Messumformern — vom einfachsten Hygrostaten bis zum Hochtemperatur-Transmitter — zur Auswahl.

Halle 6, Stand 61B34 Leserdienst 53

Sigrist-Photometer AG 8036 Zürich

Die Firma Sigrist präsentiert ihr gesamtes Fabrikationsprogramm. Das herausragende neue Prozessphotometer ist das kürzlich vom TÜV geprüfte und zugelassene Staub-Emissionsmessgerät. Dieses wird eingesetzt zur Funktionsüberwachung von Nasswäschern, Elektrofiltern und ganz speziell auch zur Ueberwachung von Sackfiltern, bei de-

nen Staubkonzentrationen von 5 bis 20 mg/m³ üblich sind.

Das Fluoreszenzmessgerät wird eingesetzt zur laufenden Ueberwachung von Oeleinbrüchen in Betriebswässern wie Kondensat, Kühlwasser etc. speziell in Kraftwerken.

Das KT30 - Trübungsmessgerät misst selektiv die Trübung in farbigen Medien.

Das Absorptionsmessgerät oder Farbmessgerät KA100 wird eingesetzt zur kontinuierlichen Messung von Farbzahlen nach ASTM, APHA HAZEN, Sybolt etc. in der Petrochemie, in der Chemie und auch in Wasserwerken.



Das Trübungsmessgerät KJT25 eignet sich speziell zur Trübungsmessung im Klärlagenauslauf. Trübungswerte sind eine Indikation für die Funktion der gesamten Anlage. Dieses Gerät eignet sich vor allem auch zur Steuerung der Flockungsmittelzugabe in der Wasseraufbereitung.

Halle 7, Stand 7C20 Leserdienst 54

N. Zivy & Cie. S.A., 4104 Oberwil

Die Firma stellt ihr ausgedehntes Programm an mechanischen und elektronischen Zählern aus. Das Angebot an Zivytronic-Zählern und -Steuerungen wurde erweitert und unter Verwendung der neuesten Entwicklungen der Elektronik stets verbessert.

Die Auswahl an Grundauführungen mit zur Wahl stehenden Optionen (Zusatzfunktionen) erlauben es, allen Problemen der individuellen Zählung, Messung und Steuerung auf ökonomische Art gerecht zu werden. Mikroprozessorgesteuerte Einheiten stehen für komplexere Anwendungen zur Verfügung.

Beachtlich sind Kombinationen für gleichzeitiges Messen von Drehzahl und Vorschub, oder Geschwindigkeit und Länge. Sowohl Drehzahl als auch Längen (bzw. Umdrehungen) lassen sich vorwählen und steuern.

Die neue Familie der Inkrementalgeber ist nicht nur wesentlich preisgünstiger gewor-

den, sie umfasst auch neue Möglichkeiten: Vor- und Rückwärtszählung ohne Diskriminierung im Zähler. 3 verschiedene Impuls/Umdrehungs-Verhältnisse können im gleichen Geber zur Verfügung stehen.

Die Auswahl an Fadenspannungsmessern (Zugkraftmessern) für die Textilindustrie wurde durch verschiedene Ausführungen, analog und digital, erweitert.

Halle 8, Stand 8F01 Leserdienst 55

Dr. B. Lange GmbH D-4000 Düsseldorf 11

Wie auf den früheren Düsseldorfer Messtechnik-Messen ist die Dr. Bruno Lange GmbH auch auf der diesjährigen INTERKAMA in Düsseldorf vertreten und zeigt neben bewährten Produkten eine ganze Reihe von Neuheiten aus ihrem breiten Produktionsprogramm.

Auf dem Gebiet der Oberflächenmesstechnik werden die neuen Reflektometer gezeigt, für die erst kürzlich die Genehmigung erteilt wurde, dass sie mit dem DIN-geprüft-Zeichen versehen werden dürfen. Diese Reflektometer messen den Glanz von ebenen Oberflächen. Für verschiedenen Glanz gibt es drei Geräte. In dem Reflektometer RB3 sind jedoch die Messgeometrien der drei Geräte vereinigt; dieses Gerät ist für Anwender bestimmt, die es mit wechselndem Glanz zu tun haben. Die vier Geräte werden mit Akkus oder Mignon-Zellen gespeist und sind daher netzunabhängig, können also auch im Freien, z.B. an Bewitterungsständen und an Gebäuden, eingesetzt werden.

Ein weiteres Gerät von Lange auf dem Gebiet der Oberflächenmesstechnik, das Farbmessgerät LFM3, wird für die meisten INTERKAMA-Besucher neu sein, obwohl es schon 1982 auf der ACHEMA vorgestellt wurde. Das mikroprozessorgesteuerte Gerät hat eine Folientastatur, drei 5-stellige Digitalanzeigen und einen Metallpapier-Matrix-Drucker, der die Messergebnisse dokumentiert. Das Gerät wird automatisch kalibriert und hat eine automatische Fehleranzeige.

Die Produktgruppe Photometer/pH-Meter zeigt zur INTERKAMA ebenfalls neue Geräte. Da ist einmal das Mikrocomputer-pH-Meter LEC 100. Mit diesem Gerät können der pH-Wert, die Temperatur und Redoxpotentiale gemessen werden; aber auch indirekte Messungen (Titrations) sind möglich. Die Elektrodenkalibrierung wird bei dem Gerät durch Bedienung von nur zwei Tasten automatisch durchgeführt. Ein weiterer Komfort: alle Fehlermeldungen werden angezeigt, man braucht nicht in der Bedienungsanleitung die Interpretation der Meldung zu suchen.

Diese Produktgruppe hat in diesem Jahr das Trio von elektrochemischen Kleingeräten komplettiert. Neben das pH-Meter LpH und das Temperaturmessgerät LTC ist das Sauerstoffmess-Gerät LOX getreten. Die drei Geräte passen bequem in die Kitteltasche und sind für den Feldeinsatz im Wasser- und Abwasserbereich bestimmt.

Das Sortiment der Fertigreagenzien (Dr.

Lange-Küvetten-Test[®]) wird ständig erweitert; der neuste Test ist die Nitrat-Prüfung. In der Produktgruppe Prozessphotometer/Trübungsmessgeräte kann das Labor-Trübungs-Photometer LTP5 als Neuheit betrachtet werden. Das Gerät besitzt praktisch keine Bedienungselemente und erlaubt zwei Betriebsmethoden: mit und ohne Farbkompensation.

Es wurde in den letzten Monaten von den Anwendern begeistert aufgenommen. Ganz neu und das erste Mal auf einer Messe ist das Nitrat-Prozess-Photometer, das laufend die Nitrat-Konzentration eines durchfließenden Wassers dadurch misst, dass Nitrat UV-Licht eines bestimmten Wellenlängenbereiches absorbiert und diese Absorption mit einer zum Patent angemeldeten Schaltung ausgewertet wird. Gerade jetzt, wo die Ueberwachung von Wasser auf Nitrat so wichtig ist, dürfte dieser Monitor für viele INTERKAMA-Besucher interessant sein.

Halle 2, Stand 2G16

Leserdienst 56

Laboratoriums- und Apparatechnik

Neues Massenspektrometer-System Finnigan MAT 271/45 für die höchstpräzise Gasanalyse

Die Auflösung der Massenmultipletts in dem für die Analyse von Gemischen aus Edel-, Permanent- und Kohlenwasserstoff-Gasen relevanten Massenbereich durch ein höchststabiles einfachfokussierendes Massenspektrometer ist die wesentlichste Voraussetzung für eine Gasanalytik höchster Genauigkeit und Reproduzierbarkeit.

Das Massenspektrometer-System Finnigan MAT 271/45, bestehend aus einem stigmatisch fokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer MAT 271 (90° Ablenkung, 46 cm effektiver Radius) und dem Hewlett-Packard Tischcomputer 9845 B, erfüllt alle Voraussetzungen für die höchstpräzise Multi-Komponenten-Gasgemischanalyse im Bereich der

- Reinstgas-Kontrolle,
- Eich-Gasgemisch-Ueberwachung,
- Analytische Kontrolle von petrochemischen Produkten und Prozessen,
- Spurengas-Analyse für den Schutz von Katalysatoren,
- Gasanalytik bei Kohlenpyrolyse und -Vergasung,
- Analytischer Ueberwachung von Fermentations- und anderen Bioreaktionsprozessen,

- «Fission»-Gasanalyse und Edelgas-Isotopen-Bestimmung in der Kernforschung,
- Ueberwachung von Kernbrennstoff-Wiederaufbereitungsanlagen,
- Leichtgas-Isotopen-Analysen für die Kernfusions-Forschung.

Das Massenspektrometer-System Finnigan MAT 271/45 kann mit allen Systembausteinen für automatische Probenzuführung, massenspektrometrische Messung, Datenerfassung und Analysenauswertung angeboten werden. Verschiedene Ausbaustufen ermöglichen

- die «Batch»-Analyse manuell eingeführter Einzelproben,
- eine voll automatisierte Multiprobenanalyse für maximal 54 «Batch»-Proben ohne Einwirkung des Bedienungspersonals,
- die kontinuierliche Analyse von einzelnen Prozessgasströmen oder die segmentielle Analyse einer grösseren Zahl von Prozessströmen.

Das Massenspektrometer-System Finnigan MAT 271/45 übertrifft alle konventionellen Standard-Spezifikationen der massenspektrometrischen Gasanalyse:

- «Hochaufgelöste» Gasanalyse bei Multiplett-Auftrennung.
- Stabilität, Reproduzierbarkeit und Druckproportionalität für lange Standzeiten der System-Eichung.

- System-Integration mit dem HP 9845 B Tischrechner für schnellen Probendurchsatz im manuellen und automatischen Messbetrieb.

Es ist das erste Massenspektrometer-System, das in Mechanik und Digitalelektronik, in Hardware und Software konsequent für die hochauflösend-massenspektrometrische Gasanalytik mit höchster Analysengenauigkeit bei leichter Bedienbarkeit und hoher Analysen-Produktivität entwickelt wurde.

Leserdienst 57

Microbore-HPLC: Eine neue Instrumenten-Kombination von LKB

Die Microbore-Säulentechnik ist eine der sich am schnellsten entwickelnden Methoden innerhalb der HPLC. Die grössten Vorteile dieser Technologie liegen in dem drastisch reduzierten Lösungsmittelverbrauch und den niedrigen Nachweisgrenzen verglichen mit der konventionellen HPLC. LKB stellt in diesen Tagen eine Gerätekonzeption vor, die, obwohl sie vollständig modular aufgebaut ist, eine auf die Microbore-HPLC und den damit verbundenen Problemstellungen zugeschnittene Instrumentierung anbietet:

Die HPLC-Pumpe LKB 2150, mit einer Flussrate bis hinab zu 10 $\mu\text{l}/\text{min.}$, gewährleistet eine maximale Auflösung hinsichtlich der Trennergebnisse und extreme Lösungsmittelsparungen. Der konstante und pulsationsfreie Fluss verringert das Rauschen der Detektoren, so dass dadurch bereits niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden können, verbunden mit einer verlängerten Lebensdauer der Microbore-Säulen.

Darüber hinaus erlauben die integrierten Mikroprozessorsteuerung und das funktionelle Frontpanel der HPLC-Pumpe ein einfaches, anwendungsorientiertes Setzen und Ueberwachen der Betriebsparameter.

Der Controller LKB 2152 übernimmt sowohl die Funktion eines Hochleistungs-



Gradientenformers als auch die eines Steuergerätes für komplette HPLC-Anlagen. Er kann zur externen Steuerung von zwei HPLC-Pumpen LKB 2150 und damit zur Bildung eines hochgenauen Lösungsmittel-Gradienten für konventionelle Flussraten (0,5 bis 5 ml/min.) eingesetzt werden.

Für die Microbore-Technik bietet er darüber hinaus aber noch die Möglichkeit der Erzeugung eines Gradienten auf der Niederdruckseite mittels Proportionsventil. Damit ist es möglich - bedingt durch kleinste System-Totvolumina - die Gradienten-Technik auch bei kleinsten Flussraten, wie sie bei der Microbore-HPLC zwingend notwendig sind, optimal einzusetzen. Die Steuerung der beiden unterschiedlichen Gradienten-Techniken und Automatisierung des Systems kann von einem Controller durchgeführt werden.



Das Durchflussphotometer LKB 2151 arbeitet mit variablen Wellenlängen zwischen 190 und 600 nm und zeichnet sich durch sehr geringes Rauschen aus. Die neue Mikro-Durchflusszelle, mit einer direkt auf die Microbore-Säulen abgestimmten Geometrie, hat eine Schichtdicke von 3 mm und ein Zellvolumen von nur 0,8 µl. Diese Kombination gewährleistet höchstmögliche Auflösung verbunden mit maximaler Empfindlichkeit.

Der Micro-Injector LKB 2154 verfügt über eine innenliegende Probenschleife und ermöglicht die hochgenaue Aufgabe kleinster Probenmengen. Zur Standardausrüstung gehört eine 1-µl-Probenschleife, als Zubehör sind aber auch Schleifen von 0,5 und 5 µl Volumen lieferbar.

Für das neue Microbore-HPLC-System, die jüngste Entwicklung in der LKB-HPLC-

Familie, werden verschiedene Microbore-Säulen angeboten. Diese bestehen aus glausgekleidetem Edelstahl, wodurch maximale Trennleistung und höchste Lebensdauer erreicht werden. Die Säulendimension beträgt 1 mm x 250 mm.

Ausführlicher Informationen zur Microbore-HPLC und dem dazugehörigen LKB-System erhalten Sie durch:

Leserdienst 58

Moistu-Trac, neues Analysengerät für Labor und Prozess

Ein äusserst schnelles Gerät für das Labor oder im Prozess zur Probeanalyse.

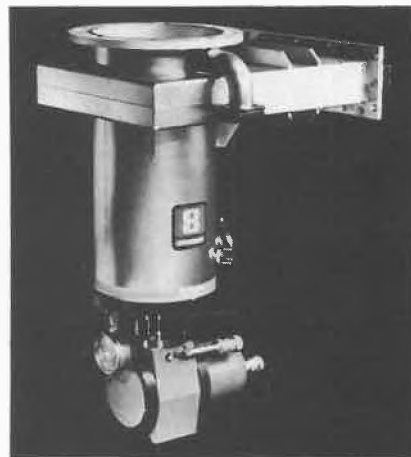


Probe eingeben und Startknopf drücken. Keine umständliche Mechanik oder Messzeitkalibrierung. Der Moistu-Trac hat eine solide Ausführung. Ein eingebauter Mikroprozessor ermittelt bereits Feuchtigkeits-hochrechnungen in ca. 3 Minuten. Endgültige Ergebnisse werden nach ca. 5 bis 20 Minuten mit einer Genauigkeit $\pm 0.1\%$ angezeigt (materialabhängig). Selbstdiagnoseeinrichtung, sowie eine Waage mit automatischer Tariereinrichtung sind selbstverständlich, sodass eine vorherige Materialeinwaage entfällt. Die variable Trocknungstemperatur ermöglicht den Einsatz einer Vielzahl von unterschiedlichen Produkten. **Leserdienst 59**

Die neue Kryopumpenserie von Varian verbessert Leistung, Zuverlässigkeit und Wartungsfreundlichkeit durch Integration der Komponenten

Cryostack (eingetragenes Warenzeichen), eine neue Serie von besonders leistungsfähigen

Kryopumpen und Kryokompressoren, wurde von Varian Industrial Products Operation (IPO) eingeführt. Entwickelt und hergestellt von Varian, bietet die 'Cryostack'-Serie ein Design, aufbauend auf integrierten Komponenten, um verbesserte Leistung, Zuverlässigkeit und Wartungsfreundlichkeit für Anwendungen in der Halbleiter- und Bauelementherstellung und ebenso in Forschung und Entwicklung zu erzielen.



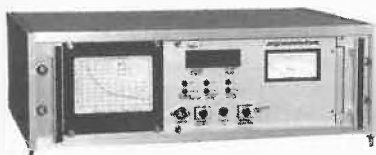
In Verbindung mit Varian's Hochleistungs-Kryokompressor hat der Kühkopf 25% höhere Werte bei Kurzzeit- und Dauerkapazität. Durch einen höheren Uebernahmepressur der Kryopumpen werden Vorevakuierungs- und Zykluszeiten verkürzt. Die Pumpen können ausserdem bei höheren Prozessdrücken betrieben werden.

Vier der sechs 'Cryostack' Modelle sind als komplette Pumpmodule ausgelegt. Aufgrund ihrer besonders kompakten Bauweise, die einen hohen Leitwert garantiert, haben die integrierten Module bis zu doppelter Pumpgeschwindigkeit gegenüber Anordnungen, die aus Einzelkomponenten aufgebaut sind. Grössere Pumpkapazität erhöht den Durchsatz des Systems, verkürzt die Zykluszeiten und beschleunigt den Abpumpvorgang bis zum Basisdruck.

In allen 'Cryostack'-Pumpen verdoppelt die patentierte, mehrfachbeschichtete zweite Kühlstufe die Pumpkapazität für Wasserstoff. Als Konsequenz verdoppelt sich die Zeit zwischen den Regenerationszyklen und die Pumpe kann länger in Betrieb bleiben.

Verschiedene Eigenschaften des 'Cryostack' sorgen für eine hohe Betriebsbereitschaft des

WIR MESSEN SAUERSTOFF



programm electronic

bei verfahrenstechnischen Prozessen
(bis in den Spurenbereich)

Deutschland
Programmelectronic
Auslieferungslager
Teckstrasse 40
D-7321 Zell u.A.
Tel. 07164-4878

Oesterreich
Inteco GmbH
Bahnhofstrasse 9
A-8600 Bruck/Mur
Tel. 03862-53110
Telex 36720

Schweiz
Programmelectronic
Härdlistrasse 14
CH-8957 Spreitenbach
Tel. 056/71 52 33
Telex 59684

Systems. Zum Beispiel die Bandbreite der möglichen Betriebsspannungen und die Wassertemperaturtoleranz ermöglichen ununterbrochenes Arbeiten der Kryopumpe, selbst bei Schwankungen der Versorgungsgrößen. Die Fähigkeit der Pumpe, kurzzeitig grosse Gaslasten zu verkraften, ist ein wesentlicher Vorteil bei Vakuumeinbrüchen. Die patentierten Dichtungen der zweiten Kühlstufe ermöglichen längere Intervalle zwischen routinemässigen Wartungen.

Der Anwender profitiert von den niedrigen Anschaffungs-, Betriebs- und Wartungskosten der 'Cryostacks'. Im Gegensatz zu anderen Cryopumpen benötigen die Cryostack-Pumpen von Varian keinen flüssigen Stickstoff, was zu Einsparungen bis zu DM 4000.— jährlich führen kann. Durch die geringe Leistungsaufnahme der Pumpen können Einsparungen der Stromkosten von weiteren DM 2000.— erzielt werden. Varian bietet ausserdem computerkompatibles Zubehör für vollständige Automation an.

Leserdienst 60

Spezialitäten für Chemie und Labor

Besonders im Chemie- und Laborbereich entstehen Probleme der Abdichtung und der Leitung aggressiver Medien, oft bei hohen Temperaturen, wie auch des Personenschutzes, welche bis anhin nur schwer oder gar nicht gelöst werden konnten.

Es wurden deshalb spezielle Produkte entwickelt, welche auf einzigartige Weise neue Lösungen bieten:

Dichtungstechnik

Silcoflon und Vitoflon O-Ringe mit Silikon- oder Viton-Kern nahtlos mit Teflon® FEP ummantelt - widerstehen hohen Temperaturen und sind flexibel. Als Neuheit: Eine Doppelwand-Ummantelung verstärkt die nahtlose Teflon®-Hülle beträchtlich. Ringinnendurchmesser ab 3 mm möglich (je nach Schnurquerschnitt), aber auch bis zu sehr grossen Abmessungen, die nicht formgebunden sind.

Springflon O-Ringe mit Kern als rostfreie Feder, nahtlos mit Teflon® ummantelt. Für Tieftemperaturbereich bis -200°C und sehr hohe Drücke dank Entlüftungsbohrungen (auf Wunsch).

Schlauchtechnik

Chemoflex hochflexibler Schlauch in Teflon® FEP, transparent, min. Innenradius 1/2 des Innendurchmessers, stauch- und dehnbar, Temperaturbeständigkeit -50°..... +200°C, nicht transparent, erhältlich mit Innendurchmesser bis 32 mm.

Multichem speziell druckfester und flexibler Schlauch: Innen Teflon® FEP; Textilgeflecht in Dacron® als Druckträger. Mantel in thermoplastischem Kautschuk, bei Innendurchmesser 3 bis 12 mm Betriebsdruck zwischen 30 und 20 bar (bei 20°C) temperaturbeständig bis +130°C.

Spraytechnik

Sprayline chemisch-technische Sprays: Breites Sortiment von Teflon® und verschiedenen

Silikon-Sprays, Rostschutz- und Kriechhöle, Schnellreiniger, Lecksuchspray. Als Spezialität: Abdeckspray für die Wiederverwendung gebrauchter Verpackungen und Handreiniger ohne Wasser in Schaumsprayform. PTFE-Gleitlack für Auftrag mit Pinsel oder zum Spritzen mit Spritzpistole. Eigenentwicklungen auf Kundenwunsch.

Weltneuheit

Surviver sauerstoffgespeiste Fluchtmaske bringt selbst in sauerstofflosen Räumen grössere Überlebenschancen. Die Speisung mit Sauerstoff während bis zu fünfzehn Minuten ermöglicht die Flucht aus dem Gefahrenbereich.

Leserdienst 61

Neue elektronische Analysenwaage Mettler AE100: Eine echte Alternative!

Die erfolgreiche AE-Reihe elektronischer Analysenwaagen von Mettler hat mit der neuen AE100 eine sinnvolle Ergänzung erhalten. Sinnvoll deshalb, weil mit der AE100 eine echte Alternative zu den herkömmlichen mechanischen Analysenwaagen entwickelt wurde und weil sie für alle diejenigen Anwendungen eine preislich attraktive Lösung bildet, für die ein Wägebereich von 109 g ausreicht.



Auch bei der AE100 wurden die Erkenntnisse modernster Waagentechnologie in die Praxis umgesetzt. Sie verfügt über einen Wägebereich von 109 g und eine Ablesbarkeit von 0,1 mg. Mit der bewährten 1-Tasten-Automatik besitzt der Benutzer ein Optimum an Bedienungskomfort. Dazu gehören aber auch die extrem tief liegende Waagschale und der hohe, seitlich und von oben bequem zugängliche Wägeraum. Die Messwerte lassen sich über einen Datenausgang (Option) zuverlässig an einen Drucker, Rechner oder Computer übermitteln.

Mit der AE100 werden einerseits die mechanischen Analysenwaagen abgelöst, andererseits besteht beispielsweise für Schulen mit angespanntem Budget die Möglichkeit, eine

moderne elektronische Analysenwaage zu einem tragbaren Preis anzuschaffen.

Leserdienst 62

Dialysemembranen

Zur Dialyse geeignete Membranen sind symmetrisch strukturierte, poröse Folien auf Cellulosebasis. Sie sollen möglichst dünn sein, damit die Diffusionsstrecke kurz ist und hohe Stofftransportraten erzielt werden können. Dialysemembranen sind als Schläuche oder Folien erhältlich.

Spectra/Por-Standard-Dialyseschläuche bestehend aus regenerierter Cellulose. Sie tragen praktisch keine festen Ladungen und weisen daher keine Adsorptionseffekte auf, wenn 0,01 n Essigsäure als Lösungsmittel benutzt wird. Spectra/Por-Standard-Dialyseschläuche verhalten sich, als ob sie Poren bestimmter Grösse aufwiesen. Tatsächlich ist die Spectra/Por-Folie jedoch ein Gel. Damit sich die Porenstruktur nicht verändert, muss daher jede mechanische Beanspruchung der Membranen vermieden werden.

Spectra/Por-Standard-Dialyserschläuche werden trocken aber mit Glycerin konditioniert geliefert. Vor dem Gebrauch werden sie in Wasser gelegt, um das Glycerin und eventuelle Verunreinigungen herauszuwaschen. Einmal gewässerte Membranen dürfen nicht wieder austrocknen. In diesem Fall schrumpft die Membran und verändert ihre Porenstruktur in unkontrollierter Weise. Spectra/Por-Standard-Dialyseschläuche sind mit molekularen Trenngrenzen im Bereich 6-8000, ca. 3500 und 12-14000 mit verschiedenen Durchmessern lieferbar. Wollen Sie einen detaillierten Katalog erhalten, dann kreuzeln Sie unsere Leserdienstkarte.

Leserdienst 63

Für jede Anwendung den richtigen RI-Detektor

Der Erma RI-Detektor ERC 7510 für die HPLC verfügt über einmalige Leistung zu vorteilhaftem Preis.

Der grosse dynamische Messbereich und das geringe Eigenrauschen gestatten die lineare Detektion von Substanzen von 10 ng bis 0,5 mg in einem Analysenlauf (Eigenrauschen $2,5 \times 10^9$ RIU, Messbereich $1,5 \times 10^7$ bis $3,2 \times 10^4$ RIU/FS).

Die eingebaute elektronisch geregelte Ulthar-mostatisierung gewährleistet eine optimale Stabilität. Ein Mess-Referenzzellen-Spülventil sorgt für einfache Handhabung. Der RI-Detektor ERC 7520 ermöglicht einen linearen Nachweis von Probenmengen von 500 Nanogramm bis 6,5 Milligramm.

Die präparative Ausführung, der Typ ERC-7530, ist zum Nachweis von Probenmengen von 5 Mikrogramm bis 65 Milligramm geeignet bei Durchflussraten von bis zu 100 ml/Min. Verlangen Sie Unterlagen mit:

Leserdienst 64

Verfahrenstechnik

Rauch- und Staubdichtemessgerät

Das Inor Rauch- und Staubdichtemessgerät RT 3 dient zur Kontrolle der Rauch- und Staubdichte in Verbrennungsanlagen, Kraftwerken, Fahrzeugen, Heizzentralen, Müllverbrennungsanlagen, Räumereien usw. Das Gerät wird auch zur Überwachung der Staubdichte in Tunnels, Staubfilteranlagen usw. eingesetzt.



RT 3 arbeitet nach dem photometrischen Prinzip und besteht aus Lichtsender, Lichtempfänger und Auswertgerät. Zur Auswertung des erhaltenen Signales werden Anzeigergeräte, Schreiber und Meldeanlagen extern angeschlossen. Sämtliche Teile des Gerätes sind äusserst robust gebaut und sehr betriebssicher.

Das Auswertgerät enthält einen stufenlos einstellbaren Grenzwertschalter, der eine vorgewählte Dichte signalisiert. Die Alarmgabe kann zeitlich verzögert erfolgen.

Leserdienst 65

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 66

BSP - 4000 Feuchtigkeitsmess- und Regelsystem

Feuchtigkeit bedeutet Geld. Zu hohe Feuchtigkeit und damit Produktionsausschuss verringert den Profit, genauso wie zu geringe Feuchte, die durch Überdickung ihren Gewinn im wahrsten Sinne des Wortes «verbrennt».



Die Antwort hierauf kann nur das Feuchtigkeitsmess- und Kontrollsystem BSP-4000 geben.

Da es nicht nur die Feuchtigkeit anzeigen kann, sondern auch in der Lage ist, eine automatische, kontinuierliche Prozessregelung zu übernehmen, schützt das BSP-4000-System vor Überdickung und verringert dadurch Ihre Energiekosten. Leserdienst 67

Bis zu 93% Wirkungsgrad mit der neuen Normerhitzer-Baureihe

Diese Baureihe öl- und gasgefeuerter Thermalölerhitzer für die Beheizung von Anlagen



zur indirekten Wärmeübertragung im Leistungsbereich von 0,1 bis 4,8 MW ist für alle Anwendungsbereiche für Temperaturen bis 350° C konzipiert. Die Erhitzer werden im eigenen Werk in Serien - nach dem Baukastenprinzip - hergestellt. Die zu dieser Heizanlage dazugehörigen Anlageteile der Bertrams-Systemtechnik können mit der jeweils kostengünstigsten Lösung auf jeden Bedarfsfall vom Erhitzer bis zur anschlussfähigen Kompaktanlage abgestimmt werden. Der weltweit anerkannte Qualitätsstandard erlaubt ein hohes Mass an Betriebssicherheit mit entsprechend langer Lebensdauer (z.B. 5 Jahre Garantie auf der Erhitzerschlange).

Leserdienst 68

Industriesauger, der seinem Namen gerecht wird

Optimaler Abscheidegrad

Mit dem neuen Industriesauger, Typ ANAG, M35, E3, kann dank der grossen Filterfläche ein nahezu 100%-iger Abscheidegrad erreicht werden. Der grobe Staub wird mittels Zentrifugalkraft abgetrennt und fällt in den Staubsammelbehälter. Der Feinstaub wird von den Filtern zurückgehalten. Je nach Einsatz des Saugers können Filtertaschen, Patronen oder Filterkerzen bis zu Filterflä-

Neue Vertretung

Neue Vertretung Wangen-Pumpen

Alfa Ingenieurbureau AG in Rheinfelden hat mit der Übernahme des Verkaufsprogrammes der Pumpenfabrik Wangen eine gute Ergänzung des bereits bestehenden Pumpensortiments erreicht. Das neue Pumpenprogramm umfasst eine breite Palette von Exzenterschneckenpumpen wie z.B. Kleinstexzenterschneckenpumpen zum Dosieren, Rachenrichterpumpen für Abfüllanlagen, Kammerschneckenpumpen zur kontinuierlichen Förderung und Ausformung kompakter Festmassen.

Aus dem breiten Einsatzgebiet der universell einzusetzenden Exzenterschneckenpumpen, nachstehend einige der wichtigsten Industrien: Abwasser und Klärtechnik, Bauindustrie, Chemische Industrie, Farb- und Lackindustrie, Keramische Industrie, Landwirtschaft, Lebensmittelindustrie, Papier- und Zellstoffindustrie, Wasserwerke und Zementfabriken.

Als Generalvertretung für die Schweiz wird Alfa AG ein Ersatzteil-Lager in Rheinfelden bereithalten. Informationen über das gesamte Verkaufsprogramm Wangen Pumpen:

Leserdienst 69

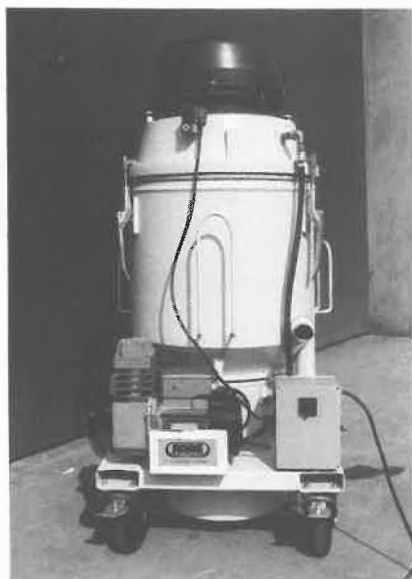
chen von 11 m2 eingesetzt werden. Für alle Filtermedien liegen entsprechende Prüfberichte vor.

Konstante Saugleistung

Das Gerät ist für den Dauerbetrieb bestens geeignet. Dank der automatischen Filterreinigung mittels Pressluft (Kleinkompressor aufgebaut) kann eine konstante Saugleistung garantiert werden. Schwierigste Stäube, z.B. Russ und Aerosil, bei denen herkömmliche Sauger innert kurzer Zeit verstopfen, können somit ohne Probleme über Stunden gefördert werden.

Grosse Geräteauswahl

Das Baukastenprinzip ermöglicht zudem das Zusammenstellen einer Vielzahl von Varianten. Da das Gerät mit 4 grossen Rädern ausgerüstet ist, wird das Fahren auf unebenem und schmutzigem Boden erleichtert.



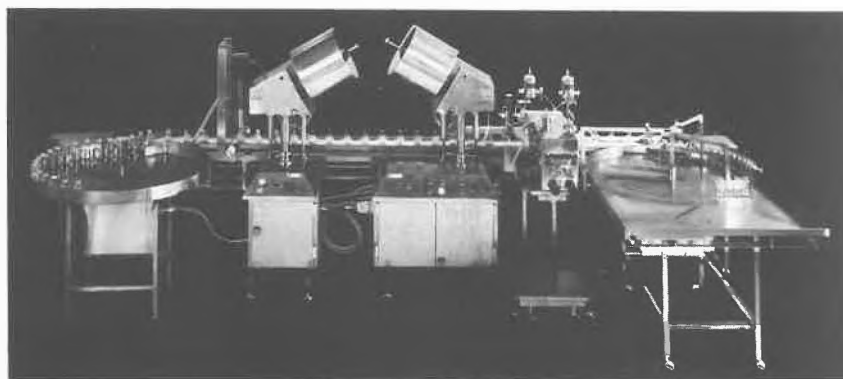
Sonderausführung

Der Industriesauger ist in ex-geschützter Ausführung lieferbar, mit elektrischem oder pneumatischem Antrieb, in Normalstahl, Chromnickelstahl oder Alu. **Leserdienst 70**

Steril filtrieren, exakt dosieren, alles in einem Arbeitsgang

Das Steridose 80-Dosiersystem hat sich seit einigen Jahren in Spitalapotheken, Forschungs- und Pharmabetrieben als Dosiereinheit bestens bewährt. Nun wurde für grössere Abfüllmengen die Steridose 90-Füllmaschine entwickelt. Dosiermengen von 500 bis 1000 ml können jetzt schnell, sicher und wirtschaftlich abgefüllt werden, verbunden mit den gleichen Vorteilen wie bei Steridose 80, d.h.

- gleichzeitige Sterilfiltration
 - integrierter Bubble-Point Test
 - manueller, halb- oder vollautomatischer Betrieb
 - kein Nachtropfen
 - Füllgenauigkeit ± 0,5 %.
- Zusätzlich zu den Dosiermaschinen Steridose



80/90 können komplette Fülllinien angeboten werden (siehe Bild), die GMP-gerechte Abfüllungen von kleinen und mittelgrossen Chargen (Ampullen, Vials oder Flaschen von 1 bis 1000 ml), mit Fließbandvorschub, erlauben.

Alle Komponenten, wie

- Dosiermaschinen
- Gummistopfen-Container mit autom. Aufsatzarm
- Aluminiumkapseln-Container mit autom.

Aufsetzarm

- Verkapselungswerkzeug
- Zuführ- und Sammeltsche, sind in Modulbauweise konzipiert und können individuell zusammengekuppelt werden. Der verwendete Werkstoff ist grundsätzlich V4A Stahl hochglanzpoliert.

Für die Beratung, den Verkauf und den Service in der Schweiz und in Oesterreich ist die Filtertechnologie AG in Frauenfeld zuständig.

Leserdienst 71

Chemie-Wirtschaft

Hoehst-Bericht über das 1. Halbjahr 1983

Das Weltgeschäft von Hoechst hat sich im 2. Quartal gegenüber den ersten drei Monaten gleichbaren Zeitraum des Vorjahres. Eine Besserung zeigte sich vor allem in Asien, Nordamerika und Afrika. In Landeswäh-

	1. Halbjahr 1983	1. Halbjahr 1982	Halbjahres-durchschnitt 1982	Veränderungen in % gegenüber	
				1. Halbjahr 1982	Halbjahres-durchschnitt
I. Hoechst-Welt					
1. Umsatz (Mio DM)					
Gesamt	18'140	17'920	17'493	+ 1,2	+ 3,7
Inland	4'775	4'780	4'604	- 0,1	+ 3,7
Ausland	13'365	13'140	12'889	+ 1,7	+ 3,7
2. Gewinn vor Steuern (Mio DM)	804	558	536	+ 44,1	+ 50,0
in % vom Umsatz	4,4	3,1	3,1		
II. Hoechst AG					
1. Umsatz (Mio. DM)					
Gesamt	6'388	6'364	6'178	+ 0,4	+ 3,4
Inland	2'967	2'869	2'805	+ 3,4	+ 5,8
Ausland	3'421	3'495	3'373	- 2,1	+ 1,4
Exportanteil	53,6 %	54,9 %	54,6 %		
2. Gewinn vor Steuern (Mio DM)	454	365	339	+ 24,4	+ 33,9
in % vom Umsatz	7,1	5,7	5,5		
3. Belegschaft					
Personalaufwand (Mio DM) (ohne Pensionsfonds)	1'736	1'723	+ 13	+ 0,8	
Personalstand am 30.6.	60'057	60'751	- 694	- 1,1	

rung gerechnet, erreichten auch unsere Gesellschaften in Westeuropa höhere Umsätze; durch veränderte Währungsparitäten ergibt sich bei der Umrechnung in DM ein leichter Rückgang.

Zur Umsatzverbesserung trugen besonders die Arbeitsgebiete Pflanzenschutzmittel, Tenside und Hilfsmittel und Pharma bei, wobei regional zum Teil beachtliche Unterschiede zu beobachten sind. Das Verhältnis von Preisen und Kosten bei Kunststoffen hat sich in Westeuropa verbessert, in USA ist es nach wie vor unbefriedigend. Unverändert schwierig ist die Preissituation bei Düngemitteln.

Der Gewinn vor Steuern stieg von 558 Mio DM auf 804 Mio DM; das ist gegenüber dem sehr schwachen 1. Halbjahr 1982 eine Steigerung von 44,1%. Bessere Ergebnisse wurden in fast allen Regionen erzielt, erfreulicherweise auch von Gesellschaften, die im vergangenen Jahr Verluste ausgewiesen haben. In der Hoechst AG hat die Zunahme der verkauften Mengen im Mai und Juni dazu geführt, dass der Umsatz des 1. Halbjahres 1982 leicht übertroffen werden konnte. Der Rückstand im Export ergibt sich aus der Veränderung der Wechselkurse und Preiseinbußen. Die Preisbewegungen im Inland haben sich, abgesehen von der Entwicklung bei Düngemitteln, in engen Grenzen gehalten. Preisbedingte Umsatzzunahmen und -einbußen glichen sich praktisch aus.

Die Auslastung der Kapazitäten war im 2. Quartal mit 79% deutlich höher als im 1. Quartal 1983, in dem sie 75% betragen hatte. Die Vorräte sind nicht höher als zum Jahresbeginn und liegen merklich unter den Durchschnittsbeständen des Vorjahres.

Der bessere Mengenabsatz und interne Massnahmen zur Kostensenkung führten zu einer Erhöhung des Gewinns vor Steuern auf 454 Mio. DM. Dies entspricht einer Zunahme von 24,4% gegenüber dem 1. Halbjahr 1982. Die Zahl der Mitarbeiter ging gegenüber dem 30.6.1982 um 694 zurück. Der Personalaufwand ist in etwa gleichgeblieben.

Aufgrund der vorliegenden Zahlen für Juli und August erwarten wir, dass sich das Geschäft weiterhin positiv entwickelt.

Sandoz im ersten Halbjahr 1983

Der Sandoz-Konzern erzielte im ersten Halbjahr 1983 einen Umsatzanstieg von 5% auf 3,3 Milliarden Franken. In lokalen Währungen beträgt die Zuwachsrate 14%. Die Verkäufe der im März akquirierten Firmen Sodyeco und Zoecon sind in diesen Zahlen eingeschlossen.

Die Umsätze der Departemente haben sich wie folgt entwickelt (siehe Tabelle).

Das Farbengeschäft belebte sich spürbar in Nordamerika, stagnierte aber immer noch in den meisten übrigen Märkten. Pharma zeichnete in zahlreichen Absatzgebieten, namentlich in den USA, eine erfreuliche Um-

	1. Semester 1982 Mio Fr.	1. Semester 1983 Mio Fr.	Veränderung %
Farben	676	747	+ 11
Pharma	1352	1491	+ 10
Agro	209	213	+ 2
Saatgut	421	388	- 8
Ernährung	467	450	- 3
Total	3125	3289	+ 5

satzsteigerung; die neuen Produkte entwickelten sich weiterhin dynamisch. Das Agrogeschäft wurde durch die Devisenknappheit wichtiger Absatzländer sowie durch die anhaltend schwierige Lage der nordamerikanischen Landwirtschaft beeinträchtigt. Letztere führte auch zu einer Rückbil-

dung der Verkäufe bei Saatgut. Der Umsatz des Departementes Ernährung schwächte sich wechsellkursbedingt etwas ab, weist dagegen in lokalen Währungen eine Zunahme auf.

Die Ertragsentwicklung verlief im ersten Halbjahr 1983 zufriedenstellend.

BASF-Zwischenbericht über den Geschäftsverlauf des ersten Halbjahres 1983

Werte in Millionen DM	1. Halbjahr		Veränderung	Jahr 1982
	1983	1982		
Weltumsatz ¹⁾	18'096	17'368	+ 4,2 %	34'844
<i>BASF-Gruppe</i>				
Umsatz	17'009	16'355	+ 4	32'486
Ergebnis vor Ertragsteuern ²⁾	609	545	+ 11,7	1'011
Investitionen in Sachanlagen	701	911	- 23,1	2'003
<i>BASF Aktiengesellschaft</i>				
Umsatz	8'036	7691	+ 4,5	14'954
Inland	3'372	3'127	+ 7,8	6'006
Ausland	4'664	4'564	+ 2,2 %	8'948
Gewinn vor Steuern ³⁾	358	255	+ 40,4 %	556
Investitionen in Sachanlagen	371	423	- 12,3 %	827
Personalaufwand ⁴⁾	1'487	1'487	0	2'995
Zahl der Mitarbeiter ⁵⁾	51'563	52'390	- 1,6 %	52'494

¹⁾ konsolidierte Nettoumsätze der BASF AG und aller Gesellschaften, an denen sie mit mindestens 50 % beteiligt ist

²⁾ vor ertragsabhängigen Steuern, vor Anteilen Dritter

³⁾ vor Steuern vom Einkommen, Ertrag und Vermögen

⁴⁾ enthält Löhne und Gehälter sowie soziale Abgaben

⁵⁾ jeweils am Ende der Periode.

Die geschäftliche Belegung hat sich im zweiten Quartal fortgesetzt. Der Umsatzzuwachs gegenüber dem Vorjahr betrug in diesem Zeitraum bei der BASF-Gruppe 6,6, bei der BASF AG 5,3 Prozent.

In der Gruppe wurde der im zweiten Quartal erfreuliche Ergebnisanstieg durch Währungseinflüsse, die im wesentlichen auf die weitere Befestigung des US-Dollars zurückzuführen sind, beeinträchtigt.

Die Ergebnisverbesserung bei der BASF AG ist auf die gestiegene Auslastung der Fabrikationsanlagen und die verbesserte Kostenstruktur zurückzuführen. Die Exportquote

ging leicht zurück. Der Index der Verkaufserlöse zeigte unverändert eine rückläufige Tendenz. Auftragsbestand und Auftragseingang lassen eine weiterhin günstige Geschäftsentwicklung erwarten.

Fast alle Arbeitsgebiete nehmen an dieser Tendenz teil. Bei den Kunststoffen zeigen unsere Massnahmen Wirkung, das Arbeitsgebiet konnte sein Ergebnis verbessern, brachte aber insgesamt noch keinen positiven Ergebnisbeitrag. Zur Reduzierung unserer Verluste im Raffineriebereich haben wir Massnahmen eingeleitet. Bei den Düngemitteln sind wir der ausländischen Konkurrenz im Inland durch nennenswerte Preissenkungen begegnet.

Regional konnten wir im Inland und vor allem in Nordamerika Umsatz und Ergebnis verbessern. Dieser günstigen Entwicklung standen jedoch Rückgänge in Brasilien gegenüber.

Die Investitionen der BASF-Gruppe werden nach der im Vorjahr erfolgten Fertigstellung wesentlicher Grossprojekte wie geplant um etwa 10 Prozent unter denen von 1982 liegen.

Forschung, Wissenschaft

Total Luminescence Spectroscopy*

G.W. Suter**, A.J. Kallir and Urs P. Wild

Physical Chemistry Laboratory, Federal Institute of Technology, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich, Switzerland

Abstract

Total Luminescence Spectroscopy (TLS) is a method used to characterize molecules on the basis of their excitation and emission spectra. The data obtained from TLS, a 2D-spectrum, may be represented as intensity values over the excitation-emission plane. The method has, in the past, been mainly applied in the quantitative and qualitative analysis of mixtures containing luminescent molecules.

In this paper, these standard applications are reviewed. In addition, innovative applications of TLS in the field of Photophysical Chemistry are presented.

1.0 Introduction

Almost all standard luminescent applications may be easily understood with the help of a *Jablonski* diagram (fig. 1). When the molecule is excited above the S_1 level, very rapid internal conversion ensures that the molecule relaxes to the S_1 level. This level typically has a lifetime in the order of some nanoseconds and may radiatively deactivate ($S_1 \rightarrow S_0$) giving rise to fluorescence. The frequently observed excitation wavelength independence of the fluorescence spectrum may be understood with this simple model.

Intersystem crossing from S_1 may lead to a population of the triplet manifold. Again internal conversion ensures that the molecules relax to the T_1 state. Radiative deactivation of the T_1 state is called phosphorescence, and has a lifetime from milliseconds to some seconds. Thus, the phosphorescence spectrum is also generally excitation wavelength independent.

Conventional analytical applications of luminescence spectroscopy rely on these facts. Luminescent methods have the advantage that they are both highly sensitive and specific. This allows the detection of very low concentrations of luminescent molecules. In the regime of low optical densities, excluding energy transfer, the luminescent intensity is proportional to concentration. With the help of internal or external standards one can determine the absolute concentration of a known species in a sample. This is certainly

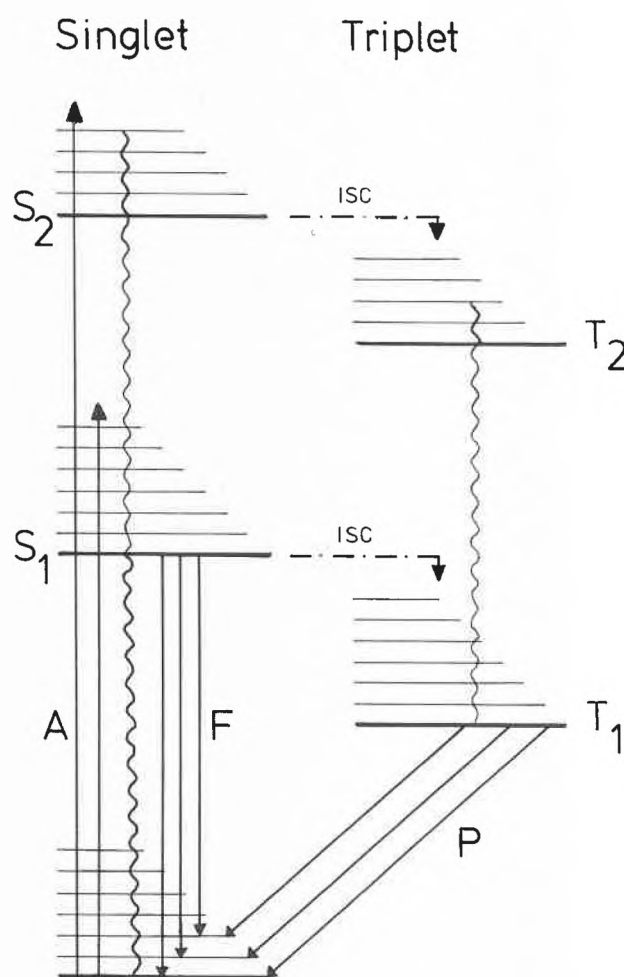


Fig. 1: *Jablonski* energy level diagram for an idealized molecule

one of the most widely used features of analytical luminescence spectroscopy.

The characteristics of the 2D-spectrum of a single molecular species may be seen in fig. 2. In this case the 2D-spectra of the molecule may be represented by the product of the emission and excitation spectra line shapes.

* Eingegangen am 16. Juli 1983.

** Author to whom correspondence should be addressed.

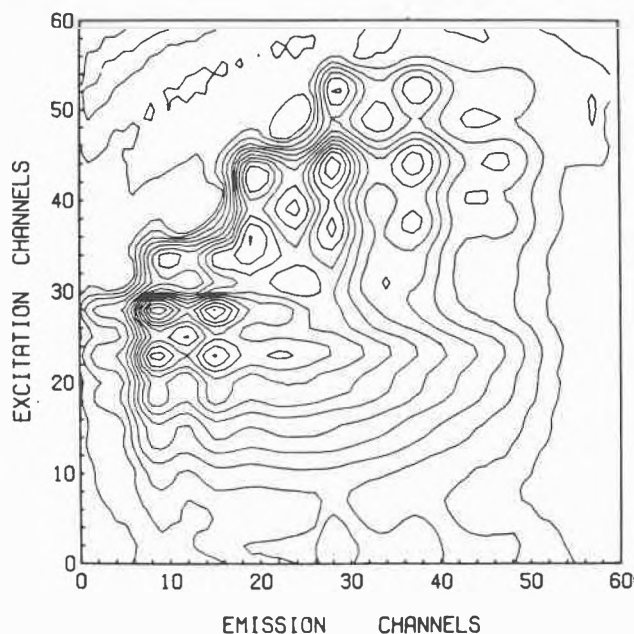


Fig. 3: Contour plot of the 2D-spectrum of a sample containing six polynuclear aromatic hydrocarbons: perylene, fluoranthene, tetra-cene, dimethyl-anthracene, chrysene and anthracene (from [42]).

nescence spectrometers. In the system of *Schachter and Haenni* [8], the 2D-spectrum is obtained from a series of synchronous scans (vide infra) with increasing wavelength differences $\Delta\lambda$. *Rho and Stuart* [9] and *O'Haver and Green* [10] developed automatic hardware controlled spectrometers that allow the generation of contour plots (cf. 2.2) by sequentially scanning a series of emission spectra with different excitation wavelengths. *Haugen et. al* [11] used the sequential scan principle for the data collection in their computer controlled spectrometer, which allows the completely automatic recording and data storage of the entire 2D-spectrum.

A computer controlled high resolution spectrometer with a photon counting detector for measurements of low temperature spectra has been described by *Suter* [12]. This is perhaps one of the most versatile spectrometers used in TLS. It consists of two high resolution emission and excitation monochromators (Spex 1402), a 2.5kW Xe excitation lamp, and a RCA 31034 photomultiplier in photon counting mode, as the detector. Both monochromators are controlled directly by a DEC LSI 11/23 computer which allows them to be positioned anywhere in the $\vec{\nu}_{ex} \cdot \vec{\nu}_{em}$ -plane. The measurements consists of counting the photons emitted during a fixed interval. With this spectrometer, a TLS experiment is performed by measuring a series of emission spectra with successive excitation frequencies. A shutter, also under computer control, protects the detector, should the monochromators cross or come within a safety limit. This spectrometer has three channels that may be used concurrently to monitor the:

(a) fluorescence intensity

(b) sum of the phosphorescence and fluorescence intensities

(c) excitation intensity using a quantum counter.

Thus corrected phosphorescence and fluorescence spectra may be easily obtained.

The other main type of 2D-spectrometer described in the literature operates with crossed polychromators: The sample is irradiated along its vertical axis with light of varying wavelengths produced by the excitation polychromator (fig. 4). The intensity distribution of the emission along the vertical axis thus represents the excitation spectrum of the sample. The emission is focussed on the entrance slit of the emission polychromator, which disperses the light in horizontal direction. Hence, the spectral distribution of the emission coming from different vertical positions, i.e. from different excitation wavelengths, may be observed along the horizontal axis of the quadratic exit window of the emission polychromator.

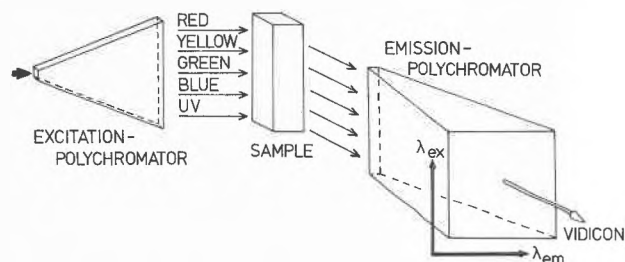


Fig. 4: A 2D-spectrometer with crossed polychromators (schematic). The emission polychromator is oriented perpendicular to the excitation polychromator (after [13]).

Using image intensifiers and a video camera, *Warner et. al* [13] have developed a system that allows the recording of 241 emission spectra with different excitation wavelengths in less than 17ms. A computer controlled version of this instrument with accumulation and smoothing facilities has been described by *Johnson et. al* [14, 15]. A similar set up with a diode array detector has been applied by *Hornig* [16].

2.2. Data representation

2D-spectra usually are plotted as contour maps (fig. 2a) [2, 3]. In addition to the direct method of *Rho and Stuart* [9], these plots may easily be obtained from the intensity matrix stored in a computer using standard software. (For a sample program see [17]). Choosing different contour values may be helpful in the visual analysis of 2D-spectra [2]. In many cases, a logarithmic intensity scale yields a more detailed picture of the spectrum than the usual linear scale.

Matrix representations of the Excitation Emission Matrix (EEM) with dots of different brightness are less common [14, 15, 18]. Symbol matrices (fig. 2b) may be generated very rapidly on any printing terminal without any complicated plot routines [12]. The method, however, is limited by the number of charac-

ters per line of the printer and allows no scaling of the two axis.

Three dimensional representations in isometric projection (fig. 2c) are obtained as a real time display in the video fluorimeter of *Warner et al.* [13]. Such plots may be generated with a computer [19]. Compared with contour maps, central perspective projections are considerably less valuable in the analysis of the 2D-spectrum since practically no quantitative information (e.g. peak positions) can be read from them directly. Nevertheless, they may serve as a helpful supplement giving a good overview of the whole 2D-spectrum. Three dimensional representations have also been in the discussion of and to qualitatively compare data analysis procedures for 2D-spectra [20, 21].

2.3. Data Analysis

In many applications, TLS was used as a fingerprint method, especially for complicated multicomponent samples; e.g. for oil in water [22, 23] or for biological material [24]. *Giering* analysed the 2D-spectra of mixtures by comparison with the spectra of the pure components and visual symmetry considerations [3].

The pioneering work of *Weber* [6] included the basis for a mathematical treatment of 2D-spectra in analytical chemistry: The rank of the EEM was used to determine the number of emitting species in the solution.

Giering and *Hornig* [25] suggested a method for the calculation of the concentration of N known components in a mixture by solving a system of N linear equations of the form

$$I_i(\lambda_{em}, \lambda_{ex}) = \sum_{j=1}^N c_j * S_j(\lambda_{em}, \lambda_{ex})$$

where $i = 1, N$

and S_j = normalized luminescence intensities of the individual components

The 2D-spectra are used in this method to select the spectral points that lead to the simplest equations, i.e. those points where spectral overlap is minimal.

Least squares procedures have been proposed by *Warner et al.* [26] and by *Sternberg et al.* [27]. By the method or rank annihilation introduced by *Ho et al.* [28, 29], the concentration of known components in a mixture may be calculated even in the presence of unknown components.

The «eigenanalysis-method» of *Warner et al.* [20] enables the calculation of unknown spectra in a two-component mixture under certain conditions. The authors list the estimated ambiguities in the calculated spectra of the components as a function of the spectral overlap.

In cases where it is possible to change the relative contribution of the individual emitting species in a mixture of completely unknown components, *Fogarty* and *Warner* [21] have shown that the spectra of the pure components can be obtained by the «ratio method».

Such concentration changes may be achieved for example by chemical extraction or by the addition of a quencher to the solution.

The interfacing of modern spectrometers to digital computers greatly simplifies the data treatment that is usually necessary to prepare the data for an analysis: Various corrections (e.g. for the intensity profiles of the excitation light sources, the transmittance of optical components in the set up and the sensitivity curve of the detectors) may be carried out, as well as background subtraction, data smoothing, and differentiation [11].

2.4. Related 2D-Methods

The data analysis procedures given above may also be used in other analytical spectrofluorimetric methods in which the luminescence intensity is measured as a function of two parameters; e.g. in the analysis of:

- time resolved spectra: $I_{fl} = I_{fl}(\lambda_{em}, t)$ (*Knutson et al.* [30], *Knorr* and *Harris* [31])
- thin layer chromatography: $I_{fl} = I_{fl}(\lambda_{em}, R_f)$ (*Gianneli et al.* [32])
- reaction mixtures: $I_{fl} = I_{fl}(\lambda_{em}, t_{Rct})$ (*Ainsworth* [33])

2.5. Synchronous Excitation Spectra

As *Weiner* [34] has pointed out, analytical information obtained by the «synchronous scan» technique introduced by *Lloyd* [35] may also be derived from 2D-spectra: A synchronous excitation spectrum corresponds to a cut in the 2D-spectrum along a straight line with $\lambda_{em} = \lambda_{ex} + \Delta\lambda$. Many analytical applications of this technique have been published [36-38], including a comprehensive review [39]. Fig. 5 shows the re-

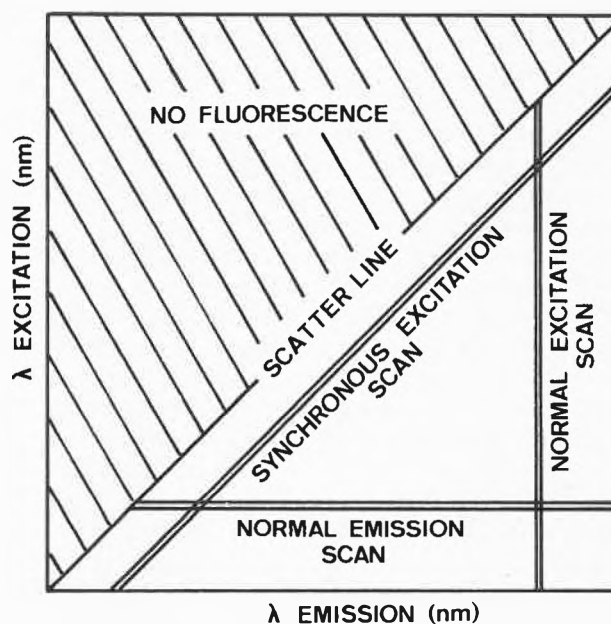


Fig. 5: Schematic representation of a two dimensional spectrum in relation to the conventional excitation and emission scans and to the synchronous excitation scan (see sec. 2.5).

relationship of conventional emission and excitation scan to synchronous scan detection.

Hornig and *Chrisholm* [40] have designed an instrument that allows the optical integration of a synchronous scan spectrum without moving any gratings.

In a recent paper, *Inman* and *Winefordner* [41] described a modified synchronous excitation experiment, in which the scan is performed with constant energy difference ($\tilde{\nu}_{em} = \tilde{\nu}_{ex} - \Delta\tilde{\nu}$). This technique has some advantages over the standard method, particularly, in the analysis of mixtures of polynuclear aromatic hydrocarbons. These compounds show well structured spectra with vibration bands of similar frequencies, which therefore lie on a straight line in the wavenumber- rather than in the wavelength-scale.

3.0 Applications

3.1. Analytical studies

TLS has been widely applied in the analysis of mixtures of polynuclear aromatic hydrocarbons in view of their importance as air pollutants. All of the instruments described in section 2.1 and the data analysis procedures in section 2.2 have been tested with such mixtures. The concentrations of up to six components have been accurately determined by *Ho et. al* [42] (fig. 3). Mixtures of N-Heterocycles have been studied by *Giering*: In order to observe the phosphorescence of non fluorescent compounds, the TLS were also recorded at 77K [3].

A second important application of TLS is the study of oil in water, which was promoted by *Hornig*: TLS has been utilized to monitor the concentration of crude oil in water [43] and to characterize oil samples coming from different sources [23].

The spectral analysis of mixtures of different porphines has been carried out [20, 32].

Biological material has also been studied by TLS: *Weber* [6] assigned the luminescence of serum albumin to a superposition of the emissions of tryptophan and thyrosine contained in the protein. *Davis et. al* [24] used TLS to characterize the aging process of nematodes.

Hersherberger et. al [18] applied TLS as a real time monitor for the effluents in liquid chromatography.

3.2. The Edge Excitation Red Shift in the spectra N-heterocycles in Alcohol

This effect (EERS), namely the shift of the emission spectrum upon excitation into the red edge of the absorption spectrum, was first observed in the fluorescence spectrum of quinine in acid solution by *Chen* [44]. *Azumi et. al* [45, 46] suggested that different solvent-solute interactions in the ground and in the excited state (i.e. a dependence of the transition energy on the surrounding of the chromophore), in combination with incomplete solvent reorientation relaxation during the lifetime of the excited state, lead to the observed shifts.

In the case of N-heterocycles in protic solvents, it is well known [47, 48] that H-bond formation influences the transition energies. Therefore, the heterogeneity in the sample due to this type of solute-solvent interaction may provide a large contribution to the EERS in these systems.

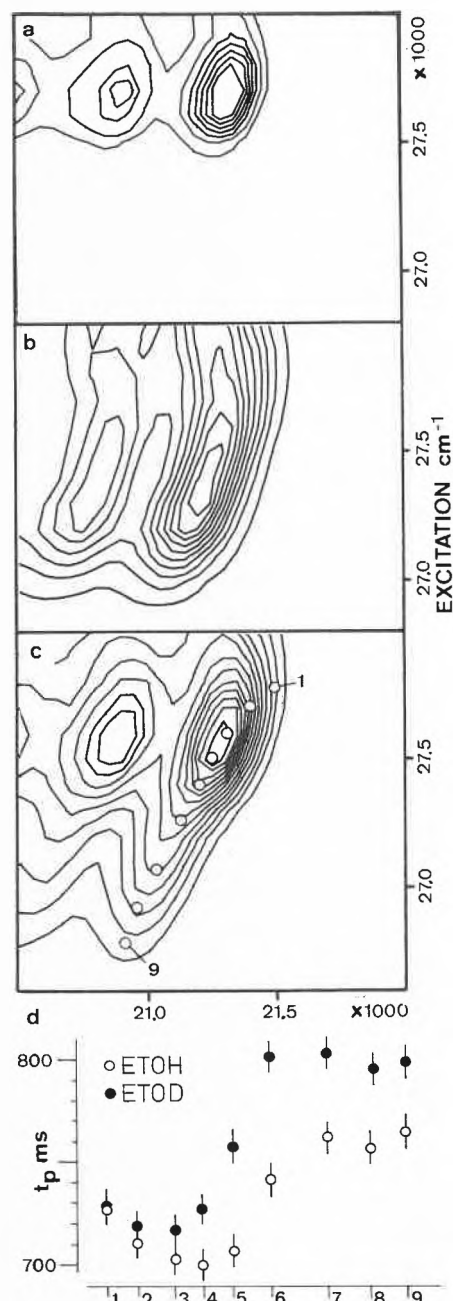


Fig. 6: Solvent dependence of the EERS in the phosphorescence of benzo(f)quinoxaline: (a) in 3MP, (b) in 2MTHF, (c) in ethanol (d) plot of the phosphorescence lifetime in EtOH and EtOD measured at the spectral points indicated in (c).

The 2D-spectra (fig. 6) show the solvent dependence of the EERS in the phosphorescence of benzo(f)quinoxaline. In order to determine if H-bond formation is responsible for the enhanced EERS in ethanol, the phosphorescence decay was observed in a series of points along the curve indicated in fig. 6c. The results

of these measurements in ethanol and monodeuterated ethanol (-OD) are plotted in fig. 6d: In contrast to the lifetimes observed in the high energy region the values obtained upon red edge excitation show a significant D-effect.

These results indicate that the EERS in the phosphorescence spectrum of benzo(f)quinoxaline is largely due to H-bond formation. Similar results were obtained from 1,4-diazatriphenylene in ethanol [49].

3.3. The dual phosphorescence of benzo[a]phenazine in ethanol

The use of TLS to study the influence of H-bond formation on the phosphorescence spectrum of benzo[a]phenazine was described in a recent paper [47]. Based on the translation symmetry in the 2D-spectrum (fig. 7), the total phosphorescence of this

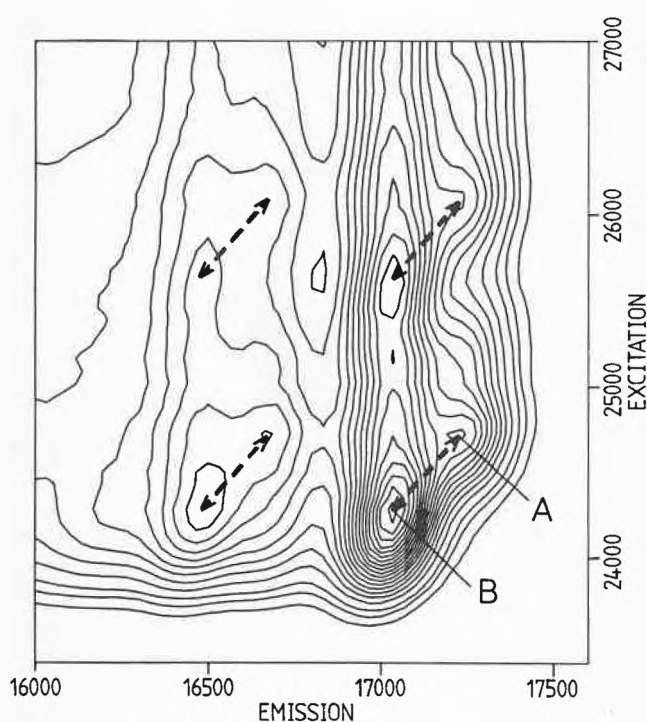


Fig. 7: 2D-spectrum of benzophenazine in ethanol at 77K. The maxima of the 0-0 bands are marked. A: free form, B: H-bonded form of benzophenazine. The dashed arrows indicate the translation symmetry between the two subspectra (from [47]).

molecule in ethanol has been shown to consist of two structurally identical subspectra, which are shifted relative to each other. From the solvent dependence of the spectrum, the red shifted subspectrum was assigned to H-bonded benzophenazine molecules. This assignment was supported by the deuterium effect on the lifetimes of the two emissions in EtOH and EtOD. TLS was also applied in similar studies on the phosphorescence of H-bonded species of 8-methoxybenzophenazine and phenazine in ethanol [49].

3.4. Analysis of Multisite Shpolskii-Spectra

Shpolskii-matrices [50] are widely used in low temperature luminescence spectroscopy, since they provide highly resolved spectra. However, usually more than one crystalline site is occupied by the guest molecules, and, therefore, the spectra obtained consist of a superposition of several similarly structured subspectra. Due to the large number of bands, such multisite spectra are difficult to analyse, and the resulting long peak listings are not easy to survey. Very often the exact assignment of certain lines is impossible without single site spectra. Such spectra may be obtained either by selective excitation, usually provided by a laser, or by a deconvolution of the multisite spectrum with the site pattern [51, 52]. Their interpretation in terms of molecular vibrations is straightforward. The information about the site pattern is however lost.

Fig. 8 shows the 2D-spectrum of the phosphorescence of benzo(a)phenazine in n-hexane at 4K. The spectrum covers the region of the $S_{10} \leftarrow S_{00}$ excitation and the $T_{10} \leftarrow S_{00}$ emission. The assignment of the individual lines to the different sites in table 1 is in agreement with a previous analysis [53]:

Table 1: Analysis of the site structure of the phosphorescence spectrum of BPH in n-hexane*

Site	Lines
1	1,15,17,21,26,27
2	2
3	4,20,25
5	13

* The numbers refer to the multisite spectrum in [53]

The correlation of the lines in the $S_1 \leftarrow S_0$ and in the $T_1 \leftarrow S_0$ multiplet is evident: The transition energies of sites 1, 3, and 5 decrease in the same order for both transitions, but the site splitting is much larger in the phosphorescence than in the $S_1 \leftarrow S_0$ absorption. Sites 2 and 4 range in this series; their $S_1 \leftarrow S_0$ transitions are red-shifted with respect to the corresponding transitions of the three main sites**.

The projections of the 2D-spectrum along the two axes show the features of the multisite spectrum [53] as expected.

In the 2D-spectrum of Shpolskii-spectra, both the detailed information about the vibrational structure of the subspectra and the site pattern that is characteristic for a particular host-guest system may be visualized in a concentrated form. Moreover, since the site-pattern in general depends on the electronic transition [54], the correlation of the individual lines in different patterns is readily displayed in TLS.

Finally, various types of data processing may be carried out to extract the desired information from the

** The $(S_1 \leftarrow S_0)_4$ -transition is very weak and lies at 24200cm^{-1} , i.e. outside the range of the 2D-spectrum in fig. 8.

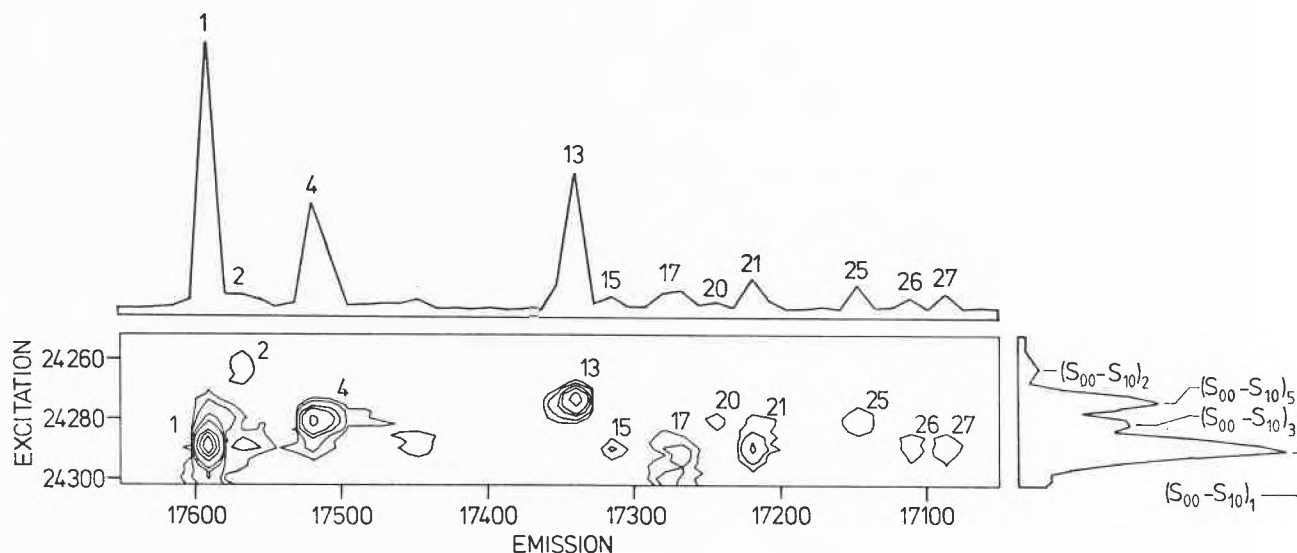


Fig. 8: 2D-phosphorescence spectrum of benzo(a)phenazine in n-hexane at 4K. The region of the $S_1 \leftarrow S_0$ and $T_1 \leftarrow S_0$ transition is shown.

2D-spectrum. For example, applying procedures similar to those used in derivative spectroscopy, broad-band background may be suppressed or reduced.

3.5. Analysis of Energy-Selection Spectra

At low temperature, the bandwidth of emission spectra often is dominated by inhomogeneous broadening. However, using the technique of optical site-selection [55,56] or energy-selection spectroscopy [57], highly resolved spectra may be obtained which, within the range of the inhomogeneous bandwidth, shift parallel to the excitation frequency. As has been pointed out [58], the structure of such spectra may become very complicated upon excitation in an absorption region where several inhomogeneously broadened bands overlap. Under these conditions, the emission consists of a superposition of different subspectra, all having the same structure but shifted with respect to each other.

2D-spectra may be used to represent these features clearly and to assign the various bands in a complicated spectrum to the inherent subspectra. An example the energy-selection fluorescence spectrum of pyrene in ethanol at 6K is shown in fig. 9. The excitation frequency was 27380cm^{-1} . Thus, the spectrum corresponds to a section along the axis indicated in fig. 10. The analysis may now be carried out by starting from the peak positions of the one dimensional spectrum and searching the next relative maximum in the 2D-spectrum along lines with $\tilde{\nu}_{\text{ex}} - \tilde{\nu}_{\text{em}} = \text{const.}$

Hence, the spectrum in fig. 9 is a superposition of 4 subspectra which correspond to subsets optically selected by excitation into the following vibrational levels of the S_1 -state:

- a) $S_{00} \rightarrow S_{10} + 393\text{ cm}^{-1}$
- a) $S_{00} \rightarrow S_{10} + 449\text{ cm}^{-1}$
- a) $S_{00} \rightarrow S_{10} + 488\text{ cm}^{-1}$
- a) $S_{00} \rightarrow S_{10} + 572\text{ cm}^{-1}$

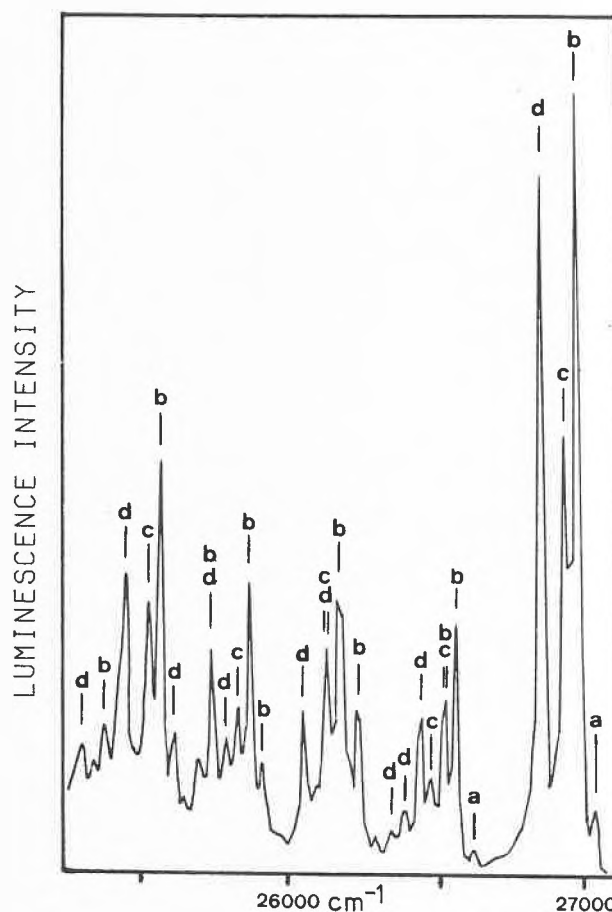


Fig. 9: Energy-selection fluorescence spectrum of pyrene in ethanol at 6K excited at 27380cm^{-1} . The bands are assigned to four subspectra a-d (see text).

This type of analysis may be useful in cases where no «single site» spectrum can be obtained by excitation

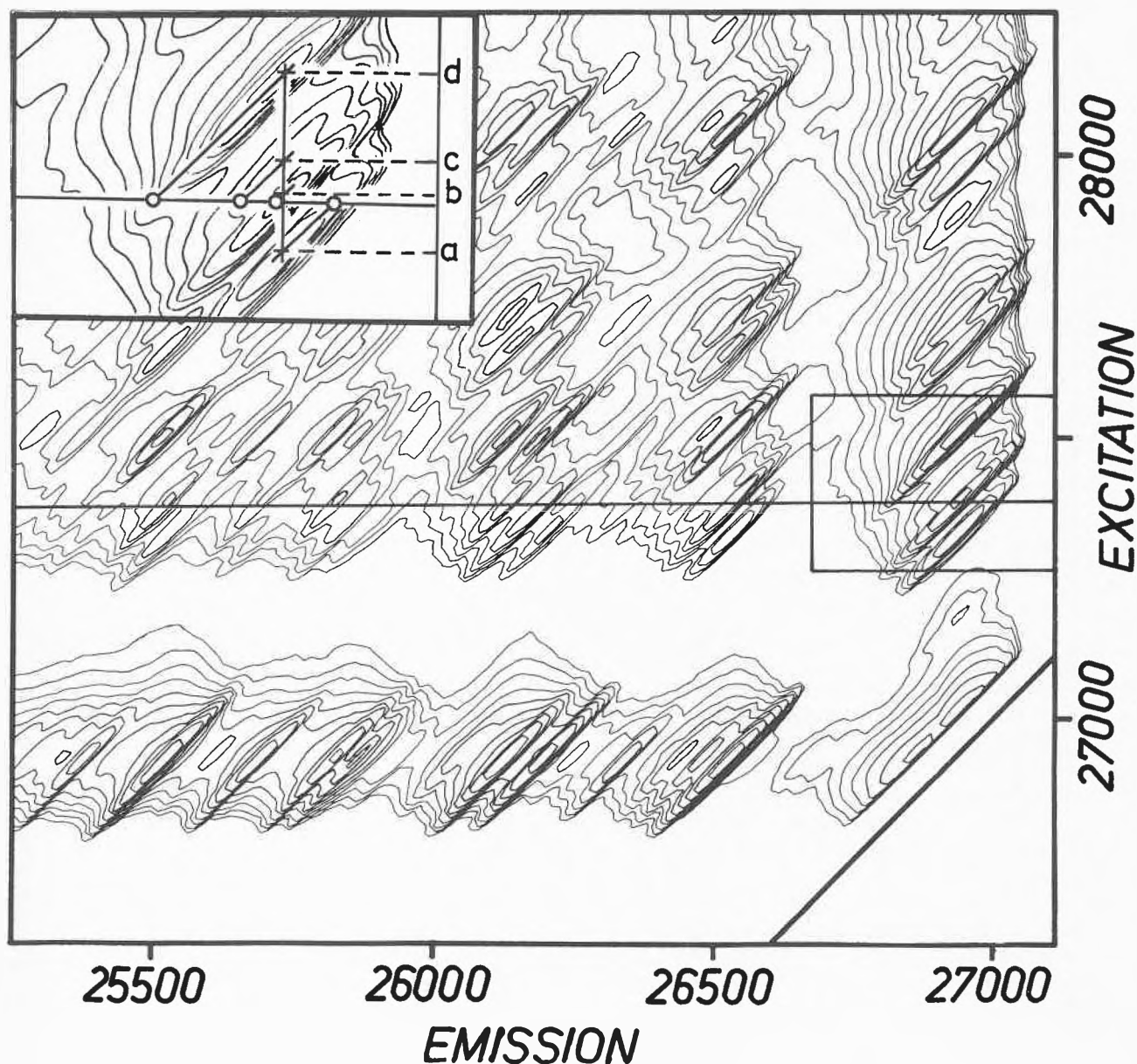


Fig. 10: Two-dimensional energy-selection spectrum of pyrene in ethanol at 6K. The scan for the 1D-spectrum in fig. 9 is indicated. Inserted: Graphical procedure for the assignment of the 0-0 bands in the 1D-spectrum to various subspectra.

in the region of the 0-0 transition either because this spectral region is not accessible by the excitation source or due to low lying vibrational levels and large overlap of the corresponding inhomogeneous bands. Moreover, solvent Raman bands can easily be distinguished from fluorescence lines in the 2D-spectrum.

4.0 Conclusions

Total Luminescence Spectroscopy (TLS) is shown to be an extremely useful technique in the analysis not only of multicomponent systems, but also in the investigation of photophysically interesting effects that lead to excitation dependent emission spectra. TLS allows the representation of complex luminescence pro-

perties of a sample in a concentrated and easily interpretable form. The application of multichannel detectors, such as vidicons and diode arrays, greatly decreases the data acquisition time for good 2D-spectra. With improvements in the solid state detector technology, the importance of TLS as an analytical and research technique will certainly increase.

5.0 Acknowledgement

We would like to thank Mr. *B. Turin* for the contribution of experimental results. Financial support by the Swiss National Science Foundation is also gratefully acknowledged.

References

- 1 G.D. Christian, J.B. Callis and E.R. Davidson: in «Modern Fluorescence Spectroscopy», Vol. 4, ed. E.L. Wehry, Pergamon Press, New York, (1981), p. 111.
- 2 L.P. Giering and A.W. Hornig: American Laboratory, Nov. 1977.
- 3 L.P. Giering: Industrial Research, Sept. 1978, p. 134.
- 4 J.B. Callis, I.M. Warner, G.D. Christian and E.R. Davidson: Industrial Research, Nov. 1976, p. 44.
- 5 L. Fitzer: European Spectroscopy News, 28, 23 (1980).
- 6 G. Weber: Nature 190, 27 (1961).
- 7 Baird-Atomic Corp.; 125 Turnpike; Bedford; MA 01730.
- 8 M.M. Schachter and E.O. Haenni: Anal. Chem. 36, 2045 (1964).
- 9 J.H. Rho and J.L. Stuart: Anal. Chem. 50, 620 (1978).
- 10 T.C.O'Haver, G.L. Green and B.R. Keppler: Chem. Instrum. 4, 197 (1973).
- 11 G.R. Haugen, B.A. Raby and L.P. Rigdon: Chem. Instrum. 6, 205 (1975).
- 12 G.W. Suter: Thesis ETH Nr. 7064 1982.
- 13 I.M. Warner, J.B. Callis, E.R. Davidson, M. Gouterman and G.D. Christian: Anal. Lett. 8, 665 (1975).
- 14 D.W. Johnson, J.B. Callis and G.D. Christian: Anal. Chem. 49, 747A (1977).
- 15 D.W. Johnson, J.A. Gladden, J.B. Callis and G.D. Christian: Rev. Sci. Instrum. 50, 118 (1979).
- 16 A.W. Hornig: in «Analytical Techniques in Environmental Chemistry» ed. J. Albaiges, Pergamon Press, Oxford and New York, (1980), p. 127.
- 17 H. Scultheis and R. Schultheis: Computing, 19, 381 (1978).
- 18 L.W. Hershberger, J.B. Callis and G.D. Christian: Anal. Chem. 53, 971 (1981).
- 19 D.P. Anderson: ACM Transactions on Graphics, 1 274 (1982).
- 20 I.M. Warner, G.D. Christian, E.R. Davidson and J.B. Callis: Anal. Chem. 49, 564 (1977).
- 21 M.P. Fogarty and I.M. Warner: Anal. Chem. 53, 259 (1981).
- 22 A.W. Hornig: NBS Spec. Publ. 409 «Marine Pollution Monitoring» Proc. of a Symp. and Workshop held at NBS, Gaithersburg, Maryland May 1974.
- 23 A.W. Hornig: Workshop on Pattern Recognition Applied to oil Identification, held at Coronado, CA, USA, Nov 1976, p 136.
- 24 B.O. Davis, G.L. Anderson and D.B. Dusenberg: Biochemistry 21, 4089 (1982).
- 25 L.P. Giering and A.W. Hornig: Poster Session 8th Ann. Symp. on the Anal. Chem. of Polluants, Geneva, April 1978.
- 26 I.M. Warner, E.R. Davidson and G.D. Christian: Anal. Chem. 49, 2155 (1977).
- 27 J.C. Sternberg, H.S. Stillo and R.H. Schwendemann: Anal. Chem. 32, 84 (1960).
- 28 C.N. Ho, G.D. Christian, E.R. Davidson: Anal. Chem. 50, 1108 (1978).
- 29 C.N. Ho, G.D. Christian, E.R. Davidson: Anal. Chem. 52, 1071 (1980).
- 30 J.R. Knudson, D.G. Walbridge and L. Brand: Biochemistry 21, 4671 (1982).
- 31 F.J. Knorr and J.M. Harris: Anal. Chem. 53, 272 (1981).
- 32 M.L. Gianelli, J.B. Callis, N.H. Andersen and G.D. Christian: Anal. Chem. 53, 1357 (1981).
- 33 S. Ainsworth: J. Phys. Chem., 65, 1968 (1961).
- 34 E.R. Weiner: Anal. Chem. 50, 1583 (1978).
- 35 J.B.F. Lloyd: Nautre Phys. Sci. 231, 64 (1971). J. Forensic Sci. Soc. 11, 83 (1971), J. Forensic Sci. Soc. 11, 153 (1971), J. Forensic Sci. Soc. 11, 235 (1971).
- 36 P. John and I. Soutar: Anal. Chem. 48, 520 (1976).
- 37 T. Vo-Dinh, R.B. Gammage and P.R. Martinez: Anal. Chem. 53, 253 (1981).
- 38 T. Vo-Dinh: Anal. Chem. 50, 396 (1978).
- 39 T. Vo-Dinh: in «Modern Fluorescence Spectroscopy», Vol.4, ed E.L. Wehry, Pergamon Press, New York, (1981), p 167.
- 40 A.W. Hornig and B.R. Chrisholm: in «Unconventional Spectroscopy»; Proc. Soc. Photo-Optical Instrumentation Engineers, Vol. 82, (1976), p 97.
- 41 E.L. Inman and J.D. Winefordner: Anal. Chem. 54, 2018 (1982).
- 42 C.N. Ho, G.D. Christian and E.R. Davidson: Anal. Chem. 53, 92 (1981).
- 43 A.W. Hornig, J.T. Brownrigg, B.R. Chrisholm and L.P. Giering: Presented at the Oil Spill Conf., New Orleans, March 1977.
- 44 R.F. Chen: Anal. Biochem. 19, 374 (1967).
- 45 K. Itoh and T. Azumi: J. Chem. Phys. 62, 3431 (1975).
- 46 T. Azumi, K. Itoh and H. Shirashi: J. Chem. Phys. 65, 2550 (1976).
- 47 G.W. Suter and U.P. Wild: J. Chem. Phys. 73, 421 (1982).
- 48 C.J. Marzzacco: J. Am. Chem. Soc. 95, 1774 (1973).
- 49 B. Turin and G.W. Suter: unpublished results.
- 50 E.V. Shpolskii: Sov. Phys. Usp. 3, 372 (1960), 5, 522 (1962), 6, 411 (1963).
- 51 M. Labhart, G. Miklos, J. Keller and U.P. Wild: J. Chem. Phys. 72, 1764 (1980).
- 52 S. Bucher and U.P. Wild: Symposium on «Deconvolution - Reconvolution», held at Nancy, France, July 1982, proceedings ed. M. Bouchy.
- 53 K. Brenner, Z. Ruziewicz, G.W. Suter and U.P. Wild: Chem. Phys. 29, 157 (1981).
- 54 T.B. Tamm and P.M. Saari: Chem. Phys. Lett. 30, 219 (1975).
- 55 R.I. Personov and B.M. Kharlamov: Opt. Commun. 6, 169 (1972) and 7, 417 (1973).
- 56 B.E. Kohler: in «Chem. Biochem. Appl. Lasers» 4, ed. C. Bradley Moore, Academic Press, London and New York, (1979) p 31.
- 57 H.J. Griesser and U.P. Wild: J. Chem. Phys. 73, 4715 (1980).
- 58 F.A. Burkhalter and U.P. Wild: Chem. Phys. 66, 327 (1982).

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.

A Regioselective One Pot Synthesis of Chlorodeoxy Sugars*

Nighat Afza, Abdul Malik and Wolfgang Voelter**

Abteilung für Physikalische Biochemie, Physiologisch-chemisches Institut der Universität Tübingen, Hoppe-Seyler-Strasse 1, D-7400 Tübingen-1, W. Germany

Abstract

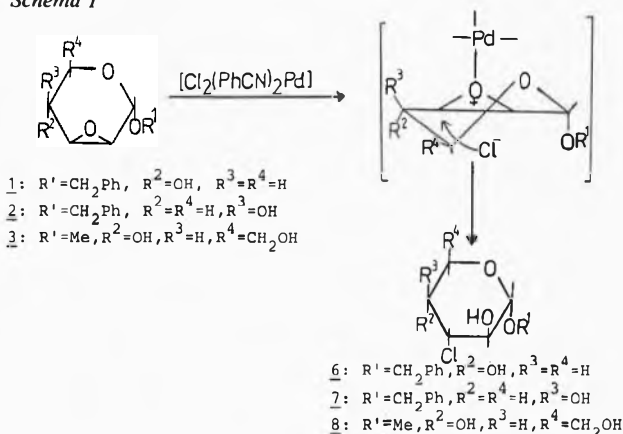
A regioselective one pot synthesis of 3-chloro-3-deoxy sugars (**6-10**) has been achieved by trans diaxial cleavage of the oxirane ring in 2,3-anhydro sugars (**1-5**) with dichlorobis(benzonitrile) palladium (II). The complex does not encounter epoxide migration and may be employed in presence of acid-sensitive functions.

Halodeoxy sugars assume a key role in the synthesis of deoxy, aminodeoxy and unsaturated sugars. One method employed amongst others for the synthesis of monohalogenated sugars involves cleavage of oxirane rings in 2,3-anhydropyranosides by halogen acids or magnesium halides [1,2]. However, it lacks regioselectivity and leads in general to a binary mixture of isomeric halodeoxy sugars [3]. Moreover, if a trans hydroxyl group is adjacent to the epoxide group, epoxide migration may occur, giving several products [4]. We have now discovered a one pot regioselective synthesis of 3-chloro-3-deoxy sugars involving trans diaxial cleavage of the oxirane ring in 2,3-anhydro sugars with dichlorobis(benzonitrile) palladium(II) [5,6]. The product in each case arises from the more stable predominant conformation of the epoxy sugar. The 2-chloro-2-deoxy sugars are formed in trace amounts and can be eliminated easily through crystallization or column chromatography. Apart from the chlorodeoxy sugars, the unreacted anhydro sugars could also be recovered unchanged to allow recycling of the operation.

As model substances we synthesized benzyl 2,3-anhydro- α -D-lyxopyranoside **1** [7], benzyl 2,3-anhydro- β -L-ribofuranoside **2** [7], methyl 2,3-anhydro- α -D-mannopyranoside **3** [8], benzyl 2,3-anhydro- α -D-ribofuranoside **4** [7] and methyl 2,3-anhydro- α -D-allopyranoside **5** [9], respectively. The anhydro sugars (**1-3**) have been shown by proton magnetic resonance spectroscopy to exist almost entirely in the favoured half chair conformation H_5^2 [10]. Trans diaxial opening by the palladium complex leads to benzyl 3-chloro-3-deoxy- α -D-arabinopyranoside **6**, benzyl 3-chloro-3-deoxy- β -L-xylopyranoside **7**, and methyl 3-chloro-3-deoxy- α -D-altropyranoside **8** [11],

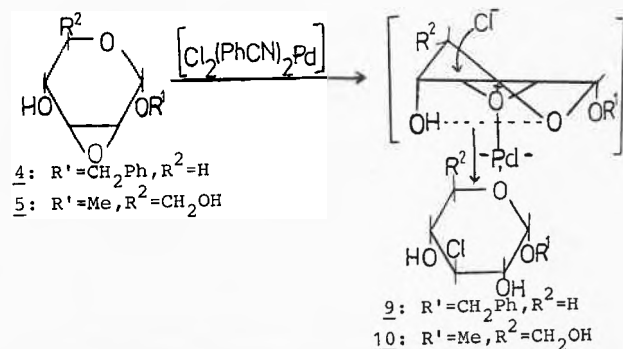
respectively. The attack of the chloride at position 3 is also favourable by steric considerations as position 2 is comparatively blocked by the bulky substituent at C-1.

Schema 1



The anhydro sugars **4** and **5** undergo trans diaxial cleavage with the palladium complex to yield respectively benzyl 3-chloro-3-deoxy- α -D-xylopyranoside **9** and methyl 3-chloro-3-deoxy- α -D-glucopyranoside **10** [12]. In these epoxy sugars the reacting conformation is H_5^2 which has more stability in the transition state because of hydrogen bonding between the 4-hydroxyl group and the ring oxygen atom [1,2]. The approach of the

Schema 2



* Received May 4, 1983.

** Correspondence may be addressed to Prof. Dr. W. Voelter.

palladium complex for coordination with the oxirane oxygen is sterically retarded by the α -oriented bulky substituent at C-1 as well as hydrogen bonding, and explains exceptional low yields of the chlorodeoxy sugars **9** and **10**. Further quantities of these compounds can, however, be obtained by recycling the reaction sequence.

Epoxide migration was not observed in case of anhydro sugars **1** and **3** which have adjacent hydroxyl groups trans to the epoxide ring. It therefore appears that coordination of the oxirane oxygen with palladium is simultaneous with the attack of chloride from another molecule of the complex, and the reaction possibly involves a four-centred transition state. The time of reaction was, however, significantly decreased to 6 hours as against 48 hours required for other epoxy sugars. The 4-hydroxyl group apparently renders anchimeric assistance by forming hydrogen bond with the chloride ligand, facilitating its detachment from the palladium complex.

None of the chlorodeoxy sugars (**6-10**) consumed periodate and did not react with lead tetraacetate thereby indicating the absence of a 1,2-glycol. The physical data of these compounds are given in table 1. The quantitative determinations of C, H and Cl gave values checking well with the calculated ones.

Table 1: Reaction conditions, yields and physical data of the chlorodeoxy sugars (**6-10**).

Compd.	Time required for reaction hours	Yield %	M.P. °C	$[\alpha]_D^{20}$	MS(M ⁺) m/e
6	6	50	142	+ 94.88	260/258
7	48	40	152	+ 6.99	260/258
8	6	48	syrup	+ 103.5	214/212
9	48	15	159-160	+ 18	260/258
10	48	18	136-138	+ 158.5	214/212

Experimental

Melting points were recorded in glass capillaries and are uncorrected. The field desorption mass spectra were recorded on a 311 A Varian instrument, and the optical rotations with a Digital polarimeter OLD, Zeiss in chloroform. Elemental analyses were carried out with a Carlo Erba elemental analyser 1104. The palladium complex was prepared according to the method reported in the literature [5].

General Procedure for the Synthesis of Chlorodeoxy Sugars

A solution of 2,3-anhydro sugar (10 mmol) and palladium complex (20 mmol) in pure benzene was refluxed for the time shown in table 1. Further heating was avoided as it results in the formation of side products. The mixture was hydrolyzed with water and successively extracted with ether and chloroform. The aqueous phase and chloroform fractions were evaporated to recover the palladium salt and the unreacted sugar respectively. The ether benzene fraction was washed with water, dried over anhydrous sodium sulphate and freed of solvent to provide the crude chlorodeoxy sugar. Crystallization from chloroform afforded the pure chlorodeoxy sugars **6** and **7** while **9** required chromatographic purification to remove lingering traces of the unreacted anhydro sugar. The chlorodeoxy sugars derived from 2,3-anhydrohexo-pyranosides were not soluble in ether/benzene and had to be extracted out along with unreacted sugar with chloroform. The separation was affected by column chromatography over silica gel using ethyl acetate as eluant to get pure chlorodeoxy sugars **8** and **10** respectively.

Acknowledgment

One of us (A.M.) acknowledges the award of a scholarship from Ministerium für Wissenschaft und Kunst, Baden-Württemberg.

Dedication

This communication is dedicated to Prof. Erich Wunsch, Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried, on the occasion of his 60th birthday.

Literature

- 1 S. Peat: *Advan. Carbohydr. Chem.*, 2, 37, (1946).
- 2 F.H. Newth: *Quart. Rev. (London)*, 13, 30 (1959).
- 3 J.E.G. Barnett: *Advan. Carbohydr. Chem.* 22, 187, (1967).
- 4 W.H.G. Lake and S. Peat: *J. Chem. Soc.*, 1939, 1069.
- 5 M.S. Kharasch, R.C. Seyler and F.R. Mayo: *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 882 (1938).
- 6 E. Mincione, G. Ortaggi and A. Sirana: *J. Org. Chem.* 44 (9), 1569 (1979).
- 7 R. Kimmich: *Dissertation*, Universität Tübingen, 1981.
- 8 W.H. Myers and G.J. Robertson: *J. Am. Chem. Soc.*, 19, 65, 8.
- 9 G.H. Robertson and H.G. Dunlop: *J. Chem. Soc.*, 472 (1938).
- 10 J.G. Buchanan, R. Fletcher, K. Parry and W.A. Thomas: *J. Chem. Soc. (B)*, 377 (1969).
- 11 F.H. Newth and R.F. Homer: *J. Chem. Soc.*, 989 (1953).
- 12 F.H. Newth, W.G. Overend and L.F. Wiggins: *J. Chem. Soc.* 10, (1947).

Darstellung und Reaktionen von Psilomelan (Romanéchit)

$Ba_2Mn_{15}O_{30} \cdot 4H_2O^*$

Rudolf Giovanoli** und Bernard Balmer

Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, Postfach 140, CH-3000 Bern 9

Abstract

Psilomelane $Ba_2Mn_{15}O_{30} \cdot 4H_2O$ was synthesized under hydrothermal conditions from Ba-7Å-phyllomanganate(IV) in $BaCl_2$ solution. The topotactic reaction transforms the initial layer lattice into needles with tunnels twice the size of hollandite type tunnels. These are filled with unexchangeable Ba^{2+} ions and water molecules which cannot be reversibly removed. Intergrowth with hollandite type microdomains is frequent and can be directly observed in the electron microscope. Thermal treatment of synthetic psilomelane leads via increasing intergrowth to hollandite $BaMn_8O_{16}$. Refluxing in acid produces after a month γ - MnO_2 (and, in the end, β - MnO_2). Synthetic psilomelane has no exchange properties. The M2 position in the lattice is occupied by Mn^{3+} ions which explain the elongated coordination octahedron as Jahn-Teller effect.

1. Einleitung

Als Psilomelan bezeichnete *Haidinger* [1] eine bariumhaltige, schwarze Kristallart, welche im Gegensatz zum seifigen und weichen Manganschaum oder Wad hart und dicht ausgebildet ist. *Fleischer* und *Richmond* [2] wollten den Namen als Oberbegriff für alle solchen nicht näher definierten Manganverbindungen verstanden wissen. *Wadsley* [3] beschrieb die Synthese von Psilomelan, welchen er vom Na-10Å-Phyllomanganat(IV) ausgehend erhielt. Sein Produkt entsprach vollständig dem Mineral [4], war aber für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu feinteilig. Für diese verwendete *Wadsley* [5] daher einen natürlichen Kristall. Er fand eine Elementarzelle mit $a_0 = 9,56 \text{ \AA}$, $b_0 = 2,88 \text{ \AA}$, $c_0 = 13,85 \text{ \AA}$, $\beta = 92^\circ 30'$ und einer monoklinen Raumgruppe. Kanten- und eckenverknüpfte Oktaeder bilden Zweierketten (die Wände) und Dreierketten (das Dach und den Boden) von Tunnels, in denen Ba^{2+} -Ionen und H_2O -Moleküle sitzen. Das Gerüst hat die Zusammensetzung $[Mn_{15}O_{30}]^{4-}$ und enthält eine Manganposition (M 2 genannt) mit auffälliger Elongation des Koordinationsoktaeders. Dies führte zur Behauptung, es liege hier zwei- neben vierwertigem Mangan vor, ja sogar [6, 10], dieses Mn^{2+} sei austauschbar. Zur Abklärung unternahmen wir die Synthese des Psilomelans und untersuchten sein Austauschverhalten und die thermogravimetrischen Eigenschaften.

2. Experimentelles

Die präparativen Versuche wurden im Bombenrohr sowie im Röhrenautoklaven ausgeführt. Zum Teil wurden auch die Einrichtun-

* Eingegangen am 29. August 1983

** Korrespondenz-Autor

gen des Hydrothermallabors des Mineralogisch-petrographischen Instituts verwendet.

Die Reaktionsbedingungen reichten bis $600^\circ C$ und 2 kbar. Wie *Wadsley* [3] gingen wir vom Na-10Å-Phyllomanganat(IV) aus, tauschten das Na^+ in $BaCl_2$ -Lösung gegen Ba^{2+} aus und setzten das Produkt in zugeschweissten Goldampullen teils mit Wasser und teils mit $BaCl_2$ -Lösung um (5 ml pro 700 mg Feststoff). Andere Mn-Oxide wie ϵ -, γ - und β - MnO_2 führten nicht zu Psilomelan; anscheinend lenkt das Gitter des Ausgangsprodukts die Reaktion in die gewünschte Richtung, und nur in Phyllomanganaten kann das Ba^{2+} -Ion in eine hierzu geeignete Position gebracht werden.

Alle Präparate wurden mit üblichen Pulver-Röntgen- und elektronenmikroskopischen Verfahren untersucht, mit einer *Guinier-Enraf*-Kamera Typ IV und einem Elektronenmikroskop *Hitachi* H-600-2 mit Mikro-Röntgenspektrometer *Tracor-Northern* TN-2000. Die vorgängige Eichung erlaubte quantitative Analysen im Bereich von $1 \mu^3$. Die mittlere Wertigkeit des Mn bestimmten wir als Oxidationsgrad nach *Gattow* und *Wendlandt* [7], Ba und Mn mittels AAS, und die spezifische Oberfläche nach BET mit einem Gerät *Sorptomatic* von *Carlo Erba*. Für die TG diente eine *Mettler*-Thermowaage TA-1 mit Quadrupol-Massenspektrometer *Balzars* QMG-311 zur Analyse der entweichenden Gase.

Ergebnisse

Die Abb. 1 enthält eine Zusammenstellung sämtlicher Synthesversuche.

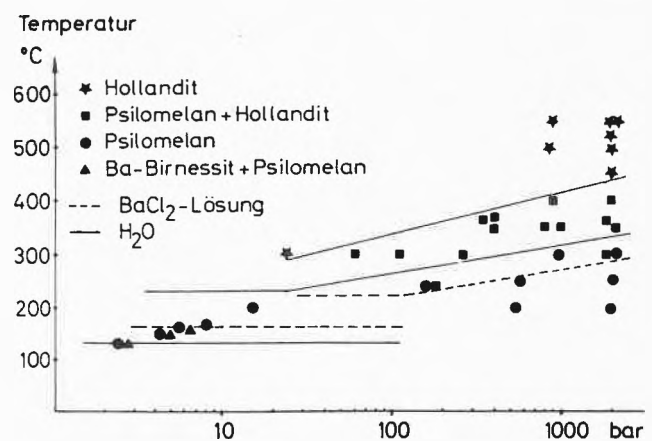


Abb. 1: Tabellarische Zusammenstellung der Syntheseprodukte

Elektronenmikroskopisch beobachteten wir Topotaxie, d.h., die Plättchen des Ausgangsprodukts wandelten sich über Platzwechselfvorgänge oder andere Bewegungen der Ionen zu Nadelflössen um, die ganz zuletzt zerfielen. Die drei trigonalen Richtungen in der Plättchenebene führen zur Bildung dreier Scharen von parallel liegenden Nadeln (Abb. 2).

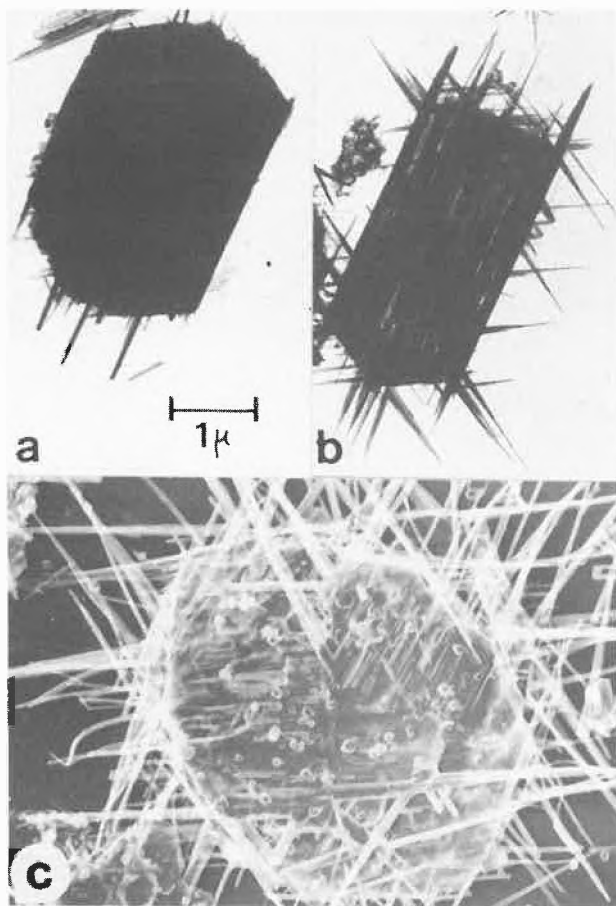


Abb. 2: Drei Stadien des Reaktionsbeginns bei der topotaktischen Psilomelan-Bildung. Diese Nadelflösse zerfallen zuletzt.

Ein weiteres Wachstum der Nadeln konnte nicht erzwungen werden; allenfalls bildete sich der thermodynamisch stabilere Hollandit [8]. Sehr oft wurde eine Wechselstruktur von Hollandit-Mikrodomänen in einer Psilomelanmatrix und umgekehrt gefunden; wegen gleicher Gitterabmessungen in zwei Dimensionen existiert anscheinend eine lückenlose Mischkristallreihe beider Kristallarten bis hinab in die Dimension der Elementarzelle. Solche Produkte erscheinen röntgenographisch als fast amorph; doch handelt es sich um wohl ausgebildete Kristalle. Die Röntgenreflexverbreiterung stammt von der Gitterfehlordnung (Abb. 3). Die Indizierung des Röntgendiagramms des kristallinsten Produkts gelang mit der Zelle von *P.M. de Wolff* in der ASTM-(JCPDS-)Karte 14-627:

$$\begin{array}{ll}
 a_0 = 13,94 \text{ \AA} & \beta = 92,36^\circ \\
 b_0 = 2,84_6 \text{ \AA} & \text{Rgr. C2/m (mkl.)} \\
 c_0 = 9,68_3 \text{ \AA} & D_{\text{pyknom., Dekalin}} = 4,73 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \\
 & D_{\text{berech.}} = 4,76 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \\
 z = 2 \text{ Formeleinheiten } \text{Ba}_{\frac{2}{3}} \text{Mn}_5 \text{O}_{10} \cdot \frac{4}{3} \text{H}_2\text{O}
 \end{array}$$

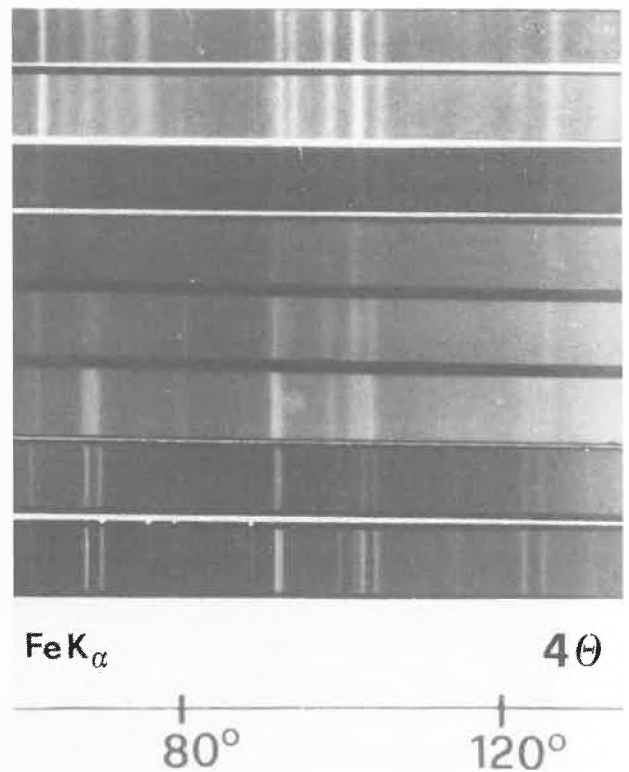


Abb. 3: Röntgendiagramme von synthetischem Psilomelan. Zuerst das Mineral zum Vergleich, zuunserst zum Vergleich synthetischer Hollandit. Die blank erscheinenden Röntgenfilme täuschen amorphes Material vor, entstehen jedoch wegen Gitterfehlordnung (Wechselstruktur).

Die a- und c-Achsen sind gegenüber *Wadsley* [5] vertauscht. Gitterdirektabbildungen bei höchster Vergrößerung bestätigen die Wechselstrukturen (engl. «lattice intergrowth») (Abb. 4). An natürlichem Psilomelan beobachteten *Turner* und *Buseck* [9] ähnliche Erscheinungen im Elektronenmikroskop.

Die analytische Bruttoformel ergab sich zu $\text{Ba}_{2,18}\text{Mn}_{15,1}\text{O}_{30} \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$, was befriedigend mit der erwähnten Formel von *Wadsley* [5] übereinstimmt. Mit der BET-Oberfläche von $35 \text{ m}^2/\text{g}$ erhält man die überzähligen $1,4 \text{ H}_2\text{O}$ als Sorptionswasser; der Rest ist fest ins Gitter eingebaut.

Auf der Thermowaage verliert unser Produkt im Hochvakuum kontinuierlich Wasser bis 600°C , mit einem Maximum bei ca. 400°C . Dort steigt auch der O_2 -Partialdruck an und erreicht bei 680°C sein Maximum (Abb. 5). Hier geht das Tunnel-Gitter zu Bruch. Als Endprodukte fanden wir Mn_3O_4 und BaMnO_3 . Isotherme Versuche in feuchter Luft ergaben, dass beim Abkühlen (unabhängig von der erreichten Temperatur) stets 2% des abgegebenen Wassers wieder aufgenommen wurden; dies ist das Sorptionswasser. Im übrigen geht der Psilomelan schleichend via Wechselstrukturen in Hollandit über. Eine reversible Abgabe des Konstitutionswassers aus den Kanälen findet somit nicht statt. Der Tunnel-Inhalt stabilisiert die

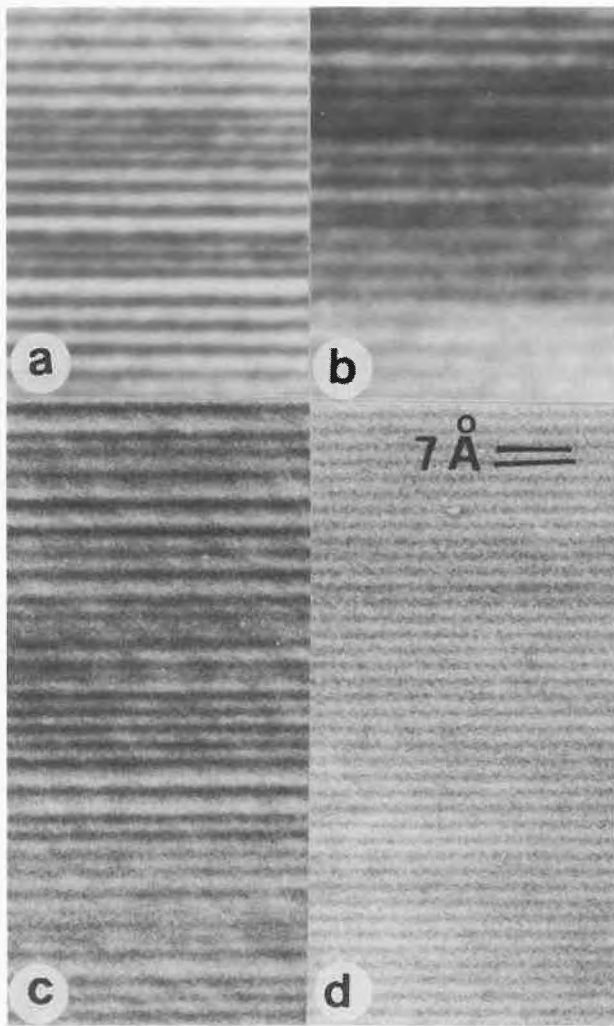


Abb. 4: a)-c) Gitterdirektabbildung von Psilomelan-Tunnels in je einem Kristall. 7,4 Å grosse Tunnels sind Hollandit-Typ-Mikrodomänen (kleine Abstände); die 10,3 Å grossen Abstände sind Psilomelan-Tunnels. Die grossen Abstände sind wegen um 45° verschiedener kristallographischer Orientierung nicht doppelt so gross wie die kleinen. Selten traten auch 12,6 Å-Abstände auf, d.h., Vierertunnels. d) Reiner synthetischer Hollandit, aus Psilomelan bei 750°.

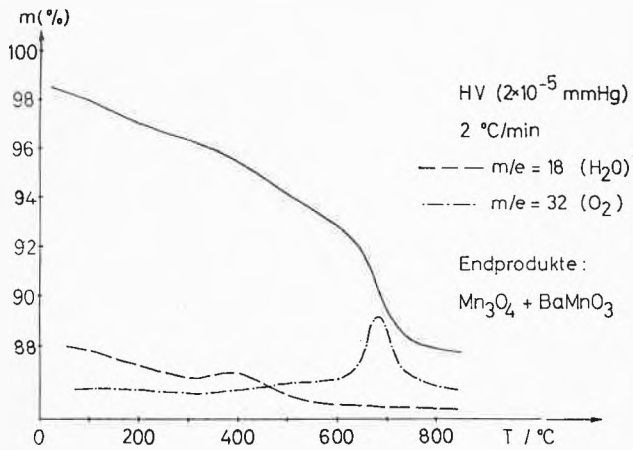


Abb. 5: TG-MS-Versuch im Hochvakuum, mit eingezeichneten Partialdruckkurven für die entweichenden Gase H₂O und O₂.

Struktur; entleert man die Tunnels, so bilden sich die von Ba²⁺-Ionen gestützten Hollandit-Tunnels. Entfernt man durch Säureeinwirkung die Ba²⁺, so zerfällt die Struktur gänzlich, und es entsteht via Keimbildung γ-MnO₂.

Ionenaustausch

Auch bei höheren Temperaturen (250°C) tritt selbst bei 20-fachem K⁺- oder Sr²⁺-Ueberschuss kein Ionenaustausch statt. Bei ZT nimmt unser Produkt 0,3% Cu²⁺ aus einer 10⁻⁴-M Lösung auf (zum Vergleich:

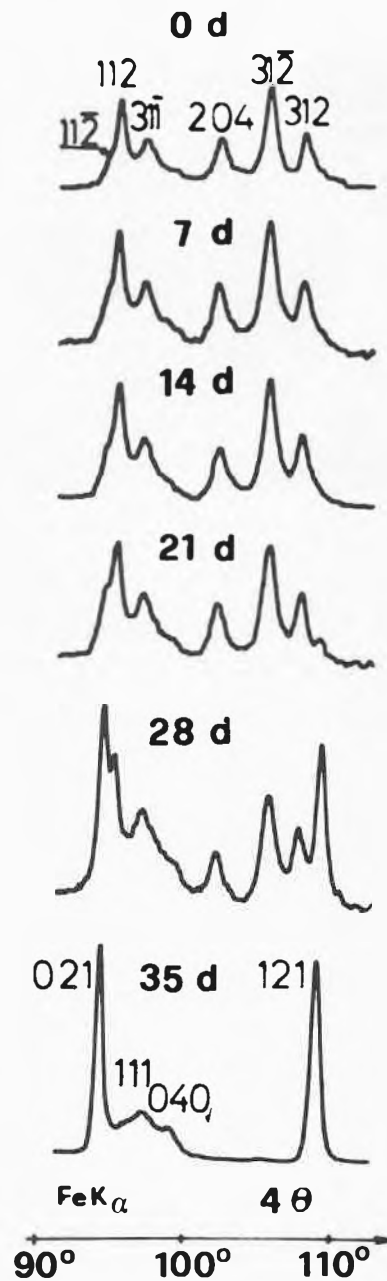


Abb. 6: Reaktion von synthetischem Psilomelan in 2-M HNO₃ bei 80°C; Densitometerkurven der Röntgendiagramme nach 0, 7, 14, 21, 28 und 35 Tagen. Zuunserst: γ-MnO₂. Bei monatelangem Kochen entsteht β-MnO₂.

Na-10 \AA -Phyllo-manganat(IV) nimmt fast 13% auf). Mit H^+ reagiert Psilomelan träge: In 2-M HNO_3 findet man erst nach 2 Wochen bei 80°C am Rückfluss die ersten γ - MnO_2 -Prismen im Elektronenmikroskop. Röntgenographisch ist die Reaktion nach 35 Tagen beendet (Abb. 6).

4. Diskussion

Innert 10 Tagen konnten wir somit bei 170°C in einer BaCl_2 -Lösung reinen Psilomelan in Form von Nadeln der Dimensionen ca. 5000 \AA Länge, 600 \AA Breite und 150 \AA Dicke reproduzierbar darstellen. Seine Idealformel ist $\text{Ba}_2\text{Mn}_{15}\text{O}_{30}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ebenso wie der früher untersuchte Hollandit zeigt Psilomelan keinerlei Ionenaustauscher-Eigenschaften. Weder Ba^{2+} - noch Mn^{2+} -Ionen liessen sich austauschen. Das Mn^{2+} -Ion scheint mit 0,67-0,82 \AA Radius viel zu gross für die von Wadsley gefundenen deformierten Koordinations-Oktaeder der Position M 2 zu sein; hingegen passt das Mn^{3+} -Ion mit 0,58-0,65 \AA Radius ausgezeichnet und erklärt durch Jahn-Teller-Effekt auch noch die Elongation des Oktaeders. Von den 15 Mn sind 4 Mn^{3+} und 11 Mn^{4+} . Die gefüllten Tunneln stützen das Gitter, und der Tunnelinhalt sitzt ziemlich starr auf seinen Plätzen. Die von Burns gemachte Diskussionsbemerkung [10] erweist sich hiermit als vollständig unbegründet. Angesichts der Neigung zur Ausbildung von Wechselstrukturen und im Hinblick auf den leicht durchführbaren Übergang von Psilomelan zum Hollandit darf man die Zweiertunneln als energetisch weniger stabil im Vergleich zu den Eiertunneln des Hollandits bezeichnen. Die Existenz noch

grösserer Tunneln als die des Psilomelans kann nicht bestätigt werden und ist unwahrscheinlich.

Verdankungen

Die Autoren sind dem Schweizerischen Nationalfonds für die Teilfinanzierung des Elektronenmikroskops Hitachi H-600-2 verbunden (Projekt Nr. 2.023.-0.81). Sie danken ferner Herrn Prof. Tj. Peters und Herrn A. Liechti für die Unterstützung bei Experimenten im Hydrothermallabor des Mineralogisch-petrographischen Instituts. Fr. E. Ettinger und Fr. B. Frey danken sie für photographische und andere Arbeiten und Herrn R. Steiner für Hilfe bei instrumentellen Problemen. Herrn Prof. Dr. A. Stalder vom Naturhistorischen Museum Bern danken wir für eine Vergleichsprobe des Minerals Psilomelan aus Schneeberg/Sachsen (Nr. 1910) und Herrn Trusch für die AAS-Analysen. Der Stiftung der Portlandzementfabrik Laufen verdanken wir einen Beitrag zur Finanzierung des Röntgenspektrometers.

Literatur

- 1 W. Haidinger: Trans. Roy. Soc. Edinb. 11, 129 (1831).
- 2 M. Fleischer und W.E. Richmond: Econ. Geol. 38, 269 (1943).
- 3 A.D. Wadsley: Amer. Min. 35, 485 (1950).
- 4 M. Fleischer: Amer. Min. 45, 176 (1960).
- 5 A.D. Wadsley: Acta Cryst. 6, 433 (1953).
- 6 R.G. Burns und V.M. Burns: mündl. Vortrag am Mn-Symposium des IGC 1976 in Sydney, dann mehrmals gedruckt. Für eine vollständige Burns-Bibliographie siehe Kapitel «Manganese Oxides» in: Marine Minerals, von R.G. Burns [Ed.], Short Course Notes Vol. 6, Min. Soc. Am., Washington D.C. (1979). (Keine experimentelle Evidenz erhältlich!).
- 7 G. Gattow und H.G. Wendlandt: Z. analyt. Chem. 174, 15 (1960).
- 8 R. Giovanoli und B. Balmer: CHIMIA 35, 53 (1981).
- 9 S. Turner und P.R. Buseck: Science 203, 456 (1979).
- 10 R.G. Burns: Diskussionsbemerkung in: Cl. Lalou [Ed.], La genèse des nodules de manganèse, Colloques Internationaux de CNRS, Paris, No. 289, 314 (1979).

Exzessvolumina der binären Systeme aus Benzol, Toluol, Ethylbenzol und p-Xylol mit Cyclohexan bei 298,15 K *

Hans Arm **, Rudolf Hauser, Jörg Herrmann,
Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern.

Abstract

The excess volumes of the binary mixtures of benzene, toluene, ethylbenzene, and p-xylene with cyclohexane have been measured with a dilatometer over the whole composition range at 298,15 K.

Mit einem bereits früher beschriebenen Verdünnungsdilatometer [1] wurden die beim Mischen auftretenden Volumeneffekte der binären Systeme Benzol + Cyclohexan, Toluol + Cyclohexan, Ethylbenzol + Cyclohexan und p-Xylol + Cyclohexan im gesamten

Konzentrationsbereich bei 298,15 K gemessen und daraus die entsprechenden Exzessvolumina nach $V^E = \Delta V / (n_1 + n_2)$ (V^E : Exzessvolumen, ΔV : gemessene Volumenänderung beim Mischen, n_1 bzw. n_2 : Molzahlen der Komponente 1 bzw. 2) bestimmt. Einerseits wollten wir die Messgenauigkeit unseres Dilatometers unter verschiedenen Bedingungen testen, und andererseits wurden die aus den Exzessvolumina berechenbaren Dichten der vier Systeme in einem andern Zusammenhang benötigt; dabei drängte sich in einzelnen Fällen eine experimentelle Überprüfung der zur Verfügung stehenden Literaturwerte auf.

* Eingegangen am 13. September 1983

** Korrespondenzadressat: Prof. H. Arm

Experimentelles

Die verwendeten Reagentien wurden in der Qualität «purissimum, pro analysi» bei der Firma FLUKA AG in Buchs beschafft. Die garantierten und von uns gaschromatographisch überprüften Reinheitsgrade betragen für Cyclohexan, Benzol und Toluol > 99,5% und für Ethylbenzol und p-Xylol > 99%. Die Reagentien wurden über Molekularsieb 4 Å getrocknet und vor dem Einfüllen in das Dilatometer durch Vakuum- und Ultraschallbehandlung entgast. Weitere Reinigungsoperationen wurden nicht vorgenommen. Die Temperatur des Dilatometers betrug $298,15 \pm 0,05$ K.

Resultate

Die experimentell ermittelten Werte wurden mit der Funktion

$$V^E = x_2(1-x_2) \sum_{j=0}^{n-1} A_j(2x_2-1)^j \quad (a)$$

(x_2 : Molenbruch von Cyclohexan; (A_j : Koeffizient nach der Methode der kleinsten Quadrate approximiert.)

Die Standardabweichung σ wurde wie folgt berechnet [2]:

$$\sigma = \left\{ \sum_{i=1}^m [V_i^E(\text{gemessen}) - V_i^E(\text{berechnet})]^2 / (m-n) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (b)$$

(m : Anzahl Messwerte; n : Anzahl Koeffizienten A_j).

Die nach (a) und (b) berechneten Grössen lauten für die einzelnen Systeme wie folgt:

Benzol (1) + Cyclohexan (2):

$$\begin{aligned} m &= 24 \\ A_0 &= 2,60576 \\ A_1 &= 0,08898 \\ \sigma &= 0,0032 \end{aligned}$$

Toluol (1) + Cyclohexan (2):

$$\begin{aligned} m &= 33 \\ A_0 &= 2,29994 \\ A_1 &= 0,37556 \\ \sigma &= 0,0066 \end{aligned}$$

Ethylbenzol (1) + Cyclohexan (2):

$$\begin{aligned} m &= 30 \\ A_0 &= 2,21962 \\ A_1 &= 0,41562 \\ A_2 &= -0,22625 \\ A_3 &= 0,21538 \\ \sigma &= 0,0030 \end{aligned}$$

p-Xylol (1) + Cyclohexan (2):

$$\begin{aligned} m &= 30 \\ A_0 &= 2,28191 \\ A_1 &= 0,63789 \\ A_2 &= 0,49847 \\ A_3 &= 0,07847 \\ \sigma &= 0,0028 \end{aligned}$$

Diskussion

Während für das System Benzol + Cyclohexan, seit es von Powell und Swinton [3] als Testsystem für V^E -Messmethoden vorgeschlagen wurde, sehr viele (siehe z. B. [3-9]), zum Teil auch kritisch evaluierte Literaturwerte [10] vorliegen, existieren für die übrigen Systeme nur wenige Vergleichswerte. Der Vergleich ist in den Tabellen 1 und 2 für äquidistante Molenbruchschritte anhand existierender oder neu berechneter Approximationsgleichungen vom Typ (a) vorgenommen. Eben-

falls enthalten sind die nach (b) für die jeweiligen Literaturwerte berechneten Standardabweichungen.

x_2	$V^E [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$						
	gemessen	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]
0,1	0,2281	0,2294	0,2297	0,2317	0,2267	0,2255	0,2307
0,2	0,4084	0,4091	0,4092	0,4124	0,4080	0,4048	0,4118
0,3	0,5397	0,5393	0,5390	0,5426	0,5399	0,5364	0,5430
0,4	0,6211	0,6197	0,6193	0,6229	0,6221	0,6188	0,6239
0,5	0,6514	0,6497	0,6496	0,6532	0,6533	0,6507	0,6538
0,6	0,6297	0,6284	0,6289	0,6325	0,6322	0,6305	0,6319
0,7	0,5547	0,5545	0,5558	0,5588	0,5576	0,5568	0,5569
0,8	0,4255	0,4264	0,4283	0,4299	0,4282	0,4281	0,4277
0,9	0,2409	0,2424	0,2440	0,2437	0,2427	0,2430	0,2427
σ	0,0032	0,0008	0,0007	0,0004	0,0017	0,0041	0,0042

Tabelle 1: Exzessvolumina des Systems Benzol (1) + Cyclohexan (2); Vergleich mit Literaturwerten

x_2	$V^E [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$						
	Toluol (1) + Cyclohexan (2)		Ethylbenzol (1) + Cyclohexan (2)		p-Xylol (1) + Cyclohexan (2)		
	gemessen	[11]	gemessen	[12]	gemessen	[12] [13]	
0,1	0,1800	0,1826	0,1469	0,16	0,1845	0,17	0,187
0,2	0,3319	0,3318	0,2948	0,29	0,3299	0,33	0,331
0,3	0,4514	0,4483	0,4207	0,41	0,4413	0,46	0,441
0,4	0,5340	0,5307	0,5102	0,52	0,5217	0,56	0,521
0,5	0,5750	0,5760	0,5549	0,60	0,5705	0,63	0,570
0,6	0,5700	0,5788	0,5509	0,62	0,5832	0,65	0,584
0,7	0,5145	0,5325	0,4963	0,56	0,5506	0,61	0,552
0,8	0,4040	0,4280	0,3895	0,42	0,4578	0,50	0,458
0,9	0,2340	0,2547	0,2266	0,22	0,2836	0,30	0,282
σ	0,0066	0,0052	0,0030	0,04	0,0028	0,02	0,002

Tabelle 2: Exzessvolumina der Systeme Toluol (1) + Cyclohexan (2), Ethylbenzol (1) + Cyclohexan (2) und p-Xylol (1) + Cyclohexan (2); Vergleich mit Literaturwerten

Beim System Benzol + Cyclohexan ist eine sehr gute Übereinstimmung unserer Werte mit denjenigen von Stokes et al. [4] festzustellen. Beim System Toluol + Cyclohexan liegen die Werte von Letcher [11] im Bereich $0,5 < x_2 < 1,0$ etwas höher als die unsrigen. Beim System Ethylbenzol + Cyclohexan sind die einzigen aufgefundenen Vergleichswerte von Jain et al. [12] zu ungenau für eine kritische Beurteilung. Dasselbe gilt für die Werte derselben Autoren für das System p-Xylol + Cyclohexan. Dagegen besteht hier eine gute Übereinstimmung unserer Werte mit denjenigen von Rajagopal et al. [13]. Die Standardabweichung unserer Messungen beträgt für drei Systeme $0,003 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, d. h. rund 0,5% der jeweiligen Maximalwerte von V^E ; beim System Toluol + Cyclohexan ist sie doppelt so gross.

Die V^E, x -Kurven aller vier Systeme sind im ganzen Mischungsbereich positiv und annähernd symmetrisch zu $x = 0,5$ mit einem Maximalwert von $0,60 \pm 0,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Ähnliche Abhängigkeiten wurden bei den Systemen Benzol + Methylcyclohexan [14] (Maximum von $V^E = 0,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ bei $x_2 = 0,5$) und Toluol + Methylcyclohexan [8] (Maximum von $V^E = 0,39 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ bei $x_2 = 0,5$) festgestellt.

Literatur

- 1 H. Arm, R. Christen und R. Hauser: *Chimia* 35, 435 (1981).
- 2 IUPAC Commission 1.2 on Thermodynamics, *J. Chem. Eng. Data* 27, 221 (1982).
- 3 R. J. Powell und F. L. Swinton: *J. Chem. Eng. Data* 13, 260 (1968).

- 4 R. H. Stokes, B. J. Levien und K. N. Marsh: J. Chem. Thermodyn. 2, 43 (1979).
 5 M. K. Kumaran und M. L. McGlashan: J. Chem. Thermodyn. 9, 259 (1977).
 6 R. Tanaka, O. Kiyohara, P. J. D'Arcy und G. C. Benson: Can. J. Chem. 53, 2262 (1975).
 7 O. Kiyohara und G. C. Benson: Can. J. Chem. 51, 2489 (1973).
 8 D. J. Stookey, N. M. Sallak und B. D. Smith: J. Chem. Thermodyn. 5, 741 (1973).
 9 M. K. Dutta-Choudhury, G. Dessauges und W. A. Van Hook: J. Phys. Chem. 86, 4068 (1982).
 10 Y. P. Handa und G. C. Benson: Fluid Phase Equilib. 3, 185 (1979).
 11 T. M. Letcher: J. Chem. Thermodyn. 4, 159 (1972).
 12 D. V. S. Jain, O. P. Yadav und V. Arora: Indian J. Chem. 10, 425 (1972).
 13 E. Rajagopal und S. V. Subrahmanyam: Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 282 (1981).
 14 T. M. Letcher: J. Chem. Thermodyn. 4, 551 (1972).

Vortragsreferate

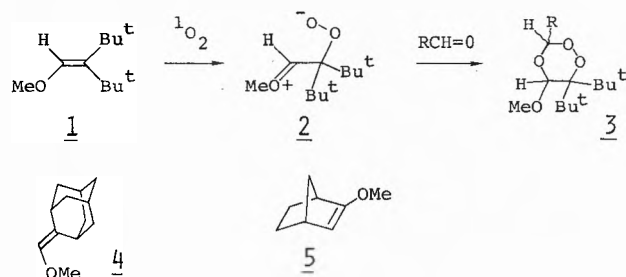
New Chemistry of Zwitterionic Peroxides Arising from Enol Ethers by Photo-Oxygenation

Prof. Dr. Charles W. Jefford, John Boukouvalas and Shigeo Kohmoto, Department of Organic Chemistry, 1211 Geneva 4

Schweizerische Chemische Gesellschaft
Herbstversammlung in Bern

14. Oktober 1983

Enol ethers which lack the option of forming hydroperoxides react readily with singlet oxygen to give 1,2-dioxetanes by a mechanism which could involve charge-transfer complexes, radical ion pairs, biradical or zwitterionic species [1]. We reported that dioxetane ring formation can be intercepted when aldehydes are used as solvents. They are efficiently trapped undergoing conversion to 1,2,4-trioxanes, thereby providing proof for an intermediate zwitterion. There are no precedents for such a condensation with the other postulated intermediates. A variety of enol ethers exemplified by the geminal di-*t*-butyl derivative **1** yield on photo-oxygenation the zwitterionic species **2** which reacts in the expected electronic sense with the aldehyde function to give the corresponding 1,2,4-trioxane. For aldehydes (except formaldehyde), diastereomers are formed in ratios depending on the reaction conditions. Yields vary between 30 and 75%. The reaction proceeds equally well with other types of molecules in which the methoxymethylidene portion is attached to



adamantane (**4**) and norbornane (**5**). Both **4** and **5** react analogously with several aldehydes to give pairs of diastereomers. In summary, the reaction itself is new and shows promise, especially in modifications which are discussed elsewhere [2], as a mild, efficient route to the hitherto little known class of 1,2,4-trioxanes [3].

Summarized by the author

Literature

- 1 D. R. Kearns: J. Am. Chem. Soc. 91, 654 (1969); S. Inagaki and K. Fukui: *ibid.* 97, 7480 (1975); M. J. S. Dewar and W. Thiel: *ibid.* 97, 3978 (1975), and 99, 2338 (1977); E. W. H. Asveld and R. M. Kellogg; *ibid.* 102, 3644 (1980).
- 2 C. W. Jefford, S. Kohmoto, J. Boukouvalas and U. Burger: J. Am. Chem. Soc. 1983, in press.
- 3 C. W. Jefford, D. Jaggi, J. Boukouvalas and S. Kohmoto: J. Am. Chem. Soc. 1983, in press.

Corrigendum

siehe CHIMIA 37 (1983), August, Seite 301

Über Nitrosulfide und den Mechanismus der Schwarzpulverreaktion
Autoreferat von Prof. Dr. F. Seel, Fachrichtung Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes in Saarbrücken.

In der linken Druckspalte ist ein Satz durch Auslassungen verstümmelt worden. Die zwei verletzten Sätze der Spalte lauten korrekt wie folgt:

Offensichtlich beruht die Umsetzung von Nitrit mit Schwefel nicht auf einem durch das einsame Elektronenpaar des Nitritions bewirkten nucleophilen Angriff auf den Schwefelring (wie vermutet worden ist, [1]) sondern auf einer Eielektronenübertragung, die zu Schwefelradikationen führt: $NO_2^- + S_8 \rightarrow NO_2 + S_8^-$. Zu Beginn der Umsetzung ist stets deutlich das tief blaue Trisulfidradikation S_3^- zu beobachten, und es kann gezeigt werden, dass Polysulfide in den angeführten Lösungsmitteln mit Nitrit zu Nitrosulfiden reagieren: $S_x^- + NO_2^- \rightarrow S_{x-y}^- + SNO_2^-$.

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

Thermische Methoden zur Bestimmung der Makrokinetik*

Willy Regenass

Ciba-Geigy, Chemie-Ingenieur-Technik, CH-4133 Schweizerhalle

Abstract

Advantages and limitations of calorimetric methods for kinetic investigation are discussed.

A short review on heat-flux calorimetry is given and a heat-flux calorimeter designed for process development is described in some detail.

Some applications are presented:

- the hydrolysis of acetic anhydride
- the isomerisation of $P(OCH_3)_3$
- the oxidation of chlorotoluene with molecular O_2
- a pressure reaction involving two liquid phases and a gas
- a fermentation

1. Chancen und Grenzen der Thermokinetik

Thermokinetik ist den Praktikern durch Physikochemiker und Thermoanalytiker immer wieder empfohlen worden, am umfassendsten wohl durch Prof. Becker [1]. Alt sind auch die Einwände gegen die Thermokinetik: sie sei unspezifisch und daher irreführend.

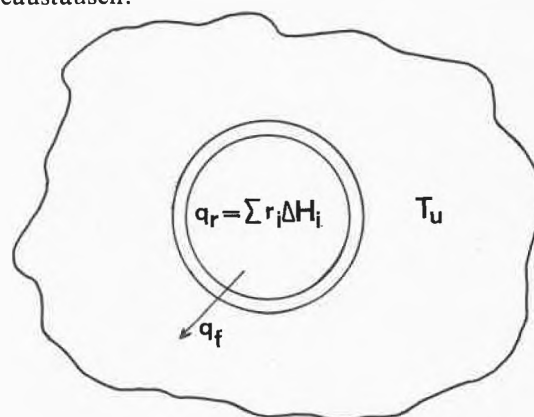
Sicher wird es nur in seltenen Fällen gelingen, kinetische Modelle und ihre Parameter ausschliesslich basierend auf thermischen Daten zu erarbeiten. Die Verfolgung der Wärmeerzeugung in einer Reaktionsmasse ist aber einfach und unmittelbar: man «sieht», wann und wie eine Reaktion einsetzt und zum Ende kommt und wie sie durch die Konzentration von Reaktionspartnern und Katalysatoren beeinflusst wird. Dadurch wird das Verstehen der Zusammenhänge entschieden gefördert und der Einsatz von spezifischen Analysemethoden kann sehr gezielt erfolgen. Andererseits sind thermische Methoden zur Charakterisierung von Nebenreaktionen nur selten nützlich.

Für wichtige Disziplinen der chemischen Technologie, wie z.B. für die Dimensionierung von Wärmetauschern in Reaktoren und für die Festlegung von Sicherheitskriterien ist die Kinetik der Wärmefreisetzung die unmittelbar interessierende Information: Für viele schnell ablaufende Reaktionen bestimmt die Wärmeabfuhrkapazität die Leistung eines Reaktors. Solche Reaktionen werden in der Regel dosierungskontrolliert durchgeführt (Semibatch-Reaktionen). Dabei muss eine Akkumulation von Reaktanden, welche zum «Durchgehen» des Reaktors führen kann,

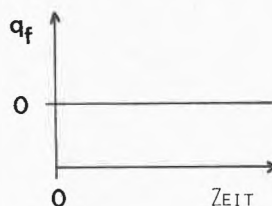
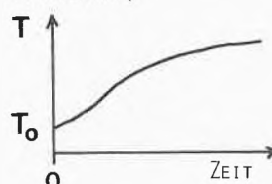
unbedingt vermieden werden. Reaktanden-Akkumulation lässt sich mit thermischen Methoden leicht erfassen.

2. Mess-Methoden

Wird in einer Reaktionsmasse Wärme frei**, so steigt in der Regel die Temperatur dieser Masse an und die freigesetzte Wärme fliesst mehr oder weniger rasch an die Umgebung ab (Abb. 1). Kalorimetrische Systeme erfassen die Temperaturänderung und/oder den Wärmeaustausch.



IDEALE
AKKUMULATION



IDEALER
WÄRMEFLUSS

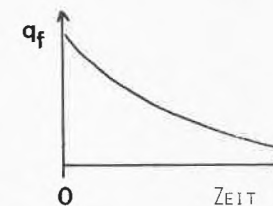
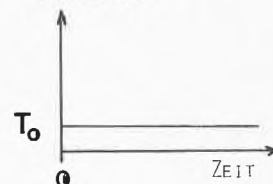


Abb. 1: Die Grenzfälle der Kalorimetrie

* nach einem Vortrag, gehalten am 12. Bunsen-Kolloquium am 22.10.1982 in Ludwigshafen

** oder verbraucht; im folgenden wird zur Vereinfachung des Textes immer der exotherme Vorgang angenommen.

Lässt sich der Wärmeabfluss vollständig verhindern (ideale Akkumulation), so ergibt sich das ideale *adiabatische Kalorimeter*: hier ist für einfache Reaktionen die *Temperaturänderung umsatzproportional*.

Im idealen *Wärmeflusskalorimeter* erfolgt der Austausch unendlich rasch (keine Akkumulation): hier ist für einfache Reaktionen der *Wärmefluss geschwindigkeitsproportional*. Reale Kalorimeter liegen zwischen diesen beiden «Idealen», vorzugsweise in der Nähe eines Grenzfalles.

Akkumulationsmethoden wie Wärmeflussmethoden haben spezifische *Vor- und Nachteile*: Temperatur lässt sich viel leichter und vor allem in viel kürzeren Zeitintervallen erfassen als Wärmefluss. Daher sind *Akkumulationsmethoden* vorteilhaft für schnelle Reaktionen. Es genügen kurze Beobachtungsperioden, wodurch Verfälschungen durch Wärmeaustausch an Bedeutung verlieren.

Zwei wesentliche Nachteile von Akkumulationsmethoden seien genannt:

- Temperatur- und Konzentrations-Einflüsse lassen sich nur über Modellrechnungen trennen
- für viele industriell interessante Reaktionen ist der adiabatische Temperaturanstieg so hoch, dass adiabatische Reaktionsführung weit ausserhalb des interessierenden (und zulässigen) Temperaturgebiets führen würde: sie ist oft gar nicht möglich.

Das ideale *Wärmeflusskalorimeter* wäre ein sehr nützliches Werkzeug des Kinetikers: es würde unter strikten isothermen Bedingungen momentane Reaktionsgeschwindigkeiten aufzeichnen. Hauptnachteil des Wärmeflussprinzips ist die Tatsache, dass reale Messsysteme vom «Ideal» recht weit entfernt sind (eine Zeitkonstante von einigen Sekunden ist schon sehr gut) und dass auch bescheidene Wärmeflusskalorimeter nicht billig sind. Die Vorteile der Wärmeflusskalorimeter sind aber so gewichtig, dass sie bei Ciba-Geigy zur Untersuchung technischer Reaktionen bevorzugt eingesetzt werden. Im folgenden ist deshalb ausschliesslich von Wärmeflusskalorimetern die Rede.

Einfache Wärmeflusskalorimeter nutzen als treibende Kraft für den Wärmeaustausch Temperaturdifferen-

zen, welche sich durch teilweise Akkumulation der freigesetzten Wärme ergeben. So die klassischen Differenztemperatur-Analysengeräte (DTA); so auch ein für Kinetik ausgelegtes und in den 60er Jahren unter dem Namen «Thermokinegraph» angebotenes Gerät [2]; so das Calvet-Kalorimeter [3-5], das erste ausgefeilte Wärmeflusskalorimeter, das weite Verbreitung gefunden hat. Dieser Typ wird hier als *passives Wärmeflusskalorimeter* bezeichnet (Abb. 2a).

Die Ansprechgeschwindigkeit lässt sich wesentlich verbessern durch Regelsysteme, welche bei kleinsten Abweichungen der Reaktionstemperatur Wärme aus der Reaktionsmasse «herauspumpen» (Abb. 2b); Systeme mit geregelttem Wärmefluss werden im folgenden als *aktive Wärmeflusskalorimeter* bezeichnet [6]. Drei Prinzipien der *Wärmefluss-Regelung* sind in der Literatur mehrfach beschrieben (Abb. 3):

- die Peltierkühlung [7]
- die Kompensationsheizung [8-12]
- die Anpassung des Temperatur-Wärmeaustauschmediums [13-16]

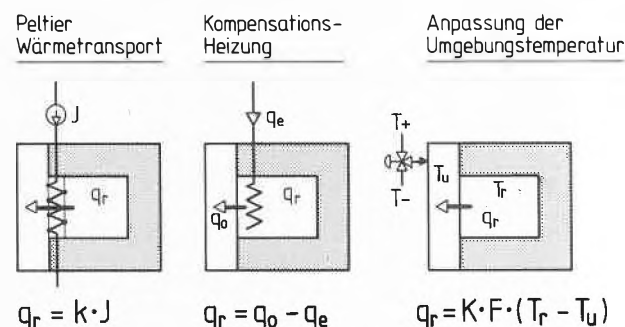


Abb. 3: Möglichkeiten der Wärmeflussregelung

Die *Messung des Wärmeflusses* erfolgt bei passiven Wärmeflusskalorimetern immer über die Temperaturdifferenz zwischen Probe und «Umgebung», bei Peltier und Kompensationsheizungs-Systemen über eine elektrische Strom- resp. Leistungsmessung. Dabei ist im letzteren Fall zu beachten, dass nur die Kompensationsleistung einfach zu messen ist, während der für die Nulllinienkonstanz entscheidende negative Nullwärmestrom entweder konstant zu halten oder zu messen ist, was beides nicht trivial ist.

Bei aktiven Wärmeflusskalorimetern, bei welchen ein Wärmeträgerfluid als Reaktionsumgebung fungiert, ergeben sich zwei Messmöglichkeiten für den Wärmefluss:

- eine Wärmebilanz über den Wärmeträger (Massenfluss * spezifische Wärme * $(T_{cin} - T_{aus})$), was saubere Wärmemessungen gibt, aber die Dynamik des Systems wesentlich verschlechtert [15];
- die Verwendung der Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsraum und Wärmeträgerfluid. Dabei ergeben sich Eichprobleme, weil der Wärmewiderstand zwischen Reaktionsmasse und Fluid a priori unbekannt und wegen der Flüssigkeitsfilme beidseits der Reaktorwand zeitlich veränderlich ist.

Ein weiteres wichtiges Charakteristikum eines Wär-

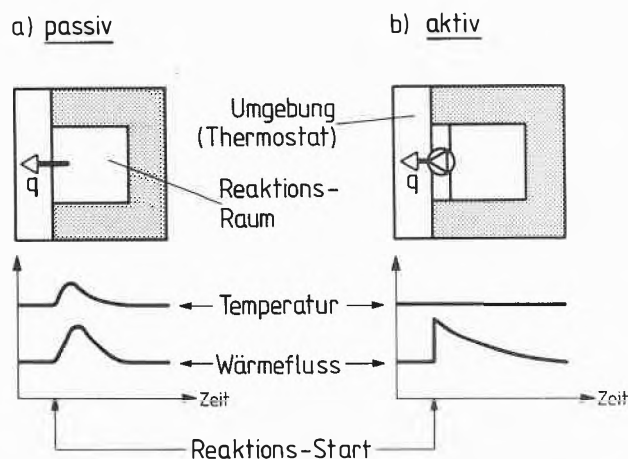


Abb. 2: Passive und aktive Wärmeflusskalorimeter

meflusskalorimeters ist die *Probengrösse*: sie reicht von Milligramm bis Kilogramm.

Mikrokalorimeter erlauben rasche und wenig arbeitsintensive Untersuchungen; die Möglichkeiten der Einwirkung auf die Probe sind aber stark beschränkt: man kann während der Messung weder Komponenten zudosieren noch die Reaktionsmasse mischen, man muss Reaktionen also thermisch initiieren. Ferner hat man wegen des hohen Oberflächen:Volumenverhältnisses oft Probleme mit Oberflächeneffekten, welche bei der technischen Reaktionsführung ohne Bedeutung sind. Mikrokalorimeter werden in der Regel als Zwillingskalorimeter gebaut (mit Messprobe und Inertprobe), um den Einfluss von Störgrössen aus der Umgebung durch Differenzbildung weitgehend zu eliminieren.

In *technischen Reaktionskalorimetern* (mit Probengrössen von 0.5 bis ca. 2 Litern) lassen sich bei geeignetem Ausbau alle Bedingungen der technischen Reaktionsführung einhalten.

Über Differentialkalorimeter (Zwillingskalorimeter) existiert eine gute Übersicht von *Reid* [17]; über «Einzeller» ist dem Autor ausser dem bereits erwähnten Grundsatz-Artikel von *Becker* [1] nichts entsprechendes bekannt.

Tabelle 1 ist der Versuch einer Übersicht über mögliche und realisierte Typen von Wärmeflusskalorimetern für Batch-Experimente. Die Literatur-Angaben sind summarisch für Mikrokalorimeter (hierzuhin siehe [17]); Vollständigkeit ist angestrebt für Systeme mit grossen Messzellen. Bei wesentlichen Neuerungen ist der Autor mit Jahr und Erstpublikationen genannt; für im Handel erhältliche Systeme der Name (in Anführungszeichen) und der Lieferant (in Klammern).

Abb. 4 und 5 zeigen Prinzip und Aufbau des bei *Ciba-*

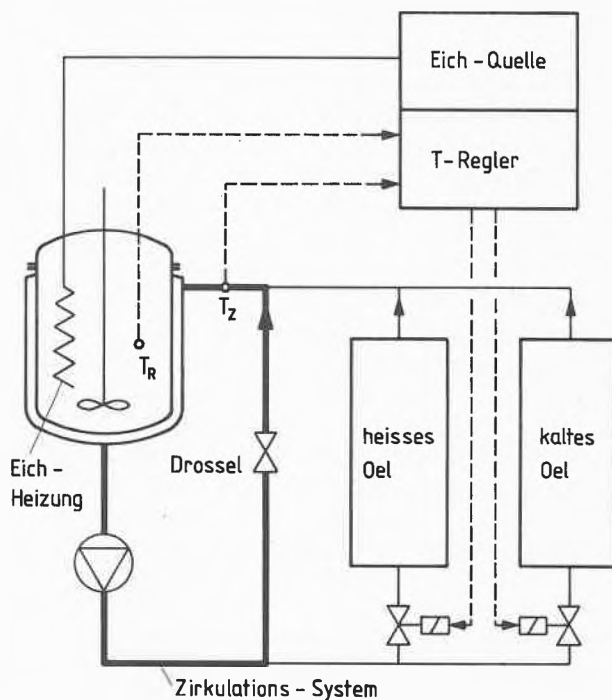


Abb. 4: Wärmefluss-Regelung durch Anpassung der Temperatur des Wärmeträgers

Geigy entwickelten *Wärmeflusskalorimeters* [6,14,18-20]. Es ist ein aktives Wärmeflusskalorimeter mit Anpassung der Umgebungstemperatur und Messung der Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsmasse und Umgebung. Die in Abb. 5 dargestellte Version ist rechnergesteuert und weitgehend automatisiert. Sie ist ausgelegt für Reaktionstemperaturen von -20 bis 200°C. Reaktoren von 0.5 bis 16 Litern können an das System angeschlossen werden, u.a. ein 2.5 Liter Autoklav für 150 bar.

Tabelle 1: Batch-Wärmefluss-Kalorimeter

Mess-Probe		Wärmefluss-Prinzip				
Prinzip	Grösse	Passiv	Aktiv			ΔT Bilanz
			Kompensations-Heizung	Peltier	ΔT Leitung	
Differential (Zwilling)	< 1 ml Mikro-Kalorimeter	klassische DTA (viele Hersteller)	«DSC» [9] (Perkin-Elmer)			
	1-100 ml	Calvet, 1932 [4] (Setaram)				
Einzel-Zelle	Mini-Kalorimeter	Tian, 1923 [3]		Becker, 1965 [7]		
		«Sikarex» [14] (Systag, Rüslikon, CH)		«Tronac» [8]		
	> 100 ml präparative Kalorimeter	«Thermokinegraph» [2] (Technochim)	[10] [11] [12]		«Bench-Scale Calorimeter» (Ciba-Geigy) [20]	[13] [14] [15] [16]

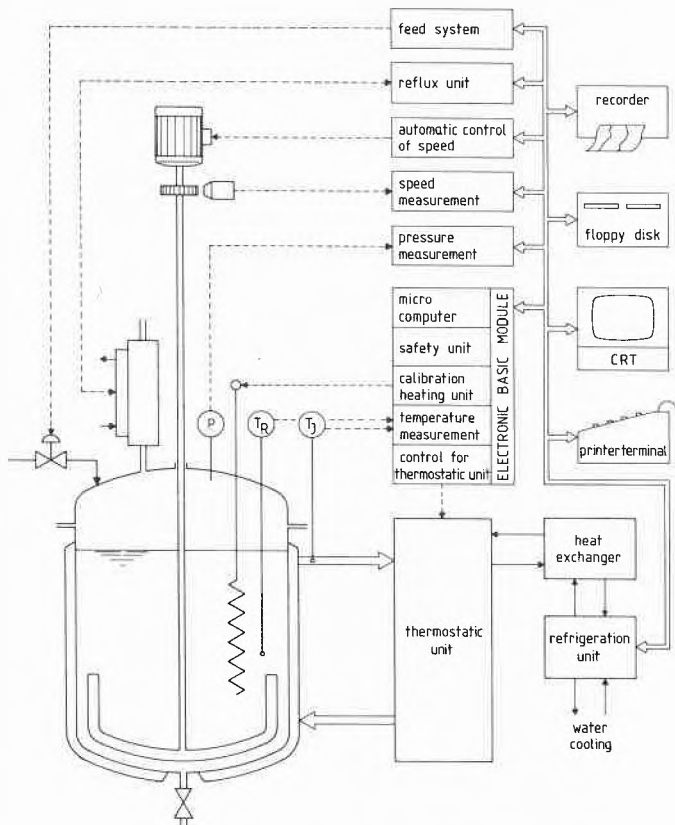


Abb. 5: Das «BSC-81», ein bei Ciba-Geigy entwickeltes modulares rechnergestütztes Reaktions-Kalorimeter

Von diesem und einem früheren analog geregelten Typ sind 40 Einheiten gebaut worden und sind in der Industrie sowie an Hochschulen im Einsatz.

3. «Schul-Beispiele»

Die in Publikationen über Thermokinetik bei weitem

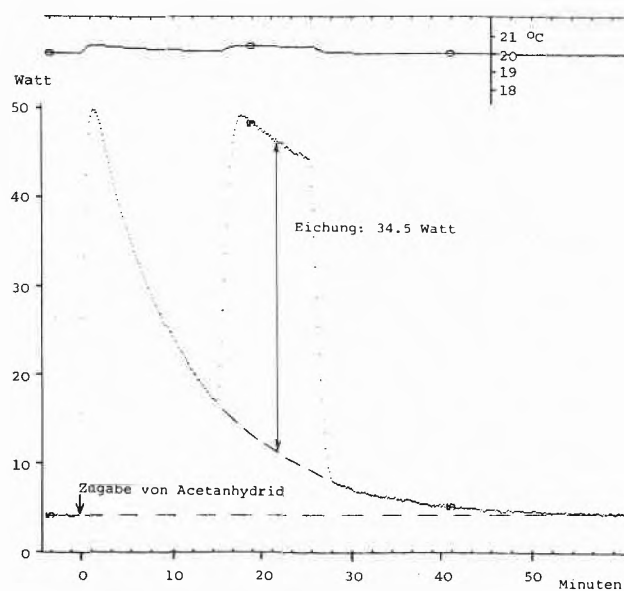
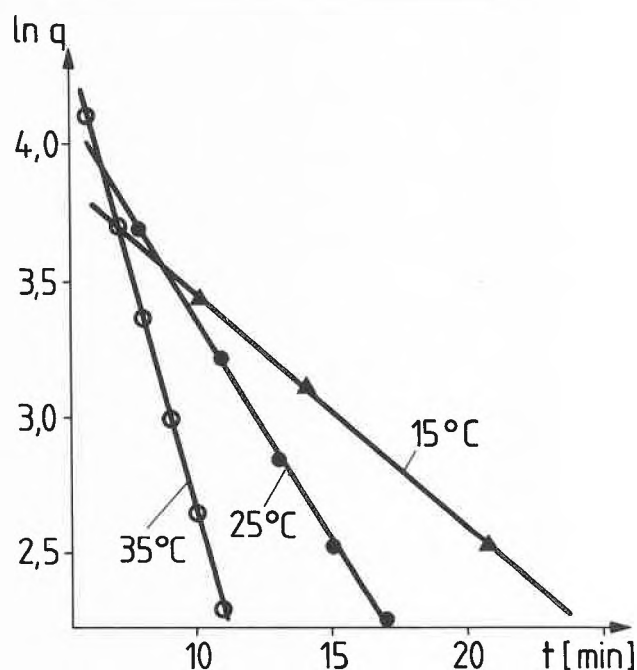


Abb. 6: Hydrolyse von Acetanhydrid (Batchexperiment im «BSC-81»)

am häufigsten behandelte Reaktion ist die *Hydrolyse von Acetanhydrid* [1,21].

Abb. 6 zeigt die mit Erklärungen ergänzte Druckerfahne eines Batchexperimentes im Ciba-Geigy Wärmeflusskalorimeter. Die überlagerte Eichung erfolgt durch eine elektrische Heizung bekannter Leistung.

a) logarithmierte Wärmeleistung



b) Arrhenius - Diagramm

$$E = R \cdot \frac{\Delta \ln k_1}{\Delta 1/T}$$

$$= 56,8 \text{ kJ/mol}$$

$$= 13,6 \text{ kcal/mol}$$

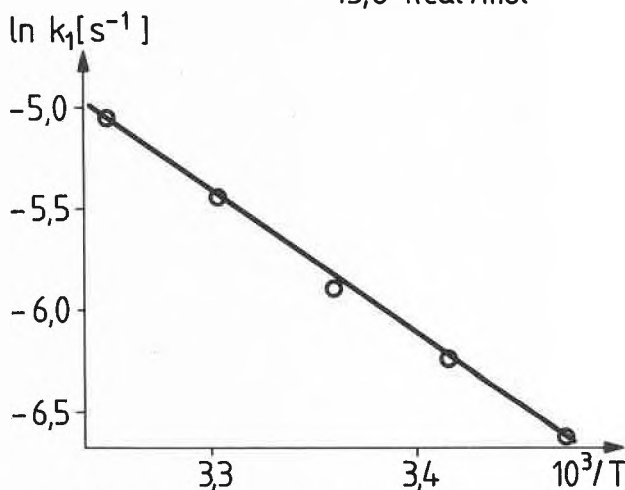


Abb. 7: Hydrolyse von Acetanhydrid

Unter den gewählten Bedingungen (grosser Überschuss von Wasser) folgt die Hydrolyse einem Zeitgesetz erster Ordnung:

$$-\dot{C}_{Ac_2O} = k_2 \cdot C_{H_2O} \cdot C_{Ac_2O} = k_1 \cdot C_{Ac_2O} = r$$

daraus folgt: $k_1 = -\Delta \ln c / \Delta t$

und wegen $q \sim r \sim c$ auch:

$$k_1 = \Delta \ln q / \Delta t$$

Die Logarithmen der momentanen Wärmeleistung ergeben, gegen die Zeit aufgetragen, Geraden mit der Geschwindigkeitskonstante als Steigung (Abb. 7).

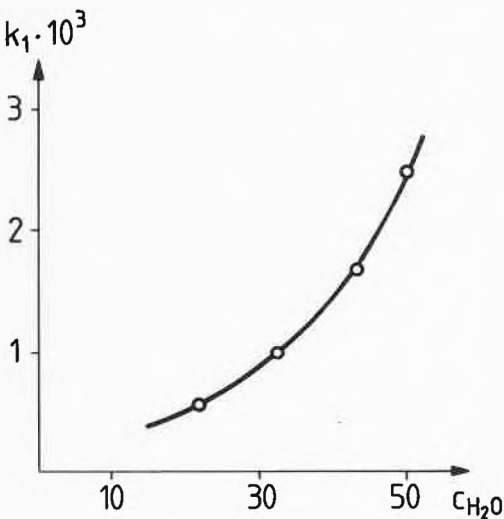
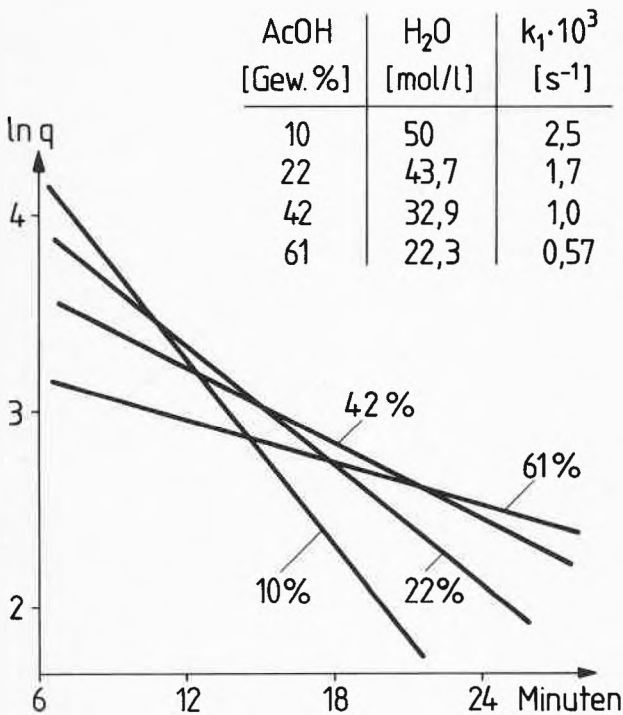


Abb. 8: Einfluss des Reaktionsmediums auf die Acetanhydrid-Hydrolyse

Das ganze experimentelle Programm zur Ermittlung von Modell und Modellparametern lässt sich in diesem einfachen Fall mit dem Kalorimeter spielend in einem Tag abwickeln.

Macht man allerdings eine Reihe weniger konventioneller Experimente, variiert man die Wasserkonzentration um die Bimolekularität der Reaktion zu überprüfen (Abb. 8), so zeigt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit keineswegs der Wasserkonzentration proportional ist. Wasser ist eben hier nicht nur Reaktionskomponente, sondern auch Reaktionsmedium und eine Änderung des Reaktionsmediums ändert auch die Geschwindigkeitskonstante. Dies ist aus der Literatur wohl bekannt. Oft wird aber vergessen, dass in konzentrierten Systemen, welche in der chemischen Produktion sehr häufig sind, das Reaktionsmedium als Folge des Reaktionsablaufs stark ändert und daher die im verdünnten System unter sauberen, quasiakademischen Bedingungen gemessene Kinetik kaum auf technische Konzentration übertragbar ist.

Ein schönes Beispiel hierzu ist die Isomerisierung von Trimethylphosphit (TMP) zu Dimethylmethanphosphonat (DMMP)



die durch CH₃J katalysiert wird und hoch exotherm ist [21].

Legt man im Kalorimeter Trimethylphosphit vor, stellt die gewünschte Reaktionstemperatur ein und initiiert durch CH₃J-Zugabe, so erhält man das in Abb. 9 gezeigte Wärmeflussdiagramm: Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt bei isothermem Reaktionsablauf zunächst stark zu. Grund dafür ist die mit zuneh-

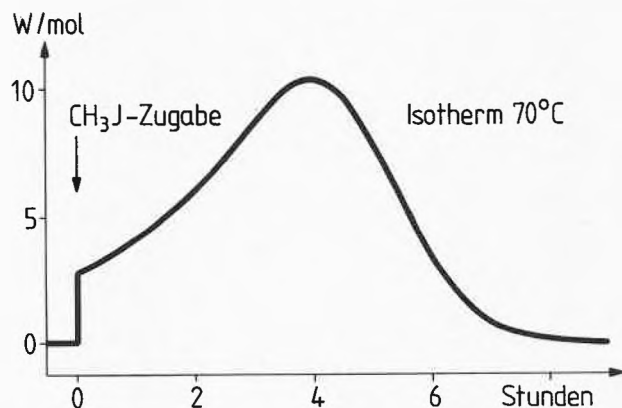


Abb. 9: Isomerisierung von Trimethylphosphit

mendem Umsatz stark ansteigende Polarität des Reaktionsmediums (Dielektrizitätskonstante für TMP: $\epsilon = 5.0$; für DMMP: $\epsilon = 17.5$).

Mit dem Ansatz

$$\frac{d}{dt} c_{\text{TMP}} = -k(\epsilon) \cdot c_{\text{Kat}} \cdot c_{\text{TMP}}$$

resp. mit $x = 1 - \left(\frac{c}{c_0}\right)_{\text{TMP}}$

$$\dot{x} = k(\epsilon) \cdot c_{\text{Kat}} \cdot (1-x)$$

lässt sich aus dem Wärmeflussdiagramm für jeden Umsatzpunkt die polaritätsabhängige isotherme Geschwindigkeits-«Konstante» $k(\epsilon)$ bestimmen. (x ist das Verhältnis von Teilfläche zu Gesamtfläche; $\dot{x} = q/Q$, Q = Gesamtwärme des Ansatzes).

Man erhält also auch in diesem Fall aufgrund von rein thermischen Daten alle nötigen Geschwindigkeitsinformationen über die Reaktion.

In Abb. 10 ist $\ln k(\epsilon)$ gegen das Polaritätsmass $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$ aufgetragen. Es ergeben sich die von der Theorie geforderten Geraden. In diesem Falle ändert sich die isotherme Geschwindigkeitskonstante als Folge von umsatzbedingtem Polaritätsänderungen des Reaktionsgemisches um einen Faktor 20.

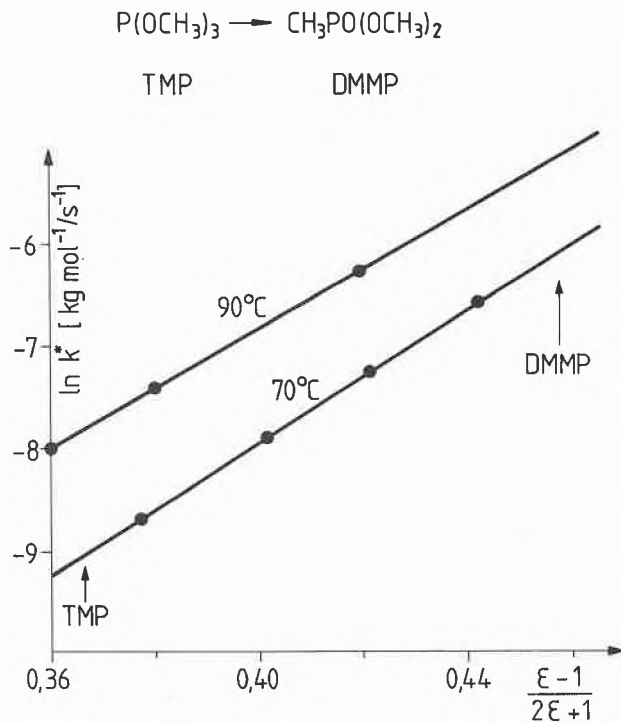


Abb. 10: Polaritäts-Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeits-«Konstante» am Beispiel der Isomerisation von Trimethylphosphat

4. Oxidation von 4-Chlortoluol

Die Oxidation aromatischer Seitenketten mit molekularem Sauerstoff in flüssiger Phase in Gegenwart von

ionischen Katalysatoren (Co^{2+} , Br^-) hat hohe technische Bedeutung (z.B. für die Terephthalsäureherstellung). Dementsprechend existiert eine umfangreiche Literatur über diesen Reaktionstyp. Ein konsistentes kinetisches Modell fehlt aber zur Zeit noch.

Im Rahmen einer Dissertation [22,23] wurde die Oxidation von 4-Chlortoluol in Essigsäure bei hohem Sauerstoffangebot im Wärmeflusskalorimeter untersucht. Der O_2 -Partialdruck über der Flüssigkeit wurde durch Nachdosierung von O_2 konstant gehalten; die Phasen wurden mit einem hochtourigen Begasungsrührer intensiv vermischt. So konnte die Wärmeentwicklung und der O_2 -Verbrauch simultan verfolgt werden.

Bei den in der Patentliteratur empfohlenen Katalysatorkonzentrationen ergab sich der oft beschriebene Reaktionsverlauf: eine Induktionsperiode und anschließend ziemlich gleichmäßige Umsetzung, die bis zu hohen Umsätzen bezüglich Chlortoluol annähernd nullter Ordnung verläuft und auch durch den O_2 -Partialdruck kaum beeinflusst wird (Abb. 11a). Im gezeigten Beispiel musste die Reaktion mit Initiator gestartet werden.

Bei reduzierter Bromid-Konzentration (Abb. 11b) startet die Reaktion selbst, es treten aber 3 Maxima

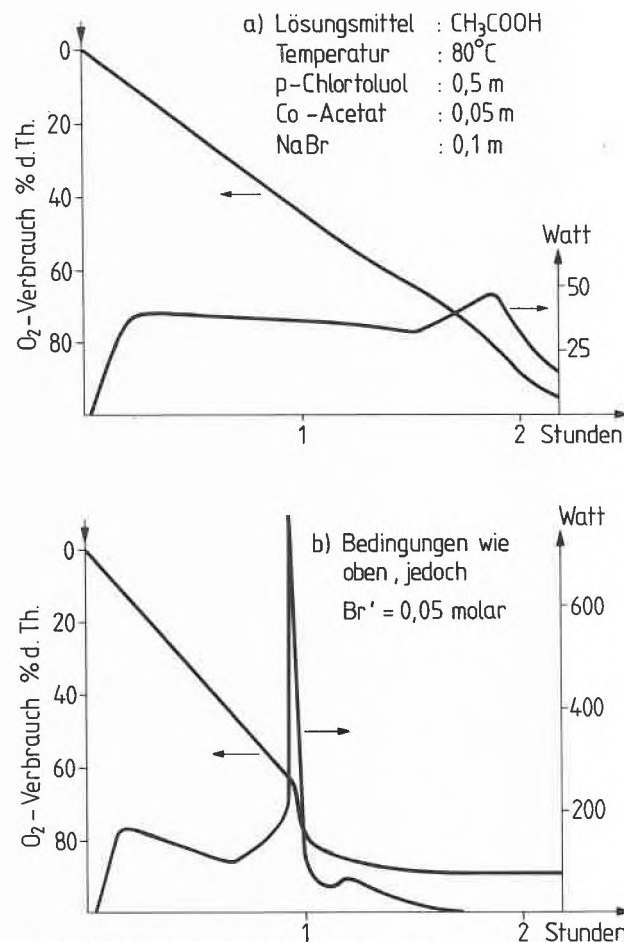


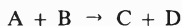
Abb. 11: Oxidation von 4-Chlor-Toluol mit O_2

der Wärmeentwicklung auf, von denen das mittlere sehr scharf ist. (Bei anderen Bedingungen wurden bis zu 3 scharfe Maxima erhalten. Dabei kann die thermische Reaktionsleistung innert Minuten um einen Faktor 50 ansteigen). Die freigesetzte Wärme ist proportional zum O₂-Verbrauch; die Wärmefluss-Maxima werden also nicht durch die Umsetzung von zuvor akkumulierten instabilen Zwischenprodukten verursacht.

Im vorliegenden Beispiel ist die Messung des O₂-Verbrauchs einfacher als die Wärmeflussmessung (wenn man nicht bereits ein Wärmeflusskalorimeter zur Verfügung hat, sondern die ganzen experimentellen Eichrichtungen neu aufbauen muss); die thermische Methode ist aber empfindlicher, und es ist fraglich, ob die kleine Unstetigkeit im Gasverbrauch ohne das simultane Wärmeflussignal richtig interpretiert worden wäre.

5. Masstab-Vergrößerung einer exothermen Mehrphasen-Druckreaktion

Für eine exotherme Druckreaktion vom Typ



war zu beurteilen, welche Sicherheitsprobleme sich bei einer Verdreifachung des Ansatzes ergeben. Gemäss dem seit Jahren durchgeführten Verfahren wurde das Edukt A als Feststoff mit einer wässrigen Lösung des Gases B in den Autoklaven geladen. Dieser wurde verschlossen, aufgeheizt und einige Stunden bei konstanter Temperatur gehalten. Nach Abkühlen lag das Produkt C als wässrige Suspension im Autoklaven vor. Während des Aufheizens und während der Haltephase musste für eine jeweils kurze Dauer gekühlt werden, um einen raschen Temperatur- und Druckanstieg zu vermeiden.

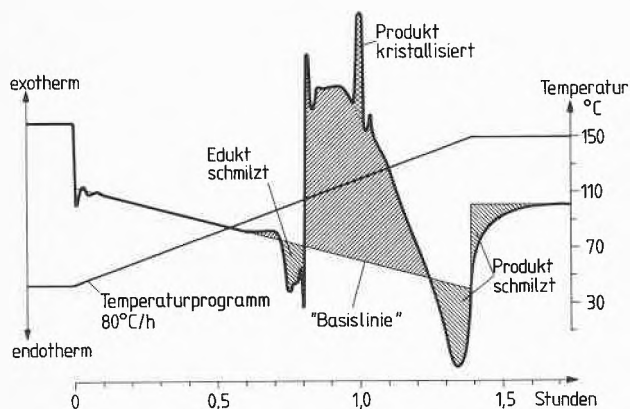


Abb. 12: Mehrphasen-Druckreaktion, thermisch initiiert

Abb. 12 zeigt ein temperatur-programmiertes Experiment im Druck-Wärmeflusskalorimeter. Zu Beginn und zu Ende des Temperaturprogrammes sehen wir je einen Sprung des Wärmeflusssignals auf die endo-resp. exo-therme Seite (aus der Grösse dieses Sprungs können wir die Wärmekapazität unseres Reaktorinhaltes

bestimmen). Die «Basislinie» ist schief, weil mit steigender Temperatur die Wärmeverluste an die Umgebung zunehmen. Bei ca. 75° (nach 36 Min.) tritt ein endothermes Signal auf: Das Edukt schmilzt. In diesem Zeitpunkt setzt die Reaktion ein, wobei zunächst die Reaktionswärme durch das Schmelzen absorbiert wird. Am Ende des Schmelzvorganges wird das Signal stark exotherm. Der scharfe Aufsitzer ist verursacht durch die spontan einsetzende Kristallisation des Reaktionsproduktes (dieses hat einen höheren Schmelzpunkt als das Edukt) aus dem Reaktionsgemisch. Bei weiterem Aufheizen schmilzt das Produkt wieder, was sich in einem endothermen Signal äussert.

Die qualitative Information, welche ein solches temperatur-programmiertes Experiment liefert, ist beträchtlich: Man erhält unmittelbar Einblick in die Geschehnisse im Autoklaven, der sich anderen Aufklärungsmethoden (Probenahmen beispielsweise) recht unzugänglich zeigt. Man versteht nun die Natur der beiden «Wärmestösse», die immer wieder Anlass zu Befürchtungen waren.

Für Scale-up-Berechnungen brauchen wir ein quanti-

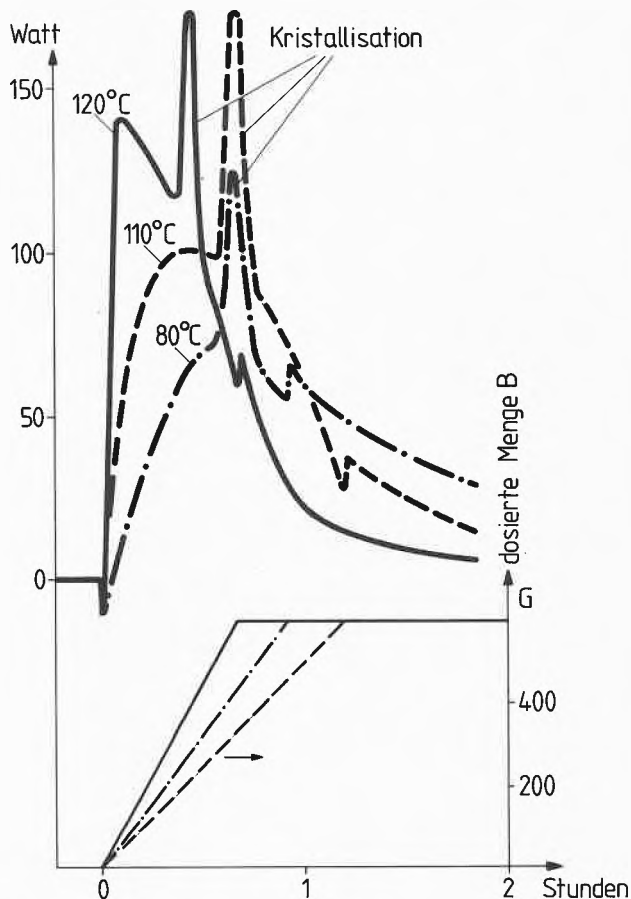


Abb. 13: Mehrphasen-Druckreaktion, dosierungskontrolliert

tatives Reaktionsmodell. Ein solches erhalten wir leichter aus isothermen Experimenten. Dazu müssen wir eine Komponente vorlegen, auf die gewünschte Temperatur bringen und die zweite zudosieren.

Abb. 13 zeigt eine Reihe von Thermogrammen, für welche die Lösung des Gases B mit verschiedenen Geschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen zugeführt wurde. Ein einfaches bimolekulares Modell

$$\frac{d}{dt} [C] = k(T) \cdot [A] \cdot [B]$$

gibt diese Thermogramme gut wieder. Mit einem Modell, das sich auf Reaktionsdaten (wie Reaktionswärme, Frequenzfaktor, Aktivierungsenergie), auf Wärmeübertragungsdaten und auf Dampfdruckdaten stützt, lässt sich der Reaktionsverlauf für beliebige Bedingungen mit dem Rechner simulieren. Alle benötigten Daten lassen sich mit dem beschriebenen Kalorimeter/Reaktor-System experimentell ermitteln [20].

Für das dargelegte Beispiel haben die Simulationen gezeigt, dass dosierungskontrollierte Reaktionsführung (A zu B oder B zu A) in sehr grossen Ansätzen sicher ist und auch operative Vorteile hat, während eine Ansatzvergrößerung der reinen Batchreaktion (alles laden und aufheizen) problematisch wäre.

6. Fermentation

Seit 2 Jahren ist ein für Fermentationszwecke umgebautes Wärmeflusskalorimeter an der ETH-Lausanne im Einsatz. Marison und von Stockar [24] konnten an Kulturen von *E. Coli* durch Aufzeichnen des Wärmefluss-Signals Einflüsse auf das Zellwachstum unmittelbar aufzeigen (Abb. 14).

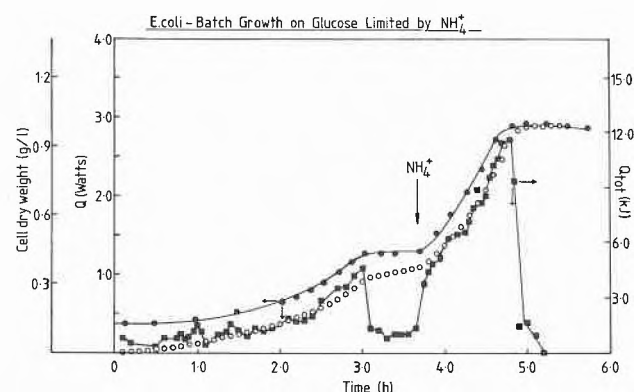


Abb. 14: Fermentation. Stickstoff-limitiertes Wachstum (nach Marison und von Stockar [24])

- Trockene Biomasse
- freigesetzte Wärme
- Wärme-Leistung

7. Schlussbemerkungen

Die Thermokinetik hat unter den experimentellen Methoden zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen heute nicht den Stellenwert, welcher ihr zu-

W. Regenass

hat nach einer Grundausbildung in Chemie bei Prof. W. Kuhn in Basel in physikalischer Chemie promoviert und hat sich später an der University of Minnesota bei Prof. R. Aris in Reaktionstechnik weitergebildet. Er ist 1961 bei Ciba eingetreten. Seit 1974 ist er Leiter der Abteilung Reaktionstechnik im Bereich Chemie-Ingenieur-Technik von Ciba-Geigy.

kommt. Es ist die Hoffnung des Autors, mit den dargelegten Beispielen den hohen Nutzen thermokinetischer Methoden aufgezeigt zu haben.

Wohl sind in vielen Chemiefirmen ähnliche Kalorimeter wie das hier beschriebene gebaut worden. Sie haben aber keinen breiten Einsatz gefunden. Dementsprechend existiert auch kein artikulierter Bedarf für solche Geräte. Das wiederum dürfte der Grund sein, weshalb auf dem Instrumentenmarkt so wenige für kinetische Arbeiten taugliche Kalorimeter angeboten werden.

Literatur

- 1 F. Becker: Chem. Ing. Techn. 40 (1968), 933.
- 2 P. Baumgartner und P. Duhaut: Bull. Soc. chim. France, (1960), 1187.
- 3 M. Tian: Bull. Soc. Chim. France 33/4 (1923), 427.
- 4 E. Calvet: Thèse, Paris 1932.
- 5 E. Calvet und H. Prat: Microcalorimétrie, Masson, Paris, 1956.
- 6 W. Regenass: Thermochemica acta 20 (1977), 65.
- 7 F. Becker und W. Walisch: Z. Phys. Chem. NF, 46 (1965), 279.
- 8 J.J. Christensen, J.W. Gardner, D.J. Eatough und R.M. Izatt: Rev. Sci. Instr. 44 (1973), 481.
- 9 E.S. Watson, M.J. O'Neill, J. Justin und N. Brenner: Anal. Chem., 36 (1964), 1233.
- 10 W. Köhler, O. Riedel und H. Scherer: Chem.-Ing.-Tech., 45 (1973), 1289.
- 11 DOS 2255952. (W. Litz und D. Biehler; 1975).
DOS 3049105 (W. Litz, 1980).
- 12 J. Schildknecht: Thermochemica acta 49 (1981), 87-100.
- 13 CH-Pat. 455325 (W. Regenass und A. Mauerhofer, 1966).
- 14 W. Regenass, W. Gautschi, H. Martin und M. Brenner: Thermal Analysis 4. ICTA (1974), Vol.3, 834.
- 15 L. Hub: Diss. ETH, Zürich, 1975.
- 16 B. Hentschel: Chem. Ing. Techn. MS 725 (1979).
- 17 D.S. Reid: J. Phys. E. 9 (1976), 601.
- 18 W. Regenass: ACS Symp. Ser. 65 (1978), 37.
- 19 W. Regenass: Thermal Analysis 6. ICTA (1980), Vol. 1, 561.
- 20 G. Giger, A. Aichert und W. Regenass: Swiss Chem 4 (1982), Nr. 3a, 33.
- 21 H. Martin: Dissertation, Basel 1973.
- 22 J. Beyrich: Dissertation, ETH-Zürich, 1980.
- 23 J. Beyrich, W. Regenass und W. Richarz: Chimia 34 (1980), 244.
- 24 I. Marison und U. von Stockar: Proc. Biotech. 83 (1983), 947 (On-line Publications, Northwood (UK)).

Neues aus Wissenschaft und Technik

Die chemische Industrie im Brennpunkt der Öffentlichkeit*

Prof. Dr. H. Grünwald, Präsident des Verbandes der Chemischen Industrie e.V. (VCI) und Vorstandsvorsitzender der Bayer AG, Leverkusen

Aus dem Inhalt

Die chemische Industrie befindet sich in einer Vertrauenskrise. Einer rational bestimmten, durchaus positiven Grundeinstellung zur Chemie steht eine überwiegend emotionale, negative Haltung gegenüber. Die Bedeutung chemischer Produkte für die Qualität menschlichen Lebens wird nicht bezweifelt. Andererseits stehen chemische Herstellungsverfahren, chemische Anlagen und chemische Produkte vielfach im Verdacht, die Umwelt zu beeinträchtigen und die Menschen zunehmend zu gefährden. Stereotypen wie «chemische Zeitbombe», «Krebs durch Chemie», «Gift in der Nahrung» und andere beherrschen weithin die öffentliche Meinung und verstellen vielen Mitmenschen den Blick auf die Wirklichkeit.

Die öffentliche Diskussion um die Beseitigung dioxinhaltiger Abfälle aus Seveso hat erneut gezeigt, dass die Öffentlichkeit beim Thema Chemie und chemische Industrie extrem sensibel reagiert. Die chemische Industrie muss diese Tatsache zur Kenntnis nehmen und sie in ihre Unternehmungsentscheidungen und ihre Öffentlichkeitsarbeit einbeziehen.

Der Schwund öffentlichen Vertrauens und der damit verbundene Ansehensverlust der chemischen Industrie setzt den Gesetzgeber unter politischen Entscheidungsdruck. Mehr staatliche Kontrolle und damit neue administrative und finanzielle Belastungen für die chemische Industrie sind die Folgen. Diese Entwicklung kann im Endeffekt zu einer Existenzfrage für die gesamte Branche werden. Die Konsequenzen für das Leben des Menschen, ganz zu schweigen vom Lebensstandard, wären unabsehbar.

Für die chemische Industrie gilt es in dieser Situation, durch offene kontinuierliche Information Verständnis für ihre Arbeit zu schaffen und Einsicht in die wirtschaftliche und gesellschaftliche Rolle der chemischen Industrie zu vermitteln. Die Beiträge der chemischen Industrie zur Lebensqualität, zum Wohlstand und zum Wohlbefinden der Bürger müssen verdeutlicht werden. Es muss gelingen, wieder Vertrauen in Sicherheit und Umweltfreundlichkeit bei der Produktion und bei den Produkten zu erreichen und letztlich wieder mehr Sympathie für die Chemie zu schaffen.

Die Aufgaben und Pflichten, die der chemischen Industrie in unserer Gesellschaft zufallen, und die Herausforderungen, denen sie sich auch künftig zu stellen hat, erlauben bei allem Ernst der Thematik keine Resignation. Die Chemie hat keinen Grund, die öffentliche Diskussion zu scheuen. Sie sollte bei aller Kritik und auch Selbstkritik selbstbewusst auftreten und sich durch Rückschläge nicht entmutigen lassen. Sie muss den Kontakt mit dem Bürger immer wieder suchen. Die Skepsis in Teilen der Bevölkerung kann nur abgebaut werden, wenn die chemische Industrie ihre Arbeit so transparent und einleuchtend wie möglich darstellt. Dazu gehört es, Schwächen oder Fehler einzugestehen. Eine derartige Offenheit wird auch von den Medien honoriert.

Ein Teil des Unbehagens an der Chemie, der Vorurteile und der Ängste ist darauf zurückzuführen, dass die wissenschaftlichen Grundlagen der Chemie für die meisten Mitmenschen — auch für Politiker und Publizisten, nur schwer, ja oft gar nicht zu durchschauen sind. Es kann nicht verwundern, dass die Umsetzung dieser wissenschaftlichen Erkenntnisse in chemische Technik und chemische Erzeugnisse vielfach mit Argwohn betrachtet wird. Sicher sind die Vorgänge am Fließband einer Automobilfabrik leichter nachzuvollziehen als die Prozesse in den schon optisch verwirrenden ge-

schlossenen Systemen eines modernen chemischen Betriebs. Niemand kann diese komplizierten Zusammenhänge besser verständlich machen als die «Insider», die Menschen, die in der chemischen Industrie arbeiten.

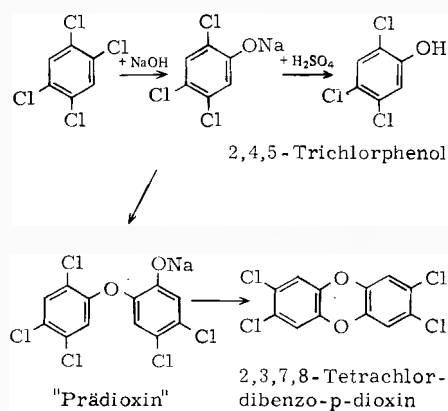
Die Chemie muss und wird den Sturm der öffentlichen Meinung überstehen, denn sie wird in dieser Welt gebraucht.

Das Dioxin-Problem*

Aus aktuellen Anlass informiert die GDCh:

Dioxin ist in jüngster Zeit wieder einmal zum vielgebrauchten Reizwort geworden; diesmal im Zusammenhang mit Abfällen. Genauer genommen ist mit Dioxin praktisch immer das 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin gemeint, und nur von diesem soll im folgenden die Rede sein.

Dioxin bildet sich in einer Nebenreaktion bei der alkalischen Verseifung von symmetrischem Tetrachlorbenzol zu 2,4,5-Trichlorphenol in geringen Spuren nach folgendem Reaktionsschema:



Bei genauer Kontrolle der Reaktionsbedingungen bilden sich ca. 5 mg Dioxin pro 1 kg Trichlorphenol. Dioxin wird hier nicht durch gezielte Synthese gewonnen.

Als Folge seiner unvermeidlichen Bildung enthalten Produkte, die aus 2,4,5-Trichlorphenol hergestellt werden, stets auch in geringen Mengen Dioxin. Durch effektive Extraktionsmethoden wurde dieser Anteil jedoch ausserordentlich stark herabgesetzt. Zum Beispiel im 2,4,5-T, einem Herbizid für die Bekämpfung bestimmter zweikeimblättriger Unkräuter in der Land- und Forstwirtschaft, sind nur noch weniger als 5 µg pro kg enthalten.

Dioxin ist eine aussergewöhnlich toxische Substanz. Die orale LD₅₀ 0,6 µg/kg, bei männlichen Goldhamstern dagegen 1157 µg/kg.

Bei chronischer Verfütterung an Ratten über zwei Jahre ergab sich ein no-effect level von 0,001 µg pro kg pro Tag. Der teratogene no-effect level von Dioxin liegt bei 0,03 µg pro kg pro Tag bei Verabreichung an Versuchstiere in der Phase der Tragzeit, in der die Organe ausgebildet werden.

Wegen seiner hohen Toxizität wird, wie bereits erwähnt, das Dioxin durch Extraktion aus dem Trichlorphenol weitestgehend entfernt. Daraus ergeben sich zwei Konsequenzen. Als erstes enthalten Produkte, wie z.B. 2,4,5-T, die aus so gereinigtem Trichlorphenol hergestellt werden, ausserordentlich wenig Dioxin, so dass dieses zu

* (IC) Vortrag anlässlich der 101. Ordentlichen Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI), die am 17. Juni 1983 in Zürich stattfand.

* Abdruck aus *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 31, (1983), Nr. 7 mit freundlicher Genehmigung des Verlags Chemie, Weinheim.

den toxischen Eigenschaften der Produkte keinen Beitrag mehr leistet. Beim 2,4,5-T ist dies auch die Auffassung der Zulassungsbehörden für Pflanzenschutzmittel, nämlich der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft und des Bundesgesundheitsamts. Ausserdem kamen zu dieser Auffassung eine Reihe nationaler und internationaler Fachbehörden, wie z.B. die WHO.

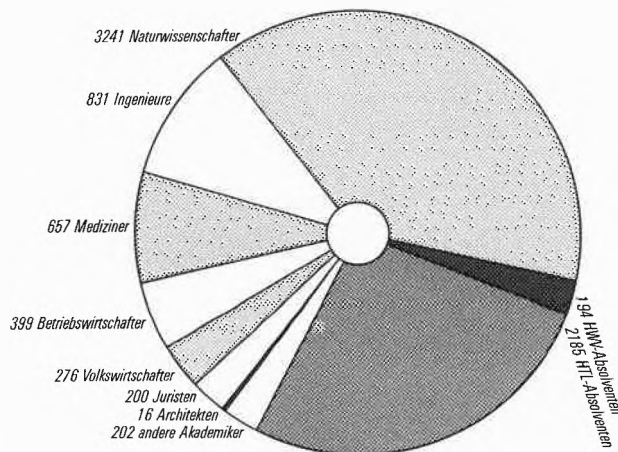
Als zweites entstehen durch die Extraktion dioxinhaltige Abfälle mit einem maximalen Gehalt von 5 mg/kg. Trotz der grossen Toxizität des Dioxin stellt dieses in den Abfällen keine besondere Gefahr dar. Hierüber herrschen jedoch weithin völlig falsche Vorstellungen. Die orale LD₅₀ der Abfälle beträgt 1200 mg pro kg. Damit werden solche Abfälle nach den Regeln der Europäischen Gemeinschaft lediglich als gesundheitsschädlich eingestuft. Sie unterscheiden sich also in ihrer Giftigkeit in keiner Weise von einer Vielzahl anderer chemischer Abfälle.

Für die Entsorgung dioxinhaltiger Abfälle existiert mit der Verbrennung in geeigneten Anlagen oberhalb 1200°C eine absolut umweltfreundliche Methode. Die Verbrennung könnte dabei sowohl auf Verbrennungsschiffen auf See erfolgen als auch in Verbrennungsanlagen für chemischen Sondermüll an Land. Die Effizienz der Abfallbeseitigungsmethode durch Verbrennung ist durch ausführliche Studien an Verbrennungsschiffen bestätigt. Experten für die Müllverbrennung haben ebenfalls erklärt, dass die Methode ein sicheres Verfahren zur Vernichtung dioxinhaltiger Abfälle darstellt. Dennoch: Aus politischen Gründen kann die sichere Methode zur Vernichtung in der Bundesrepublik derzeit nicht angewendet werden. So ist es laut Planfeststellungsbeschluss in der anerkannt besten Verbrennungsanlage für chemischen Sondermüll in der Bundesrepublik, in Biebesheim, nicht gestattet, dioxinhaltige Abfälle zu verbrennen. Ein Mitglied der Hessischen Landesregierung hat darüber hinaus erklärt, dass eine Änderung des Planfeststellungsbeschlusses in Hessen derzeit politisch nicht durchsetzbar sei. Weiter hat der Bundesrat kürzlich eine Änderung der Gefahrgutverordnung Schiene/Strasse erlassen, nach der ein Transport von dioxinhaltigen Abfällen selbst dann nicht gestattet ist, wenn die Konzentration des Dioxins in diesen Abfällen weniger als 5 mg pro kg beträgt. Eine ordnungsgemässe Entsorgung dioxinhaltiger Abfälle ist damit in der Bundesrepublik auch dann nicht mehr möglich, wenn dafür freigegebene Anlagen zur Verfügung stünden, da es unmöglich wird, die Abfälle an den Ort der Entsorgung zu transportieren. Dies, obwohl — wie oben dargelegt — das Dioxin in den Abfällen keine besondere Gefahr darstellt.

Einsatz von Personal mit höherer Ausbildung in der chemischen Industrie

Total 8201 Angestellte mit höherer Ausbildung

(IC) 1980 wies die chemische Industrie im Vergleich zu den anderen Wirtschaftssektoren mit 13,4% der Gesamtbelegschaft den höch-



sten Anteil des Personals mit höherer Ausbildung aus. Von den 8201 Angestellten mit höherer Ausbildung waren 194 Absolventen der Höheren Wirtschafts- und Verwaltungsschule (HWV); 2185 hatten eine Höhere Technische Lehranstalt (HTL) besucht. Von den 5822 Akademikern waren 55,7% Naturwissenschaftler, 14,3% Ingenieure, 11,5% Mediziner, 6,8% Betriebswirtschaftler, 4,7% Volkswirtschaftler, 3,4% Juristen und 0,3% Architekten. Die restlichen 3,5% verteilten sich auf andere Akademiker.

Semiconductors Sense Toxic Gas

(LPS): Chemists at Kent University in Canterbury, have developed a gas sensor capable of detecting one part of nitrogen dioxide in one thousand million parts of air.

Speaking at a recent conference on molecular crystals and electronics, John Wright and his team described a solid state detector made from an organic semiconductor that is sensitive to molecules of the gas adsorbed onto its surface. The Health and Safety Executive (HSE) is now working with the Kent scientists to test the sensor, with a view to monitoring toxic gases in coal mines.

The gas sensor is made from an organic semiconductor called lead phthalocyanine, composed of large, flat organic molecules each with a metal atom in the centre. The material is intrinsically a poor conductor of electricity. When it is exposed to nitrogen dioxide, molecules of the gas adsorb onto the surface.

These molecules interact with electrons in the semiconductor and capture some of them, leaving «holes» in the PbPc. The holes can move around, so the electrical conductivity of the semiconductor increases — an effect analogous to inducing p-type conductivity in silicon by doping with molecules that are electron acceptors.

The molecules of nitrogen dioxide cannot penetrate into the bulk of the material, so the increase in conductivity is restricted to the surface. However the effect is so large that it can readily be detected by measuring the change in electrical resistance between two metal electrodes placed in contact with the PbPc.

The researchers achieved this by depositing a thin film of the semiconductor onto a ceramic substrate, just three square millimetres in size, which carried the electrodes. They can measure the change in surface conductivity through the film, provided the film is kept thin.

The gas sensor is extremely sensitive and can detect one part of nitrogen dioxide in one thousand million parts of air. A good detector should be reversible, so that if the concentration of gas drops, the sensor output will drop accordingly. The chemists found that their detector was not ideally reversible at room temperature, but worked well if heated to 155°C. They used a ceramic substrate with a built-in heater/thermometer to heat the PbPc film.

If the semiconductor is exposed to very high levels of nitrogen dioxide, the surface becomes saturated. Some nitrogen dioxide molecules are so strongly bound, that they will not desorb, even if the gas level drops. But this is not a serious handicap because, in practice, the amount of nitrogen dioxide in the atmosphere never reaches these high levels. The sensor could also follow changes in nitrogen dioxide when subjected to cycles of 30 minutes clean air followed by 30 minutes contaminated air.

Because nitrogen dioxide is the only common atmospheric gas that readily accepts electrons, the detector is very selective. When tested in coal mines, scientists were able to detect nitrogen dioxide produced by shot-firing, in the presence of high concentrations of carbon monoxide from a fire burning in the pit.

Mr. Wright is examining the possibility of extending the technique to detect other gases. The group has studied a variety of materials that are sensitive to nitrogen dioxide and other electron acceptor gases, such as boron trifluoride. They discovered that the strength of the interaction for a given gas varies from one material to another. Thus, the material can be tailored to suit each particular gas. PbPc gives the optimum response with nitrogen dioxide. Other materials are sensitive to electron donor gases such as ammonia — a process analogous to n-type doping of silicon.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Weiterbildungsseminare des SChV

Der Schweizerische Chemiker-Verband führt seit Jahren mit Erfolg wissenschaftliche Symposien durch, die sich hauptsächlich an Forschungs- und Entwicklungschemiker wenden. Den «nichtforschenden» Mitgliedern des Verbandes wurde, mit Ausnahme der alle 3 Jahre wiederkehrenden ILMAC und der damit verbundenen Woche mit Fachreferaten, nicht besonders viel geboten.

Als «zweite Säule» im Programm des SChV beschloss der Vorstand 1982 eine Serie von *Weiterbildungsseminarien* durchzuführen, die sich speziell an Chemiker wenden, die im Betrieb und seinen Dienstleistungsbereichen tätig sind. Direkt angesprochen sind also Betriebs- und Produktionsleiter, Analytiker, Verfahreningenieure, aber auch Ingenieure und Entwicklungschemiker, die die chemische Fabrikation unterstützen.

Ein erstes Seminar mit dem Titel «*Projekte in der chemischen Fabrikation*» wurde im März 1983 durchgeführt. Als Referenten konnten Spezialisten aller Basler-Chemiekonzerne verpflichtet werden, sodass ein Seminar entstand, im Sinne einer Dienstleistung der 4 Grossfirmen an mittlere und kleine Unternehmen. Dieser Anlass fand den erwarteten Anklang, sodass aus organisatorischen Gründen sogar nur eine beschränkte Anzahl der Angemeldeten berücksichtigt werden konnte. 40 begeisterte Teilnehmer verliessen schliesslich den Tagungsort, die HTL Muttenz, und sehr bald darauf drängte sich auf Grund des sehr positiven Echos eine Wiederholung auf. Weitere 40 Interessenten absolvierten das Seminar am 18./19. Oktober, wieder an der HTL Muttenz, und bestätigten die durchwegs positiven Beurteilungen des ersten Kurses.

Nach dieser Einleitung dürfte die «Marktlücke» im bisherigen Programm des SChV bewiesen sein.

Ein positiv gewerteter Versuch verlangt natürlich nach einem Konzept, das auch die Zukunft abdeckt.

Ein weiteres Seminar ist im November 1984 geplant, mit dem Titel «*Betrieb und Analytik*». Damit soll das Zusammengehen zwischen der Produktion und einem wichtigen Dienstleistungsbetrieb behandelt werden. Dieses Thema ist hinsichtlich des heutigen Kosten/Nutzen-Denkens von ausschlaggebender Bedeutung. Eine Liste weiterer Themen ist vorbereitet und soll Gegenstand zukünftiger Tagungen sein:

- Qualitätssicherung und Produkthaftpflicht
- GMP und GLP-Forderungen
- Produktionsplanung bei veränderter Marktlage
- Konfrontation Marketing und Produktion
- Sicherheit, Oekologie, Industriehygiene
- Verfahrensoptimierung
- Versuchsplanung
- Einzweck-/Mehrzweckanlagen
- Automation in der chemischen Fabrikation
- usw.

Das jetzige Konzept der technischen Weiterbildungsseminarien sieht eine Mischung von Vorträgen und praktischer Arbeit in Form von Fallstudien vor. Damit dürfte die Beschränkung der Teilnehmer auf ca. 40 pro Seminar gegeben sein.

Das bisher Erreichte darf bestenfalls als geglückter Ansatz bezeichnet werden; die Durchführungsart und die Themen werden als Variable in das Projekt eingehen. Die Seminarteilnehmer sollen dem SChV schlussendlich den Kurs vorzeigen.

Leo M. Scheck, Vizepräsident SChV



Leo M. Scheck

Vizepräsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes hat innerhalb des Vorstandes, neben seiner Charge als Quästor, die Betreuung der Weiterbildungs-Seminarien für Betriebs-Chemiker übernommen. Dem Abschluss des Chemie-Studiums an der HTL Burgdorf (1962) folgte der Übertritt in die damalige Fa. GEIGY AG. Nach der Bearbeitung verschiedener Aufgaben in Labor und

Betrieb ist er heute Leiter des Bereiches Warenversorgung des Geschäftszweiges Tiergesundheit der Ciba-Geigy AG, Basel.

L. Scheck hat sich in der Chemikerschaft besonders verdient gemacht durch die von ihm organisierten Vortragsreihen über Qualitätssicherung und GMP, anlässlich der Schweizerischen Tage der Chemie. Es sind denn auch diese Themen, welche seine besonderen beruflichen Interessen widerspiegeln.

Während 6 Jahren war L. Scheck nebenamtlicher Dozent für Chemie an der Ingenieurschule Muttenz. Nicht vergessen sei die Tätigkeit als ehemaliger Präsident der Schweizerischen Vereinigung der Chemiker HTL und als Vertreter des SChV in europäischen Fachgremien.

L. Scheck ist verheiratet mit einer Chemikerin und hat 1 Tochter und 3 Söhne. In der Freizeit betätigt er sich als Hobby-Fotograph und Schreiner. Als Präsident der Sonnenuhrenkommission der Gemeinde Kaisten ist L. Scheck beauftragt, mehrere Sonnenuhren zu realisieren.



Josef Portmann

wurde anlässlich der letzten General-Versammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes neu in den Vorstand gewählt. Er hat sich bereit erklärt, dort der Chemiker-Gemeinschaft seine Erfahrungen unter anderem bei der Durchführung der Weiterbildungsseminarien zur Verfügung zu stellen. Durch seine besonderen Beziehungen zur Westschweiz und durch seine Zweisprachigkeit wird er wertvolle Beiträge leisten.

Prof. Portmann besuchte die Schulen im Kanton Freiburg, wo er 1935 geboren wurde. Das Chemie-Studium an der Universität Freiburg schloss mit einer Doktorarbeit und der Promotion im Jahre 1968 ab. Darauf folgten Assistentenjahre an der Uni und die Tätigkeit als Industrie-Chemiker.

Ein Auftrag zum Aufbau der Chemie-Sektion an der Ingenieurschule Freiburg führte dann wieder zurück in das Lehrfach. Prof. Portmann hat, neben seiner Haupttätigkeit als Abteilungsleiter der Chemie-Sektion an der HTL, heute auch noch einen Lehrauftrag für physikalische Chemie an der Universität.

Chronik

Workshop über krebserzeugende und/oder mutagene Metallverbindungen

(Umweltchemie, Analytik, biologische Wirkungen) an der Universität Genf (Schweiz), Vorsitz: Prof. Dr. W. Haerdi, 12.-14.9.1983

Über hundert Experten aus Europa und Nordamerika diskutierten unter der Leitung von Prof. Dr. W. Haerdi, Dr. E. Merian und Prof. Dr. Chr. Schlatter wichtige Fragen über die Analytik, die Umweltchemie und Belastungsauswirkungen, zum Beispiel von Arsen-, Chrom-, Nickel- und Cadmiumverbindungen. Einige möglicherweise krebserregende Metallverbindungen werden erst seit etwa 30 Jahren in grossem Ausmass verwendet, und reichern sich nun in der Luft und in Böden an. Abfälle mit diesen Produkten gelangen in Deponien oder werden verbrannt, und die nicht zerstörbaren Substanzen gelangen dann wieder in die Umwelt.

Die Tagung stand unter dem Patronat des Bundesamtes für Umweltschutz und dessen Direktor Dr. Rodolfo Pedroli eröffnete sie. Er überbrachte Wünsche von Bundesrat Dr. Alfons Egli und wies auf die Bedeutung wissenschaftlicher Tätigkeiten hin, die von der Öffentlichkeit mit Interesse verfolgt werden und die sich auch auf die Umwelt- und Gesundheitspolitik auswirken. Gerade die Verbrennung von Abfällen, von Kohle und von Öl mit ihren Kohlendioxid- und Säureemissionen — die sich schlecht auf den Wald und auf Bauten auswirken — und der Ausstoss von Metallverbindungen (auch aus dem Verkehr) bedürfen rascher Korrekturen in unserem Verhalten. Damit aber auch eine zweckmässige Vorsorgepolitik möglich wird, müssen neueste wissenschaftliche Erkenntnisse — wie hier in Genf — zusammengefasst werden. Direktor Dr. Rodolfo Pedroli unterstrich die Wichtigkeit, dass sich alle Wissenschaftler aus verschiedensten Bereichen über solche Fragen aussprechen und zusammen erkennen, was noch zu tun ist.

Am Workshop in Genf wurde dieser berechtigte Wunsch befolgt, und es wurde gemeinsam erörtert, mit welchen Mengen von Metallverbindungen Pflanzen, Tiere und Menschen bei der Atmung, beim Hautkontakt und mit der Nahrung heute kontaktiert werden und was dies bedeutet. Die Auslösung von Krebs — zum Beispiel von Lungen- und Harnblasenkrebs — ist allerdings ein sehr komplizierter Vorgang, und es spielen neben der Exposition durch einige Metallverbindungen auch andere Lebensgewohnheiten — wie das Rauchen — eine grössere Rolle, oder verschiedene Einflüsse können zusammen gewisse Wirkungen verstärken oder gelegentlich auch abschwächen. Zum Beispiel können gerade besondere Metallverbindungen andere Prozesse im Menschen beschleunigen oder natürliche Korrekturmechanismen erschweren.

Man versucht heute auch bei diesen wichtigen Studien mit weniger, dafür sinnvollerer Tierversuchen auszukommen und hat spezielle Tests mit Bakterien entwickelt, um Veränderungen des Erbgutes zu erkennen. Die Vorgänge, die sich in Zellen abspielen, werden noch ungenügend verstanden und erfordern deshalb eine weitere Verbesserung der analytischen Methoden. Die diskutierten Metallverbindungen kommen aber auch im Luftstaub, in den Flüssen, in Seen und im Meer in verschiedenen Formen vor, die unterschiedliche Wirkungen haben. Diese Formen müssen deshalb noch besser nebeneinander erfasst werden.

Dieser und ähnlicher Aufgaben widmet sich die nicht gewinnbringende International Association of Environmental Analytical Chemistry (mit Sitz in Basel, Schweiz), die den Workshop organisierte. Ähnliche Plattformen stellen die jährlichen Symposien über die Analytische Chemie der Umweltbelastungen, praktische Kurse über den Umgang mit Proben (zum Beispiel vom 22. bis 25. November 1983 in Lausanne, Schweiz) und über für die Problematik besonders geeigneter analytische Methoden, sowie andere problemorientierte, multidisziplinäre Workshops — zum Beispiel über Dioxine und verwandte Verbindungen oder über Kohlenwasserstoffe — dar. Die Vorträge und damit die Ergebnisse des Genfer Workshops werden 1984 im Verlag Gordon and Breach Science Publishers, London, als Proceedings zusammengefasst und sind damit allgemein zugänglich.

E. Merian

Nobel-Preis für Chemie

Die Königlich Schwedische Akademie der Wissenschaften hat im Oktober die Namen der Nobel-Preis-Träger 1983 bekanntgegeben. Der Preis für Chemie wurde dem amerikanischen Chemiker, Prof. *Henry Taube* (68) zugesprochen, und zwar für seine Arbeiten über die Reaktionsmechanismen der Elektronenübertragung, insbesondere bei Metallkomplexen.

Taube wurde in Kanada geboren. Er doktorierte 1940 an der University of California. 1962 wurde er Professor für anorganische Chemie an der Stanford University.

Taube hat laut der Laudatio mehr als jeder andere Forscher zum Verständnis von Elektronenübertragungen (Redox-Reaktionen) beigetragen.

In seinen ungewöhnlich schöpferischen Arbeiten untersuchte er hauptsächlich die strukturellen Voraussetzungen der Elektronenübertragung in Metallkomplexen. Diese Frage ist für die Koordinationschemie von grundlegender Bedeutung. Insbesondere klärte Taube den Mechanismus der Elektronenübertragung durch Veränderungen der im Komplex als Brücke dienenden Moleküle und Ionen auf. Es gelang ihm auch, langsamere Elektronenübertragungen im Innern von Komplexen zu verfolgen. In den letzten zehn Jahren ist es immer offensichtlicher geworden, dass Taubes Vorstellungen eine grosse Reichweite haben, nicht zuletzt für die Biochemie, sind doch alle Atmungsvorgänge mit Elektronenübertragungen verbunden. Immer mehr Biochemiker stützen sich deshalb auf die von Taube entwickelten Konzepte.

Nobel-Preis für Physik

Zwei amerikanische Forscher werden den Preis für Physik je zur Hälfte teilen.

Prof. *Subrahmanyan Chandrasekhar* (73) wird für seine theoretischen Studien über die Struktur und Entwicklung der Sterne geehrt. Prof. *William A. Fowler* (72) wird für seine theoretischen und experimentellen Studien der Kernreaktionen ausgezeichnet, die für die Bildung der chemischen Elemente im Weltall entscheidend sind.

Chandrasekhar wurde in Lahore, Indien, geboren. Als Schüler von P.A.M. Dirac promovierte er 1933 am Trinity College in Cambridge und wurde 1946 Professor am Yerkes Observatory der University of Chicago. Er ist heute amerikanischer Staatsbürger.

Ein wichtiger Beitrag Chandrasekhars zur Astrophysik sind seine Studien der Stabilitätsprobleme in verschiedenen Entwicklungsphasen der Sterne. Die vielleicht bekannteste Leistung Chandrasekhars, die er schon als 20jähriger erbrachte, ist das Studium der Struktur der *weissen Zwergsterne*. Es handelt sich um Sterne von Erdgrösse, in denen ungefähr eine Sonnenmasse enthalten ist, die ein Endstadium der Sternentwicklung darstellen: solche Körper enthalten praktisch keinen Wasserstoff mehr. Ihre Dichte beträgt etwa eine Tonne pro Kubikzentimeter, ihre Temperatur liegt um 10000 Grad, so dass sie weiss erscheinen. Der bekannteste weisse Zwergstern ist der *Begleiter des Sirius*. Jeder Stern mit einer Masse unter etwa 1,4 Sonnennmassen wird schliesslich ein solches Objekt. Der Wert von 1,4 Sonnennmassen wird *Chandrasekhar-Grenze* genannt. Sterne, die eine höhere Masse aufweisen, kollabieren am Ende ihrer Entwicklung zu einem Neutronenstern oder einem Schwarzen Loch.

Fowler promovierte 1936 am California Institute of Technology, Pasadena. An dieser Hochschule übernahm er zehn Jahre später einen Lehrstuhl für Astrophysik.

Fowlers Arbeiten betreffen vor allem die *Kernreaktionen*, die in den Sternen während ihrer Entwicklung ablaufen, wobei grosse Energiemengen abgestrahlt werden und die chemischen Elemente bis zum Eisen aus Wasserstoff entstehen. Fowler hat neben theoretischen Überlegungen experimentelle astrophysikalische Studien betrieben. Zusammen mit drei Mitarbeitern entwickelte er in den fünfziger Jahren eine vollständige Theorie der Entstehung der chemischen Elemente im Weltall. Diese Theorie ist nach wie vor die Grundlage des Wissens auf diesem Gebiet. Nach der Entstehung des Universums im sogenannten *Urknall*, der vor 15 bis 20 Milliarden Jahren stattfand, gab es lediglich Wasserstoff, Deuterium und Helium. Die schweren Elemente bis zur Eisengruppe entstanden im

Inneren von Sternen bei Temperaturen von bis 1 Milliarde Grad; noch schwerere Elemente können nur unter Energiezuführung bei Supernovaexplosionen gebildet werden. Dabei werden die neugebildeten Elemente im interstellaren Raum zerstreut, wo sie zum Aufbau neuer Sternenerationen beitragen. Deshalb enthalten die sich heute bildenden Sterne einen höheren Prozentsatz schwerer Elemente als sehr alte Sterne.

Die feierliche Übergabe dieser Nobel-Preise wird am 10. Dezember 1983 in Stockholm stattfinden.

Denys Monnier, Professeur Honoraire à l'Université de Genève, a fêté le 23 octobre 1983 son 80^{ème} anniversaire

Il y a 9 ans déjà, en automne 1974, que le Professeur Denys Monnier a quitté l'enseignement et la recherche à la Section de Chimie de l'Université de Genève, et plus spécialement à ce que fut «son» Département de Chimie Minérale et Analytique (v. *Chimia* 17 (1963) et 27 (1973)). Doté d'un dynamisme et d'une santé à toute épreuve, il a su, après son départ officiel de l'Université, s'organiser et se consacrer pleinement à ses occupations préférées.

Bien qu'il se soit petit à petit retiré des activités auxquelles il s'était consacré tout au long de sa carrière professionnelle, bon nombre de ses collaborateurs et élèves n'ont pas oublié son esprit de justice, ses dons de pédagogue et sa clairvoyance dans la recherche (v. *Journal de Genève*, 3 octobre 1983) et bénéficient maintenant encore de sa riche expérience.

Tous, amis, anciens collègues et collaborateurs, lui renouvelons nos vœux les plus sincères à l'occasion de cet anniversaire.

W. Haerdi

Ehrungen

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Prof. Dr. *Duilio Arigoni*, Professor für spezielle organische Chemie, hat von der Royal Society London die Davy Medal zugesprochen erhalten in Anerkennung «seiner hervorragenden Kreativität auf den Gebieten der Biosynthese und der bioorganischen Stereochemie».

Prof. Dr. *Albert Eschenmoser*, Professor für allgemeine organische Chemie, wurde der Cope-Preis der American Chemical Society zuerkannt für seine zahlreichen Beiträge in der organischen Chemie.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft

15. Dezember 1983: Dr. *R. Wenger* (Sandoz AG, Basel), Die Cyclosporine: Ein Weg zu Struktur-Aktivitäts-Beziehung in der Arzneimittelforschung.

(Um 16.45 Uhr im Institut für Organische Chemie, Basel).

Berner Chemische Gesellschaft

7. Dezember 1983: Prof. Dr. *Martin Quack* (Laboratorium für physikalische Chemie, ETH Zürich), Photochemie mit Infrarot-Strahlung.

(Um 16.30 Uhr im Hörsaal 16, Erdgeschoss Nordblock, der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, Bern).

Chemische Gesellschaft Fribourg

29. November 1983: Prof. Dr. *T. Gäumann* (Institut de Chimie Physique, EPF Lausanne), Que fait un ion, quand il est seul?

13. Dezember 1983: Prof. Dr. *C. Floriani* (Istituto di Chimica Generale, Università di Pisa), Molecular activation processes controlled by metals.

(Jeweils um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg, Pérolles).

Chemische Gesellschaft Zürich

30. November 1983: Prof. Dr. *A. Gossauer* (Institut de chimie organique, Université de Fribourg), Synthèses neuartiger Tetra-, Penta- und Hexapyrrol-Makrozyklen.

14. Dezember 1983: Prof. Dr. *D. Oesterhelt* (Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried b. München), Die cis-trans Isomerie des Retinals als Schlüssel zum Verständnis seiner Funktion.

(Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D2, ETH-Zentrum, Zürich).

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Kolloquium für Materialwissenschaften. Wintersemester 1983/84, 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 D 28 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.

Ausland

Analytical Methods and Problems in Biotechnology An International Symposium

17.-19. April 1984

Noordwijkerhout, The Netherlands

For information contact: W.A. Scheffers, Delft University of Technology, Laboratory of Microbiology, Julianalaan 67A, NL-2628 BC Delft, The Netherlands.

EUChem Conference on «Organic Approaches to Biochemical Problems»

6th-7th May 1984

Port-Camargue (Southern France)

The purpose of this conference is to illustrate, with various topics, the contribution of organic chemistry concepts and methods for the elucidation of biochemical problems. It will emphasize the important questions which are presently being investigated and the developing trends.

The guest speakers include: Prof. *P. Dervan* (Cal. Inst. of Tech.); Prof. *A. Eschenmoser* (Zurich); Prof. *A. Fersht* (London); Prof. *J. Knowles* (Harvard); Prof. *D. Mansuy* (Paris); Prof. *A. Menez* (Saclay); Prof. *D. Oesterhelt* (Muenchen); Prof. *I. Rose* (Philadelphia); Prof. *C. Walsh* (M.I.T.); Prof. *G. Whitesides* (Harvard)

Number of participants: 70

Organizing Committee: Prof. *D. Arigoni* (Zurich); Prof. *A. Marquet* (Paris); Prof. *V. Ullrich* (Konstanz)

For information, contact Prof. A. Marquet

Laboratoire de Chimie Organique Biologique,

Université P. et M. Curie, 4 Place Jussieu

75231 Paris Cedex 05 France

Buchbesprechungen

Rechnen in der Chemie Grundoperationen — Stöchiometrie

11. völlig neubearbeitete Auflage. Von *Walter Wittenberger*, 1983, 285 Übungsbeispiele, 1070 Übungsaufgaben samt Lösungen und 44 Abb.. Springer-Verlag Wien/New York. Gebunden DM 59.—

Die gesetzliche Einführung des Internationalen Einheitensystems SI führte zu umfassenden Neuerungen auch auf dem Gebiet des chemischen Rechnens.

Diese wurden nun in der 11. völlig neubearbeiteten Auflage des «Wittenbergers» vollständig berücksichtigt.

Die in der Ausbildung stehenden Laboranten und Fachschüler, an die sich das vorliegende Buch vor allem richtet, können sich von Anfang an mit den neuen Gegebenheiten im chemischen Rechnen vertraut machen.

Im Inhaltsverzeichnis finden wir die Hauptüberschriften: Allgemeines Rechnen, Dichte, Chemische Grundrechnungen, Mischphasen, Gravimetrie, Volumetrie, Indirekte Analyse, Physikalische Rechnungen, Gasvolumina, Physikalisch-chemische Rechnungen, Lösungen zu den Aufgaben, Tabellen und Tafeln. Die Auswahl und der Umfang der behandelten Stoffgebiete decken die heute allgemein benötigten Rechenkenntnisse in chemischen Laboratorien gut ab.

Vermisst wird dabei eigentlich nur ein Kapitel über Berechnungen in der Fotometrie und einfachere Grundlagen zur Auswertung und Darstellung von Messresultaten (Statistik).

Aufgrund der grossen Verbreitung von elektronischen Rechnern wurde, gegenüber in früheren Ausgaben, in der Neuaufgabe die «Anleitung» zum Gebrauch des Rechenschiebers weggelassen und auch der Abschnitt «Logarithmen» auf das Notwendigste beschränkt.

Zusammenfassend darf gesagt werden, dass der «Wittenberger» durch seine Qualität und die konsequente Anpassung an das Internationale Einheitensystem SI ein bewährtes Lehrmittel bleiben wird.

Durch eine billigere Ausgabe könnte mit Sicherheit auch die vermehrte Verbreitung des Buches in die Schulstuben gefördert werden, was sehr zu begrüssen wäre. *W. Meyer*

Handbuch der gefährlichen Güter

5. Lieferung, Merkblätter 602-802. (Ergänzungslieferung zu Ordner 2). Bearbeitet von *G. Hommel*. 1983. 226 Seiten, 16 Seiten Literaturnachweis. 201 Seiten neue Merkblätter, X + 658 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Loseblattform DIN A4 DM 152.—

Die Anzahl gefährlicher Güter, welche auf Transportwegen befördert werden, nimmt weiterhin zu. Oft handelt es sich dabei nicht nur um bekannte Einzelstoffe, sondern ebenfalls in vermehrter Masse um mehr oder weniger genau erfassbare Stoffkombinationen. Darunter fallen auch Abfallstoffe, die zu Deponien geführt werden müssen. Dem letzteren Problem sind im Hommel noch keine Seiten gewidmet. Dafür befasst sich die EWG seit der Dioxingeschichte intensiv damit und arbeitet gegenwärtig neue Richtlinien aus. In der Schweiz funktioniert seit Jahren zwischen den Abfall erzeugenden Industrien (z.B. «Gruppe Sondermülldeponie der Basler Chemie»), den Umweltschutzbehörden (oft Wasserschutzämter) und den Gemeinden von Deponieorten eine gut eingespielte Regelung. Zur Deponie bewilligte Güter (Erlaubnispflicht) werden auf dem ganzen Weg verfolgt, in Plänen der Entsorgungsorte eingetragen und von Kontrollkommissionen überwacht. Dabei sind auch die Verantwortlichkeiten geregelt (vgl. hierzu Roche Nachrichten 1983/5, Ciba-Geigy-Zeitung 9/83). Übrigens kann über die neue «Abfallbank» mancher Nebenstoff a.a.O. wieder verwendet wer-

den. Für den Deponietransport fehlen noch UN-Kennziffern. Fahrzeuge sind daher nur mit Gefahrenziffern versehen. Am Hommel arbeiteten weitere Spezialisten mit. Die allgemeine Einführung wurde ergänzt und auf den neuesten Stand gebracht. Das Register der UN-Nr. wurde nicht mehr wie früher auf gelbem, sondern auf dem besser kontrastierenden weissen Grund gedruckt, nur die Umrandung blieb gelb. Obschon neu geschrieben, fehlen darin 120 UN-Nr., die aber in den neuen Merkblättern stehen. Über Angaben des Gefahrendiamantes in Merkblatt und UN-Liste sind Diskrepanzen entstanden (z.B. Merkblatt 635, 667, UN-Nr 1102, 2533 etc.). Die Telefonnummer des schweizerischen Verbrennungs-Zentrums wäre richtig: (01) 255 35 21, bzw. (01) 255 32 23 (Helikopterlandeplatz). Im Merkblatt 659 fehlen technische Daten. FP Bromoform, 664, ist 9.2°C. Bei den Erläuterungen zum Gefahrendiamant (Vorspannung Seite 8 unter 0) sollte hingewiesen werden, dass sich entwickelnde Gase (auch ungiftige) den O₂-Gehalt in engen Gassen, Unterführungen und nahe beim Fahrzeug gefährlich herabsetzen können (Bewusstlosigkeit, momentane $\leq 8\%$). Unbefriedigend ist immer noch der Erkenntnisstand der zulässigen maximalen Arbeitsplatzkonzentration. So konnten 182 der 201 neuen Merkblätter nicht mit MAK-Zahlen versehen werden. Hierüber sollte sich ein internationales Gremium an den Tisch setzen und Remedur schaffen, denn die Giftigkeit solcher in der Technik verwendeten Stoffe müsste unbedingt besser abgeklärt werden. Im übrigen sind die neuen Angaben des «Hommel» recht sorgfältig redigiert. Schade, dass die vielen Codes immer noch nicht auf einen reduziert werden konnten.

E. Schneiter

DECHEMA Chemistry Data Series

Volume I, Part 2d: Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Organic Hydroxy Compounds: Alcohols and Phenols (Supplement 2). Von *J. Gmehling, U. Onken, U. Weidlich*. 1982. XXXIX + 790 Seiten. DECHEMA (Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen), Frankfurt a.M. Preis DM 209.—

Von Band I der Reihe «Chemistry Data Series», welcher über Flüssig-Dampf-Gleichgewichte von Mehrkomponentensystemen kritisch evaluierte experimentelle Daten (Temperatur, Druck und Molenbrüche der Phasen) sowie Parameter von Korrelationsgleichungen für die Aktivitätskoeffizienten (Margules, van Laar, Wilson, NRTL und UNIQUAC) enthält, sind bisher elf Teile erschienen, zwei weitere befinden sich in Vorbereitung. Damit geht die heute wohl umfassendste Datensammlung auf diesem Gebiet rasch ihrer Vollendung entgegen. — Der vorliegende Teilband 2d ist der dritte Ergänzungsband über organische Hydroxyverbindungen und enthält Daten, welche nach Fertigstellung des entsprechenden Hauptbandes publiziert wurden oder aus vorher unzugänglichen Quellen stammen. Beschrieben werden darin über 400 binäre, 29 ternäre und 3 quaternäre Systeme mit mindestens je einer alkoholischen oder phenolischen Komponente. *H. Arm*

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

(Keine Besprechung)

Workbook for Organic Synthesis: The Disconnection Approach. By *Stuart Warren*. John Wiley + Sons Chichester/New York/Brisbane/Toronto/Singapore.

Encyclopedia of Shampoo Ingredients. By *Anthony L.L. Hunting*. Micelle Press, Inc. Cranford, NJ.

Catalysis in C₁ Chemistry. Ed. by *Wilhelm Keim*. D. Reidel Publishing Company Dordrecht/Boston/Lancaster.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Bio-Ionisatoren zur Herstellung eines gesunden Raumklimas

Um in voller Gesundheit leben zu können, muss der Mensch sich möglichst in einem wohlthuenden, anregenden Milieu befinden. Dieses Milieu ist — unter anderem — durch eine Reihe bioklimatischer Faktoren bestimmt, wie zum Beispiel: Lufttemperatur, Luftfeuchtigkeit, Luftdruck, Luftreinheit, Sonneneinstrahlung, kosmische und radioaktive Strahlungen und die Lufterlektrizität. Ursprünglich hatte man letzterem geringe Bedeutung beigemessen. Namhafte Wissenschaftler haben aufgrund von Forschungsergebnissen bewiesen, dass die Raumluftionisation ein ernst zu nehmender Klimafaktor von hohem biologischen Einfluss auf Mensch, Tier und Pflanze ist.

Der Ionenhaushalt der Luft beeinflusst in starkem Masse das Wohlbefinden des Menschen. Bei Föhn und Schlechtwetterlagen, in geschlossenen Räumen bei starkem Luftverbrauch sinkt der jeweilige Anteil an Negativ-Ionen, hingegen steigt er bei den Positiv-Ionen. Die Folgen sind: Nervosität, Abgespanntheit, Niedergeschlagenheit und Müdigkeit.

Was bringen die negativen Ionen?

Die Anreicherung der Luft mit negativen Ionen fördert die allgemeine Leistungssteigerung, erhöht die Vitalität, mildert allgemeine Erschöpfungszustände, wie zum Beispiel das Absinken des Blutsauerstoffspiegels, hervorgerufen durch Ermüdung. Sie bringt eine Steigerung der Reaktionsfähigkeit des Zentralnervensystems, sie vermindert die Empfindlichkeit bei elektrischen Stromstössen, sie bringt aber auch eine vermehrte Unempfindlichkeit gegen grosse Herzbelastung.

Der Ionen-Haushalt der Natur

Für alle biologischen Vorgänge von Bedeutung ist ferner auch die Lufterlektrizität. Der Organismus wird an ein von der positiven Atmosphäre (Raumladung) gegen die Erde gerichtetes elektrisches Gleichspannungsfeld optimal angepasst, wie es etwa in der freien Natur bei einer Schönwetterlage vorherrscht. Bei einer Raumladung von 10 bis 17 Asec/cm³ am Boden beträgt das Potentialgefälle dieses Gleichfeldes in Bodennähe etwa 130 V/m. Durch die Einwirkung dieses Gleichfeldes wandern die in den Körperzellen vorhandenen positiven Ionen in Richtung des Feldes, also von oben nach unten. Die negativen Ionen in der entgegengesetzten Richtung, also von unten nach oben. Diese

Ionenwanderung macht es auch verständlich, dass starke Störungen des elektrischen Gleichfeldes, wie sie zum Beispiel bei Föhnlagen und Gewitter auftreten, im menschlichen Organismus Funktionsstörungen hervorrufen, auf die der Einzelne zwar unterschiedlich stark, aber doch reagiert (Wetterfühligkeit, Kopfschmerzen, Herzbeschwerden, Migräne, Müdigkeit usw.).

Herausforderung und Nachfrage

Die Elcar Zürich AG beschäftigt sich mit dem Problem der Luftverbesserung seit 30 Jahren und produziert mit grossem Erfolg seit 12 Jahren kleinere Ionisierungsgeräte für Büros, Labors und Wohnräume. Durch die steigende Nachfrage in der Grossraumionisierung hat sich die Firma mit einem Entwicklungsprogramm auf diesem Gebiet durchgesetzt und einen Grossraumionisator für Räume jeder Dimension auf den Markt gebracht.

Anwendung

Der Raumluft-Ionisator KLI wird im Raum vorteilhafterweise so angeordnet, dass seine Seitenwände parallel zu den Raumwänden verlaufen und er im Betrieb die mit Ionen beladene Luft hauptsächlich zu den Raumwänden hin abgibt. Die allgemein wenig benutzten Raumecken werden bei der Versorgung mit Ionen vernachlässigt, weil bei jeder Trägerplatte die Kugeldüsen so ausgerichtet sind, dass die zylindrischen Düsenbohrungen mit in Vertikalebene liegenden Achsen schräg ab- oder aufwärts gerichtet sind. Wenn auch in die Eckbereiche Luft strömen soll, brauchen nur die seitlichen Kugeldüsen entsprechend verstellt zu werden. Im allgemeinen werden die Bohrungen der Kugeldüsen schräg abwärts gerichtet sein, so dass die Ionen mit der Luftströmung eine entsprechende Geschwindigkeitskomponente erhalten, die für die negativen Kleinionen vorteilhaft ist. Wenn im Raum ein von oben nach unten gerichtetes elektrisches Gleichfeld vorhanden ist und die negativen Kleinionen durch die Geschwindigkeitskomponenten entgegen den auf sie einwirkenden elektrischen Feldkräften und entgegen der nach oben gerichteten thermischen Luftströmung nach unten bewegt werden, ist eine optimale Situation erreicht. Um eine eventuell gewünschte vertikale Auffächerung des aus den Kugeldüsen einer Trägerplatte abgegebenen Luftstromes einstellen zu können, sind für jede Trägerplatte wenigstens zwei Zeilen Kugeldüsen vorgesehen, wobei die Kugeldüsen in den Zeilen übereinander oder zueinander versetzt angeordnet sein können. Wenn für eine Raumseite nur wenig oder gar keine

ionisierte Luft erwünscht oder erforderlich ist, können die Kugeldüsen einfach geschlossen werden.

Ein der Form einer Deckenleuchte gebildeter Raumluft-Ionisator hat noch den Vorteil, dass mit ihm auf besonders einfache Art und Weise das im Raum erwünschte elektrische Gleichfeld verbessert oder im wesentlichen erst geschaffen werden kann. Der Raumluft-Ionisator KLI mit dem Standard-Grobfilter weist einen Filterteil auf, der bis zu 95% filtert, kann aber auch mit einem Absolut-Filter versehen werden. Beim Elektro-Filter-Ionisator EFI sorgt der Elektro-Filter und der Aktiv-Kohlefilter, sowie ein Grobfilter für die maximale Luftverbesserung. Diese Vorfilterung ist dort nötig, wo Staub, Rauch, Bakterien und Viren abgebaut werden müssen. Es ist noch zu erwähnen, dass die Raumluft durchschnittlich hundertmal verschmutzter ist als die Landluft.

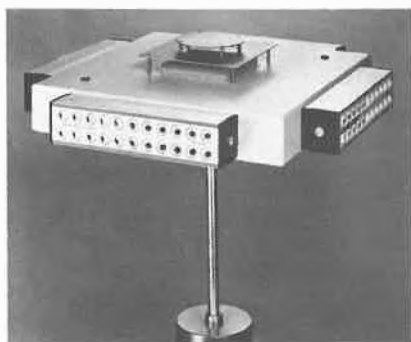
Warum ist die Raumionisierung heute so wichtig?

Dass in statischen Gebäuden der heute üblichen Bauart mit viel Eisenbeton, bei der allgemeinen Luftverschmutzung, ein total unbefriedigendes Raumklima mit einem beträchtlichen Überschuss an positiven Grossionen und einem durch Abschirmung erheblich abgeschwächten und von, unter Umständen, starken Wechselfeldern überlagerten elektrischen Gleichfeld vorhanden ist, ist seit langem bekannt. Unser Bemühen geht dahin, das schlechte Raumklima künstlich zu verbessern und einem optimalen Klima, wie es etwa in der freien Natur bei schönem Wetter in sauberer Waldluft gegeben ist, anzupassen. Für diese Anpassung benötigen wir Messungen, um die Anzahl der positiven und der negativen Kleinionen feststellen zu können. Messtechnische Grundbegriffe für die Ionen-Konzentrationen sind wichtig bei Grossraum-Ionisatoren. Wir sind in der Lage, den Ionengehalt zu registrieren um festzustellen, was vor und nach der künstlichen Raumluftionisation passiert ist. Nur auf diese Art und Weise kann eine Raumluftionisation erfolgreich abgeschlossen werden.

Die Entwicklung des Raumionisators

Durch die Erfindung wurde ein Raumluft-Ionisator geschaffen mit einem Luftauslass aufweisenden Gehäuse, in welchem vor eben diesem Luftauslass an einen Hochspannungsgenerator angeschlossene, patentierte Sprühelektroden zur Erzeugung von negativen Kleinionen angeordnet sind. Ein Lüfter dient zum Einsaugen von vorzugsweise vor-

* Karl Baumgartner, Direktor der Elcar Zürich AG, 8640 Rapperswil



gefilterter Luft und zum Ausblasen der eingesaugten Luft über die Elektroden. Mit den modernen, am Ende einer entsprechend langen Entwicklungsperiode liegenden und in der Funktionsweise ausgereiften Raumluftionisatoren kann jede gewünschte Ionendichte erzeugt werden. Ebenso können in den Räumen elektrische Gleichfelder jeder gewünschten Stärke und Richtung aufrecht erhalten werden. Um mit einem Raumluftionisator in einem gegebenen Raum eine gewünschte Ionendichte zu erhalten, sind nicht nur dessen technische Daten, wie Luftdurchlass und Ionenerzeugung, sondern auch sein Aufstellungsort von Bedeutung. Während die Wahl der Ionisator-Leistung entsprechend dem Raumvolumen erfolgt, ist die Bestimmung des optimalen Standortes ziemlich kritisch und bedarf einer grossen Erfahrung, wenn zeitraubende Versuche vermieden werden sollen. Es kommt daher häufig vor, dass

ein durchaus befriedigendes Raumklima nicht erreicht wird, nur weil das Gerät an einem ungünstigen Ort plziert ist. Für die Wahl des Ionisator-Standortes ist der Normalzustand des betreffenden Raumes massgebend. Grösse, Lage von Fenstern und Türen, Heizung, Möblierung, Arbeitsplatz, Anzahl der gewöhnlich im Raum anwesenden Personen, usw. spielen eine Rolle. Auch beim optimal gewählten Standort führen Änderungen des Normalzustandes zu Änderungen in der Ionendichte-Verteilung, die nur bis zu einem gewissen Grad durch das Umstellen der Betriebsparameter, wie Lüfterzahl und Hochspannung ausgeglichen werden können. Für den möglichen Ausgleich ist nicht nur die Stärke der Störung, sondern auch der Störungsort massgebend. So kann zum Beispiel schon ein Raucher eine Störung in der Ionenverteilung verursachen, die sich erst dann durch das Verstellen der Betriebsparameter nicht mehr ausgleichen lässt, wenn er an einem bestimmten Ort Platz nimmt. Es war daher Aufgabe, einen Raumluft-Ionisator zu schaffen, der nicht nur eine grosse Freiheit in der Auswahl seines Standortes zulässt, sondern auch eine Berücksichtigung von besonders störanfälligen Raumbereichen ermöglicht. Der wesentliche Vorteil besteht darin, dass allein durch das Verstellen der Kugeldüsen der einmal gewählte Aufstellungsort optimiert werden kann und ausgewählte Raumbereiche für eine Belieferung mit Ionen bewertet werden können. Bei den im Raum vorgenommenen Veränderungen muss für den Raumluftionisator kein neuer Standort bestimmt werden.

Mitbestimmung in der Klimastation

Es dürfte heute wohl unbestritten sein, dass das luftelektrische Feld mit seinen Begleiterscheinungen, wie Luftionisation, eine für das organische Leben wichtige Klimagrösse ist, die in hohem Masse mitbestimmend ist für den ordnungsgemässen und ungestörten Ablauf aller Lebensfunktionen. Ebenso logisch ist, dass Verfahren, bzw. die Bauweise, die biologisch wirksame Abnormitäten im atmosphärisch-elektrischen Feld teilweise oder auch ganz zu neutralisieren vermögen, mit in die konventionellen Klimatechnik einbezogen werden sollten. Dort wo das noch nicht beachtet wurde, sind Geräte oder Anlagekombinationen dieser Art möglich und sollten auch eingesetzt werden.

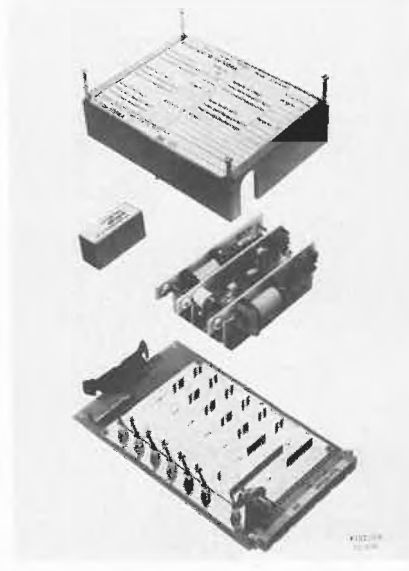
Zusammenfassung

Der Luftzustand erhöht die Wirtschaftlichkeit erheblich. Diese Tatsache sollte in jedem Bereich der Industrie, der Medizin usw. zur Kenntnis genommen und ausgenutzt werden. Bei den enormen Mengen von Luft, die der Mensch in seinen 70 Lebensjahren in sich hineinpumpt, rund 300 Millionen Liter, kann es nicht gleich sein, ob diese Mengen sauber oder aber mit Schadstoffen gefüllt und elektrisch tot aufgenommen werden. Wir müssen uns bewusst werden, dass dieses unsichtbare, gewichtslose Nichts der Atemluft in Wirklichkeit ein schleichendes Gift ist, das im Laufe der Jahre, je nach Widerstandsfähigkeit des menschlichen Organismus, zu den verschiedensten Zivilisationskrankheiten führen kann. **Leserdienst 50**

Laboratoriums- und Apparatetechnik

Der von Mikroprozessoren ansteuerbare Ladungsverstärker auf Europakarte Typ 5054A...

Die Kistler Instrumente AG hat einen leistungsfähigen, modular aufgebauten La-



dungsverstärker auf den Markt gebracht, der in Verbindung mit piezoelektrischen Druck- und Kraftaufnehmern für dynamische und quasistatische Messungen eingesetzt wird.

Der neue, auf einer Europakarte 100 x 160 mm² aufgebaute Ladungsverstärker Typ 5054A... besteht aus einzelnen steckbaren Modulen und lässt sich so den verschiedensten Messaufgaben anpassen.

Der Ladungsverstärker ist mit einer Steckerleiste nach DIN 41512c ausgestattet, was den problemlosen Einbau in Mikroprozessorsteuerung ermöglicht.

Das Verstärkermodul ist in zwei Ausführungen erhältlich, mit einer Mosfet-Eingangsstufe für geringste Drift bei quasistatischen Messungen oder mit einer robusten J-Fet-Eingangsstufe für hohe Überlastsicherheit. Bis zu fünf verschiedene Bereichsmodule können durch ein externes elektrisches Signal angewählt werden. Sie dienen zum Abstimmen des Verstärkers auf bestimmte Werte von Aufnehmerempfindlichkeit und Messbereich.

Mit speziellen Modulen ausgerüstet, kann der neue Ladungsverstärker Typ 5054A... direkt über einen Mikroprozessorbus angesteuert werden.

Damit stellt dieser Ladungsverstärker ein

ideales Bindeglied zwischen piezoelektrischen Messwertaufnehmern und Mikroprozessorsteuerungen für industrielle Anwendungen dar. **Leserdienst 51**

Ein neues Mikrocomputer-Geräteprogramm zur industriellen pH-/Redox- und Leitfähigkeits-Messung

Mit der Entwicklung der monec-Gerätereihe hat die Innovationswelle auch in der industriellen pH-/Redox- und Leitfähigkeits-Messung ihren Niederschlag gefunden. Durch die konsequente Ausnutzung der potentiellen Möglichkeiten des Mikrocomputers ergibt sich für den Anwender eine wesentliche Vereinfachung im messtechnischen Alltag.

Die monec-Geräte werden nicht mehr mit LötKolben, Zange oder Schraubenzieher an die gestellte Mess- und Regelaufgabe angepasst, sondern mittels Programmierung über die Folientastatur durch den Anwender. Darin und in der rechnerischen Unterstützung von Operationen liegen die wesentlichen Vorteile der monec-Reihe. So stehen beim pH-Gerät dem Anwender zur Verfügung: 3 verschiedene Arten der Kalibrierung,



kelgradskala und - 30°S bis + 130°S unterteilt in 1,0 °S für die Zuckerskala. Durch eine zusätzlich eingebaute Mikrometerschraube ist eine Ablesung von 0,05° bzw. 0,1°S möglich. Für den Polarisator und den Analysator werden Polarisationsfolien verwendet. Der Halbschattenwinkel des zweigeteilten Gesichtsfeldes beträgt bei der Beleuchtung mit Natrium-Licht 589 nm ca. 8°. Die Einlegerinne gestattet die Aufnahme von Polarisatorröhren mit oder ohne Blasenfang bis zu 220 mm Länge und kann zur Vermeidung von Fremdlichteinflüssen durch eine schwenkbare Abdeckung lichtdicht verschlossen werden. **Leserdienst 58**

LabPac von Mettler: Ein neues, anwendungsorientiertes Wägekonzept für das Labor

Aus dem Benutzbedürfnis heraus, verschiedene Routineabläufe im Labor rationeller und ganzheitlich zu erledigen, hat Mettler ein neues Applikationskonzept entwickelt: die sogenannten «Pacs». Speziell für das Labor zur Anwendung kommt das LabPac, welches eine «normale» Laborwaage zur vielseitig einsetzbaren Funktionswaage erweitert. Basisgerät bildet eine Mettler PE-Waage, die ausserhalb der «Pac»-Funktionen für gewöhnliche Wägungen eingesetzt werden kann. Das eigentliche LabPac besteht aus der Funktionseinheit GE305 mit vier Programmschlüsseln für die folgenden Applikationen: Nettototal, Prozentbestimmung und Prozentwägung, Tierwägung, Mittelwert (\bar{x}) und Standardabweichung (s), Resultatanzeige in nichtmetrischen Einheiten. Je nach eingesetztem Programmschlüssel ist die Waage auf die gewünschte Applikation programmiert. Die Bedienung der Waage beschränkt sich auf die bewährte Mettler 1-Tasten-Automatik, die Funktionseinheit besitzt drei Tasten. Damit wird ein Optimum an Bedienungssicherheit bei einfacher Bedienung gewährleistet. Der unidirektionale Da-



tenausgang (Linienstrom- und RS232C-Schnittstelle) erlaubt eine zuverlässige Datenübertragung an Zusatzgeräte wie Drucker, Rechner usw.

Das LabPac und die neuen PE-Waagen zeichnen sich schliesslich durch ein ausserordentlich günstiges Preis-/Leistungsverhältnis aus. Selten zuvor hat der Benutzer im Labor soviel Hilfe für seine Routinearbeiten im Labor zu einem derart attraktiven Preis erhalten. **Leserdienst 59**

Verfahrenstechnik

Hoffroche setzt auf Sicherheit und Umweltschutz

Die Energiezentrale des Institutes für biomedizinische Forschung des Hoffroche-Konzerns wurde vor kurzem durch bauliche Massnahmen und den Einsatz modernster

elektronischer Überwachungsgeräte auf neuesten technischen Stand gebracht. Die Anlage, im Industriegebiet von Füllinsdorf/BL gelegen, vermag in der Folge höchsten Anforderungen bezüglich Energieeinsparung und Lufthygiene zu genügen.

Unter anderen Massnahmen wurden die drei

Elco-Rotationsbrenner, die Schweröl unterschiedlichster Qualität verfeuern, mit einer Wasser-Emulsionsanlage versehen, welche es ermöglicht, die Schadstoffwerte beträchtlich zu senken. Zusätzlich wurde jeder Kessel mit einem Sauerstoff-Monitor System Programmelectronic (Schweiz) ausgerüstet. Diese neuartigen Messgeräte erfassen kontinuierlich und sekundenschnell die Zusammensetzung des Rauchgases und erlauben es, unabhängig von Witterungsverhältnissen, Brennstoffqualität und Lastgrad, energetisch und ökologisch optimale Verbrennungswerte zu fahren. Hoffmann-La Roche setzt damit wegweisende Akzente bezüglich Sicherheit und Umweltschutz bei industriellen Feuerungsanlagen. **Leserdienst 60**

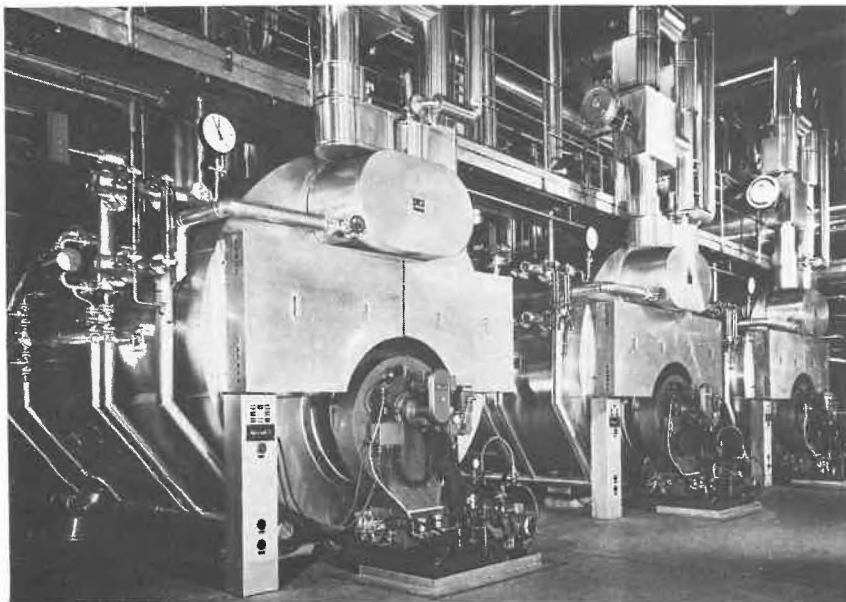


Foto Elco

Neuartiges Mehrkomponenten-Abfüllsystem für Schüttgüter

Die Kokeisl AG, CH-5000 Aarau/Schweiz präsentierte an der Interkama 83, Düsseldorf ihre moderne Abfülltechnik; diese basiert auf der bewährten Kokeisl-Siloaustragung für pulverige, mehlig, griessige und körnige Schüttgüter, speziell auch für mässig- bis schwerfliessende.

Zusammen mit der Kokeisl-Abfüllsteuerung ergeben sich neue Wege für die automatische Mischungs-Zusammenstellung. Aufgrund

Rezeptvorgaben werden eine oder mehrere Waagen mit Abfüllgebinden in der gewünschten Reihenfolge unter die Silostationen positioniert, wo *direkt* die Mischungs-komponente entnommen wird.

Mit der Kokeisl-Abfülltechnik wird zufolge Wegfall von Schnecken, Zellenrädern, Vibratoren, Luft, Rohrleitungen u. a. und Abstimmung des Wägebereiches auf die Sollgewichtsentnahme der Einzelkomponente eine einfache, produkteschonende Entnahme mit *hoher Genauigkeit* gewährleistet.

Leserdienst 61

Magnetgekoppelte Chemie-Zahnradpumpen

Catag-Liquiflo-Chemie-Zahnradpumpen für korrosive und toxische Medien werden seit vielen Jahren für schwierige Arbeitsbedingungen als Transfer- oder pulsationsfreie Dosierpumpen eingesetzt.

Liquiflo-Equipment stellt jetzt auf dem europäischen Markt die neue *dichtungslose* Baureihe Rotogear MC mit *magnetisch gekoppelten* Elektro- oder Druckluftantrieb vor.



Mit dieser Neukonstruktion wird der Anwendungsbereich erheblich erweitert und die Standzeit der Pumpe sowie die Betriebssicherheit bedeutend erhöht.

Das System *ohne Wellendichtung* schliesst von vornherein eine Leckage und Verschmutzung sowie Gefährdung durch aggressive Flüssigkeit aus.

Es handelt sich hierbei um ein komplettes Programm von 8 Zahnradpumpen mit magnetischer Kupplung und Durchsatz bis zu 75 lt/min: im Temperaturbereich zwischen -40° und + 218°C, sowie Betriebsdrücke bis 7 bar (im speziellen Fall sogar bis 20 bar). Max. Viskosität ist 8300 cP.

Die Pumpenkörper bestehen aus Cr.Ni.Mo-Stahl 316, Hastelloy C, die Zahnräder sind wahlweise aus Stahl 316, Hastelloy C, Teflon, Ryton, Celcon oder Kohlenstoff lieferbar.

Bei Produktwechsel kann die Pumpe beliebig auf diese Werkstoffe umgerüstet werden.

Leserdienst 62

Die Wangen-Kammerschneckenpumpe — ein neues Pumpenprinzip

Die zwei Förderschnecken in der Wangen-Kammerschneckenpumpe greifen mit verschiedener Steigung und verschiedenen Durchmessern so ineinander, dass sich auf einer Walze rund laufende Kammern bilden,

in denen das Produkt die Form von Ringen annimmt, die sich aneinanderreihen, nach vorne «rollen» und im Pumpenausgang miteinander verschmelzen. Der Pumpenvorgang erfolgt dabei mit einem Minimum an Energie und Temperaturerhöhung.

Die Wangen-Kammerschneckenpumpe fördert und formt auf schonendste Weise Festmassen. Es können mit der Wangen Kammerschneckenpumpe Kunststoffmassen, gummiartige Produkte hoher Viskosität und zäher Konsistenz aber auch schwierige Brotteige und Festblöcke, wie z.B. Butter-,

Margarine-, Schokolade-, Fett- oder Marzipanblöcke gefördert werden.

Das jeweilige Medium wird sogar in kompakter Blockform vom Pumpsystem aufgenommen, wobei die Blöcke unterschiedliche Abmessungen haben können. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass je nach Kundenwunsch dem Produkte jede beliebige Endform gegeben werden kann, wie z.B. dünne Bandform, Stränge etc.. Es können Leistungen zwischen 100 und 5000 kg/h und Drücke zwischen 0 - 30 bar erreicht werden.

Leserdienst 63

Chemie-Wirtschaft

Konstanter Anteil der ausländischen Arbeitskräfte in der chemischen Industrie

(IC) Gegenüber dem Vorjahr hat die Zahl der ausländischen Arbeitskräfte (Niedergelassene, Jahresaufenthalter, Saisonarbeiter und Grenzgänger) um 1,8% abgenommen. Dies wird aus einer gesamtschweizerischen Erhebung ersichtlich, die Ende April 1983 einen Bestand von 693'505 erwerbstätigen Ausländern (gegenüber 706'106 vor Jahresfrist) auswies. Klammert man die Niedergelassenen, die arbeitsmarktrechtlich den Schweizern gleichgestellt sind, aus, so hat die Zahl der kontrollpflichtigen Arbeitnehmer um 7,3% auf 292'251 abgenommen.

Von den 693'505 erwerbstätigen Ausländern entfielen 19'302 (Vorjahr: 19'496) auf die chemische Industrie, was einem konstanten Anteil von 2,8% entspricht. Werden in der April-Erhebung auch für die chemische Industrie die Niedergelassenen ausgeklammert, so lässt sich ein leichter Rückgang der kontrollpflichtigen Arbeitskräfte um 222 Einheiten oder 2,3% feststellen (1983: 9'583). Diese ausländischen Arbeitskräfte teilten sich auf in 1'998 Jahresaufenthalter (Vorjahr: 2'072), 26 Saisonarbeiter (Vorjahr: 24) und 7'559 Grenzgänger (Vorjahr: 7'709).

Schweizer Chemie: rund 55% der Beschäftigten in drei Kantonen

(IC) Gemäss Industriestatistik vom September 1982 sind 54,6% des schweizerischen Chemie-Personals in drei Kantonen, nämlich Base-Stadt, Aargau und Basel-Land beschäftigt. Damit bestätigt die Nordwestschweiz ihre Bedeutung als Zentrum der schweizerischen Chemie-Industrie. Dabei ist zu erwähnen, dass die im Kanton Aargau domiziliierten Betriebe zu einem wesentlichen Teil zur Basler-Chemie gehören.

Insgesamt 68'428 Beschäftigte in der Schweizer Chemie

Die schweizerische chemische Industrie beschäftigte 1982 68'428 Personen. In Basel-Stadt waren 1982 24'720 Personen oder 36,12% des Chemie-Personals, im Kanton

Wallis 7'808 (11,41%) und in Basel-Land 6'520 (9,53%) beschäftigt. Über 90% des gesamten schweizerischen Chemie-Personals befanden sich in den 10 Kantonen mit über 1'000 in der Chemie-Beschäftigten: Basel-Stadt, Wallis, Basel-Land, Aargau, Zürich, Bern, Genf, St. Gallen, Waadt, Graubünden. Die restlichen knapp 10% verteilen sich auf 13 Kantone; lediglich in 3 Kantonen, Appenzell-Innerrhoden, Jura und Obwalden, hat die chemische Industrie keine Beschäftigten.?

Geographische Verteilung der Beschäftigten in der chemischen Industrie der Schweiz im Jahre 1982

Kanton	Beschäftigte	in %
Basel-Stadt	24'720	36,12
Wallis	7'808	11,41
Basel-Land	6'520	9,53
Aargau	6'144	8,98
Zürich	5'958	8,71
Bern	3'676	5,37
Genf	3'194	4,67
St. Gallen	1'595	2,33
Waadt	1'463	2,14
Graubünden	1'248	1,82
Freiburg	964	1,41
Thurgau	962	1,40
Luzern	854	1,25
Tessin	835	1,22
Solothurn	718	1,05
Schaffhausen	710	1,04
Schwyz	488	0,71
Zug	284	0,42
Appenzell A.-Rh.	88	0,13
Uri	83	0,12
Glarus	49	0,07
Neuenburg	40	0,06
Nidwalden	27	0,04
Appenzell I.-Rh.	—	—
Jura	—	—
Obwalden	—	—
Total	68'428	100,0

Forschung, Wissenschaft

Synthese bei Temperaturen unter -80°C^*

Dieter Seebach** und August Hidber [1]

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

Abstract

Small differences in free enthalpies of activation ($\Delta\Delta G^{\ddagger}$) between competing reactions give rise to high selectivity at low enough temperatures. Special techniques are necessary, in order to exploit this effect in preparative-scale conversions. An experimental set-up is described here with which reactions can conveniently be carried out in up to five liter flasks at temperatures down to -150°C . In one apparatus, the cooling bath is liquid, in another one the reaction vessel is cooled directly by evaporating liquid nitrogen. Applications described are brominations of C,C double bonds and reactions of lithium enolates with electrophiles.

1. Physikalisch-Chemische Grundlagen

Ziel der präparativen Chemie ist die Synthese einheitlicher Reaktionsprodukte. Da die meisten Ausgangsmaterialien auf verschiedene Art miteinander reagieren können, entstehen in der Praxis ausser dem gewünschten Produkt Nebenprodukte. Es ist daher nötig, für eine hohe Selektivität der Reaktion zu sorgen. Eine Möglichkeit, den Reaktionsverlauf zu beeinflussen, ergibt sich durch die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der Aktivierungsenergien der einzelnen Konkurrenzreaktionen. Dies sei an einem einfachen Beispiel veranschaulicht (siehe Abb. 1).

Die Umsetzung der Edukte X und Y zu den Produkten P_1 und P_2 erfolgt mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 ; als Selektivität der Reaktion bezeichnet man das Verhältnis k_1/k_2 [2]. Da nur ein Produkt erwünscht ist, muss die Selektivität so gross wie möglich sein. Nach Gleichung (1) ist das Verhältnis $\log k_1/k_2$ proportional $\Delta\Delta G^{\ddagger}/T$ und wird daher

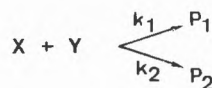
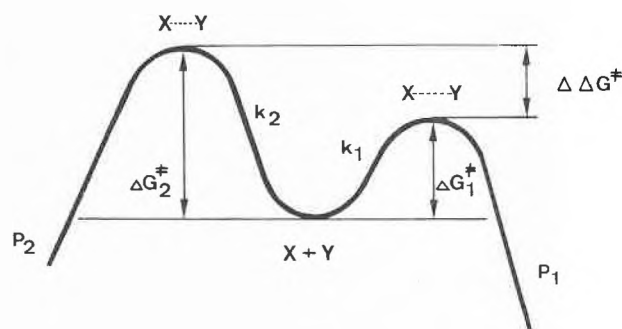
$$\log \frac{k_1}{k_2} = \frac{\Delta G_2^{\ddagger} - \Delta G_1^{\ddagger}}{2.3RT} = \frac{\Delta\Delta G^{\ddagger}}{2.3RT} \quad (1)$$

durch eine Temperaturniedrigung vergrössert. Somit wird bei gegebenem $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ durch Herabsetzen der Reaktionstemperatur eine Selektivitätssteigerung erreicht.

Aus Abb. 2 ist die Abhängigkeit des Verhältnisses

* Eingegangen am 18. Juli 1983

** Korrespondenzautor: Prof. Dr. D. Seebach



SELEKTIVITÄT: k_1/k_2

Abb. 1: Die Selektivität einer Reaktion ist vom Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten abhängig.

k_1/k_2 von der Temperatur und der Differenz zwischen den freien Aktivierungsenthalpien ersichtlich. Schon bei geringen Energieunterschieden zwischen den beiden Übergangszuständen sind starke Selektivitätssteigerungen möglich, wenn man zu tiefen Temperaturen übergeht. So ergibt sich für ein $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ von nur 1 kcal/Mol bei $+100^{\circ}\text{C}$ eine Selektivität von 4:1, bei -150°C eine solche von 60:1.

Die Tabelle 1 veranschaulicht die Abhängigkeit der Ausbeute des gewünschten Produktes P_1 vom Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1/k_2 zweier Konkurrenzreaktionen. Je besser die Ausbeute an P_1 bereits ist, umso grösser müssen die Änderungen im Verhältnis k_1/k_2 werden, damit noch eine merkliche Selektivitätsverbesserung bewirkt wird. In Tabelle 1 sind in der zweiten Spalte die $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ -Werte angegeben, die notwendig sind, damit bei einer gegebenen Temperatur ein Verhältnis P_1/P_2 von 95/5 resultiert. Ein Vergleich der Werte legt dar, dass dasselbe Verhältnis bei tieferer Temperatur mit

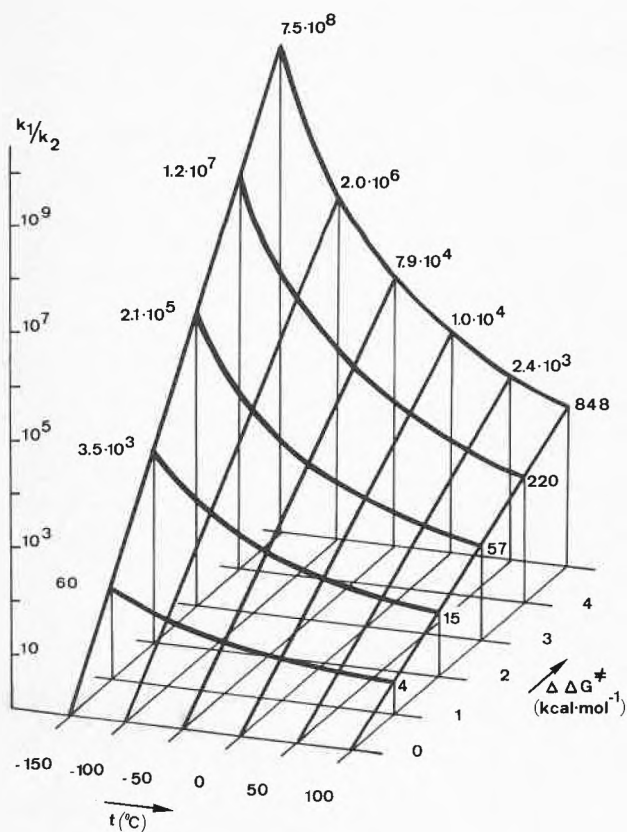


Abb. 2: Abhängigkeit des Verhältnisses k_1/k_2 von der Temperatur und der Differenz zwischen den freien Aktivierungsenthalpien. (Wir danken Herrn Th. Laube für die Anfertigung dieses Diagrammes.)

Tabelle 1: Zusammenhang zwischen der Temperatur, der Differenz zwischen den freien Aktivierungsenthalpien und dem Verhältnis zweier Produkte

Temperatur [°C]	$P_1/P_2 = \frac{95}{05}$ bei $\Delta\Delta G^\ddagger$ [kcal/mol]	$\Delta\Delta G^\ddagger = 1,5$ kcal/mol P_1/P_2	% P_1
+ 100	2,2	7,5	88
0	1,6	16,0	94
- 80	1,1	50,0	98
-160	0,7	792,0	99,9

kleineren $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werten erreicht werden kann. In der dritten und vierten Spalte sind die Verhältnisse P_1/P_2 bei verschiedenen Temperaturen für eine ΔG^\ddagger -Differenz von 1,5 kcal/Mol zwischen den freien Aktivierungsenthalpien angegeben.

Durch eine tiefe Reaktionstemperatur ergeben sich häufig neben gesteigerter Selektivität noch weitere Vorteile: a) mildere Reaktionsbedingungen; b) bessere Kontrolle exothermer Reaktionen; c) sichere Handhabung instabiler Verbindungen. Das Arbeiten bei tiefen Temperaturen ist experimentell aufwendiger als herkömmliche Arbeitsweisen. Der Mehraufwand muss durch gesteigerte Ausbeute, grössere Reinheit

des Produktes und damit vereinfachte Reinigungsoperationen gerechtfertigt sein.

Neben diesen praktischen Bedingungen gibt es prinzipielle Beschränkungen für den Einsatz von tiefen Temperaturen in der Synthese.

(1) Eine Selektivitätssteigerung durch Temperaturniedrigung ist in einem konkreten Fall nur möglich, wenn die Aktivierungsenergien der Konkurrenzreaktionen die «richtige» Temperaturabhängigkeit haben. Im allgemeinen schneiden sich nämlich in einem Arrhenius-Diagramm die Geraden zweier konkurrierender Reaktionen $A \rightarrow B$ und $A \rightarrow C$, siehe Abb. 3: Bei höherer Temperatur läuft die eine Reaktion ($A \rightarrow C$) schneller ab als die andere ($A \rightarrow B$), während bei tieferer Temperatur, jenseits des Punktes X in der Abbildung, das Umgekehrte der Fall ist.

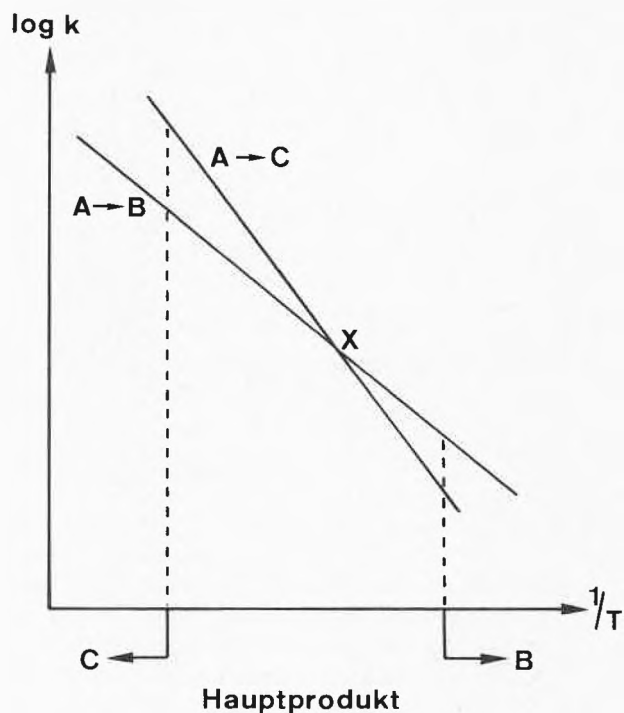


Abb. 3: Die unterschiedliche Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Temperatur kann bei Konkurrenzreaktionen zu einer Selektivitätsumkehr führen.

(2) Es darf nicht vergessen werden, dass für Reaktionen, die bei tiefer Temperatur durchgeführt werden sollen, die Aktivierungsenergien nicht zu gross sein dürfen, damit in nützlicher Frist ein vernünftiger Umsatz erreicht wird. In der Tabelle 2 sind die Aktivierungsenthalpien für eine Reaktion erster Ordnung bei

Tabelle 2: Aktivierungsenthalpien und zugehörige Temperaturen, bei denen eine Reaktion 1. Ordnung eine Halbwertszeit $t_{1/2}$ von 30 Minuten hat

Temperatur [°C]	ΔG^\ddagger [kcal/Mol]
100	27,8
0	20,2
- 80	14,1
-160	8,2

verschiedenen Temperaturen und einer Halbwertszeit von 30 Minuten aufgeführt. Je nach der Reaktionsordnung werden für einen bestimmten Umsatz sehr verschiedene Zeiten benötigt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktionsordnung bei gegebener Halbwertszeit

Umsatz	Reaktion 1. Ordnung		Reaktion 2. Ordnung	
	$t_{1/2} = 30$ Min	$t_{1/2} = 15$ Min	$t_{1/2} = 30$ Min	$t_{1/2} = 15$ Min
50 %	30 Min	15 Min	30 Min	15 Min
90 %	1 h 40 Min	50 Min	4 h	2 h
99 %	3 h 20 Min	1 h 40 Min	49 h	24 h 30 Min
99,9 %	5 h	2 h 30 Min	449 h	249 h 30 Min

(3) Das Verhältnis der Produktkonzentrationen ist schliesslich nur bei Parallelreaktionen gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten [3]. Im allgemeinen ergeben sich komplizierte Beziehungen, die sich auch im Temperatureffekt auswirken dürften. Weiterhin darf nicht übersehen werden, dass die freie Aktivierungsenthalpie nicht nur von der Temperatur, sondern auch von andern physikalischen Grössen abhängt. Diese können ihrerseits eine Funktion der Temperatur sein. So zeigt z.B. die Dielektrizitätskonstante, die den Verlauf ionischer Reaktionen stark beeinflusst, für einzelne Lösungsmittel eine grosse Temperaturabhängigkeit.

2. Apparaturen

Um Reaktionen bei Temperaturen unterhalb Trockeneis-temperatur im präparativen Massstab reproduzierbar durchführen zu können, ist ein gewisser apparativer Aufwand nötig. Daher werden zunächst geeignete Geräte beschrieben, bevor dann auf Anwendungen eingegangen wird.

In der Literatur findet man eine grosse Zahl von präparativen Umsetzungen, bei denen Reaktionstemperaturen von 0°C (Eis) bis -78°C (Trockeneis) angegeben werden. Auf Angaben über tiefere Temperaturen stösst man viel seltener, sie sind oft fraglich, weil sie auf Messungen im Kühlbad und nicht im Reaktionsgefäss beruhen.

Jede Temperatur zwischen 20°C und -196°C lässt sich einstellen, indem man zu einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch portionsweise flüssigen Stickstoff unter Rühren zugibt. Mit dem Stickstoff verdampfen aber zugleich grössere Lösungsmittelmengen. Lösungsmitteldämpfe sind oft gesundheitsschädlich und können mit der Luft explosive Gemische ergeben. Besser ist daher die indirekte Kühlung, bei der ein Gefäss oder eine Spirale, die in die Kühlflüssigkeit eintaucht, mit flüssigem Stickstoff beschickt wird. Beide Kühlmethoden sind jedoch aufwendig, da der Stickstoff laufend sehr sorgfältig nachgegossen werden muss. Wenn die Anforderungen an die Temperaturkonstanz nicht allzu gross sind, ge-

nügt ein Schmelzkryostat, der, je nach dem Lösungsmittel, eine bestimmte Temperatur über längere Zeit mehr oder weniger genau aufrecht erhält. Eine Apparatur, in welcher auf diese Weise enantioselektive Additionen von Butyllithium an Benzaldehyd im chiralen Medium DDB durchgeführt wurden [4], ist in Abb. 4 gezeigt. Bei diesen Versuchen wurde das durch die Serumkappe mit einer Injektionsspritze zugegebene Reagenz nicht vorgekühlt, sondern — langsam — direkt in den Reaktionskolben gegeben, was, wie die Erfahrung zeigt, zu erheblichen Erwärmungen führen kann, da der Wärmeaustausch zwischen Reaktionsgut und Kühlbad durch die Glaswand zu langsam erfolgt.

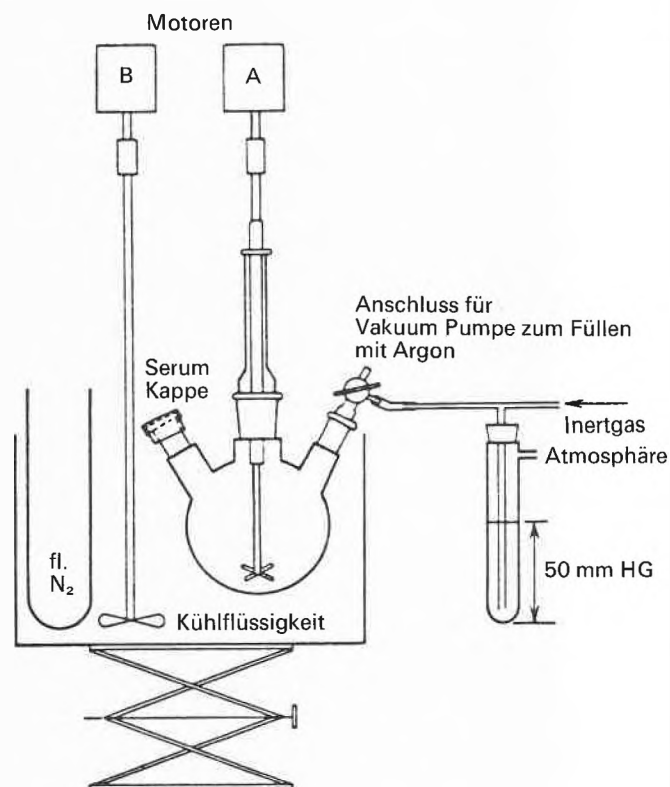


Abb. 4: Apparative Anordnung zur Addition von RLi an Aldehyde bei Temperaturen bis -145°C in chiralen Medien [4-7] im 1-l-Kolben. (Aus Ref. [4]).

Dadurch ist es schwierig, eine bestimmte Reaktionstemperatur einzuhalten. Werden die Reagentien jedoch vorgekühlt zur Reaktion gebracht, kann die Reaktionswärme vom Reaktionsgemisch aufgenommen werden, und die Temperatur lässt sich viel besser kontrollieren.

Bei kleinen Ansätzen und nur gelegentlichem Einsatz sehr tiefer Temperaturen kann die in Abb. 5 gezeigte einfache Anordnung gute Dienste leisten [8]. Für routinemässige Umsetzungen in grösserem Massstab sind aber Apparaturen notwendig, die es erlauben, die Reaktanden bei genau definierten, möglichst tiefen Temperaturen zu vereinigen.

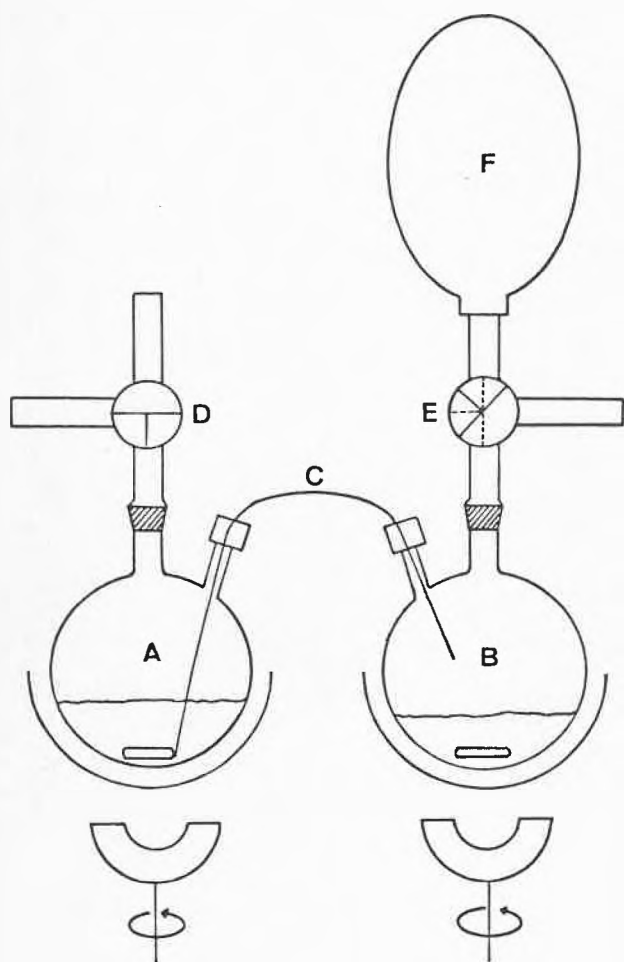


Abb. 5: Versuchsanordnung zur Vereinigung tiefgekühlter Lösungen von Reaktanden. A: Kolben mit magnetisch gerührter Lösung, der möglichst tief ins Kühlbad eintaucht. Der Einhalskolben mit seitlichem Ansatz ist mit einem Dreiweghahn (D) und einer Serumkappe verschlossen. B: Kolben wie A mit der Lösung des Reaktionspartners. C: Teflonschlauch (Innendurchmesser 0.7, Aussendurchmesser 1.5 mm); die Verbindung zwischen den beiden Kolben sollte so kurz wie möglich sein, um die Erwärmung auf dem Weg von A nach B gering zu halten. Der Schlauch kann durch Umwickeln mit Glaswolle oder Einbetten in Styropor isoliert werden. Um die aus A zuzugebende Lösung möglichst genau auf die Temperatur des Kolbens B zu bringen, kann das Schlauchende — eventuell mehrfach gewickelt — in die B-Lösung eingetaucht werden. D: Dreiweghahn zu Argon-Leitung (ca. 150 Torr Überdruck). E: Dreiweghahn zur Regulierung der Tropfgeschwindigkeit. F: Ballon zur Aufnahme des während des Überdrucks entweichenden Argons (Aus Ref. [8]).

2.1. Apparatur mit Flüssigbad-Kühlung des Reaktionskolbens

Für den gesamten Bereich von 0°C bis -160°C hat sich die in Abb. 6 dargestellte Apparatur in unserer Arbeitsgruppe bewährt [9]. Die Temperaturmessung und -steuerung für das Kühlbad (a) erfolgt mit einem Regelgerät (i) über einen Pt-100 Messfühler (e). Die Steuerung öffnet je nach Bedarf das Magnetventil (h), und flüssiger Stickstoff wird aus dem Vorratsgefäß (g) in die Kühlspirale (c) gepresst, wodurch das Kühlmittel

(a) im Dewar (f) auf die Regeltemperatur abgekühlt wird. Mit einer Heizspirale (b), deren Leistung von maximal 750 Watt über einen Widerstand geregelt wird, kann das Kühlbad (a) schnell aufgewärmt werden. Je nach Grösse des Dewars (f) wird die Kühlflüssigkeit (a) mit einer Zentrifugalpumpe oder einem rotierenden Magnetstab (d) umgewälzt. Aus einem zweiten Kryostaten (p), der nach demselben Prinzip gekühlt wird, lässt sich der Kühlmantel des Tropftrichters (m) mit einer zweiten Zentrifugalpumpe (o) mit Kühlflüssigkeit speisen. Die Temperaturkontrolle im Reaktionskolben erfolgt ebenfalls mit einem Pt-100 Messfühler (n) und einem separaten Messgerät (k). Stehen die Mess- oder Regelgeräte (i) und (k) nicht zur Verfügung, so lässt sich die Temperatur auch mit einem Tieftemperaturthermometer kontrollieren. Die Regelung der Magnetventile (h) erfolgt dann durch Handsteuerung. Je nach der geförderten Menge Stickstoff und der Grösse des Kühlbades dauert es 5 bis 45 Minuten, um eine Temperatur unter -100°C einzustellen.

Sämtliche Versuche wurden unter Argon ausgeführt. Je nach den experimentellen Gegebenheiten wurde die Apparatur als offenes oder geschlossenes System eingesetzt. Im ersten Fall liess man einen Argonstrom, dessen Fluss mit einem Nadelventil kontrolliert wurde, durch die Apparatur strömen und über eine 20 cm hohe Quecksilbersäule entweichen. Im zweiten Fall

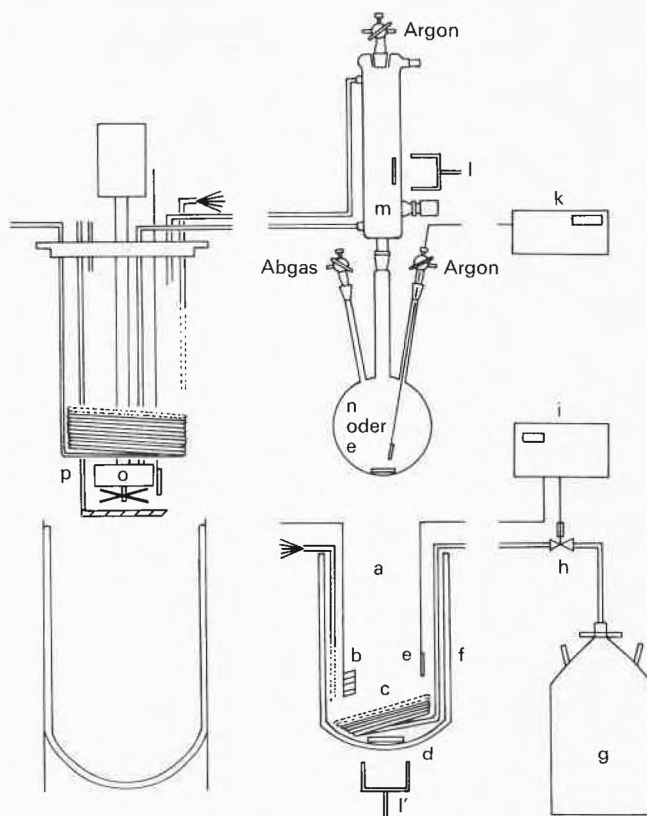


Abb. 6: Schematische Darstellung der Tieftemperaturapparatur mit automatischer Temperatursteuerung. Erläuterungen siehe Text.

wurde der Druck in der Apparatur mit einem Manometer kontrolliert.

Beschreibung der Einzelteile der Apparatur (Abb. 6)

Regelgerät (i): TRL-5 Cryoson-Temperaturregelsystem (Cryoson Technisch Laboratorium, Postbus 15, NL-1462 ZG Middenbeemster; Schweiz: Zivy & Cie SA, 4104 Oberwil). Das Gerät steuert den Flüssigstickstoffeinlass über ein Magnetventil so, dass die vorgeählte Temperatur eingehalten wird. Die effektive Temperatur im Kühlbad wird laufend angezeigt. Regelgenauigkeit bei $-100^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$, bei $-150^{\circ}\text{C} \pm 0,4^{\circ}\text{C}$. Die Abb. 7 zeigt ein Thermogramm, in welchem die Temperatur in einem 250 ml Reaktionskolben und die Temperaturdifferenz zwischen dem Bad und dem Reaktionskolben aufgezeichnet wurde. Während der ersten 30 Minuten wurden die Kurven ohne Störung des Systems registriert. Anschliessend erwärmte man den Kolbeninhalt (125 ml Tetrahydrofuran) mit einem Heizelement von 20 Watt Leistung und liess wieder abkühlen. Während des ganzen Vorganges ist die Temperatur-Konstanz im Kolben besser als $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Die Differenz von $0,3^{\circ}\text{C}$ zwischen Kühlbad und Reaktionskolben ergab sich durch die Regelung der Flüssigstickstoffzufuhr, die nicht kontinuierlich erfolgte, sondern im Takt, mit dem das Magnetventil geöffnet und geschlossen wird. Die dadurch verursachten Temperaturschwankungen übertrugen sich wegen der Trägheit des Wärmeflusses durch die Kolbenwand stark gedämpft auf die Reaktionslösung. Die Apparatur hielt auch tiefere Temperaturen mit der oben angegebenen Genauigkeit für Tage zuverlässig ein.

Dewar (f): (Glasmehchanik AG, CH-4106 Therwil). Je nach der Grösse der verwendeten Rundkolben wurden Dewar-Gefässe unterschiedlicher Dimensionen eingesetzt, siehe Tabelle 4. Die meisten Dewar-Gefässe wurden so verspiegelt und ummantelt, dass ein Sichtstreifen verblieb, so dass durch Beleuchten von der Rückseite das Reaktionsgeschehen im Kolben von der Vorderseite visuell gut verfolgt werden konnte (Niederschläge, Farbänderungen etc.).

Temperaturmessfühler Pt-100 (e): Schmizo AG, CH-4800 Zofingen). Die PT-100-Sonde ist in ein aussen sehr genau geschliffenes

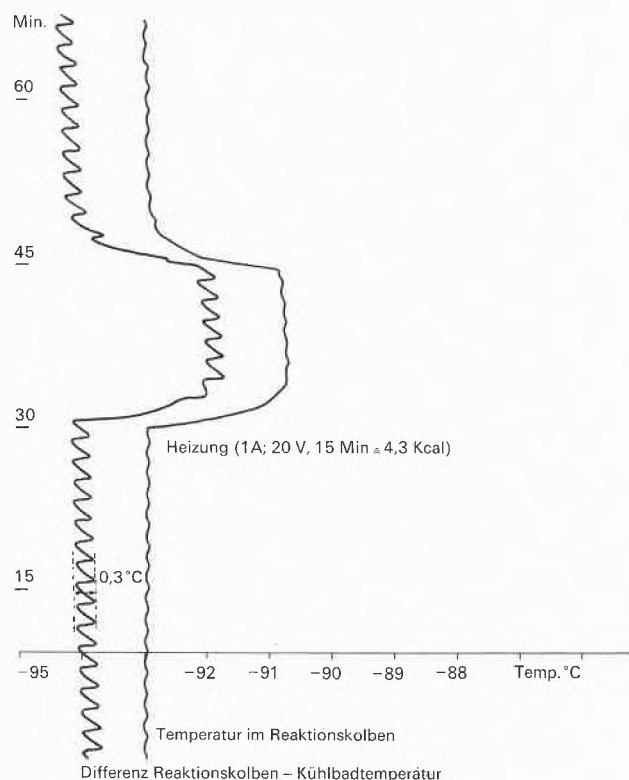


Abb. 7: Thermogramm eines Aufheizversuches von 125 ml Tetrahydrofuran bei -93°C in der in Abb. 6 skizzierten Apparatur.

Tabelle 4: Dewar-Gefässe für verschiedene Ansatzgrössen

Kolbengrösse	Dewardimension		
	Innendurchmesser	Innenhöhe	Inhalt
bis 250 ml	140 mm	170 mm	2 l
bis 1000 ml	200 mm	260 mm	7 l
bis 5000 ml	300 mm	300 mm	16 l

Glasrohr eingeschlossen, das mit einem innen geschliffenen Führungrohr in der Höhe verstellbar werden kann. Die geschliffenen Glasflächen sowie ein Dichtungsring schliessen nach aussen bei Vakuum und Überdruck sicher ab.

Temperaturmessgerät (k): Technoterm-Thermometer mit Einstechfühler (n) (Quarz AG, CH-8008 Zürich). Das Pt-100 Widerstandsthermometer ist in einen metallischen Messfühler (n) eingelassen. Da die Fühlerspitze angeschliffen ist, lassen sich Serumstopfen leicht durchstossen. Das Gerät lässt sich nur zur Registrierung der Temperatur einsetzen.

Magnetventile (h): (Bachofen AG, CH-8610 Uster). Diese funktionieren nur einwandfrei, wenn sie mit einer 2 cm dicken Isolationschicht aus Armaflex umhüllt werden. Die Isolation verhindert ein Festsitzen des Magneten durch Eisbildung, wodurch sich die Stickstoffzufuhr entweder nicht mehr unterbrechen oder nicht mehr in Gang setzen lässt.

Vorratsgefäss (g): (Cryo Diffusion, F-27690 Léry; Schweiz: Zivy & Cie SA, 4104 Oberwil). Gut bewährt hat sich ein Niederdruckbehälter mit 120 l Inhalt. Der Druckaufbau erfolgt durch Verdampfung des Stickstoffs. Je nach Arbeitsdruck, der sich bis 2,5 Bar einstellen lässt, können pro Minute bis zu 20 l Stickstoff entnommen werden, wodurch die Kühlleistung des Kühlbades (a) reguliert wird.

Kühlspirale (c): Diese ist in der Grösse dem jeweiligen Dewar-Gefäss angepasst.

Dewar	Kupferrohr	Windungen
2 l	6 × 4	13
7 l	8 × 6	16
10 l	8 × 6	15

Aussen sind die Spiralen mit 3 Stegen aus Polyacetal oder Polypropylen versehen, um zu verhindern, dass das Metall direkt auf dem Glas aufliegt. So lassen sich Kratzer und grosse örtliche Temperaturunterschiede beim Durchpressen des flüssigen Stickstoffes vermeiden. Kratzer und Temperaturunterschiede führen zu unliebsamen Spannungen in der Innenwand des Dewar-Gefässes.

Kühlflüssigkeiten (a): Da man mit der automatisierten Apparatur von Abbildung 6 mit wenigen Kühlmitteln einen grossen Temperaturbereich abdecken wollte, kamen aus der grossen Zahl möglicher Badflüssigkeiten [10] vor allem die folgenden in Frage:

- 0°C bis -80°C Methanol, Aethanol
- 80°C bis -120°C Methylcyclohexan [11], Petroläther (40-60)
- 120°C bis -160°C Isopentan

Methanol und Aethanol erwiesen sich als ungeeignet, da sie schon als reine Lösungsmittel bei tieferen Temperaturen sehr viskos wurden und nicht mehr gut zu rühren bzw. mit der Pumpe zu fördern waren. Da es sich auch nicht vermeiden liess, dass sie mit der feuchten Luft in Berührung kamen, stieg der Wassergehalt, wodurch die Viskosität zunahm. Mit dem erhöhten Wassergehalt verschob sich aber auch die Temperatur, bei der das Eis auszuflocken begann, immer mehr nach oben, was zu unliebsamen Verstopfungen in den Pumpen und Schläuchen führte.

Petroläther wurde gegenüber Methylcyclohexan wegen seiner Dünflüssigkeit, auch bei Temperaturen unter -100°C , der Vorzug gegeben. Für den Temperaturbereich bis -160°C war Isopentan das

einziges Lösungsmittel, das in grossen Mengen erhältlich war. Es hätten auch kondensierte Gase eingesetzt werden können. Davon sah man jedoch ab, da ihre Lagerung erhebliche Schwierigkeiten mit sich gebracht hätte.

Tropftrichter (m): (O. Fritz GmbH, D-6238 Hofheim/Taunus). Je nach Ansatzgrösse wurden Tropftrichter von 10, 50, 100 oder 250 ml Grösse eingesetzt (Abb. 8). Sie sind mit einem Vakuummantel und einem Glasnadelventil ausgerüstet. Obwohl der Hersteller nur eine Temperaturbeständigkeit bis -80°C garantiert, liessen sie sich ohne Zwischenfall bereits viele Male auf -150°C abkühlen. Auf der Abb. 8 erkennt man, dass die Abtropfstelle vom Kühlmantel umschlossen wird, so dass sich die Tropfen bei der Bildung an der Zunge nicht erwärmen. Diese Vorrichtung garantiert, dass Reagentien, deren Zugabe mit dem Glasnadelventil dosiert wird, auf die gewünschte Temperatur vorgekühlt sind.

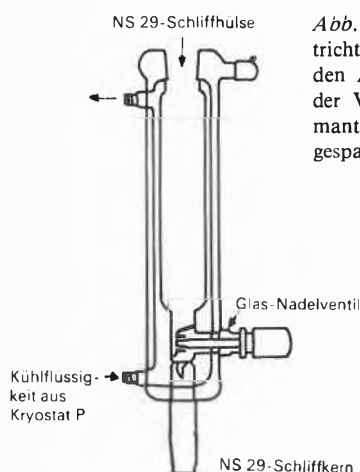


Abb. 8: Tieftemperaturtropftrichter mit Kühlmantel, der auch den Abtropfbereich umhüllt. In der Verspiegelung des Vakuummantels ist ein Sichtstreifen ausgespart.

Magnet (l): (Maurer Magnetic AG, CH-8627 Grüningen). Die Reaktionslösung im Tropftrichter wurde mit einem rotierenden Magnetstab durchmischt, der von einem seitlich montierten U-förmigen Alnico-Dauermagneten mit einer maximalen Hubkraft von 23 kp in Bewegung versetzt wurde. Ein gleicher Permanentmagnet (l) wurde auch verwendet, um die Magnetstäbe im Kühlbad (a) und im Reaktionskolben anzutreiben. Die Reaktionsmischung kann natürlich auch mit einem Flügelrührer durch einen zusätzlichen Kolbenhals gerührt werden.

Zentrifugalpumpen: Diese wurden aus alten Thermostaten ausgebaut und haben eine Förderleistung von 5 l Wasser pro Minute. Um die Baddurchmischung zu verbessern, wurden sie noch zusätzlich mit einem Flügelrad ausgerüstet.

Rohrleitungen, Isolationen: Als Leitungen für die Förderung der Kühlbadflüssigkeit und des Stickstoffs bewährten sich Nylonschläuche (6×8) oder bewegliche, einfach wandige Metallschläuche (8×12), die mit einem 10 bis 12 mm dicken Armaflexschlauch isoliert wurden.

Kryostat (p): Dafür verwendete man einen handelsüblichen Dewar (Durchmesser 20 cm, Höhe 35 cm, Inhalt 10 l), dessen Metallumhüllung 2,5 cm über den Glasrand vorsteht. Dadurch kommt der 2,5 cm dicke Polypropylendeckel, an dem Motor, Zentrifugalpumpe, Heizung (1300 W) und Kupferspirale (17 Windungen) montiert sind, nicht auf das Dewar-Gefäss zu liegen. Polypropylen hat eine hohe mechanische Festigkeit und gute chemische Beständigkeit. Dagegen ist seine Tieftemperaturbeständigkeit gering. Bei Temperaturen unter 0°C tritt Versprödung ein [12]. Da Polypropylen im Kryostaten als tragendes Element verwendet wurde, schützte man es gegen die tiefen Temperaturen durch eine 30 mm dicke Scheibe aus Cellasto, einem zelligen Polyurethan, das eine gute Tieftemperaturbeständigkeit hat, sowie ein ausgezeichnetes Isolationsmaterial ist [12]. Da der Kryostat gegen aussen nicht gasdicht abgeschlossen werden konnte, wurde ein Stickstoffstrom eingeleitet. So liess sich eine Trübung des Kühlmittels durch einkondensiertes Wasser aus der Luft vermeiden, und das Reaktionsgeschehen im Tropftrichter war durch den Sichtstreifen gut zu beobachten. Statt des Dewar-



Abb. 9: Gesamtansicht der in Abb. 6 schematisch dargestellten Tieftemperaturapparatur. Ausserhalb des Abzuges («Kapelle») sieht man rechts oben das Regelgerät (i) und darunter das Vorratsgefäss (g) für den flüssigen Stickstoff. Im Abzug erkennt man von links nach rechts den Kryostaten (p), Reaktionsgefäss mit Tropftrichter (m) und Rührer, sowie das Temperaturmessgerät (k).

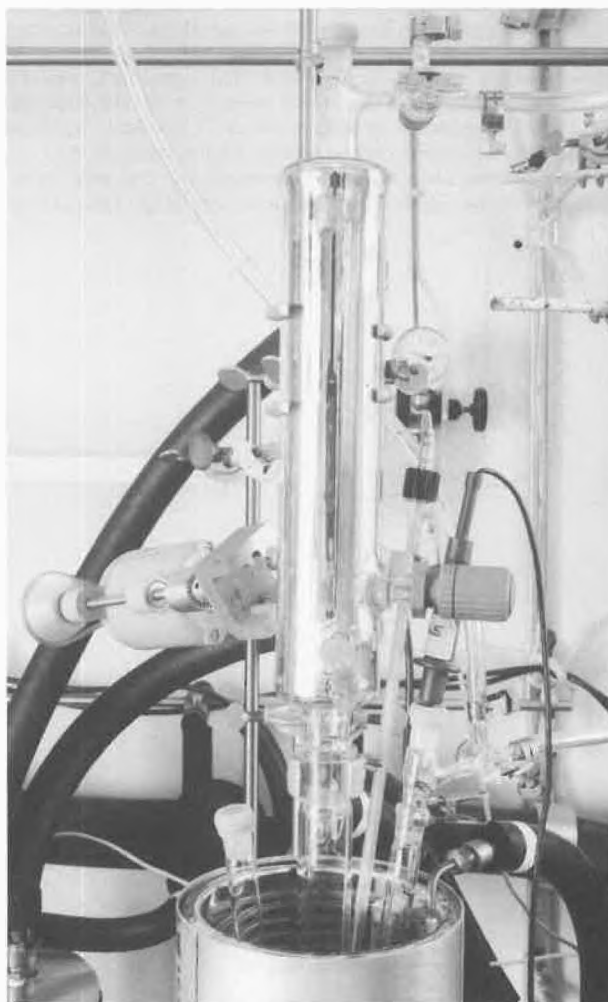


Abb. 10: Reaktionsgefäss mit Tropftrichter (m) und Pt-100-Temperaturmessfühler [(e) im Bad und (n) im Reaktionskolben].

Gefässes aus Glas wurde auch ein gleich grosser Metall-Dewar verwendet.

Viele Einzelheiten werden aus den in den Abb. 9-12 gezeigten Photographien der Gesamtansicht und von Teilen der Apparatur besser ersichtlich als durch weitere Worte.

Die hier beschriebene Anordnung zur automatischen Kühlung ist kommerziellen Kryostaten mit Kühlkompressor überlegen durch geringeren Preis, grössere Kühlleistung, grössere Flexibilität, Ein-



Abb. 11: Kryostat (p) für den Tropftrichter (m) mit herausgenommenem Einsatz, der die Kühlspirale, den Rührer mit Motor, den Pt-100-Temperaturmessfühler und den «Tauchsieder» zum schnellen Aufwärmen trägt.

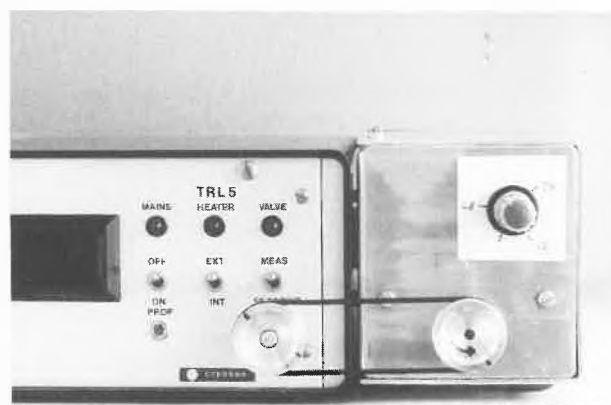


Abb. 12: Temperaturregelgerät (i). Über einen Keilriemen ist hier ein Untersetzungsgetriebe mit Motor angeschlossen, mit deren Hilfe die Temperatur innerhalb des Regelbereiches von 0°C bis -160°C langsam (z.B. 1.66°C/Stunde) erhöht oder erniedrigt werden kann; dies ist nützlich für langsam ablaufende Tieftemperatur-Reaktionen und für die Züchtung von Einkristallen bei tiefen Temperaturen [13].

satzfähigkeit bei tieferen Temperaturen und geringeren Energieverbrauch. Voraussetzung für Bau und Betrieb ist die Verfügbarkeit von Werkstattdiensten und von preiswertem flüssigem Stickstoff.

2.2. Apparatur mit Direktkühlung des Reaktionskolbens durch Stickstoff

Isopentan und Petroläther haben als Kälte-träger neben den Vorteilen (geringe Viskosität und Wasserlöslichkeit, grosse Stabilität und Reaktionsträgheit, geringe Giftigkeit, gute Verfügbarkeit) einen gewichtigen Nachteil: Ihre leichte Brennbarkeit, sowie die grosse Explosionsgefahr reihen sie unter den gefährlichsten Kälte-trägern ein. Ihr Einsatz lässt sich nur in einem sehr gut ziehenden Abzug verantworten. Dies gilt vor allem für die Kühlbadflüssigkeit, in die der Reaktionskolben eintaucht, und die bei flexiblen Apparaturen nie vollständig gegen die Atmosphäre abgeschlossen werden kann, siehe oben Abb. 4, 5 und 6, während der Kryostat (p) mit dem Tropftrichter (m) der Apparatur in Abb. 6 ein abgeschlossenes System bildet und damit ein wesentlich geringeres Sicherheitsrisiko darstellt. Ein weiterer, inhärenter Nachteil des Flüssigkühlbades ist der, dass ein grosser Teil des flüssigen Stickstoffes zur Kühlung der Badflüssigkeit verbraucht wird. Beide Nachteile liessen sich beseitigen, wenn der Stickstoff direkt zur Kühlung des Reaktionskolbens eingesetzt werden könnte. Kältekammern, bei denen dieses Prinzip zum Einfrieren von biologischem Material oder zur Prüfung von Werkstoffen unter extremen Bedingungen verwirklicht ist, werden von verschiedenen Geräteherstellern angeboten. Da diese Anlagen sehr teuer sind und zudem aufwendige Anpassungen (Durchlassöffnungen für Kolbenhöhle, Magnetrührer, Sicht- und Beleuchtungsfenster) notwendig geworden wären, entschieden wir uns für den Eigenbau einer Kammer.

Die in Abb. 13 skizzierte und in den Abb. 14 und 15

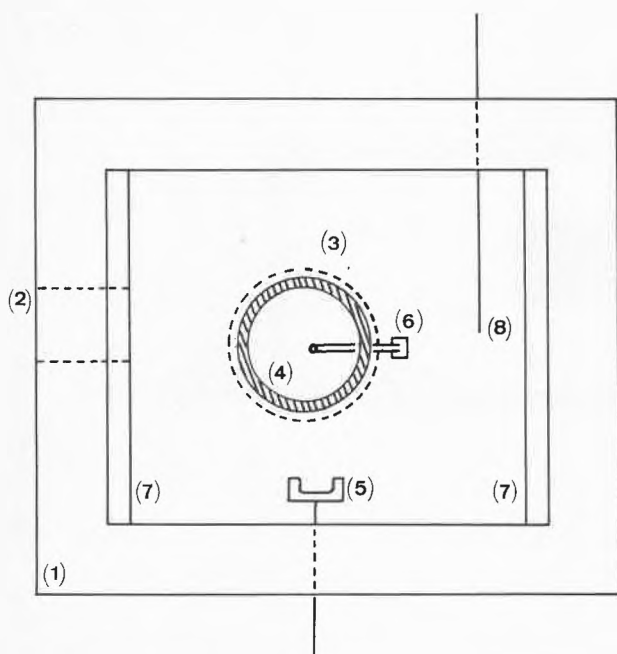


Abb. 13: Schema der Kältekammer zur direkten Kühlung des Reaktionskolbens mit Stickstoff. — Erläuterungen zu (1) - (8) siehe auch Text, Details siehe die Photographien, Abb. 14 und 15. — Daten: Innenmasse: Höhe/Breite/Tiefe 300 × 300 × 300 mm; Aussenmasse: Höhe/Breite/Tiefe 500 × 500 × 500 mm; Isolation (1): Hartmoltopren-Platten mit $\lambda = 0.019 \text{ W/m}\cdot\text{h}\cdot\text{Grad}$ (Bayer AG, D-5090 Leverkusen); Heizung (3): kreisförmiger Heizstab, 1000 Watt; Gebläse: 10 m³/min., Laufrad (4): Höhe/Tiefe 133/62 mm, Motorleistung 200 Watt; Regelgenauigkeit bei -100°C ± 0.5°C.

abgebildete Kältekammer wurde aus Stahlblech gefertigt. Für die Isolation (1) zwischen Innen- und Aussenwand dienten Hartschaumplatten. Als Sicht- und Beleuchtungsfenster (2) wurden evakuierte Glaszylinder eingesetzt, die mit Metallringen in die Gehäusewandung eingeschraubt wurden. Die Heizung (3) besteht aus einem Heizstab, der kreisförmig um das Ventilatorlaufrad (4) angeordnet ist. Die gesamte, mit einem Sichtfenster versehene Vorderfront lässt sich leicht abheben, sie wird durch Spannfedern ange-drückt und ist mit einer Moltopren-Hartschaumplatte abgedichtet; dadurch ist die Reaktionskammer gut zugänglich. Die Durchführungen für die Reaktionskolben und den Magnetrührer (5) wurden mit einem exakt eingepassten Polyurethandeckel abgedichtet. Der flüssige Stickstoff wird mit einem Druck von 0,2-0,6 bar von vorne, durch eine Düse (6) fein verteilt, in die Mitte des Laufrades gespritzt, wo er verdampft. Das kalte Gas wird vom Ventilator angesogen und um die zwei seitlichen Leitbleche (7), welche für eine gleichmässige Verteilung sorgen, in die Kühlkammer geblasen. Bei Überdruck öffnet sich ein Ventil auf der Kammeroberseite. Die Temperaturregelung erfolgt über einen Pt-100 Messfühler (8) im Gasraum.

Um die Wärmeübertragung in der Kältekammer mit derjenigen im Kryostaten vergleichen zu können, wurden 3,7 ml Propionaldehyd (52 mmol) in 60 ml THF

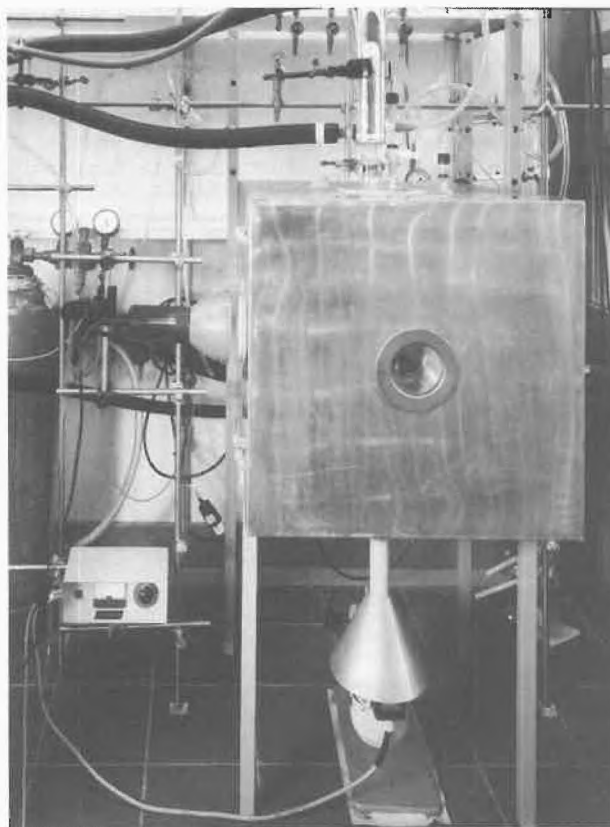


Abb. 14: Kältekammer in betriebsfertigem Zustand. Oben: Tieftemperatur-Tropfrichter, Pt-100- Mess- und Regelfühler im Kolbeninnern bzw. im Kühlraum. Links: Lampe vor Beleuchtungsfenster. Unten: Motor mit Achse für den Magnetrührer im Inneren. Vorne: Kreisförmiges Sichtfenster.

bei -100°C mit einem Äquivalent Butyllithium in Hexan von -100°C bei einer Reaktionstemperatur von -100°C bis -98°C tropfenweise versetzt. Die Reaktionsdauer betrug im Kryostaten 20 Min. und in der Kältekammer 45 Min. Wurde das Butyllithium hingegen in 10 Sekunden zugespritzt, so wurde die Anfangstemperatur von -100°C im Kryostaten nach 5 Min. erreicht, in der Kältekammer hingegen erst nach 13 Min. Diese Zeiten zeigen, dass sich auch stark exotherme Reaktionen [14] in der Kältekammer durchführen lassen.

2.3. Reaktionsmedien

Für die einzelnen Reaktionen erwiesen sich die folgenden Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische als besonders geeignet:

- Metallorganische Reaktionen	Temperaturbereich bis (°C)
Tetrahydrofuran (THF)	-105
Diäthyläther (Et ₂ O)	-110
Dimethyläther (Me ₂ O)	-40 bis -135
2-Methyltetrahydrofuran (MeTHF)	-135
2-Methyltetrahydrofuran/Dimethyläther (4:1)	-40 bis -150
Isopentan	-160

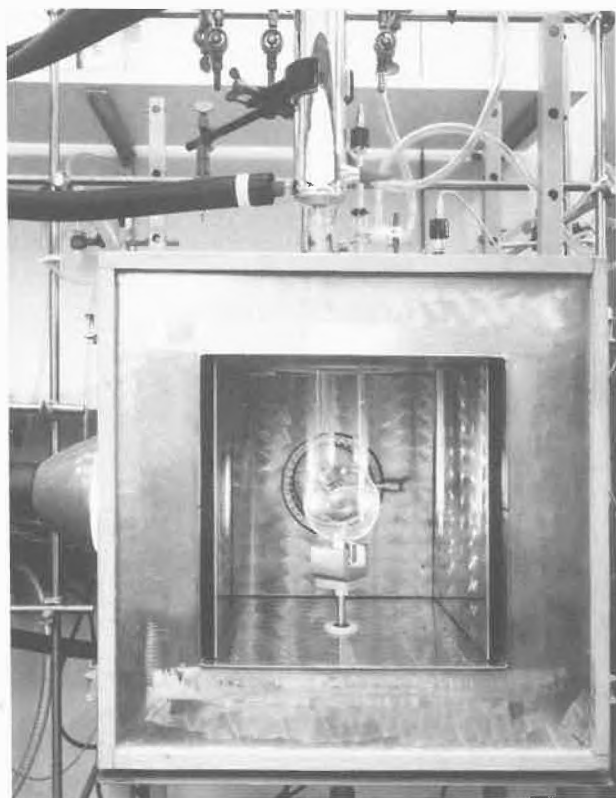


Abb. 15: Kältekammer ohne Vorderwand. Hinten: Laufrad des Ventilators und N_2 -Düse. Rechts und links im Innenraum die Leitbleche, an denen vorbei der N_2 -Strom nach vorne und in die Kammer geleitet wird. Im Inneren ist ein 250 ml-Kolben mit zwei langen Hälsen zu sehen, im dünneren Hals der Messfühler, auf dem dickeren Hals der Tropfrichter. Rechts neben dem Kolben: Pt-100-Messfühler zur Temperaturregelung durch Öffnen und Schliessen des Magnetventils für die Stickstoffzufuhr. Unten im Inneren der Kühlkammer der Magnet zum Rühren des Kolbeninhaltes. Ganz vorne am Aussenrand der Kammer die Dichtungsleisten für die Vorderwand.

- Bromierungen	Temperaturbereich bis ($^{\circ}C$)
Methylenchlorid	- 90
Methylenchlorid/Chloroform (3:2)	-105
Difluorchlormethan (Frigen 22,R22)	-50 bis -160
Petroläther	-130
Propan	-150
Isopentan	-160

Der *Dimethyläther* (Sdp. $-25^{\circ}C$) steht uns in 50 l-Stahlzylindern von der *BASF Aktiengesellschaft* (D-6700 Ludwigshafen; Schweiz: *BASF (Schweiz) AG*, 8820 Wädenswil) zur Verfügung. Er ist ein hervorragendes Lösungsmittel für metallorganische Reaktionen (höchster Sauerstoffgehalt aller Aether!), und ein bequemes obendrein: man lässt ihn aus der Vorratsflasche gasförmig durch einen Trockenturm (KOH) in den Reaktionskolben kondensieren; nach der Umsetzung lässt man ihn abdampfen — mit oder ohne Rückgewinnung durch Kondensation in einer Kühlfalle. — Ein *Isopentan*-Gemisch (Sdp. ca. $+28^{\circ}C$) wird uns von der *VEBA* über die *Chemischen Werke Hüls* (D-4370 Marl) in 200 l-Druckgefässen zur Verfü-

gung gestellt; es kann in einem kühlen Raum in normalen Lösungsmittelfässern aufbewahrt werden. - *Frigen-22* (Sdp. $-41^{\circ}C$) erhalten wir von der *Hoechst AG* (D-6230 Frankfurt-Hoechst; Generalvertretung für die Schweiz: *Plüss-Stauber AG*, 4665 Oftringen) in Druckbehältern, ähnlich Camping-Gasflaschen.

3. Beispiele für Umsetzungen bei Temperaturen unter $-80^{\circ}C$

Unsere Arbeiten über Tieftemperatur-Reaktionen wurden mit rein *präparativer* Zielsetzung durchgeführt. Es wurde geprüft, in wie weit man die Selektivität von Reaktionen und damit die Ausbeuten und Reinheiten der Produkte durch Temperaturerniedrigung unter $-80^{\circ}C$ steigern kann. Es gibt zahlreiche Reaktionen, deren freie Aktivierungsenthalpien klein genug für einen Vorstoss in diesen Temperaturbereich sind. Von ihnen haben wir zwei praktisch wichtige Umsetzungen untersucht: die Bromierung von Olefinen und die Addition verschiedener Elektrophile an Lithium-Enolate.

3.1. Additionen von Brom an Olefine

Über diese Reaktion gibt es zahlreiche Veröffentlichungen [15], die sich mit dem Einfluss der Substituenten am Olefin, des Lösungsmittels, des Bromierungsreagens, der Bromkonzentration, des Zugabemodus und verschiedener Zusätze wie Molekularsieb, Kronenäther, Halogenwasserstoff oder Bromiden befassen. Sie ist für Tieftemperaturuntersuchungen deshalb besonders geeignet, weil sie häufig von Nebenreaktionen begleitet ist [15] und weil aus thermochemischen Messungen bekannt ist, dass sie selbst bei $-160^{\circ}C$ noch sehr schnell abläuft [15]. In der Tabelle 5 sind einige Resultate dargestellt. Man sieht, dass Ausbeuten und/oder Selektivitäten in diesen Fällen eindrucksvoll zunehmen, wenn die Temperatur erniedrigt wird, vergleiche auch die Gaschromatogramme in den Abb. 16 und 17. In anderen Fällen ist die Selektivitätssteigerung nicht so gut, oder gar nicht vorhanden. So konnten bei Umsetzungen von Olefingemischen mit Unterschuss Brom nur bescheidene Selektivitäten erreicht werden, auch verbesserte sich das 3:1-

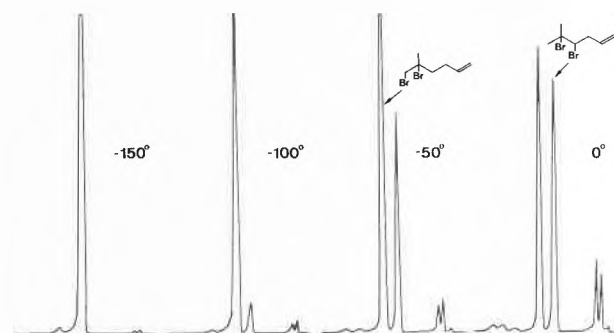

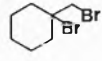

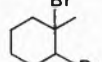
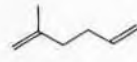
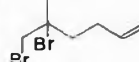
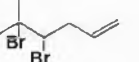
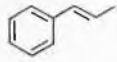
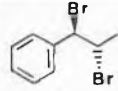
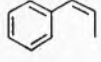
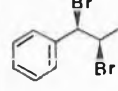


Abb. 16: Gaschromatogramme der Komponenten kurzer Retentionszeit aus der Umsetzung von 2-Methylhexadien-1.5 mit Brom (siehe 3. Beispiel in Tabelle 5).

Tabelle 5. Bromierungen einiger Olefine bei verschiedenen Temperaturen. Vorgekühlte Bromlösungen (1-molar in den ersten drei Fällen, 0,1-molar in den letzten beiden Fällen) wurden tropfenweise zugegeben. Die Lösungsmittel sind M/C = Methylenchlorid/Chloroform 3:2, F = CHF₂Cl, P = Propan, M = Methylenchlorid.

Edukt	Produkt(e)	(Verhältnis)	Temp. [°C] (Medium)	% Ausb.
			- 10° (M/C) - 70° (M/C) - 100° (M/C) - 150° (F)	54 79 86 95
			- 10° (M/C) - 145° (F)	67 92
 (s. a. Abb. 16)	 +  (+ andere Produkte [18])	(1:1) (2:1) (200:1) (> 500:1)	0° (M/C) - 50° (F) - 100° (M/C) - 150° (F)	40 43 30 65
 (E) (s. a. Abb. 17)	 (<i>μ</i>)	(88:12) (92:8) (> 500:1)	0° (M) - 50° (F) - 150° (F)	98 97 97
 (Z)	 (<i>λ</i>)	(28:72) (14:86) (10:90) (7:93)	0° (M) - 100° (F) - 150° (F) - 150° (P)	95 90 85 97

Verhältnis von *trans*- zu *cis*-Dibromindan bei der Addition an Inden unterhalb von -50°C nicht mehr.

3.2. Thiolierung, Acylierung und Addition von Lithiumenolaten an Aldehyde

Bei vielen Reaktionen von Enolaten mit Elektrophilen ist das Primärprodukt entweder thermolabil oder es wird von einem der Vorläufer unter Bildung von Folgeprodukten angegriffen.

Dies ist für die Thiolierung des aus dem Silylenoläther und Methyllithium erzeugten Lithiumenolats von Hexanal [17] im Schema 1 demonstriert. Durch die Thiolierung entsteht 2-Phenylthio-hexanal (**1**), ein Aldehyd mit einer Carbonylgruppe und einem α -CH-Proton, die viel reaktiver sind als die von Hexanal

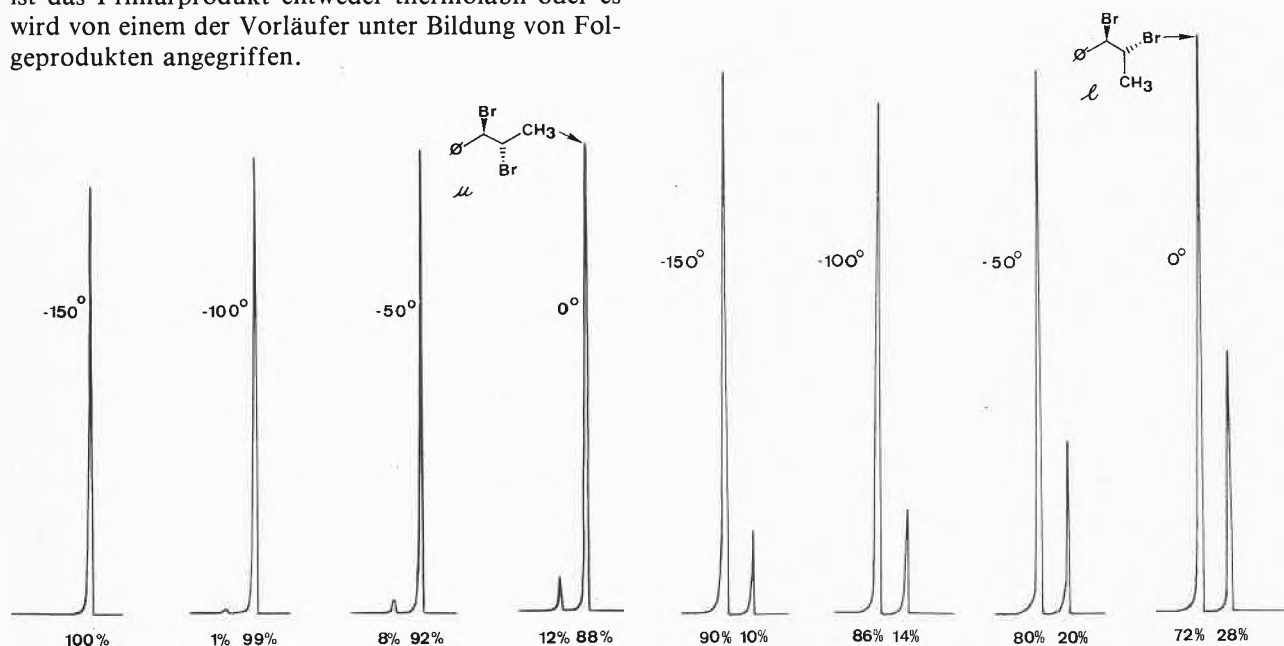
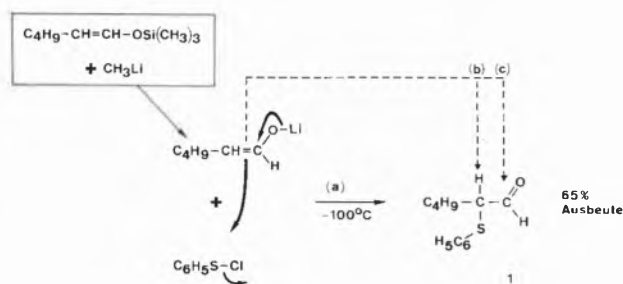


Abb. 17: Gaschromatogramme der *μ/λ*-Gemische aus E- (rechts) und Z-1-Phenylpropen (links) und Brom, wie sie unter den in Tabelle 5 angegebenen Bedingungen erhalten wurden. Das bevorzugte Produkte resultiert jeweils aus einer «*trans*»-Addition an die Doppelbindung des Substrates.

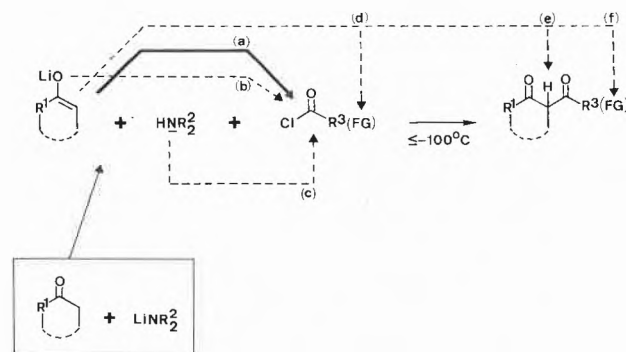
selbst. Daher ist zu erwarten, dass das Enolat des Hexanals das Produkt angreift, was zu einem Ausbeuteverlust führen muss. Durch langsame Zugabe der Enollösung zum Sulfonylchlorid bei tiefer Temperatur erhält man aber das gewünschte Produkt **1** in 65% Ausbeute [20].

Schema 1: 1:1-Thiolierung eines Aldehydenolates mit Phenylsulfonylchlorid



Zugabe der Enollösung in THF zu der bei -100°C gerührten Lösung einer äquimolaren Menge des Sulfonylchlorids im selben Lösungsmittel. — (a) Gewünschte Thiolierung; (b) unerwünschte Deprotonierung des Produktes durch das Enolat; (c) unerwünschte Aldol-Addition des Enolats an den thiolierten Aldehyd.

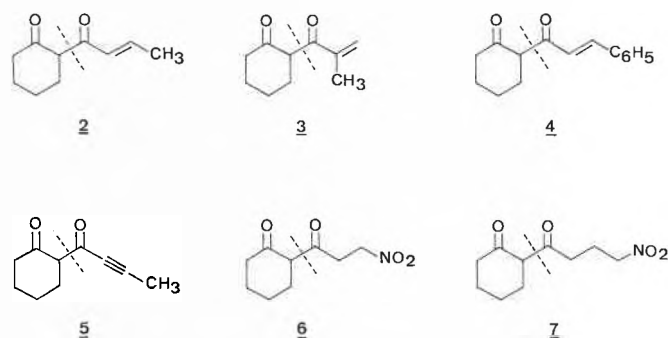
Schema 2: Mögliche Konkurrenz- und Folgereaktionen bei der Acylierung von Enolaten



Zugabe von Lithiumenolaten zu äquimolaren Mengen eines zusätzlich funktionalisierten Säurechlorids bei sehr tiefer Temperatur führt nach (a) in guten Ausbeuten zu β -Keto-carbonylverbindungen. Diskussion der Konkurrenz- und Folgereaktionen (b) - (f) siehe Text.

Ähnliche Probleme wie bei der Thiolierung können bei der *Acylierung von Enolaten* zu 1,3-Dicarbonylverbindungen auftreten, siehe Schema 2: Neben der gewünschten C-Acylierung (a) können als Konkurrenzreaktionen die O-Acylierung (b), der Angriff (d) des Enolates an einer im Säurechlorid vorhandenen zusätzlichen funktionellen Gruppe (FG), und — bei Erzeugung des Enolates mit einem Lithiumamid — die Bildung (c) von Carbonsäureamiden erfolgen; als Folgereaktionen des gebildeten 1,3-Dicarbonylderivates können Deprotonierung (e) und Angriff (f) an der funktionellen Gruppe eintreten. Als zusätzlich funktionalisierte Säurechloride wurden Crotonsäure-, Methacrylsäure-, Zimtsäure-, Tetrol-

säure-, 3-Nitropropionsäure- und 4-Nitrobuttersäurechlorid eingesetzt [1] [8] [21] [22]. Die Tieftemperaturtechnik lieferte bei Zugabe von Lithiumcyclohexenolat zu den Säurechloriden im äquimolaren Verhältnis die β -Diketone **2-7** [23]. In allen Fällen



waren die Ausbeuten bei Verwendung der Tieftemperatur-Tropftrichter (Abb. 6) deutlich höher als bei Einsatz der Überdrucktechnik ohne Eintauchen des Teflonschlauches in die Enollösung (Abb. 5), siehe Tabelle 6. Nicht in allen Fällen konnte allerdings die Ausbeute durch Erniedrigung der Temperatur unter -80°C erhöht werden. Die Tabelle 6 enthält die entsprechenden Angaben, aus denen auch hervorgeht, dass für jedes Säurechlorid etwas verschiedene optimale Bedingungen gefunden wurden. Einige experimentelle Details folgen.

Angaben über die experimentelle Durchführung der Acylierung von Ketonen

Methode A-1 (Abb. 6)

Erzeugung der Lithiumenolaten durch Deprotonierung der Ketone mit LDA (Lithium-diisopropylamid) oder LTMP (Lithium-tetramethylpiperidid): Im Tieftemperaturtropftrichter wurde Diisopropylamin oder Tetramethylpiperidin in THF bzw. in $\text{Me}_2\text{O}/\text{MeTHF}$ 4:1 gelöst, auf -78°C abgekühlt und unter Rühren mit der berechneten Menge BuLi versetzt. Beim Diisopropylamin betrug die Metallierungszeit 30 Minuten, beim Tetramethylpiperidin 60 Minuten. Zum Lithiumamid wurde eine äquimolare Menge Keton getropft, 30 Minuten gerührt (Enolatkonzentration 10 mmol pro 25 bis 30 ml Lösung) und auf die Reaktionstemperatur gebracht. Im Reaktionskolben wurde ein Äquivalent Säurechlorid im selben Lösungsmittel auf die Reaktionstemperatur vorgekühlt und tropfenweise mit der Enollösung versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde 1 bis 2 Std. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das kalte Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter mit Äther und 2 N Salzsäure gegossen, die wässrige Phase zweimal mit Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit 0,1 M Bicarbonat und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 oder MgSO_4 getrocknet und am RV. eingengt. Das Rohprodukt wurde durch «Flash»-Chromatographie oder durch Fällen des Cu(II) -Komplexes des Diketons [4] gereinigt. Hierzu wurde das Reaktionsgut in Methanol aufgenommen und mit einer heißen Lösung von 0,6 eq. Cu(II) -acetat Monohydrat in Wasser versetzt. Man liess auf Raumtemperatur kommen und filtrierte den graugrünen Komplex ab. Die β -Dicarbonylverbindung wurde mit 10proz. Schwefelsäure freigesetzt und in CH_2Cl_2 aufgenommen.

Methode A-2

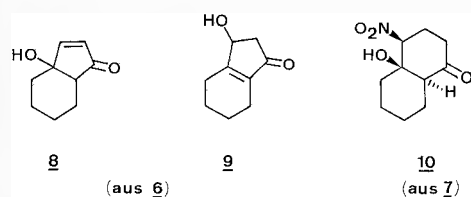
Erzeugung des Lithiumcyclohexenolats durch Spalten von 1-Trimethylsilyloxy-1-cyclohexen [25]: Der Trimethylsilylenoläther

wurde im Tieftemperaturtropftrichter in THF oder MeTHF auf -20°C vorgekühlt und unter Rühren mit einem Äquivalent MeLi versetzt. Nach 1 Std. bei RT. wurde auf die Reaktionstemperatur abgekühlt, wobei im Falle des Lösungsmittelgemisches $\text{Me}_2\text{O}/\text{MeTHF}$ 4:1 der Dimethyläther unterhalb -40°C noch einkondensiert wurde (Enolatkonzentration 10 mmol pro 20 bis 30 ml Lösung). Die Umsetzung des Lithiumenolates mit dem Säurechlorid sowie die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte wie oben beschrieben.

Methode B (Abb. 5)

Der Tieftemperaturtropftrichter wurde durch einen Kolben ersetzt, in welchem das Enolat hergestellt wurde, wobei wegen der nachfolgenden Operation kondensierte Gase als Lösungsmittel nicht verwendet werden konnten. Die Enolatlösung wurde durch einen *Teflonschlauch* mittels eines Argon-Überdruckes zur vorgekühlten Lösung des Säurechlorides gedrückt. Die Aufarbeitung und Reinigung des Reaktionsgemisches erfolgte wie oben beschrieben. Die Modifikationen B-1 und B-2 entsprechen den obigen A-1 und A-2.

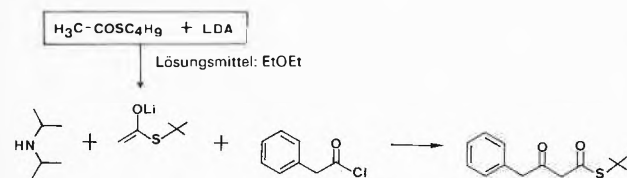
Die Nitroketone [26] **6** und **7** sind nützliche Zwischenprodukte auf dem Weg zu einer Fünfring- [22] bzw. Sechsring-Anellierung [27], siehe die Bicyclen **8** und **9** bzw. **10**.



Bei der Acylierung von Essigsäure-*t*-butylthiolesterenolat mit Phenyllessigsäurechlorid wurden zur Erzielung bester Resultate zwei Äquivalente des Enolates vorgelegt und mit einem Äquivalent Säurechlorid versetzt, auch erwies sich hier Diäthyläther im Vergleich zu THF als besseres Lösungsmittel, siehe die Angaben im Schema 3.

Schema 3:

Acylierung eines Thiolesterenolates mit einem Säurechlorid



Äquiv. Lösung von $^{\circ}\text{C}$ Temp. vorgelegt	Äquiv. Lösung von $^{\circ}\text{C}$ Temp. zugegeben	Ausbeute
1/- 80°	1/+ 20°	25 %
1 (+1 LDA)/- 100°	1/- 100°	25 %
2/- 80°	1/+ 20°	46 %
2/- 80°	1/- 80°	61 %
2/- 100°	1/- 100°	70 %

Verwendung von THF lieferte maximal nur 10% β -Ketoester, in *t*-Butylmethylether entstand bei -100°C 25% des Esters; Zugabe von 2 Äquiv. des Enolates zu 1 Äquiv. des Säurechlorids (beide -100°C) in Äther lieferte 35% Ester.

Tabelle 6: Diketone **2** - **7** durch Zugabe vorgekühlter Lösungen von Lithiumcyclohexenolat zu Lösungen äquimolarer Mengen der entsprechenden Säurechloride nach Methode A (gekühlter Tropftrichter, Abb. 6) oder B (Überdrücken ohne Eintauchen, Abb. 5). Weitere Angaben siehe Bemerkungen, Text und Ref. [1,8,21,22,27].

Pro- dukt	Ausb. [%]	Temp. [$^{\circ}\text{C}$]	Me- thode	Bemerkungen
2	83	- 75	A-1	Enolat aus Keton und 2 LDA in $\text{Me}_2\text{O}/\text{MeTHF}$ (4:1) erzeugt
	38	- 75	B-1	
	97	-150	A-1	2 Äquivalente Enolat zugegeben
3	10	- 75	A-1	Enolat aus Keton und 1 LTMP in THF erzeugt
	<1	- 75	B-1	
4	95	- 80	A-1	0.4 molare Lösung des Enolats
	55	- 80	B-1	
	92	-150	A-1	$\text{Me}_2\text{O}/\text{MeTHF}$ (4:1) statt THF
5	85	- 75	A-1	Enolat aus Keton und 1 LTMP in THF erzeugt
	85	-150	A-1	
	50	- 75	A-1	1 LDA statt LTMP; 50% Diisopropylcarbonsäureamid gebildet
6	68	-100	B-2	20-mmol-Ansätze unter sonst gleichen Bedingungen
	38	- 75	B-2	
7	75	-100	B-1	40 mMol-Ansatz
	85	-100	B-2	20mMol-Ansatz
	69	-150	A-1	$\text{Me}_2\text{O}/\text{MeTHF}$ (4:1) statt THF; keine Amidbildung mehr

Bei der Aldoladdition von Lithiumcyclohexenolaten an Aldehyde wurde bei Erniedrigung der Temperaturen von -70°C bis auf -145°C praktisch kein Effekt auf das Diastereomerenverhältnis festgestellt, in welchem sich die Addukte bilden, siehe Schema 4. Auch ist es in diesem Fall unwesentlich, ob die zuzugebende

Schema 4:

Aldoladditionen bei sehr tiefen Temperaturen



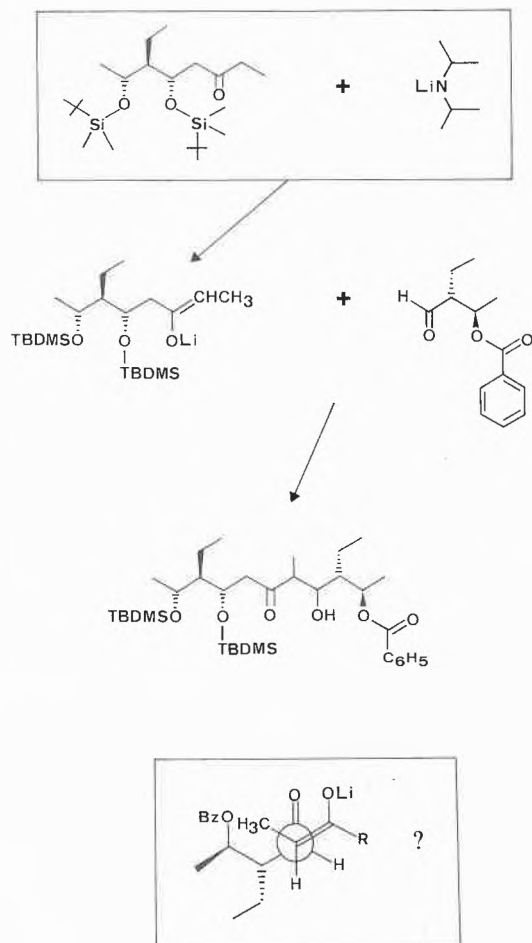
Temperaturbereich	Verhältnis
- 70° bis - 145°C	$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$: 84/16 bis 87/13
	$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$: 79/21 bis 85/15
	$\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$: 94/6 bis 95/5

Die Enolatlösung wurde, je nach gewünschter Reaktionstemperatur, in THF, MeTHF oder $\text{Me}_2\text{O}/\text{MeTHF}$ aus Keton und LDA erzeugt und mit einer THF-Lösung des Aldehyds versetzt. Durch Aufarbeiten nach sehr kurzen oder sehr langen Reaktionszeiten (mit Aufwärmen) wurde sichergestellt, dass kinetische Kontrolle vorliegt. Die chemischen Ausbeuten lagen über 80% [28].

Aldehydlösung vorgekühlt wurde oder nicht. Andererseits erwies sich die Tieftemperaturtechnik als äußerst nützlich bei der in Schema 5 skizzierten Aldoladdition zu einem hochfunktionalisierten Produkt, das

Schema 5:

Regioselektive Erzeugung und diastereoselektive Addition eines Ketonenolates an einen Aldehyd bei -100°C zu einem Produkt mit fünf funktionellen Gruppen und sieben Chiralitätszentren.



Durchführung in der Apparatur von Abbildung 6 im 0.5 mmol-Massstab.

Schritt 1: Erzeugung von LDA in THF bei -70°C aus Diisopropylamin und Butyllithium im Reaktionskolben und Abkühlen auf -100°C .

Schritt 2: Zugabe einer -100°C kalten THF-Lösung des Ketons zum LDA und 30 Min. Rühren bei -100°C bis -70°C zur Erzeugung des Enolats.

Schritt 3: THF-Lösung des Aldehyds im sorgfältig gespülten Tropftrichter herstellen und auf -100°C abkühlen.

Schritt 4: Tropfenweise Zugabe der Aldehydlösung zur Enolatlösung (beide -100°C) unter Aldoladdition.

Schritt 5: Zugabe von Essigsäure (ca. 10% in THF), Aufarbeitung (Äther, wässr. NaHCO_3) und Chromatographie (Silicagel, Pentan/Äther 9:1).

im Zusammenhang mit einer Makrolidsynthese hergestellt wurde [29]. Neben 27% unumgesetztem Keton isolierte man 44% eines laut 300 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie diastereomerenreinen Aldols mit bisher unbekannter Konfiguration an den beiden neu entstandenen Chiralitätszentren. Wir nehmen an, dass das Z-konfigurierte Lithiumenolat entsteht —

wie üblich bei der Erzeugung mit LDA in THF [30] — und dass die Addition bezüglich Aldehyd dem cyclischen Modell der Cram'schen Regel [3] und bezüglich Verknüpfung der trigonalen Zentren der allgemeinen Topizitätsregel [32] folgt, siehe Schema 5, unten, und vergleiche eine vor kurzem publizierte Erythronolid-Synthese [33].

4. Schlusswort und Dank

Die beschriebenen Apparaturen erleichtern die Durchführung von Reaktionen bei sehr tiefen Temperaturen im präparativen Maßstab. Die besprochenen Beispiele zeigen die grossen Möglichkeiten, aber auch die Grenzen dieser Technik zur Steigerung der Selektivität von Reaktionen. Wenn der vorliegende Artikel möglichst viele präparativ-synthetisch arbeitende Chemiker dazu animieren kann auch in den Temperaturbereich unter -80°C vorzustossen und ihr Glück zu versuchen, erfüllt er seinen Zweck.

Wir danken vor allem den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt (Leitung *H. Schnyder*) unseres Laboratoriums für den Bau der Apparaturen und die flexible Kooperation. — Den folgenden Firmen sind wir für kostenlose Lieferungen zu Dank verpflichtet: *VEBA-Oel*, D-4460 Gelsenkirchen-Buer und *Chemische Werke Hüls AG*, D-4370 Marl für Isopentan, *HOECHST Aktiengesellschaft*, D-6230 Frankfurt/Main 80 für Frigen, *BASF Aktiengesellschaft*, D-6700 Ludwigshafen für Dimethyläther und *Bayer AG*, D-5090 Leverkusen für Hartmoltopren Isolierplatten. — Der *Sandoz AG*, CH-4002 Basel danken wir für finanzielle Unterstützung und für die Überlassung einiger Geräte sowie von technischem *know-how* (Dr. *L. Hub*). Schliesslich werden die Untersuchungen über Aldolreaktionen zur Makrolidsynthese (Schema 5) grosszügig im Rahmen eines *Schweizerischen Nationalfonds*-Projektes (Nr. 2.306-0.81) gefördert.

Literaturverzeichnis

- 1 Zum Teil aus der Doktorarbeit von *August E. Hidber*, ETH Zürich, 1982, Dissertation ETH Nr. 7052.
- 2 *B. Giese*: *Angew. Chem.* 89, 162 (1977); *ibid.* Int. Ed. Engl. 16, 125 (1977).
- 3 *G.W. Klumpp*: «Reaktivität in der organischen Chemie I», G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1977, S. 48.
- 4 *D. Seebach* und *A. Hidber*: *Organic Synthesis* 61, 42 (1983).
- 5 *D. Seebach*, *H. Dörr*, *B. Bastani* und *V. Ehrig*: *Angew. Chem.* 81, 1002 (1969); *ibid.* Int. Ed. Engl. 8, 982 (1969).
- 6 *D. Seebach*, *H.-O. Kalinowski*, *B. Bastani*, *G. Crass*, *H. Daum*, *H. Dörr*, *N.P. DuPreez*, *V. Ehrig*, *W. Langer*, *C. Nüssler*, *H.-A. Oei* und *M. Schmidt*: *Helv. Chim. Acta* 60, 301 (1977).
- 7 *D. Seebach*, *G. Crass*, *E.M. Wilka*, *D. Hilvert* und *E. Brunner*: *Helv. Chim. Acta* 62, 2695 (1979).
- 8 *D. Seebach*, *Th. Weller*, *G. Protschuk*, *A.K. Beck* und *M.S. Hoekstra*: *Helv. Chim. Acta* 64, 716 (1981).
- 9 Nach dem Abschluss der vorliegenden Arbeit wurde in Erfahrung gebracht, dass am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr für die Untersuchung von Allylnickelderivaten geringer thermischer Stabilität eine ähnliche Apparatur eingesetzt wurde. Sie war so konstruiert, dass Filtrationen bei tiefer Temperatur durchgeführt werden konnten. Im gesamten Temperaturbereich von 0°C bis -130°C lag die Regelgenauigkeit bei $\pm 5^{\circ}\text{C}$.
- 10 a) *C.W. Kanolt*, *O.A. Hougen*, *R.A. Ragatz*, *W.E. Forsythe*, in «International Critical Tables of Numerical Data, Physics,

- Chemistry and Technology», McGraw-Hill Book Company, New York, 1926, Band I, S. 61;
- b) *H. Kienitz*, in «Methoden der Organischen Chemie», G. Thieme Verlag, Stuttgart 1959, Band I/2, S. 662; c) *S.L. Murov*, in «Handbook of Photochemistry», M. Dekker Verlag, New York, 1973, S. 147.
- 11 Neuerdings ist von der Firma *Chemische Werke Hüls AG* auch das Aethylcyclohexan zugänglich. Es hat einen Siedepunkt von 132°C, einen Erstarrungspunkt von -111°C sowie eine Viskosität bei -40°C von 2,62 mPa·s.
- 12 *Angst + Pfister AG*, Zürich, in «Kunststoff-Information».
- 13 *Th. Laube*, Teil der geplanten Dissertation, ETH Zürich.
- 14 Die Addition von Butyllithium an Propionaldehyd hat eine Wärmetönung von ca. -190 KJ/mol (-45 Kcal/mol): *A. Hidber*, unveröffentlichte Versuche, ETH Zürich, 1981.
- 15 Übersicht: *A. Roedig*, in «Methoden der Organischen Chemie», G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1960, Band V/4, S. 38.
- 16 *G.B. Sergeev* und *A.P. Shvedchikov*, *Zhurnal Vses. Khim. Obva im. Mendeleeva* 18, 52 (1973).
- 17 Da bekannt war [15], dass die Bromaddition an Olefine in unpolaren Lösungsmitteln durch Licht, katalytische Mengen von Wasser, Halogenwasserstoffe, Metallsalze, Jod und Glasperlen stark beschleunigt wird, wurde der Versuchsführung grosse Aufmerksamkeit geschenkt. Obwohl diese Schwierigkeiten in polaren Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol) nicht auftreten, wurde auf diese Lösungsmittel verzichtet, da sie den Temperaturbereich stark eingeschränkt hätten und zudem leicht an der Reaktion teilnehmen. Da die zugetropfte Bromlösung sich jeweils entfärbte, bevor sie die Kolbenwand erreichte, ist es unwahrscheinlich, dass die Reaktion an der Glaswand stattfand. Die verwendeten Lösungsmittel und Gase (Methylenchlorid, Chloroform, Difluorchlormethan, Pentan, Propan) wurden mit geeigneten Reagentien getrocknet (P₂O₅, NaH, KOH); Brom wurde mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt und unter Lichtausschluss destilliert. Die Bromierungsreaktionen wurden unter Argon und Lichtausschluss durchgeführt. Verdünnte Bromlösungen wurden so langsam zugetropft, dass kein Temperaturanstieg registriert werden konnte.
- 18 Wir wissen nicht, wie sich das 2.3-Dibromderivat bildet. Neben den beiden angegebenen Dibromiden entstehen das Bromaddukt an die monosubstituierte Doppelbindung und Tetrabromide.
- 19 Zur *like/unlike*-Spezifikation von Diastereomeren siehe: *D. Seebach* und *V. Prelog*: *Angew. Chem.* 94, 696 (1982); *ibid.* *Int. Ed. Engl.* 21, 654 (1982).
- 20 *D. Seebach* und *M. Teschner*: *Tetrahedron Lett.* 1973, 5113; *D. Seebach* und *M. Teschner*: *Chem. Ber.* 109, 1601 (1976).
- 21 *A.K. Beck*, *M.S. Hoekstra* und *D. Seebach*: *Tetrahedron Lett.* 1977, 1187.
- 22 *D. Seebach*, *M.S. Hoekstra* und *G. Protschuk*: *Angew. Chem.* 89, 334 (1977); *ibid.* *Int. Ed. Engl.* 16, 321 (1977).
- 23 Die meisten dieser Verbindungen liegen in CCl₄-Lösung lt. ¹H-NMR.-Spektren in der Enolform vor.
- 24 *J.T. Adams* und *C.R. Hauser*: *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1220 (1944).
- 25 a) *G. Stork* und *P.F. Hudrlik*: *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4462 (1968);
b) *J.K. Rasmussen*: *Synthesis* 1977, 91.
- 26 Die Herstellung der Nitrodiketone **6** und **7** durch 1:1-Acylierung ist besonders erstaunlich: in **6** sind z.B. nicht nur die aciden Wasserstoffe zwischen den beiden Carbonylgruppen und in α -Stellung zur Nitrogruppe (*pK_s* beider Arten von CH-aciden Gruppen in wässrigem Medium ca. 10) vorhanden, sondern es könnte auch die sehr begünstigte β -Eliminierung von HNO₂ aus der β -Nitroketon-Einheit eintreten.
- 27 *Th. Weller*, *D. Seebach*, *R.E. Davis* und *B.B. Laird*: *Helv. Chim. Acta* 64, 736 (1981).
- 28 Das analytisch reine *u*-2-(Phenylhydroxymethyl)-6.6-dimethylcyclohexanon schmilzt bei 25-26°C, das *l*-Diastereomere bei 78-79°C; die Trennung gelingt leicht durch flash-Chromatographie [*W.C. Still*, *M. Kahn* und *A. Mitra*: *J. Org. Chem.* 43, 2923 (1978)].
- 29 *S. Thaisrivongs*: bisher unveröffentlichte Versuche, ETH Zürich, 1983.
- 30 *R.E. Ireland*, *R.H. Mueller* und *A.K. Willard*: *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2868 (1976); *C.H. Heathcock*, *C.T. Buse*, *W.A. Kleschick*, *M.C. Pirrung*, *J.E. Sohn* und *J. Lampe*: *J. Org. Chem.* 45, 1066 (1980).
- 31 *D.J. Cram* und *K.R. Kopecky*: *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2748 (1959); *D.J. Cram* und *D.R. Wilson*: *J. Am. Chem. Soc.* 85, 1245 (1963); *W.C. Still* und *J.A. Schneider*: *Tetrahedron Lett.* 21, 1035 (1980).
- 32 *D. Seebach* und *J. Goliński*: *Helv. Chim. Acta* 64, 1413 (1981) und dort zitierte Literatur.
- 33 *S. Masamune*, *M. Hirama*, *S. Mori*, *Sk.A. Ali* und *D.S. Garvey*: *J. Am. Chem. Soc.* 103, 1568 (1981); *S. Masamune*, *J.W. Ellingboe* und *W. Choy*: *J. Am. Chem. Soc.* 104, 5526 (1982).

Vortragsreferate

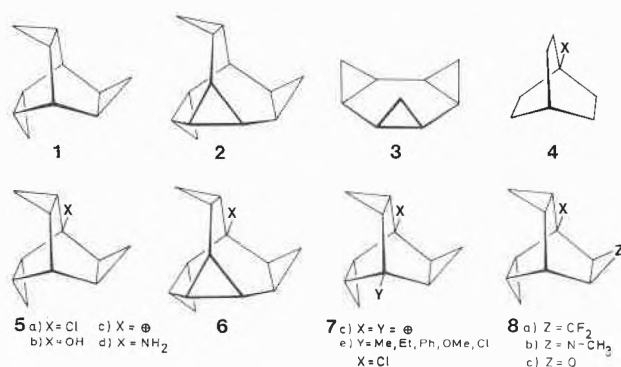
Homologe des Barrelens, Bullvalens, Benzols: Konzepte, Fragen und Ergebnisse

Prof. Dr. A. de Meijere, Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

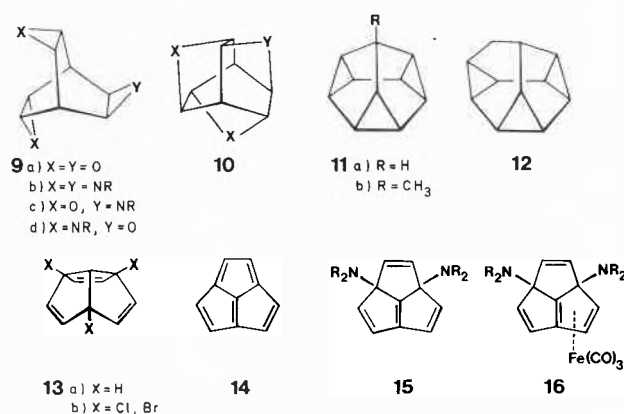
Berner Chemische Gesellschaft

9. November 1983

Chemisch und elektronisch steht der Cyclopropanring der C=C-Doppelbindung nahe [1]. Daher und wegen der besonderen geometrischen Gegebenheiten sind von den Tris- σ -homologen des Barrelens (Bicyclo[2.2.2]octatriens), Bullvalens (Tricyclo[3.3.2.0^{2,8}]-deca-3,6,9-triens) und Benzols, den Kohlenwasserstoffen 1, 2, und 3, aussergewöhnliche Eigenschaften zu erwarten.

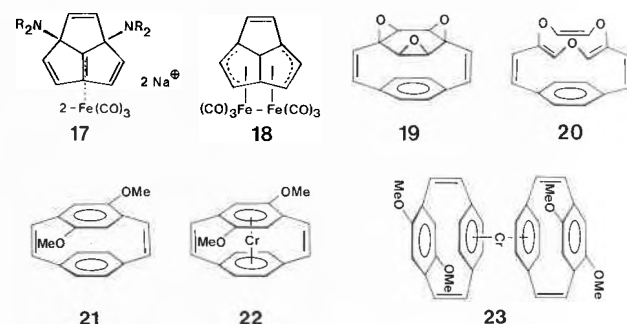


Die Chloride 5a und 6a solvolysieren $2,7 \times 10^8$ bzw. $8,6 \times 10^{11}$ mal so rasch wie 4a [2], 6a reagiert sogar rund 10^5 mal schneller als *t*-Butylchlorid und hält damit den Weltrekord für Brückenkopffchloride [3]. Die durch die α -Cyclopropylgruppen wirksam stabilisierten Brückenkopfkationen 5c, 6c sind NMR-spektroskopisch nachweisbar, lagern sich nicht um und sind in optisch aktiver Form gegen Racemisierung stabil^[4]. Ueber S_N1-Reaktionen von 5a/6a sind daher beliebige Derivate (z. B. 5b/6b, 5d/6d) - auch enantiomerenrein - zugänglich.



Elektronische Effekte eines Substituenten Y wie in 7 werden durch die Cyclopropyl- σ -Bindungen in den Brücken effektiver weitergeleitet als im Bicyclo[2.2.2]octylgerüst [4]. Daher solvolysieren 7e mit Y = Ph, OMe, Cl deutlich langsamer als 5a, und das Dikation 7c liess sich nicht erzeugen. Elektronegative Substituenten an bzw. Heteroatome in den Dreiringen wie in 8a - 8c (X = Cl) setzen die Kationstabilisierung herab, die Oxiranylgruppe in 8c (X = Cl) destabilisiert im Vergleich zur zusätzlichen Cyclopropylgruppe in 5a das Brückenkopfcareniumion [5].

Triheterotrishomobarrelene 9 besitzen daher im Vergleich zu 4a keine erhöhte Brückenkopfreaktivität, zeigen aber eine ungewöhnliche, säurekatalysierte Umlagerung zu Trihetero-[D₃]-trishomocubanen 10 [6]. Eine Umlagerung unter Beteiligung aller drei Dreiringe ist auch die hervorstechendste Eigenschaft des Diademans 11a, eines (CH)₁₀-Kohlenwasserstoffs mit *cis*-Tris- σ -homobenzolgerüst [7]. Die concertierte [2+2+2]-Cycloreversion zum Triquinacen 13a wird von Alkylgruppen wie in 11b nur schwach beschleunigt, stärker durch eine geometrische Deformation wie in 12. Aus dem Vergleich von 11a und 12 lässt sich die kinetische Stabilität des bislang unbekanntes 3 abschätzen [7]. Triquinacen 13a, ein überbrücktes Tris- π -homobenzol, lässt sich an seinen 3 allylischen Brückenköpfen leicht substituieren [8]. Die Trihalogenide 13b bieten sich an als potentielle Vorstufen für das unbekanntes Acepentalen 14. Wegen der vorhergesagten Instabilität von 14 wurde ein Schutz durch voluminöse Gruppen bzw. Komplexierung gesucht. Sehr glatt bilden sich aus 13b mit sekundären Aminen die Bisdialkylaminodihydroacepentalene 15 und daraus die Tricarbonylisenkomplexe 16 [9]. Ueberraschenderweise führt die Reduktion von 16 mit Natrium nicht zum Acepentalentricarbonylisen, sondern zum (Tetraen)-tricarbonylferrat 17. Das Tribromid 13b (X = Br) liefert bei der direkten Umsetzung mit Fe₂(CO)₉ unter partieller Reduktion den Dihydroacepentalenkomplex 18 [9].



Das phanverbrückte Benzoltrioxid (Trioxa-trishomobenzol) 19 lagert sich entsprechend 11 und 12 thermisch um in das überbrückte 1,4,7-Trioxonin 20. Dabei wird die Aktivierungsenergie allenfalls geringfügig beeinflusst von der geometrischen Deformation. 19 und 20 dienen als neuartige bifunktionelle Liganden, die aufgrund ihrer Topologie viellagige Stapelkomplexe liefern könnten. Der erste Modellkomplex 23 des angestrebten Typs wurde neben dem «inside»-Komplex 22 aus dem Dimethoxy-[2.2]-paracyclophandien durch Chromatom-Cocondensation erhalten. Autoreferat

Literatur

- 1 Siehe: A. de Meijere: Angew. Chem. 91, 867 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 809 (1979 u. dort zit. Lit.)
- 2 A. de Meijere, O. Schallner, C. Weitemeyer, W. Spielmann: Chem. Ber. 112, 908 (1979).
- 3 B. Andersen, O. Schallner, A. de Meijere: J. Am. Chem. Soc. 97, 3521 (1975).
- 4 W. Spielmann, A. de Meijere: Angew. Chem. 88, 446 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 166 (1976); W. Spielmann, Dissertation, Univ. Göttingen 1976.
- 5 C. Weitemeyer: Dissertation, Univ. Göttingen 1976.
- 6 T. Preuß: Dissertation, Univ. Hamburg 1983.
- 7 D. Kaufmann, H.-H. Fick, O. Schallner, W. Spielmann, L.-U. Meyer, P. Göllitz, A. de Meijere: Chem. Ber. 116, 587 (1983).
- 8 D. Bosse, A. de Meijere: Chem. Ber. 111, 2243 (1978).
- 9 H. Butenschön: Dissertation, Univ. Hamburg 1983.

Computer-Assisted Structure Determination

Prof. Dr. Carl Djerassi, Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, California 94305

Basler Chemische Gesellschaft 23. November 1983

Typically, the process of structure elucidation by the chemist involves three distinct phases:

1. *Data interpretation.* The presence and absence of particular substructural fragments are inferred through analysis of spectral and chemical data that characterize the unknown;

2. *Structure generation.* The substructures thus derived are pieced together to yield one or more complete structures that represent possible candidates for the unknown;

3. *Structure evaluation.* The candidate structures are evaluated against existing data to eliminate some possibilities and new experiments are planned to discriminate among remaining candidates.

Much of phases 1-3, particularly the spectral interpretation in phase 1 and structure evaluation in phase 3, is intuitive. A chemist ex-

ploits analogies to other, previously identified compounds, intelligent guesswork, and general chemical experience. In contrast, the process of assembling the fragments into valid structures, phase 2, is essentially combinatorial. Computer programs can assist in all three phases of the structure elucidation process. The area in which programs currently excel is the process of combinatorial structure assembly, or structure generation, phase 2. This area is least intuitive and most difficult for the chemist because there are no simple techniques or procedures to follow to guarantee that all possible candidates have been written down. Structure generation programs such as GENOA and its predecessor CONGEN, developed at Stanford University, provide this guarantee. Such programs are more correctly called *isomer* generating programs because they generate, in the computer, *structural isomers* of a given molecular formula. Structure generators are often interfaced to other programs that perform automated spectral interpretation and structure evaluation. The lecture illustrated all of these aspects with major emphasis on phase 2, *structure generation*, and phase 3, *structure evaluation*.

Summarized by the author

Angewandte Chemie / Chemie-Ingenieurwesen

A Model for Rate of Sulphonation of Toluene in Gas-Liquid Systems

Morteza Sohrabi

Department of Chemical and Petrochemical Engineering, Tehran Polytechnic University, Tehran 15 – Iran

Abstract

Sulphonation of toluene by gaseous sulphur trioxide has been studied in a continuous double mixed reactor. It has been shown that the rate data predicted using a model, assuming instantaneous reaction at a plane in the liquid phase close to the interface, and those actually measured in the reactor agreed to within 15–20%. The discrepancy between the observed and calculated rate values was attributed to the errors involved in the determination of diffusivities and to formation of byproducts during the sulphonation reactions. The results of the competitive sulphonation of benzene and toluene in organic solvents, reported in the literature, have been shown to be affected by micro diffusional phenomena.

1. Introduction

Aromatic sulphonation is a unit process of considerable industrial importance. Some processes are carried out in liquid-liquid systems, using concentrated or fuming sulphuric acid as the sulphonating agents. Certain aspects of such processes have been discussed previously [1–5].

However, in recent years, gaseous sulphur trioxide as a strong sulphonating entity has found an increasing industrial application.

Some of the advantages of sulphonation by sulphur trioxide are rapid and complete reaction, obviation of waste acid disposal and requirement of no energy for completing the sulphonation.

Probably the main drawback of such processes is the formation of byproducts, which under certain conditions may be extensively high.

In the present study, a rate model for toluene sulphonation by gaseous sulphur trioxide, based on an instantaneous reaction regime has been derived and verified experimentally.

2. Experimental

2.1. Reactor

The reaction vessel was a “double mixed reactor” and consisted of a cylindrical flask made of “Pyrex” glass, 5 cm diameter and 8 cm length. The vessel was divided into two sections with equal volumes by means of a horizontal plate, 0.5 cm width (Fig. 1).

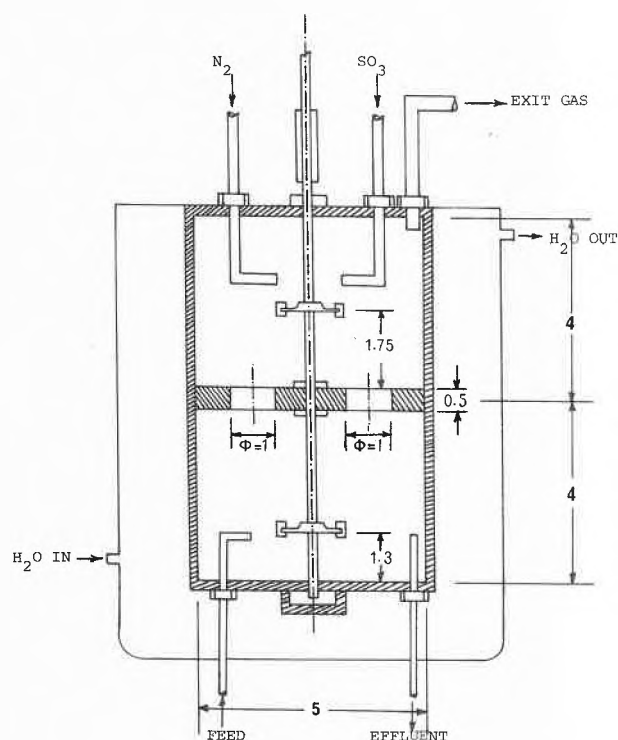


Fig. 1: Double mixed reactor dimensions

Flows of gas and liquid phases were through the top and bottom sections of the reactor respectively. To provide the necessary contact between the two phases, four openings, 1 cm in diameter each, were made around the plate at 90° interval. Cooling was provided by circulating thermostated water through a jacket, constructed around the reactor. The temperature was measured by means of an iron-constantan thermocouple housed in a water-filled sheath.

The reactor was equipped with a dual impeller mixer (one impeller in each section of the reactor). The impellers (4 blades turbine, 1.5 cm in diameter) were made of stainless steel and were driven by a 1/8 hp induction motor at the speed of 60 rev./min.

The liquid reactant (toluene or toluene in 1,2-dichloroethane) was fed to the bottom section of the reactor from an aspirator by means of a metering pump. The liquid level in the reactor was kept constant and at the same height as the separating plate. In this way, the gas-liquid interface was limited to the areas of four equal circles (1 cm in diameter).

The gas inlets were parallel to the gas-liquid interface in order to prevent the latter from undesirable disturbances which might be caused by the inflowing gases.

2.2. Chemicals

The chemicals used in this study were all analytical grade. Nitrogen was "chromatographically pure" and completely dry. Sulphur trioxide was prepared by the contact process from sulphur dioxide and oxygen. It was distilled, stabilised and collected in a 10 litre container. The container was stored at 30 °C for not more than two days.

2.3. Start-up procedure

The reaction was started by regulating the nitrogen flow and connecting the sulphur trioxide inlet to a thermostated (30 °C) container filled with degassed, stabilised liquid sulphur trioxide. Owing to the difference between the partial pressure of the reaction mixture and that of the liquid sulphur trioxide, the latter evaporated and flowed via a flow regulator and a rotameter to the reactor, where it was mixed with nitrogen and absorbed into the liquid. All the exit gases, before entering the atmosphere, were passed through a scrubber in which aqueous sulphuric acid was continuously circulated.

At the start of the experiments, the liquid temperature rapidly increased by about 5–10 °C. This increase in temperature was usually accompanied by a drop in the partial pressure of sulphur trioxide within the reactor. However, such transient phenomena were gradually died out and stable steady state conditions were established after about six liquid phase residence times.

2.4. Analytical techniques

Samples were collected through a sampling tube connected to the liquid phase effluent pipe near exit from the reactor. Each sampling tube was initially filled with 20 cm³ of ice-cooled water. The collected samples were transferred to calibrated separating funnels and were vigorously shaken so that all toluene sulphonic acids were completely extracted into the aqueous phase. The samples were then allowed to separate into two distinct layers and the volumes of each phase were noted. Toluene and 1,2-dichloroethane dissolved in aqueous phase were thoroughly extracted by cyclohexane. The aqueous solutions were finally centrifuged, filtered, diluted by distilled water and the absorbance at 262 nm was measured using a u. v. spectrophotometer (SP 1700 Pye Unicam).

Concentration of sulphur trioxide in the exit gas stream was determined by passing the latter through a 0.01 N sodium hydroxide solution for a known period of time.

The excess sodium hydroxide was then titrated using hydrochloric acid.

Ditolyl sulphone concentration was measured by both gas-liquid chromatography and gravimetric analysis.

The gas-liquid chromatograph (Beckman GC2160) was linked to a recorder and an integrator. The flame ionisation detector was used. A 2.5 m column packed with 10% OV-17 on Chromosorb W was employed and gave good separation, working at 235 °C. Nitrogen was used as carrier gas with a constant flow rate of 1 cm³.s⁻¹. Residence times of ditolyl sulphone isomers were between 15–24 minutes. Regular checks on performance were made using samples of known compositions. Analytical accuracy was within 1–2%.

In gravimetric analysis, about 30 cm³ of the reaction mixture was washed several times with distilled water to remove all acids. The organic layer was then centrifuged and mixed with water. Dichloroethane was evaporated at 85 °C. The water insoluble ditolyl sulphone precipitate was filtered, washed with diethyl ether to remove toluene, dried at 50 °C in a vacuum oven and weighed.

The two methods gave the same results within 10%.

3. Results and Discussion

To determine an appropriate rate model for sulphonation of toluene by sulphur trioxide in gas-liquid systems, two probable regimes were considered: first, a fast reaction involving both chemical kinetic and diffusional resistances between gaseous sulphur trioxide and toluene in liquid phase, and second, an instantaneous reaction between the two reactants.

3.1. Fast reaction model

In such a regime it is normally assumed that all reaction takes place in the liquid phase in a zone adjacent to the interface through which the gaseous reactant diffuses and reacts with the liquid reactant.

By a material balance over a differential thickness (dx) in the reaction zone [6, 7]:

$$D \frac{d^2C}{dx^2} = r(C) \quad (1)$$

where D is the diffusion coefficient of gaseous reactant in liquid phase, C is the concentration and $r(C)$ is the rate equation.

In case of toluene sulphonation, the following boundary conditions are applicable:

At the interface: $C = [\text{SO}_3]_0^*$ when $x = 0$

In the bulk

liquid phase: $dC/dx = 0$ when $C = [\text{SO}_3]_0 = 0$

Solution of the differential equation gives the rate of reaction per unit volume of the liquid phase.

$$R = A \sqrt{2D} \int_0^{[\text{SO}_3]_0^*} r(C) dC \quad (2)$$

where A is the interfacial area per unit volume of the liquid phase.

The rate expression for toluene sulphonation by gaseous sulphur trioxide or sulphur trioxide in organic solvents is as follows [8–10]:

$$r(C) = k[\text{Me-C}_6\text{H}_5] [\text{SO}_3]^2 \quad (3)$$

Substitution in equation (2) and assuming a uniform concentration for toluene in the liquid phase, gives:

$$R = A([\text{SO}_3]_g^*)^{1.5} \sqrt{\frac{2}{3}} Dk [\text{Me-C}_6\text{H}_5]_0 \quad (4)$$

Assuming further that a simple relationship exists between the concentration of SO_3 in the gas phase ($[\text{SO}_3]_g$) and interfacial concentration of the latter in liquid phase, i.e. $[\text{SO}_3]_g = \Phi[\text{SO}_3]_0^*$, then:

$$R = \frac{A}{\Phi^{1.5}} ([\text{SO}_3]_g^*)^{1.5} \sqrt{\frac{2}{3}} Dk [\text{Me-C}_6\text{H}_5]_0 \quad (5)$$

Testing of the model clearly demanded a knowledge of the values of the system parameters. Liquid diffusivities and SO_3 diffusivity in nitrogen were calculated from references [11–13], Φ and k values were taken from the literature [14–17] and A was determined from the dimensions of the reactor.

In table 1, a comparison has been made between the actual rate values and those predicted using equation (5). As it may be seen from the table, in all cases, the predicted data are several times smaller than the actual values. This may indicate that the sulphonation of toluene by sulphur trioxide can not be correlated by a simple fast reaction model.

The same conclusion may also be true in case of sulphonation of aromatic hydrocarbons having reactivities higher than that of toluene.

3.2. Instantaneous reaction regime

In this case it may be assumed that the dissolved SO_3 reacts instantaneously with toluene in the liquid phase. The reaction zone is limited to a reaction plane beneath the interface and the overall rate is largely governed by the

speed of diffusion of the two reactants to the reaction plane.

The differential equations describing this situation are as follows:

$$D_1 \frac{\delta^2 C_1}{\delta x^2} = \frac{\delta C_1}{\delta t} \quad x < \lambda \quad (6)$$

$$D_2 \frac{\delta^2 C_2}{\delta x^2} = \frac{\delta C_2}{\delta t} \quad x > \lambda \quad (7)$$

where subscripts 1 and 2 are referred to SO_3 and $\text{Me-C}_6\text{H}_5$ respectively and λ is the distance of the reaction plane from the interface.

The following boundary conditions are applicable:

$$\text{At } t = 0: C_1 = 0, C_2 = [\text{Me-C}_6\text{H}_5]_0$$

$$\text{At the interface: } x = 0, C_1 = [\text{SO}_3]_0^*$$

$$\text{In the bulk liquid phase: } x \rightarrow \infty, C_2 = [\text{Me-C}_6\text{H}_5]_0$$

$$\text{At the reaction plane: } x = \lambda, -D_1 \frac{\delta C_1}{\delta x} = D_2 \frac{\delta C_2}{\delta x},$$

$$C_1 = 0, C_2 = 0$$

Solution of the above equations, involving a moving boundary, may be obtained by a standard technique [6, 7, 18] and is:

$$R = A \sqrt{(D_{\text{SO}_3})/\pi t} \cdot [\text{SO}_3]_0^* \text{erf}(\sqrt{\alpha/D_{\text{SO}_3}}) \quad (8)$$

where R is the rate of reaction per unit volume of the liquid phase, α is a constant and t is the absorption time (may be regarded as the liquid phase residence time).

The motion of the reaction plane is also given by:

$$\lambda = 2\sqrt{\alpha t} \quad (9)$$

Equation (8) may be simplified [19, 20], provided that the interfacial concentration of the diffusing gas be much smaller than the bulk concentration of toluene, i.e.

$$[\text{Me-C}_6\text{H}_5] \gg [\text{SO}_3]_0^* \quad (10)$$

Assuming that such a condition exists within the reactor, then the enhancement factor (J), may be written as:

Table 1: Heterogeneous sulphonation of toluene by sulphur trioxide at 28.6°C.

Run No	Concentration of SO_3 in exit gas (mol./l.)	Mole fraction of toluene in liquid feed	Conversion of toluene (X_T)	Pressure (atmosphere)	Liquid phase residence time (min.)	Rate of sulphonation (mole.l ⁻¹ .hr. ⁻¹) measured mean (*)	predicted using eqn. (5)
ST1	0.46×10^{-3}	0.85	0.21	0.12	15.0	6.65	1.01
ST2	0.55×10^{-3}	0.85	0.22	0.15	12.0	9.38	1.49
ST3	0.65×10^{-3}	0.85	0.19	0.19	7.0	13.33	1.87
ST4	1.33×10^{-3}	0.85	0.26	0.25	7.5	16.63	2.20
ST5	1.39×10^{-3}	0.85	0.27	0.29	8.0	17.16	2.31
ST6	1.86×10^{-3}	0.85	0.28	0.31	7.0	19.33	2.44
ST7	2.34×10^{-3}	0.85	0.31	0.39	7.0	22.01	2.56
ST8	2.68×10^{-3}	0.85	0.33	0.41	7.0	24.34	2.81
ST9	2.13×10^{-3}	1.0	0.28	0.35	5.5	30.02	3.4
ST10	1.56×10^{-3}	1.0	0.19	0.29	4.0	26.81	2.9

(*): average of a least 5 runs

$$\frac{1}{\operatorname{erf}(\sqrt{\alpha/D_{\text{SO}_3}})} = I = \frac{1 + (D_{\text{Me-C}_6\text{H}_5}/D_{\text{SO}_3}) \cdot ([\text{Me-C}_6\text{H}_5]_0/[\text{SO}_3]_0^*)}{\sqrt{(D_{\text{Me-C}_6\text{H}_5}/D_{\text{SO}_3})}} \quad (11)$$

Substitution gives:

$$R = A([\text{Me-C}_6\text{H}_5]_0 + [\text{SO}_3]_0^* \cdot D_{\text{SO}_3}/D_{\text{Me-C}_6\text{H}_5}) \sqrt{(D_{\text{Me-C}_6\text{H}_5}/\pi t)}$$

$$= A([\text{Me-C}_6\text{H}_5]_0 + [\text{SO}_3]_g \cdot D_{\text{SO}_3}/\Phi D_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}}) \sqrt{(D_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}}/\pi t)} \quad (12)$$

A comparison between the predicted values of the reaction rates (R_p), and those actually measured in the reactor (R_a) has been made in Fig. 2. As it may be seen from this figure, the degree of agreement is within 15–20 %.

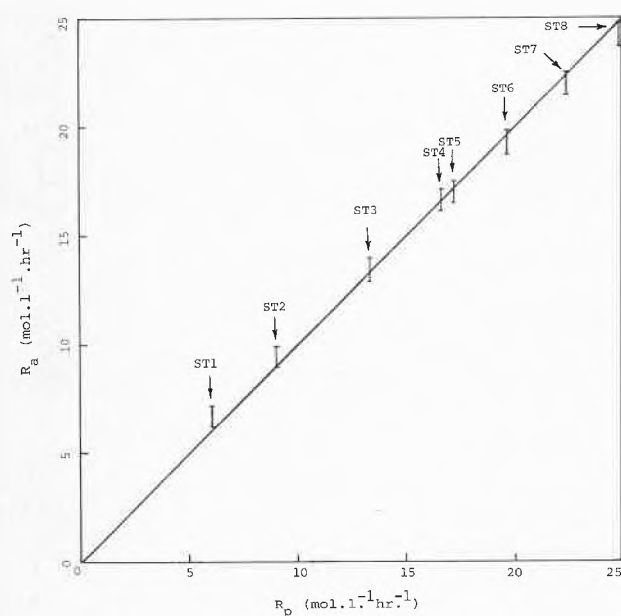


Fig. 2: Comparison between predicted and experimental Sulphonation rates

The discrepancy between the observed and predicted rate data may be attributed to the errors involved in the determination of diffusivities. Also, it could be partly due to the byproduct formation during sulphonation reactions.

Aromatic sulphonation with sulphur trioxide is usually accompanied by the formation of byproducts.

In case of toluene sulphonation, the major byproduct is ditolylsulphone $[(\text{Me-C}_6\text{H}_4)_2\text{SO}_2]$ [21]. The overall fractional yield of ditolyl sulphone

$$(\Phi = \frac{[(\text{Me-C}_6\text{H}_4)_2\text{SO}_2]}{[(\text{Me-C}_6\text{H}_4)_2\text{SO}_2] + [\text{Me-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}]} \times 100)$$

in certain sulphonation experiments are listed in table 2. It may be seen from the table that the formation of sulphone increases with an increase in concentration of sulphur trioxide. A similar observation has been made in case of homogeneous benzene sulphonation by sulphur trioxide in liquid phase [16, 21].

Under steady state conditions, the location of the reac-

Table 2: Formation of ditolyl sulphone during the continuous sulphonation of toluene by sulphur trioxide

Run No.	Overall fractional yield of ditolyl sulphone (Φ)
ST1	2.2
ST3	3.0
ST5	4.8
ST6	6.3
ST8	7.1

Table 3: Competitive sulphonation of benzene and toluene

Solvent	Temperature (°C)	$\frac{[\text{Me-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3\text{H}]}$	Reference
CCl_4	-20	8.8	[22]
CH_3Cl	-20	206.0	[22]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	-20	132.0	[22]
CH_3Br	-20	242.0	[22]
No solvent (SO_3 gas)	+25	$9 \pm 3^{(*)}$	[21]

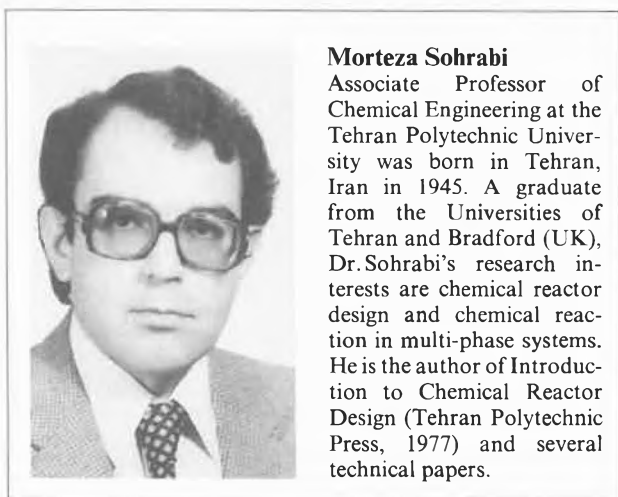
$$(*) = \frac{k_{\text{Toluene}}}{k_{\text{Benzene}}}$$

tion planes (in liquid phase) was also estimated (using equations (9) and (11)) to be at 0.1 mm (run no. ST1) to 0.4 mm (run no. ST8) distance from the interface.

If it is accepted that the sulphonation of toluene by sulphur trioxide is an instantaneous reaction, then the source of certain controversial results reported in literature for the competitive sulphonation of toluene and benzene in organic solvents may be understood. Some of these results are collected in table 3. As it can be seen from this table, the rate of sulphonation of toluene relative to that of benzene is strongly dependent upon the reaction solvent.

It has been shown [16, 17] that the sulphonation of a large number of aromatic hydrocarbons, including benzene and toluene by sulphur trioxide in organic solvents proceed via a single mechanism. So, change of the organic solvents is only expected to affect the magnitude of the velocity constants but the relative reactivities should remain unchanged.

A possible explanation for varying relative rates observed in competitive sulphonation, could be the involvement of certain rate limiting micro diffusional resistances (encounter rate) in the reaction path [3]. In other words the sulphonation reactions are so rapid that in a homogeneous system the overall rate may be strongly affected by the speed of diffusion of the active reacting species in the reaction media. If this is accepted, then the diffusional characteristics of the solvents such as viscosity should play an important role in defining the overall rates of sulphonation of reactive aromatic substrates. Thus in competitive sulphonation of benzene and toluene, the ratio of the apparant velocity constants (or the ratio of $[\text{Me-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}]/[\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3\text{H}]$) does not necessarily represent the true relative reactivity.



Morteza Sohrabi

Associate Professor of Chemical Engineering at the Tehran Polytechnic University was born in Tehran, Iran in 1945. A graduate from the Universities of Tehran and Bradford (UK), Dr. Sohrabi's research interests are chemical reactor design and chemical reaction in multi-phase systems. He is the author of Introduction to Chemical Reactor Design (Tehran Polytechnic Press, 1977) and several technical papers.

References

- 1 Sohrabi, M., Kaghazchi, T. and Hanson, C.: J. Appl. Chem. Biotechnol., 27, 453 (1977).
- 2 Sohrabi, M.: Proc. of the Third Iranian Congress of Chemical Engineering, Vol. 2, University of Shiraz, Iran, 1977, pp. IV-122.
- 3 Sohrabi, M. and Kaghazchi, T.: J. Chem. Tech. Biotechnol. 31, 409 (1981).
- 4 Sohrabi, M.: Afinidad (Del Instituto Quimico de Sarria) in press.
- 5 Sohrabi, M.: Paper presented at the 181st American Chemical Society Symposium, Atlanta, Georgia, April 1981.
- 6 Astarita, G.: "Mass Transfer with Chemical Reaction", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967.
- 7 Danckwerts, P. V.: "Gas-Liquid Reactions", McGraw-Hill Book Co. New York, 1970.
- 8 Nelson, K. L. and Brown, H. C.: "Chemistry of Petroleum Hydrocarbons" Vol. 3, 1955, pp. 537, Reinhold, New York.
- 9 Walsh, J. A. and Davenport, D. A.: Paper presented at the 134th Meeting of the A. C. S., Chicago, Ill., September 1958.
- 10 Vollbracht, L., Cerfontain, H. and Sixma, F. L. J.: Rec. Trav. Chim., 80, 11 (1961).
- 11 Reddy, K. A. and Doraiswamy, L. K.: Ind. Eng. Chem. Fundam. 6, 77 (1967).
- 12 Slatery, J. C. and Bird, R. B.: A. I. ChE. J. 4, 137 (1958).
- 13 Ratcliff, G. A.: Ph.D. Thesis, Cornell University, 1958.
- 14 Beenackers, Antonie A. C. M. and Van Swaaij, Willibrordus, P. M.: Chem. Eng. J. 15, 25 (1978).
- 15 Beenackers, Antonie A. C. M. and Van Swaaij, Willibrordus, P. M.: Chem. Eng. J. 15, 39 (1978).
- 16 Gilbert, E. E.: "Sulfonation and Related Reactions", Interscience Publishers, New York, 1965.
- 17 Cerfontain, H.: "Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation", Interscience Publishers, New York, 1968.
- 18 Ingersoll, L. R., Zobel, O. J. and Ingersoll, A. J.: "Heat Conduction", McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1949.
- 19 Brian, P. L. T., Hurley, J. F. and Hasseltine, E. H.: A. I. ChE. J. 7, 226 (1961).
- 20 Pearson, J. R. A.: Appl. Sci. Res. Sect. A. 11, 321 (1963).
- 21 Cerfontain, H., Telder, A. and Vollbracht, L.: Rec. Trav. Chim., 83, 1103 (1964).
- 22 El Homsy, A., Gilot, B. and Canselier, J. P.: J. appl. Chem. Biotechnol., 28, 405 (1978).

Neues aus Wissenschaft und Technik

Forschung und Entwicklung in der Weltchemie

Internationaler Vergleich

(IC) Betrachtet man die Forschungstätigkeit der Chemiefirmen im internationalen Rahmen anhand der Indikatoren Forschungsausgaben in Prozenten des Umsatzes (vgl. Tabelle 1) und Forschungsausgaben in absoluten Werten (vgl. Tabelle 2), so kann man feststellen, dass es sich bei den führenden Unternehmen vorab um Firmen aus dem Sektor Pharmazeutika handelt oder um Unternehmen, bei denen Pharmazeutika einen gewichtigen Umsatzanteil darstellen. Von den drei führenden Unternehmen in Tabelle 1 sind zwei europäischer Herkunft (Hoffmann-La Roche, CH, und Boehringer Ingelheim, BRD); die dritte Firma stammt aus den USA (Upjohn). Die Forschungsausgaben gemessen am Umsatz lagen bei diesen drei Firmen zwischen 10,7 und 13,0 %. Bei der Schweizer Unternehmung Hoffmann-La Roche lagen sie 1982 bei 13,0 %, während Ciba-Geigy mit 8,4 % an elfter und Sandoz mit 8,2 % an zwölfter Stelle lagen. Diese Größenordnungen geben allein schon einen Fingerzeig auf die Wichtigkeit der Ausgaben für Forschung und Entwicklung im Chemiesektor. Anhand von Tabelle 1 lässt sich feststellen, dass bereits unter diesen 20 Firmen erhebliche Unterschiede bestehen. Der Prozentanteil der Forschungsausgaben am Umsatz ist bei der bestklassierten Unternehmung mehr als zweimal so hoch wie bei derjenigen, die an 20. Stelle steht. In der Tatsache, dass die drei in der Tabelle erwähnten Schweizer Firmen (Hoffmann-La Roche, Ciba-Geigy und Sandoz) unter den ersten 20 Firmen klassiert

Tabelle 1: Ausgaben für Forschung und Entwicklung (F + E) in % vom Umsatz

Rang	Unternehmung (Land)	F + E-Ausgaben in % des Umsatzes
1	Hoffmann-La Roche (CH)	13,0 %
2	Boehringer Ingelheim (BRD)	12,4 %
3	Upjohn (USA)	10,7 %
4	Merck & Co. (BRD)	10,5 %
5	Syntex (USA)	10,3 %
6	Schering (BRD)	9,9 %
7	Eisai (J)	9,4 %
8	Searle GD (USA)	9,2 %
9	Mitsubishi Rayon (J)	9,1 %
10	Eli Lilly (USA)	9,0 %
11	Ciba-Geigy (CH)	8,4 %
12	Sandoz (CH)	8,2 %
13	SmithKline Beckman (USA)	8,2 %
14	Fujisawa Pharmaceutical (J)	8,1 %
15	Nippon Kayaku (J)	8,0 %
16	Squibb (USA)	7,4 %
17	Robins AH (USA)	7,1 %
18	Schering-Plough (USA)	7,0 %
19	Johnson & Johnson (USA)	6,2 %
20	Glaxo (GB)	6,1 %

Tabelle 2: Ausgaben für Forschung und Entwicklung (F + E) in absoluten Werten

Rang	Unternehmung (Land)	F + E-Ausgaben in Mio. US \$
1	Du Pont (USA)	879,0
2	Hoechst (BRD)	658,7
3	Bayer (BRD)	655,4
4	Ciba-Geigy (CH)	593,4
5	BASF (BRD)	496,4
6	Hoffmann-La Roche (CH)	463,2
7	Dow Chemical (USA)	460,0
8	ICI (GB)	395,3
9	Johnson & Johnson (USA)	363,2
10	Merck & Co. (USA)	320,2
11	Eli Lilly (USA)	267,4
12	Monsanto (USA)	256,0
13	Sandoz (CH)	251,0
14	SmithKline Beckman (USA)	244,8
15	Union Carbide (USA)	240,0
16	Akzo (NL)	237,6
17	Rhone-Poulenc (F)	227,0
18	Pfizer (USA)	197,2
19	Upjohn (USA)	195,8
20	Allied Corp. (USA)	186,2

Quelle: *Manufacturing Chemist/August 1983*

sind und einen Forschungsausgabenanteil zwischen 8,2 % und 13,0% aufweisen, widerspiegelt sich die Wichtigkeit, die der Forschung und Entwicklung in der Schweizer Chemie beigemessen wird.

Tabelle 2, in welcher die Forschungsausgaben in absoluten Werten aufgelistet sind, ergibt ein ähnliches Bild wie Tabelle 1. Alle drei Schweizer Firmen liegen auf Weltebene unter den ersten 20. Die Reihenfolge ist jedoch logischerweise von der absoluten Grösse der Umsätze der jeweiligen Unternehmung abhängig.

Schweizer Chemie: ungebrochen hohe Forschungsintensität

Da die Nachfrage nach den Produkten der stark exportorientierten chemischen Industrie und die diesbezügliche Kostenentwicklung eng mit den jeweiligen wirtschaftlichen Gegebenheiten verknüpft sind, überrascht es kaum, dass die weltweiten Inflationstendenzen, die un stabile Lage auf dem Währungsgebiet, die vielfältigen Einflüsse der Ölpreiserhöhungen und das Vordringen von Protektionismus und Bilateralismus in den letzten Jahren Spuren in den Leistungsausweisen der chemischen Firmen hinterlassen haben. Unter diesen Umständen wird die Ertragskraft in zunehmendem Masse zum bestimmenden Faktor für die Innovationsaktivitäten, da in der Chemie - angesichts der ihr inhärenten Risiken - die Forschungsmittel kaum anders als über die Selbstfinanzierung zu beschaffen sind. Die Innovationskraft ist aber für diesen Wirtschaftszweig wie kaum anderswo der Schlüssel für die langfristige Erhaltung und Stärkung ihrer internationalen Wettbewerbsfähigkeit.

Trotz all dieser Schwierigkeiten ist für die chemische Industrie der Schweiz der Weg, in der Herstellung neuer und besserer Spezialitäten weiterzufahren, schon traditionell vorgezeichnet. Die Voraussetzungen sind auch für die Zukunft nicht ungünstig: zum einen erfordert die allgemeine Entwicklung vermehrt spezifische und effizientere Produkte, zum anderen hat die schweizerische Chemie aus dem Zusammenspiel zunehmender Einsicht in die Praxis-Probleme und wissenschaftlich-technischer Weiterentwicklung im Laufe der Jahre ein beträchtliches Know-how erworben. Allerdings werden sich Forschung und Entwicklung in Zukunft in noch grösserem Umfang als bisher mit den geschäftspolitischen Zielen der Unternehmen identifizieren müssen.

Auf der anderen Seite werden die Unternehmen ihrem Forschungspotential und seiner Ausrichtung noch mehr Aufmerksamkeit zuwenden müssen. Die bisherigen Leistungen, das Vertrauen in das eigene Können und die wettbewerbsmässigen Voraussetzungen recht-

fertigen die Zuversicht, auch in den kommenden Jahren der Herausforderung an die Schweizer Chemie mit Erfolg begegnen zu können.

150. Geburtstag von Alfred Nobel

Alfred Nobel wurde als 4. Kind der Eheleute Immanuel und Carolina Nobel am 21. Oktober 1833 in Stockholm geboren. Sein Vater war ein in Schweden und Russland tätiger Erfinder (Weiterentwicklung von Sprengmitteln). 1850 schickte er Alfred zum zweijährigen Studium in die USA, dann nach Paris, um ihn danach wieder in der Firma (Fondéries & Ateliers Mécaniques Nobel & Fils, St. Petersburg) einzusetzen. In die Zeit der späteren Liquidierung der Gesellschaft, die während des Krimkrieges vorzüglich gediehen war, fielen 1857-59 die ersten drei Patente (Messgeräte) des begabten Sohnes. 1863 war das Jahr der epochalen Erfindung von «Nobels Patent-Zünder», den er produktionsreif verbesserte. Die Erfindung der Sprengkapsel und der Initialzündung der Sprengstoffe stünde, resümierte sein engster Mitarbeiter Sohlmann später, vom rein erfinderischen Standpunkt aus gesehen und von der technischen Bedeutung her betrachtet weit über der Entdeckung des Dynamits. «... die eigentliche Ära des Nitroglycerins begann mit dem Jahre 1864, als eine Ladung reinen Nitroglycerins zum erstenmal mit Hilfe einer winzigen Menge Schiesspulvers zur Explosion gebracht werden konnte», hielt Nobel nach zehnjährigem, rasantem Aufstieg seiner inzwischen internationalen Unternehmenskette fest. Zahlreiche Unfälle bei Handhabung und Transport seines «Sprengöls» waren für Nobel die Triebkraft, der Gefährlichkeit des Stoffes Grenzen zu weisen.

Das gelang ihm mit dem «Dynamit - Nobels Sicherheits-Pulver» (Patentierung in verschiedenen Ländern 1866/67). Die Nobel-Gesellschaften wurden zum Welt-Trust, zu dem 1896 93 Werke mit einer 66.000 t-Produktion und einem ca. 70 Mio.-Franken-Ertrag gehörten.

Alfred Nobel, Chemiker, Geschäftsmann, Literaturkenner und -liebhaber, Streitverächter und Friedensfreund, starb am 10. Dezember 1896 in San Remo. Ein Jahr zuvor hatte er in Paris sein Testament aufgesetzt. Der grösste Teil seines Vermögens sollte einen Fonds bilden, «dessen Zinsen alljährlich als Preise unter diejenigen zu verteilen sind, die im verflossenen Jahr der Menschheit zum grössten Nutzen gereicht haben» in den Bereichen Physik, Chemie, Medizin, Literatur, Friede. Fünf Jahre später erfolgte an seinem Todestag die erste Vergabe durch den schwedischen König Oscar II.: Physik R. Röntgen (DL), Chemie H. van t'Hoff (NL), Physiologie/Medizin E. von Behring (DL), Literatur R.F. Prudhomme (F). Den Friedenspreis, laut Testament vom norwegischen Storting zu verleihen, bekamen der Eidgenosse Henry Dunant und der Franzose F. Passy. Jeder Preis war ausgestattet mit 150 000 Schwedenkronen aus dem damaligen 28 Mio.-Fonds (heute jeweils um die 400 000 DM/Fr.).

A. und J. Dées de Sterio

Neue Druckschrift

Zeitschrift «Pro Technorama»

Der Technorama-Förderverein «Schweizerische Gesellschaft Pro Technorama» hat sich zur Herausgabe einer eigenen Zeitschrift entschlossen. Die zahlreichen interessierten Freunde des *Technorama der Schweiz* werden damit künftig direkt und illustriert mit Informationen über Anlässe, Ereignisse, Ausstellungen, Aktionen, interessante Sammelobjekte etc. versorgt.

Technorama der Schweiz, CH-8404 Winterthur, Technoramastr. 1

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

ILMAC 84 und 7. Internationales Treffen für Chemische Technik

Der Schweizerische Chemikerverband hat, zusammen mit der Schweizer Mustermesse Basel, im 1959 die *ILMAC* ins Leben gerufen



Prof. Dr. W. Richarz

Geboren 1926, Bürger von Bern und Zürich. 1945-51 Chemiestudium an der ETH, anschliessend Promotionsarbeit und 1954 Abschluss als Dr. sc. techn.. Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Techn.-Chem. Laboratorium der ETH, 1969 Ass. Prof., 1972 a.o. Prof., 1983 o. Prof. für Chemieingenieurwesen. Lehrtätigkeit und Forschungsgebiete: Heterogene Chemische Reaktionstechnik

und Katalyse. Mitglied des Wissenschaftl. Beirates der Schweiz. Akademie der Technischen Wissenschaften, Hochschulvertreter in der Arbeitsgruppe «Chem. Reaktionstechnik» der Europ. Föderation für das Chemie-Ingenieurwesen.



Hans Georg W. Leuenberger

wurde 1940 in Bern geboren, verbrachte die Jugendzeit in Fraubrunnen, und besuchte das Gymnasium in Solothurn. Nach einem naturwissenschaftlichen Studium mit dem Hauptfach Physik und den Nebenfächern Chemie und Zoologie erfolgte 1966 ein Abschluss mit dem Lizentiatsexamen.

Als Stipendiat des Deutschen Akademischen Austauschdienstes verbrachte H.G. Leuenberger anschliessend zwei Jahre mit dem Studium der Biophysik und Mikrobiologie an der Universität Frankfurt/M. Es folgte von 1968-1972 eine Periode wissenschaftlicher Tätigkeit in Frankfurt/M. am Max-Planck-Institut für Biophysik und bei der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung. Die Promotion zum Dr. phil. nat. erfolgte im Jahre 1970. Seit 1972 hat sich Dr. Leuenberger bei der Fa. Hoffmann-La Roche in Basel vorwiegend mit Problemen der Biotransformationen beschäftigt. Er ist heute Leiter der Sektion Mikrobiologie in den Zentralen Forschungseinheiten.

fen und seither schon achtmal diese *Internationale Messe für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie* durchgeführt. Im Verlaufe dieser Zeit haben sich das Bild der Ausstellung, die neu präsentierten Apparate und Methoden, aber auch die Schwerpunkte ständig geändert. Mit dem Finger am Puls der Entwicklung in der chemischen und verwandten Industrie waren die Aussteller bemüht, den Besuchern den Trend

Organisationskomitee der ILMAC 84

* Prof. Dr. W. Richarz Präsident der ILMAC 84	Techn.-Chemisches Laboratorium, ETH-Zentrum, 8092 Zürich
Dr. F.P. Walthard Vizepräsident der ILMAC 84	Schweizer Mustermesse, 4021 Basel
W. von Arx	Willy A. Bachofen AG, 4005 Basel
Dr. F. Burkhardt	F. Hoffmann-La Roche & Cie. AG, 4002 Basel
* J. Habermacher	Schweizer Mustermesse, 4021 Basel
H.R. Knauer	Müller & Krempel AG, 8180 Bülach
Dr. H. Leuenberger	F Hoffmann-La Roche & Cie. AG, 4002 Basel
M. Mamie	Schweizer Mustermesse, 4021 Basel
A. Nussbaumer	Enzianstr. 17 4102 Binningen
* PD Dr. H. Pfander	Institut für organische Chemie, Universität Bern, 3012 Bern
Dr. W. Regensass	Ciba-Geigy AG, 4133 Schweizerhalle
* Dr. P. Rhyner Präsident SchV	Ciba-Geigy AG, 4002 Basel
* L. Scheck	Ciba-Geigy AG, 4002 Basel
H.P. Sieber	Lonza AG, 4052 Basel
Dr. Y. Siegart	Bundesamt für Gesundheitswesen, 3001 Bern
Dr. Y. Sohrmann jun.	Schweiz. Gesellschaft für chemische Industrie, 8035 Zürich
H. Winzeler	Metrohm AG, 9100 Herisau
Sekretariat: A. Saner	Schweizer Mustermesse, 4021 Basel

* Arbeitsausschuss

im Fortschritt der Chemie, Biotechnologie, Nahrungsmittelindustrie etc. aufzuzeigen und die dazu notwendigen und nützlichen Geräte und Hilfsmittel zur Verfügung zu stellen. Die ILMAC war immer ein Schaufenster der Apparatehersteller, Schweizer und Ausländer, und erlaubt es, auf übersichtlichem Raum, Produkte verschiedener Provenienz zu vergleichen.

Das Organisationskomitee (siehe Kasten), zusammengesetzt aus Vertretern der Aussteller und der Industrie, ist nun beschäftigt mit der Vorbereitung der nächsten ILMAC 84, die vom 11.-14. September 1984 in den Räumen der Mustermesse Basel stattfindet.

Parallel zur ILMAC 84 organisiert der Schweiz. Chemikerverband das 7. Internationale Treffen für Chemische Technik (11.-14. September 1984). Es nehmen an dieser Fachtagung jeweils verschiedene wissenschaftliche und technische Gesellschaften teil, die den Anlass meistens mit ihren Jahrestagungen verknüpfen.

Das Programm steht noch nicht im Detail fest; es ist jedoch vorgesehen, dass an der Eröffnungssitzung ein wissenschaftlicher Vortrag aus dem Bereich der Genetik gehalten wird, und die Mittelschüler von Basel und Umgebung sowie die Chemielehrer der Mittelschulen der Schweiz über die Rolle des Computers in der heutigen Chemie informiert werden sollen.

Von den teilnehmenden Gesellschaften werden u.a. Referate aus dem Bereich der Biotechnologie, der Anwendung der Automatik, Thermodynamik und Kalorimetrie in der Industrie, der Verfahrens- und Reaktionstechnik, der technischen Chemie, der Instrumentalanalytik und Mikrochemie erwartet.

Im Laufe des Jahres 1984, wenn die definitiven Programme vorliegen, werden an dieser Stelle weitere Informationen aus dem Vorstandsressort «ILMAC» folgen.

W. Richarz

Neue Mitglieder

Odermatt Erich, Dr. Chem. (Uni Basel), Center for Cancer Research MIT, 77, Massachusetts Ave., Cambridge, Ma, 02139 USA

Vogel Ulrich, Dr. Chem. (Uni Bern), Liebrüti 42, 4303 Kaiseraugst

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

Chronik



Au professeur Jean-Pierre Bargetzi, à l'occasion de son 60e anniversaire

Jean-Pierre Bargetzi est né le 17 décembre 1923 à Bienne (BE), ville dans laquelle il a effectué sa scolarité obligatoire. Pour des raisons matérielles, il a du précocément interrompre ses études et faire un apprentissage de commerce et de droguiste. En 1945, il obtient le diplôme de l'Ecole Suisse de Droguiste de Neuchâtel et trouve un emploi chez Wander AG à Berne. Pendant les années

qui suivent, il se prépare aux examens de la maturité fédérale scientifique qu'il passe avec succès en 1948. C'est alors qu'il commence sa carrière universitaire proprement dite, marquée en 1953 par l'obtention d'une licence ès sciences à l'Université de Neuchâtel avec la double orientation, chimie organique et zoologie, laquelle traduit

bien l'intérêt du chimiste pour les phénomènes biologiques. En 1958, il présente et défend avec succès sa thèse de doctorat en biochimie intitulée: «L'application de méthodes biochimiques à un problème taxonomique: les corégones du lac de Neuchâtel», travail effectué sous la direction des professeurs Baer de l'Université de Neuchâtel, Matthey de l'Université de Lausanne, Vendrely du Centre de recherche sur les macromolécules de Strasbourg et Grabar de l'Institut Pasteur. De 1959 à 1963, il effectue un stage en qualité de «post-doctoral fellow» au département de biochimie de l'Université de Washington à Seattle (USA), dirigé alors par le professeur Neurath. En 1963, il est appelé à l'Université de Neuchâtel en qualité de professeur extraordinaire, nommé ad personam au Fonds national suisse de la recherche scientifique. Professeur ordinaire en 1964, il devient directeur de l'Institut de biochimie de l'Université de Neuchâtel dès 1967. Depuis 1971, il est professeur ordinaire au département de biochimie de la Faculté des Sciences de l'Université de Genève.

Ses intérêts de chercheur l'ont amené à étudier les protéines, plus spécifiquement les mécanismes de réactions de certains enzymes. A ce propos, relevons ses publications avec le groupe du professeur Neurath, travaux de pionnier, qui ont trait à la description du site d'action de la carboxypeptidase A. De retour en Suisse, Jean-Pierre Bargetzi va faire face aux problèmes liés à la formation de doctorants, toujours plus nombreux, qui se sentent attirés et passionnés par les développements d'une discipline qu'il enseigne avec enthousiasme. A Genève, il demeure fidèle à son intérêt pour la chimie des protéines et ce ne sont pas moins de quinze thèses de doctorat dans ce domaine qui sont effectuées sous sa direction. Les sujets qu'il aborde dans ses travaux personnels, et à l'aide de subventions du Fonds national de la recherche scientifique, vont se diversifier: enzymes hydrolytiques applicables en analyse séquentielle des acides ribonucléiques; causes structurales de la létalité de la neurotoxine de venin de cobra; biosynthèse et conformation du collagène de la paroi veineuse; étude des macromolécules membranaires d'identité.

Le professeur Bargetzi est un homme de science, cultivé et sérieux. Il ne publie que des observations rigoureusement établies et se refuse à faire état de pures spéculations. Il attache une grande importance à la littérature scientifique qu'il connaît de façon approfondie. Le soin avec lequel il prépare ses cours en est une vivante démonstration. Il est un des nombreux professeurs qui ne voit pas sans amertume l'évolution des structures universitaires, toujours plus envahies par l'administration et moins propices à l'expression créatrice. Dans ce climat, regrettable, il continue avec rigueur ce qu'il estime être une véritable carrière scientifique.

A l'occasion de son 60e anniversaire, nous lui présentons nos meilleurs vœux.

BWF

Ruzicka-Preis 1983

Der Schweizerische Schulrat, die vorgesetzte Behörde der Eidgenössischen Technischen Hochschulen, hat den Ruzicka-Preis 1983 für Chemie und die silberne Ruzicka-Medaille Herrn Dr. Harold Baummann, Oberassistent am Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich, in Würdigung seiner Beiträge in Quantenchemie, nämlich seiner Arbeit über die Betrachtung von Elektronenkorrelation in semiempirischer MO-Methode verliehen.

Dr. Harold Baummann (geb. 1941) absolvierte sein Studium an der ETH Zürich. Im Anschluss daran war er als Postdoktorand am Max Planck-Institut für Physik und Astrophysik in der Bundesrepublik Deutschland sowie am Institut für Solid State Physics in Tokio (Japan) tätig. Seit 1972 ist Dr. Baummann Oberassistent am Institut für Organische Chemie der ETH Zürich.

Ehrungen

Die medizinische Fakultät der Universität Lausanne verlieh den Ehrendoktor-Titel dem Mediziner und Chemiker Prof. Dr. *Alfred Pletscher* (66) von Riehen BS für seine Verdienste bei der Entwicklung neuer Behandlungsmethoden bei chronischen Krankheiten des Nervensystems.

Prof. Pletscher ist Dozent für Pathophysiologie an der Universität Basel und zur Zeit Präsident des Forschungsrates des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung.

Hochschulschichten

Universität Zürich

Dr. *Ulrich Hübscher* erhielt die *Venia legendi* für das Fach Biochemie.

Gestorben

Prof. Dr. *Felix Bloch*, Zürich, früher Prof. an der Stanford University, Californien/USA, Nobelpreisträger für Physik 1952, besonders bekannt durch die Entdeckung der Kernmagnetischen Resonanz, ist am 10. September 1983 im Alter von 77 Jahren verstorben.

Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Bern, 14. Oktober 1983

Im *geschäftlichen Teil* wurden vom amtierenden Präsidenten Dr. *K. Heusler* die regulären Traktanden erledigt.

Der Mitgliederbeitrag bleibt unverändert bei Fr. 40.—.

Die Frühjahrsversammlung 1984 ist auf den 23. März festgelegt worden. Es soll in Basel ein «Werner Kuhn Symposium» durchgeführt werden.

Wahlen: Zum Präsidenten für die kommende Amtsperiode 1984-1985 wurde Prof. *T. Gäumann*, Lausanne, gewählt. Vizepräsident wird Dr. *G. Ohloff*, Genf.

Beisitzer werden neu: Prof. *A. Eschenmoser*, Zürich und Prof. *W. von Philipsborn*, Zürich.

Zum Präsidenten des Redaktionskomitees der *Helvetica Chimica Acta* wurde Prof. *E. Heilbronner*, Basel, gewählt. Beisitzer wird neu Prof. *Ch. Tamm*, Basel.

Im *wissenschaftlichen Teil* wurden 75 Mitteilungen vorgetragen. Eine Poster Session mit 31 Nummern bildete die Ergänzung.

Besonders erwähnt seien die Vorträge der Werner-Preisträger 1983: Dr. *Klaus Müller* (Basel) sprach über «Computergraphische Methoden zur Untersuchung von Protein-Molekül-Wechselwirkungen». Der Vortrag von PD Dr. *Margarete Zehnder* (Basel) trug den Titel: «Struktureller Vergleich von Kobalt (III) und Rhodium (III) Komplexen als Sauerstoffträger».

Diese beiden Vorträge sollen in gekürzter Form in *CHIMIA* publiziert werden.

IUPAC

Als neuer Generalsekretär der International Union of Pure and Applied Chemistry wurde Prof. *T.S. West*, Direktor des Macaulay Institute for Soil Research gewählt. Er wird die Aufgaben eines Vorsitzenden für die nächsten 4 Jahre versehen.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft

12. Januar 1984: Prof. Dr. *D. Seebach* (Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich), Neue Werkzeuge und Werkstoffe für die Organische Synthese.

(Um 16.45 Uhr im Institut für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel).

Berner Chemische Gesellschaft

18. Januar 1984: Prof. Dr. *H. Wynberg* (University of Groningen, The Netherlands), Thermochemiluminescence as a Tool in Stereochemistry and in Immunoassays.

(Um 16.30 Uhr im Hörsaal 16, Erdgeschoss Nordblock, der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, Bern).

Chemische Gesellschaft Fribourg

10. Januar 1984: Prof. Dr. *R.A. Abramovitch* (Clemson University, South Carolina/USA), Flash Vacuum Pyrolysis.

(Um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg, Pérolles).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

25. Januar 1984: Prof. Dr. *P. Jollès* (Laboratoire des protéines, Université de Paris V), De la molécule de caséine aux phénomènes de coagulation du lait et du sang.

(Um 17.15 Uhr im Amphithéâtre du Bâtiment de Biologie, Université de Lausanne, Dorigny).

Chemische Gesellschaft Zürich

18. Januar 1984: Prof. Dr. *E. Lederer* (Laboratoire de Biochimie, Centre National de la Recherche Scientifique, Gif-sur-Yvette), Muramyl-peptides as Immunomodulators, Sleep Factors and Vitamins.

25. Januar 1984: Prof. Dr. *J.F.G. Vliegthart* (Organisch-chemisches Laboratorium, Utrecht), Structure and Function of the Carbohydrate Chains of Glycoproteins.

(Jeweils um 17.15 im Hörsaal CAB D2 des Chemiealtbaus der ETH, Universitätstrasse 6, 8092 Zürich).

Kolloquium für Photographie und Bildverarbeitung ETH Zürich

12. Januar 1984: *T. Ganz* (AV Ganz AG, Zürich), Rosinen aus der Geschichte der Projektion.

26. Januar 1984: Dr. *A. Meyer* und Dr. *W.E. Müller* (Ilford AG, Fribourg), Cibachrome Farbmikrofilm, Grundlagen und Anwendungen.

(Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C3, Clausiusstrasse 26 oder Sonneggstrasse 5, Zürich).

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Makromolekulare Kolloquien des Institutes für Polymere der ETH-Zürich. Wintersemester 1983/1984. Jeweils Donnerstag (12., 19., 26. Jan.; 2., 16. Febr. 1984) um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D28, Chemiegebäude der ETH-Z, Universitätstrasse 6, Zürich. Gäste willkommen!

Das Programm ist erhältlich beim Sekretariat des Institutes für Polymere, Universitätstrasse 6, ETH-Zentrum, 8092 Zürich.

Ausland

An International Symposium «Analytical Methods and Problems in Biotechnology»

17.-19. April 1984, Noordwijkerhout, The Netherlands
Miss Tiny Nijhof, Secretary of the Organizing Committee, c/o ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., P.O.Box 330, 1000 AH Amsterdam, The Netherlands

Symposium über die Thermodynamik von Kernmaterialien

vom 13.-17. August 1984 in Hamilton, Kanada
IUPAC und Calorimetry Conference
Howard E. Flotow, Chairman STNM, Argonne National Laboratory, 9700 S. Cass Avenue, Argonne, IL 60439, USA

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Sn - Organotin Compounds. Part 10: Mono- and Diorganotin-Sulfur Compounds. Organotin-Selenium and Organotin-Tellurium Compounds. By H. Schumann and I. Schumann. 1983. 12 ills. XI + 352 pages (including Formula Index). Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Cloth DM 993.—.

Der vorliegende Band 10 der Serie über Organozinn-Verbindungen führt die in Band 9 begonnene Besprechung der einkernigen Organozinn-Schwefel-Verbindungen weiter und schliesst mit Abschnitten über entsprechende Selen- und Tellurverbindungen. Es handelt sich im Wesentlichen um Verbindungen vom Typ $R_2Sn(SR')_2$ (bzw. $R_2Sn(SR')(SR'')$, $RR'Sn(SR'')_2$), $R_2Sn(SR')_3$ und R_2SnXSR' (X = F, Cl, Br, I), die im Hinblick auf zahlreiche mögliche Applikationen (Polymerisationskatalysatoren, Stabilisatoren für PVC etc.) in den letzten Jahren intensiv untersucht worden sind. Die Beschreibung der einzelnen Verbindungen reicht vom Herstellungsverfahren über Kennzahlen, strukturelle und spektroskopische Angaben zur getesteten Anwendung. Für eine erstaunlich grosse Zahl von Verbindungen liegen toxikologische Informationen vor. Da Klassen von ähnlichen Verbindungen auf geschickte und übersichtliche Art in Tabellen zusammengefasst sind, wird eine grosse Informationsdichte erreicht. Die Literatur ist bis 1980 vollständig ausgewertet.

P. Schindler

The Handbook of Environmental Chemistry

Ed. by O. Hutzinger, 1982. Vol. 1, Part B: The Natural Environment and the Biogeochemical Cycles. 84 figs., XV + 317 pages, DM 168.—. Vol 2, Part B: Reactions and Processes. 632 figs., XV + 205 pages, DM 98.—. Vol. 3, Part B: Anthropogenic Compounds. 38 figs., XVII + 210 pages, DM 116.—. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York.

Die vorliegenden drei Bände bilden den (vorläufigen?) Abschluss des Handbuchs. Band 1 B beginnt mit einer Uebersicht über ökologische Grundbegriffe. Nach einem kurzen Abschnitt über natürliche Radionukleide folgen Kapitel über N- und C-Kreisläufe und eine kurze Einführung in die Geochemie organischer Verbindungen. Der Band schliesst mit einem umfangreichen kompetenten Kapitel über Strahlung und Energietransport in der Atmosphäre.

Der Band 2 B bringt zunächst drei Kapitel über Photochemie. Es folgen Abschnitte über Kinetik der mikrobiologischen Transformation organischer Verbindungen, über hydrophobe Wechselwirkungen, über Wechselwirkung von Huminstoffen mit Pestiziden, über den Einfluss der Komplexbildung auf das chemische Verhalten von Metallionen und über den Metabolismus von Umweltchemikalien in Säugetieren. Der Band schliesst mit einem Kapitel über pharmakokinetische Modelle.

Band 3 B befasst sich mit umweltchemischem Verhalten von Spurenelementen (Ph, Be, AS, Se, V), aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, von flüchtigen Aromaten und Detergentien. Wie schon in der vorhergehenden Serie (Bände 1A-3A) ist das wis-

senschaftliche und sprachliche Niveau der einzelnen Beiträge recht unterschiedlich. Neben Hochstehendem gibt es Stellen, die dem heutigen Chemiker unverständlich sind. Als Beispiele seien angeführt «Two types of bonds are important in the metal-organic chemistry of natural waters: covalent and coordinative covalent» (2B, p. 131). «The chemical properties of beryllium ... allow it to occupy an intermediate position between the typical cations and the complex-forming elements» (3B, p. 38). Bei aller Kritik darf doch festgehalten werden, dass die Beiträge fast ausnahmslos wertvolle Informationen enthalten, die eine Anschaffung des Handbuchs rechtfertigen.

Paul Schindler

The Cookbook Decoder or Culinary Alchemy Explained

By Arthur E. Grosser. 1981. XII + 203 pages. Beaufort Books, Inc. New York, N.Y./USA and General Publishing Co. Canada. Price SFr. ca. 40.—.

Ein Unikum auf dem Büchermarkt, soweit dieser mit Chemie etwas zu tun hat: Ein Kochbuch mit über 120 genauen Rezepten, aber gleichzeitig eine amüsante Einführung in die Küchenchemie. Kochen ist ja die älteste, vom Menschen gesteuerte Anwendung von physikalischen und chemischen Kräften auf natürliche Nahrungstoffe. Man kann durch Uebung und Erfahrung ausgezeichnet Kochen lernen, ohne sich je zu fragen, was in der Küche eigentlich mit den verwendeten Stoffen vorgeht. A.E. Grosser ist aber nicht nur begeisterter Hobby-Koch, sondern auch Associate-Professor für Chemie in Montreal, dazu noch Schauspieler und Medienschaffender für Radio, Television und Film. So hat er denn ein sehr witziges und amüsantes Buch geschrieben, das neben seinen ausprobierten Rezepten sachlich korrekte Erklärungen enthält, warum sich dieses oder jenes Material in der Küche gerade so und so und nicht anders verhält. Seine Erläuterungen sind auch für Nichtchemiker verständlich und zudem mit humoristischen Zeichnungen von Don Arioli illustriert. Die Moleküle haben da vielleicht Gesichtchen und viele Händchen, die sie sich geben, wenn etwa gezeigt werden soll, was mit den Proteinen passiert, wenn ein Ei im kochenden Wasser hart wird. Es werden auch immer wieder Küchenversuche empfohlen, meist drei verschiedene Ansätze mit dem gleichen Ziel, von denen aber nur einer erfolgreich sein kann.

Grosser's Küchen-Decoder wird jeder auch nur einigermaßen an Naturvorgängen interessierten Hausfrau und natürlich jedem Hobby-Koch unter den Naturwissenschaftlern Spass machen.

Es ist zu hoffen, dass es bald einmal auch in einer deutschen Fassung erscheint.

Hs. Nitschmann

Springer Advanced Texts in Chemistry Ed. Protein Purification. Principles and Practice.

Charles R. Cantor. By Robert K. Scopes. 1982. 145 figs. XIII + 282 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 79.—.

Der Autor richtet sich, wie er in seinem Vorwort anführt, mit seinem Buch ausdrücklich an den Neuling auf dem Gebiet der Proteinfraktionierung und strebt keineswegs eine umfassende Schau der bekannten Techniken an. Entsprechend sind auch Niveau und gewählte Darstellungsformen. Die meisten gängigen Basistechniken sind systematisch, übersichtlich und angemessen mit theoretischen Erklärungen zur Funktionsweise versehen dargestellt. Dabei wird jedoch ausschliesslich das Verarbeiten von Labormengen in Betracht gezogen. Auf ein allfälliges scalingup der Verfahren zu technischen Massstäben wird nicht hingewiesen; das mit «Scaling Up and Scaling Down» betitelte, kurze Kapitel befasst sich mit allfälligen Änderungen in der Grössenordnung einer Zehnerpotenz, das heisst, mit Übergängen von 100 ml zu 1000 ml. — Der Buchtitel heisst zwar «Protein Purification», im Buch selber werden jedoch konsequent und ausschliesslich Isolierungen von Enzymen aus Proteingemischen besprochen, wobei nur im Vorwort erwähnt wird, alle Enzyme seien schliesslich auch Proteine. Mag diese Art der Betitelung und der Nomenklatur auf Anhieb etwas verwirrend sein, ist doch das Heranziehen von Enzymen als zu isolierende Proteine recht geschickt: Es erlaubt die Erfolge der verschiedenen Isolierschritte nicht nur mit den üblichen physiko-chemischen Messungen, sondern auch noch aufgrund biologischer Aktivitäten zu kontrollieren. Der Erfolgskontrolle ist übrigens mit der — nicht eben systematischen — Darstellung verschiedener Analysetechniken und auch von Enzymaktivitätsbestimmungen an sich erfreulich angemessen Raum gegeben. Bedauerlich scheint, dass einzelne der über 200 Literaturzitate des — unmöglich umfassend sein könnenden — Verzeichnisses nur Sekundärliteratur zitieren. Dem mit praktischen Problemen Konfrontierten wird das nicht genügen. — Alles in allem kann das Buch einem Anfänger oder einem Nicht-Haupttätigen in Proteinisolierung zu einer ersten Orientierung durchaus nützlich sein.

P. Kistler

Grundlagen der Technischen Anorganischen Chemie

Von H.-H. Emons, G. Bräutigam, P. Hellmold, H. Holldorf, R. Kümmel und H. Martens. 1982. 444 Seiten. Otto Salle Verlag Frankfurt a.M./Berlin/München und Verlag Sauerländer Aarau/Frankfurt a.M./Salzburg. Preis Fr. 58.—.

Bei dem vorliegenden Buch handelt es sich um eine Lizenzausgabe des in der 3. Auflage im VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, erschienenen Werkes. Nach einer kurzen Einführung werden in Kap. 2 auf rund 100 Seiten «Prozessaspekte in der technischen anorganischen Chemie» besprochen. Anschliessend folgen 7 stoffbezogene Kapitel: Technische Gase, Anorganische Salze, Säuren, Basen, Metalle, Silikate und Hochtemperaturwerkstoffe, Pigmente.

In Kap. 2 sind die Ausführungen über mechanische und thermische Stofftrennverfahren überflüssig, da hierzu gute Lehrbücher vorhanden sind. Dagegen überzeugt der Überblick über «Verfahren mit Stoffumwandlung», wenn auch Begriffe und Definitionen gelegentlich etwas zu kurz kommen (z.B. «Selektivität» und «Raum-Zeit-Ausbeute» ohne Definitionen!). Der Aufbau der stoffbezogenen Kapitel ist klar und übersichtlich und die Auswahl gut getroffen. Etwas verloren wirkt das Unterkap. «Kohlenstoffadsorbentien» im Kap. «Silikate und Hochtemperaturwerkstoffe», und auf das Unterkapitel mit den Glasverarbeitungsverfahren hätte ruhig verzichtet werden können. Generell zu kurz kommen Umweltschutzaspekte bei den besprochenen Stoffen und Verfahren; erfreulich sind dagegen die vielen Tabellen mit aktuellen Produktionsziffern. Druckfehler treten kaum auf, doch stören gelegentliche Inkonsistenzen; so etwa auf S. 104 und S. 115, wo der katalytische Hordenkontaktofen dem Etagenrösten gleichgesetzt wird (sogar mit gleicher Abb.!), obwohl er später (S. 250) doch noch als solcher erklärt wird.

Trotz dieser Vorbehalte gibt das Buch in ansprechender Gestaltung einen guten, knappen Überblick über das Gebiet und füllt damit —

jedenfalls im deutschen Sprachbereich — eine Lücke. Es kann vor allem dem Chemiestudierenden — auch wegen des günstigen Preises — empfohlen werden.

H.G. Bühner

Molecular Theory of Evolution

Outline of a Physico-Chemical Theory of the Origin of Life. By Bernd-Olaf Küppers. 1983. 76 figs., IX + 321 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 79.—.

Eine Gruppe von Wissenschaftlern um Prof. Manfred Eigen hat sich seit Jahren mit dem Problem der Entstehung von Leben befasst, wobei versucht wurde, das Phänomen nicht nur qualitativ, sondern — soweit möglich — auch quantitativ mittels mathematischer und physikochemischer Methoden anzugehen. Obwohl noch in den Anfängen, sind die Arbeiten so weit gediehen, dass nun ein Versuch unternommen worden ist, eine physikalisch-chemische Theorie über die Entstehung des Lebens in Form eines Buches herauszugeben. Von den drei Phasen des Geschehens (chemische Evolution, molekulare Selbstorganisation, biologische Evolution) wird vom Autor die mittlere Phase als die entscheidende herausgegriffen und abgehandelt. Obwohl versucht wird, sowohl die mathematischen wie die molekulargenetischen Voraussetzungen auf einem verständlichen Niveau zu halten, wird der mathematisch nicht sonderlich begabte Chemiker oder Biologe Mühe haben, den quantitativen Abhandlungen, welche doch den grössten Raum des Buches einnehmen, zu folgen. Immerhin ist der Text sehr verständlich abgefasst, so dass man die wesentlichen Gedankengänge etwa des Hyperzyklus mindestens qualitativ verstehen kann. Der Autor gibt auch selber jene sehr mathematisch gehaltenen Kapitel an, welche ohne weiteres weggelassen werden können, ohne deswegen den Gesamtüberblick zu verlieren.

Inhaltlich weist das Buch folgende Kapitel auf:

- I. The Molecular Basis of Biological Information
- II. Principles of Molecular Selection and Evolution
- III. The Transition from the Non-Living to the Living
- IV. Model and Reality

Mathematical Appendices

P. Zahler

Crystals. Growth, Properties, and Applications

Vol. 5: Silicon.

Managing Editor: H.C. Freyhardt. 1981. V + 199 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 110.—.

Silizium hat in den Jahren nach der Erfindung des Transistors eine steile Karriere durchlaufen und wird heute in grossen Mengen industriell erzeugt, und zwar in Form von Einkristall-Stangen. Diese können für die Halbleitertechnik in dünne Scheiben zersägt werden. Den Gang der Entwicklung fassen W. Dietze, W. Keller und A. Mühlbauer im Kapitel «Float-Zone Grown Silicon» kurz zusammen; darauf konzentrieren sie sich auf das Kapitelthema. Ihre Ausführungen sind konzis und umfassend. Die Literatur ist bis 1981 nachgetragen. — Im Gegensatz zum obgenannten Silizium (für Halbleiterzwecke) gibt es eine Siliziumqualität für Solarzellen, die im zweiten Kapitel von J. Diel, D. Helmreich und E. Sirtl abgehandelt wird. Diese Autoren beschreiben den gesamten Produktionsprozess, ausgehend von Quarzit-Rohmaterial, über die Reduktion und Reinigung bis zum Endprodukt. In einem ausführlichen Teil verweisen sie auf die unrationelle Produktion des Solarzellen-Siliziums, wenn herkömmliche Einkristallstangen zur Anwendung gelangen und unter Materialverlust und hohem Aufwand zersägt werden müssen. Der Sachverhalt führte zu Verfahren, welche direkt aus der Schmelze gezogene Silizium-Bänder für photovoltaische Zwecke liefern. Schliesslich erwähnen die Autoren noch die chemische Abscheidung aus der Gasphase; hier bestehen Aussichten für grosse Fortschritte in der Produktion von amorphem Silizium. Der Schlussteil des Kapitels schildert Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden für Solarzellen-Silizium. In den 233 Lite-

raturzitaten ist die Literatur bis 1981 nachgeführt. — *T.F. Ciszek* befasst sich in einem speziellen Kapitel mit dem Ziehen von Siliziumbändern und -Röhren. — *F.V. Wald* beschreibt im Schlusskapitel ein weiteres Mal das Ziehen von Siliziumbändern und -Röhren, und zwar speziell nach einer «Edge Defined Film Fed Growth» (EFG) genannten Methode. — Das Buch vermittelt ein eindrückliches Bild der momentanen Entwicklungen; es besteht anscheinend grosse Aussicht auf allerhand Fortschritte auf dem Gebiet des Solar-Siliziums, nicht zuletzt auch im Hinblick auf die Senkung der Produktionskosten. *R. Giovanoli*

Crystals. Growth, Properties, and Applications

Vol. 8: Silicon / Chemical Etching.

Managing Editor: *H.C. Freyhardt*. 1982. VII + 226 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 144.—. Im Vorwort verweist der Herausgeber auf Bd. 5 der Reihe, in welchem sich eine Abhandlung über die eine der zwei wichtigsten Silizium-Einkristall-Ziehmethoden, die «floating-zone»-Methode, findet. Im Bd. 8 geben nun *W. Zulehner* und *D. Huber* einen gründlichen und inhaltsreichen Überblick über das andere dieser zwei Kristallzucht-Verfahren, dasjenige von *Czochralski*. Es wurde 1916 für metallkundliche Zwecke von *Czochralski* erfunden und liefert gegenwärtig 80% der Siliziumeinkristalle, mit Durchmessern bis 100 mm und Längen bis 1,4 m. Die Weltproduktion an Silizium-Einkristallen beträgt derzeit über 2'000 Jahrestonnen. Der Leser vernimmt hier, dass die Wacker-Chemitronic GmbH in Burghausen (BRD) der weltgrösste Lieferant dieser Einkristallstangen darstellt. In präziser Darstellung werden Voraussetzungen und Ziehbedingungen, Verunreinigungen, deren Quellen und Folgen, die eventuell auftretenden Baufehler, die technische Durchführung der Kristallzucht, das Wafer-Sägen und die wichtigsten Anwendungen für bestimmte Halbleiterelemente abgehandelt. Ein solcher Übersichtsartikel von 138 Seiten Umfang und mit reicher Bebilderung wird manchem Chemiker und Physiker sehr gute Dienste leisten. Die Originalliteratur ist in 270 Zitaten bis 1980 nachgeführt. — Der zweite Beitrag stammt von *R.G. Seidensticker* und heisst «Dendritic Web Growth of Silicon». Er befasst sich mit einer sehr speziellen Wachstumsform des Siliziums, die Bänder von dendritisch gewachsenen Kristallen statt Einkristallstangen geliefert. Den Anlass zu dieser Entwicklung gab die Suche nach geeigneten Formen von Silizium für Solarzellen. Aus einem zitierten Artikel nennt der Autor einen mittleren Wirkungsgrad von 13-14% mit vereinzelt erzielten Höchstwerten von 15,5%. — Den letzten Beitrag des Bandes liefert *R.B. Heimann*. Er gibt einen ausgezeichneten Überblick über Aetzverfahren; diese sind ja gerade bei Halbleitersilizium von ausschlaggebender Bedeutung zum Sichtbarmachen von Art und Menge der Kristallbaufehler, wie auch aus dem ersten Beitrag des Bandes ersichtlich ist. Band 8 dieser Reihe erscheint dem Referenten besonders gelungen zu sein. Übrigens ist er auch weniger mühsam zu lesen als z.B. Band 5, wo einige der Autoren ein wahren Trommelfeuer von Initialabkürzungen inszenieren, was zwar platzsparend ist, aber stilistisch manchmal etwas ermüdend. — Band 8 von «Crystals» ist somit speziell empfehlenswert. *R. Giovanoli*

DECHEMA Chemistry Data Series

Volume I, Part 5: Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Carboxylic Acids, Anhydrides, Esters. Von *J. Gmehling*, *U. Onken*, *P. Grenzheuser*. 1982. XLIII + 705 Seiten. DECHEMA (Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen), Frankfurt a.M. Preis DM 219.—.

Der vorliegende Teilband 5 enthält in der bisher üblichen Anordnung Daten über Flüssig-Dampf-Gleichgewichte von Mehrkomponentensystemen, welche unter anderem Carbonsäuren, deren Anhydride oder Ester als Komponenten enthalten. Für Systeme mit dimerisierenden Komponenten, z.B. binäre und ternäre Systeme aus Carbonsäuren, wurden für die Datenkorrelation und die Optimie-

rung der Parameter spezielle Rechenmethoden ausgearbeitet. Ferner wurden zwei Konsistenztests für Dimerisierung in der Gasphase adaptiert, um auf binäre Systeme aus Carbonsäuren angewendet werden zu können. *H. Arm*

Physikalische Chemie

3. Auflage. Von *Walter J. Moore*. Bearbeitet und erweitert von *D.O. Hummel* unter Mitwirkung von *G. Trafara* und *K. Holland-Moritz*. 1983. XXVI + 1236 Seiten mit zahlreichen Abb. Walter de Gruyter + Co., Berlin/New York. Preis geb. DM 98.—.

Dieses Buch ist die neueste, erweiterte deutsche Ausgabe eines anerkannten Lehrbuchs der physikalischen Chemie. Es gehört zu denjenigen Büchern, die einen möglichst vollständigen Überblick über diese sehr weitverzweigte Gebiet anstreben. Diese schwierige Zielsetzung ist sehr ansprechend erfüllt worden. Die klassischen Teilgebiete der physikalischen Chemie, z.B. Thermodynamik, Kinetik, Elektrochemie und klassische Quantenmechanik und Bindungstheorie nehmen dabei breiten Raum ein. Auch Festkörpern, Grenzflächen, Makromolekülen und dem flüssigen Zustand sind einzelne Kapitel gewidmet worden. Vielfach wird dabei auf neuere Entwicklungen (z.B. Ungleichgewichts-Thermodynamik) hingewiesen, und neuere Illustrationsbeispiele, insbesondere aus der Biochemie und Biophysik sind häufig. Die Kapitel über spektroskopische Methoden sind dagegen knapper abgefasst. Hinweise auf die physikochemischen Grundlagen analytischer Techniken (z.B. Atomabsorption oder Gaschromatographie) dürften von vielen potentiellen Benutzern gewünscht werden. Das Buch kann nicht nur Chemiestudenten, sondern auch interessierten Studenten anderer Disziplinen als ausgezeichnete, bewährte Einführung empfohlen werden. *W. Marty*

Concise Encyclopedia of Biochemistry

Ed. by *Th. Scott/M. Brewer*. 1983. IV + 518 pages with numerous formulas, figures, tables. Walter de Gruyter & Co., Berlin/New York. Hardcover DM 59.—.

The second German edition of «Lexikon Biochemie» underlying the above edition in English has been well received by biochemists and is probably laid out in most of the biochemical libraries in the German speaking area. In any case, the first edition of the book was out-of-print after a short time. The second edition was slightly enlarged and adapted, and it has now been translated into English by *T. Scott* and *M. Brewer*, also enlarged and brought up to date. The only disadvantage of such encyclopedias may be the constant necessity of revisions in a field where progress of findings and knowledge accelerates in an almost alarming way.

It is certainly welcome that *Scott* and *Brewer* have effected a translation of the useful and approved Encyclopedia of Biochemistry into English, where there was a gap in this respect. The alphabetically arranged biochemical compounds, the processes of metabolism and functions have very well been chosen and presented graphically in this Concise Encyclopedia of Biochemistry. The handy work can now be warmly recommended in the English speaking area. *P. Zahler*

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Te-Tellurium. Supplement Volume A 2: Physical Properties. Electrochemical Behavior. Chemical Reactions. Editor in Chief: *G. Kirschstein*. 1983. 144 ills., XVI + 395 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 1'285.—.

Innerhalb der letzten sechs Jahre hat das Gmelin-Institut fünf Bände «Tellur» publiziert, um die seit dem Erscheinen des ersten Bandes (1940) angeschwollene Literatur zu verarbeiten. Band A2 beschreibt Eigenschaften und Verhalten von elementarem Tellur und ist in folgende Kapitel aufgeteilt: Crystallographic Properties (1-70), Mechanical and Thermal Properties (71-104), Electrical and

Magnetic Properties (105-202), Optical Properties (203-223), Electrochemical Behaviour (224-366), Chemical Reactions (367-389), Molecular Cations (390-393). Naturgemäss enthält dieser Band sehr viele Angaben aus dem Bereich der Festkörperphysik, wobei die Information recht ausführlich und unter häufiger Verwendung von Illustrationen aus der Originalliteratur präsentiert wird. Die Literatur ist bis Ende 1981 verarbeitet worden.

A. Ludi

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. B - Boron Compounds. 2nd Supplement Volume 1: Boron and Noble Gases, Hydrogen, Oxygen, Nitrogen, Formula Index for 2nd Supplement Vol. 1. Editor: K. Niedenzu. 1983. 127 ills., XVI + 508 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 1'566.—.

Die Verarbeitung der Literatur über die Bor-Chemie bildet seit einiger Zeit einen der Schwerpunkte des Gmelin-Institutes. Nach dem Erscheinen der zwanzig Bände «Borverbindungen», welche im wesentlichen die Literatur der Jahre 1950-1976 umfassen, folgten drei Bände einer ersten Ergänzungsserie. Die Aktualisierung des rapide anwachsenden Stoffes machte bald die Herausgabe eines zweiten Ergänzungswerkes notwendig. Der eben publizierte erste Band — Band 2 erschien bereits 1982 — enthält die vier Haupttitel

1. Boron - Noble Gases (2 Seiten), 2. Boron - Hydrogen (201 Seiten), 3. Boron - Oxygen (99 Seiten), 4. Boron - Nitrogen (160 Seiten)

und schliesst mit einem Formelregister. Berücksichtigt wird im zweiten Ergänzungswerk die Literatur 1978-1980. Die Stoffbearbeitung und Präsentation folgt dem gewohnten Gmelin-Schema. Die sorgfältige (ein kleiner Druckfehler, than statt then, konnte auf S. 259 gefunden werden) und sehr oft ausgesprochen detaillierte Darstellung erklärt den stolzen Preis von umgerechnet rund DM 3.— pro Seite.

A. Ludi

Chemie der Räucherung

Von L. Toth. 1982. XI + 331 Seiten, 36 Abb. und 50 Tabellen. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel. Preis Broschur DM 68.—.

Der Rauch eines Holzfeuers stellt wohl das älteste Konservierungsmittel für Lebensmittel dar. Er ist gleichzeitig derjenige Lebensmittelzusatzstoff, der toxikologisch wahrscheinlich am wenigsten untersucht wurde. Dies ist nicht weiter verwunderlich, besteht doch der Rauch aus einem wechselnd zusammengesetzten Gemisch vieler Stoffe, das toxikologisch nur schwer zu definieren ist. Wohl weiss man über die toxischen Eigenschaften einzelner Komponenten, namentlich der polycyclischen Aromaten, recht gut Bescheid. Wie weit die Rauchsubstanzen in ihrer Gesamtheit gesundheitlich bedenklich sind, dieser Frage wurde bis heute noch nicht systematisch nachgegangen. Es ist das Verdienst der deutschen Forschungsgemeinschaft, L. Toth veranlasst zu haben, eingehende Untersuchungen über die Zusammensetzung von Holzrauch durchzuführen. Das vorgegebene Ziel bestand in der Isolierung und Analyse der Phenolfraktion aus Rauchkondensaten zum Zwecke einer anschliessenden toxikologischen Prüfung. Das aus diesem Auftrag entstandene Werk ist umfassend. Es inventarisiert einleitend die heute bekannten Inhaltsstoffe des Räucherrauches und beschreibt deren positive und negative Einwirkungen auf ein Lebensmittel. Ferner finden die verschiedenen Arten der Raucherzeugung ihre Darstellung. Der Hauptteil befasst sich mit der Gewinnung der Rauchkondensate, der Isolierung der Phenolfraktion und deren Analyse und Charakterisierung mittels Kapillar-Gaschromatographie. Der Einfluss der verschiedenen Arten der Raucherzeugung sowie der Holzarten auf die Zusammensetzung der Rauchkondensate wird herausgearbeitet und gut belegt. Vergleichsweise werden auch Analysen von Rauchessenzen und Rauchwürzen angegeben, ferner solche von Extrakten, die aus geräucherten Lebensmitteln gewonnen wurden. In einem letzten Kapitel erfahren die angewandten Präparations- und Analysemethoden eine detaillierte Darstellung. Die Monographie

hat insgesamt einen entscheidenden Grundstein gelegt zu weiteren, namentlich toxikologischen Untersuchungen an einem Lebensmittelzusatzstoff, dessen uralte Rolle als Konservierungsmittel heute allerdings eher in den Hintergrund gedrängt wurde durch seine wichtigere Funktion als Aromastoff. Die Zielsetzung dieses wertvollen Buches hat damit keineswegs etwa an Bedeutung verloren, da wohl kaum ein Konsument auf dieses besonders geschätzte Aroma verzichten möchte.

E. Baumgartner

Erze und Metalle — ihre Kulturgeschichte im Experiment

Von H. Moesta. 1983. 47 Abb., 8 Farbtafeln, 28 Experimente mit Grundanleitung. XI + 189 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Geheftet DM 34.80.

In den letzten Jahren erschienen mehrere Bücher für interessierte Laien zum Thema «Metalle», wie «Welt der Metalle» von Beckert im Aulis-Verlag Teubner oder die ausgezeichnete technikhistorische Reihe des Deutschen Museums in den Rororo-Taschenbüchern. Offenkundig besteht ein neuerwachter Bedarf, die Entwicklung von Erzabbau und -verhüttung und die Geschichte der Metallkunde und Metalltechnik im weiteren Rahmen einer Sozialgeschichte der Völker zu studieren. H. Moesta liefert in seinem ausgezeichneten Band einen sehr nützlichen und interessanten Beitrag zur Befriedigung dieses Bedürfnisses. Sein Hauptziel sind gewisse technische Gegebenheiten, wie sie zu bestimmten Zeiten der Menschheitsgeschichte bestanden und die Metallverhüttung beeinflussten bzw. begrenzten. Dabei ist seine Idee von nachzuvollziehenden Experimenten besonders reizvoll. Seit dem Hinschied des unübertroffenen Dr. Hermann Römpf ist die Kunst des Laienexperiments fast ausgestorben; schon im Hinblick auf diesen Mangel muss dem Unterfangen des Autors Beifall gezollt werden. — Das Anliegen des Autors geht aber weiter und zielt darauf ab, die Entwicklung der Metallgewinnung in die allgemeine Kulturgeschichte einzubauen. Diese Zielsetzung umreist er in den ersten fünf Seiten, wo er auch Bezug auf frühere Autoren bzw. Autoren anderer Fächer nimmt. Danach beginnt er mit dem Kupfer und dessen Gewinnung, um sich dann der Entdeckung von Kupferlegierungen zuzuwenden. Die erste ist eine Arsenbronze, dann folgt die Zinnbronze - beide inklusive Besprechung der binären Phasensysteme. Hier beginnt historisch die fortgeschrittene Giessereikunst. Nach einem Abschnitt über Messung folgt als nächstes Kapitel «Blei und Silber». Die hier eingefügten Passagen über Troja erinnern den Referenten an qualvolle Gymnasialstunden, welche Kulturgeschichte und allgemeine Geschichte nach klassischer Weise vermittelten, nämlich unter sorgfältiger Fernhaltung aller technischen und materiellen Hintergründe. — Beim Blei schafft der Autor mühelos die Einarbeitung mehrerer Seiten über die Isotopenanalyse von Bleifunden und die daraus folgenden Ergebnisse für die Handelswege im Altertum. — Gold ist Thema des nächsten Kapitels, welches vielerlei Techniken der Schmuckerstellung aus Gold erläutert und im historischen Zusammenhang darlegt. Hier wird das ternäre System Cu - Ag - Au besprochen und dem Unkundigen eine Kurzanleitung zum Lesen dieses Phasendiagramms geliefert. Hier ist ferner der Ort, bei Gelegenheit der Probierkunde die Analytik und ihre Bedeutung zu erwähnen. — Einige Illustrationen von Georg Agricola versetzen den Leser übrigens in die zu besprechende Zeit. Nicht zu umgehen ist sodann im Kapitel «Gold» das Thema «Geld und Gold», und die seit dem Altertum laufende Verschlechterung des Edelmetallgehalts der Münzen bis zum klaren Betrug wird ebenfalls gebührend besprochen. — Das Kapitel «Eisen» beginnt mit den frühen Gewinnungsverfahren. Auch das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm wird auf mehreren Seiten besprochen, mit sofortiger Nutzenanwendung auf verschiedenste Geschichtsepochen und deren Relikte. — Am Schluss folgt die «Grundanleitung für Experimente». — Laut *Chemie in unserer Zeit* 17 (3), 104 (1983) soll das Buch eine Vielzahl von Fehlern und Irrtümern enthalten. Diese lassen sich in einer neuen Auflage unschwer korrigieren. — Moestas Buch ist für jederman äusserst empfehlenswert.

R. Giovanoli

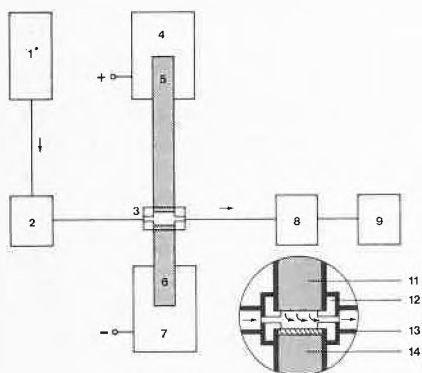
Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Diskelektrophorese-Zelle für kontinuierliche Elutionselektrophorese

Die *Fractophor*-Elektrophorese-Zelle erlaubt erstmals und mit nur wenigen Arbeitsschritten die Auftrennung, Reinigung, Identifikation und Kollektion von biochemischen Molekülen.

Die *Fractophor*-Elektrophorese-Zelle ermöglicht dank ihrer Konfiguration und Konstruktion und der Anordnung innerhalb eines geeigneten Elutionsfluss-Systems eine direkte qualitative und quantitative Elution aus einem Gel-Röhrchen.



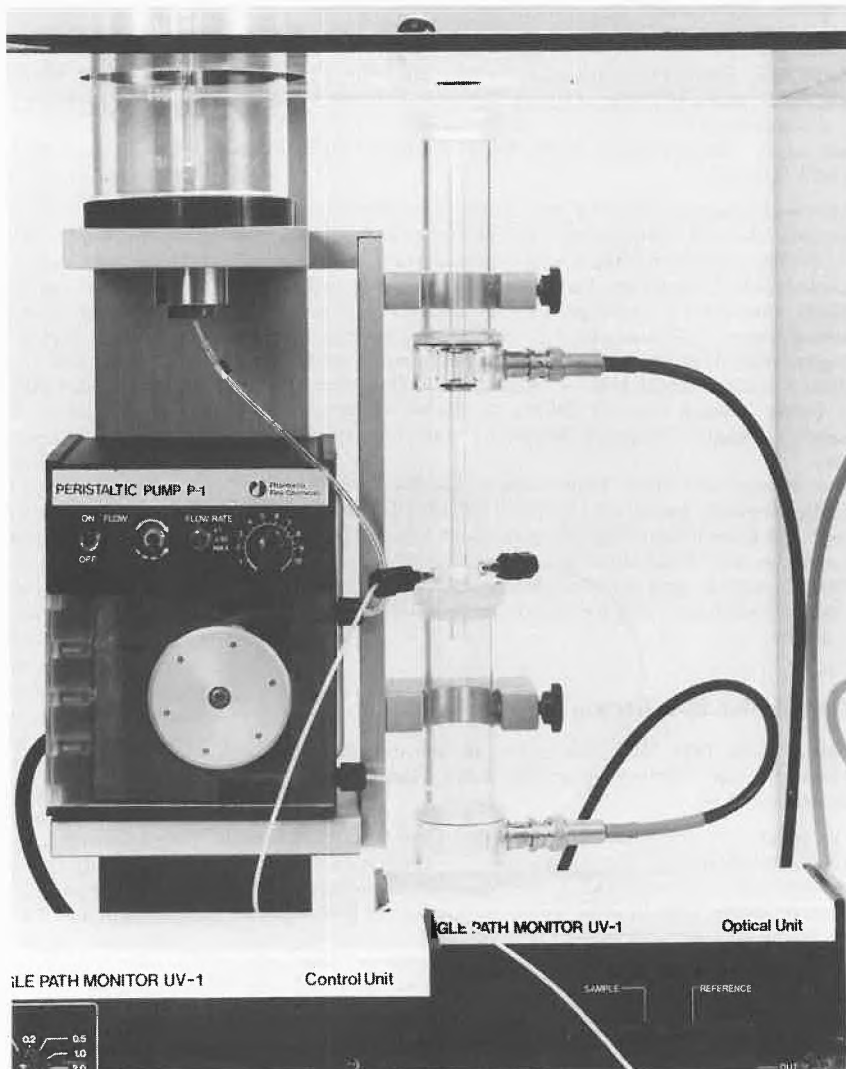
Schema der direkten qualitativen und quantitativen Elution mit *Fractophor*:

- 1 Reservoir Elutionspuffer
- 2 Peristaltikpumpe
- 3 Elutionskammer
- 4 Oberes Pufferreservoir
- 5 Separating-Gel-Röhrchen
- 6 Plug-Gel-Röhrchen
- 7 Unteres Pufferreservoir
- 8 UV-Detektor
- 9 Fraktionensammler
- 11 Separating-Gel
- 12 Elutionskammer
- 13 Dialyse-Membrane
- 14 Plug-Gel

Arbeitsparameter für Fractophor:

Separating-Gel:
 Polyacrylamid-Gel, Agarose etc.
 Zusammensetzung abhängig von Problemstellung

Plug:
 Polycrylamid-Gel
 Beispiele von Plug-Gelen werden in der Arbeitsvorschrift für das *Fractophor* mitgeteilt
 Puffer:
 übliche Elektrophoresepuffer



Elutionspuffer:
 übliche Elektrophoresepuffer
 Pufferkonzentration Elutionspuffer kleiner als Konzentration des Elektrophoresepuffers
 Elutionsgeschwindigkeit:
 Abhängig von Problemstellung

kontrollierbar, regelbar mit Peristaltikpumpe
 Stromstärke:
 approx. 2-5 mA, evt. höher mit gekühltem Gelröhrchen. **Leserdienst 50**

Der Camag TLC Scanner II

gehört zu einer neuen Generation von Geräten für die quantitative Auswertung von Dünnschicht-Chromatogrammen. In ihm sind CAMAG's langjährige Erfahrungen im Bau zuverlässiger und anerkannt leistungsfähiger Densitometer kombiniert mit zeitgemässer Mikroelektronik. Das Ergebnis ist ein

äußerst vielseitiges Gerät, welches überraschend einfach bedienbar ist. Seine hervorstechenden Eigenschaften sind:
 1) Vielseitigkeit: Das Gerät ist eingerichtet für Absorptions- und Fluoreszenz-Messungen. Sämtliche dafür erforderlichen Lichtquellen: Hg-Lampe, Deuteriumlampe und Wolframlampe sind nebst ihrer Stromversorgung eingebaut. Für die Messung

transparenter Objekte (z.B. Elektrophorese-Gele) steht eine Transmissions-Option zur Verfügung.

2) Einfache Bedienbarkeit: Die Eingabe der Messparameter erfolgt im Dialog; für sich wiederholende Messaufgaben stehen 9 Programmspeicher zur Verfügung. Alle Bedienelemente sind übersichtlich auf der Frontseite angebracht. Eingebaute UV-Innenraumbeleuchtung und eine Pilotabbildung des Messspalts erleichtern die genaue Positionierung. Einstellung der Messempfindlichkeit und Nullabgleich erfolgen automatisch.



3) Optimale Signalverarbeitung: Sämtliche Rohdaten können mit beliebig aufwendigen Peripheriegeräten weiterverarbeitet werden. Als Standardgerät wird eine CAMAG-Version des SP 4270 Integrators angeboten. Mit dieser stehen TLC-orientierte Integrationsprogramme zur Verfügung einschließlich Multilevelkalibrierung, Berechnung der Standardabweichungen, etc. Zur rechnergesteuerten Chromatogrammauswertung mit automatischer Peakoptimierung kann ein Tischrechner (HP 9816) direkt angeschlossen werden. Mit dieser Kombination sind auch Zwei-Wellenlängenmessungen, Bildschirmintegration und spezielle Resultatberechnungsverfahren problemlos durchzuführen. In allen Konfigurationen, sogar mit einfachem Analogschreiber, können Spektren automatisch aufgenommen werden.

Leserdienst 51

Ein neues, portables pH/Temp./mV-Messgerät von Orion Research

Das Gerät ist mit automatischer Temperaturkompensation für pH-Messungen ausgestattet und besitzt eine 12 mm hohe LCD Anzeige. Ein kleiner Netzadapter ermöglicht Messungen im Labor ohne Batterieverbrauch.



Für Messungen ausserhalb des Labors steht ein Tragkoffer mit Schaumstoffeinlage zur Verfügung, der alles notwendige enthält: pH 7 Puffer mit Flasche; Behälter für destilliertes Wasser, Elektrodenhalter, Elektrode nach Wahl, Temperaturfühler, Kurzschlusskabel und einen Tragriemen, der bei der Arbeit beide Hände freihält. Preis ohne Elektrode: SFr. 950.—. Bei Verwendung einer Orion-Sauerstoffelektrode Modell 97 08 kann auch BSB₅ gemessen werden.

Leserdienst 52

Moderner Karl-Fischer-Titrator

Der KF-Processor 658 ist ein mikroprozessorgesteuertes Gerät für die Wasserbestimmung nach Karl Fischer. Er ist mit einem Drucker ausgerüstet, der eine lückenlose Auflistung der durchgeführten Bestimmungen und Berechnungen erstellt. Das Gerät führt alle Auswertungen vollautomatisch durch und liefert bei Mehrfachbestimmungen auch Mittelwert und Standardabweichung; sogar die Eliminierung von «Ausreissern» ist möglich. Neun verschiedene Parameter sind einstellbar und machen das Gerät ausgesprochen anpassungsfähig. Die Bedienung des KF-Processors ist sehr einfach; selbst ungeübte Anwender benötigen für die Einarbeitung nur wenig Zeit.



Die Zelle des KF-Processors ist dermassen dicht, dass die Luftfeuchtigkeit praktisch als Störfaktor entfällt. Die Vorbereitungszeiten sind entsprechend kurz und die Resultate von hoher Genauigkeit. Als weiteren Vorzug weist die Zelle einen ausziehbaren Septumstopfen auf, der zusammen mit dem Glaswägelföfchel die problemlose Zugabe von Feststoffen erlaubt.

Leserdienst 53

Sie «sieht» 0,5 µm Partikel in Flüssigkeiten

Die Kombination eines Helium-Neon-Lasers als Lichtquelle mit einem präzisen optischen System als Auge ermöglicht diesen Durchbruch in den Submikrometer-Bereich auf dem Gebiet der Partikelanalyse in Flüssigkeiten.

Die Messausrüstung ist so konzipiert, dass sie Lösungen für eine Vielzahl von Problemstellungen bringen kann. Sie arbeitet sowohl im In-Line- als auch im volumendosierten Messverfahren. Hohe Durchflussgeschwindigkeit, präzise Durchflusskontrolle, selbst-



tätige Funktion ohne manuelle Ueberwachung sind Eigenschaften, die eine praxisgerechte Arbeitsweise gewährleisten.

Die Broschüre LAS 346 informiert über Details und Anwendungsmöglichkeiten.

Leserdienst 54

Silicon-Schläuche in der Lebensmittelbranche

Silicon ist auch in diesem Bereich kein unbekannter Werkstoff mehr. Die Vorzüge, wie Temperaturbeständigkeit bis 200°C, Langlebigkeit sowie toxologische Unbedenklichkeit haben diesem Elastomer Tür und Tor geöffnet.

Wenn Silicon früher in Form von Platten, Formteilen und Profilen angeboten werden konnte, so hat auch hier die Entwicklung nicht Halt gemacht. Heute ist es möglich, Schläuche mit Einlagen und Spiralen für Saug- und Druckzwecke zu liefern.

Angst + Pfister bietet eine grosse Dimensionpalette, die sich von NW 5 bis 300 mm erstreckt. Die Druckbeständigkeit ist variabel und von den Einlagen abhängig. Erreichbar sind Drücke bis zu 200 bar. Mit Erfolg sind bereits Schläuche in Speiseeismaschinenfabriken, Metzgereimaschinenfabriken, Schlächtereien sowie im Apparatebau der Lebensmittelindustrie eingesetzt worden.

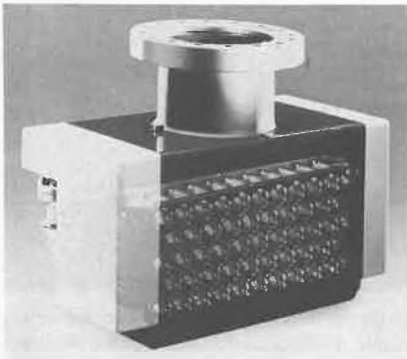
Nebst extrudierten Schläuchen in Meterware können Stücklängen und Formteile in kleinen Serien kurzfristig innert 1 - 2 Wochen hergestellt werden. Der CH-Hersteller bürgt für Qualität und optimalen Service.

Leserdienst 55

Varian stellt die neue «StarCell» VacIon Pumpe vor — einer der bedeutendsten Fortschritte auf dem Gebiet der Ionengetterpumpen seit 25 Jahren

Das Herz der neuen «StarCell» Ionengetterpumpe von Varian ist das völlig neukonstruierte Pumpemodul.

Die Verbindung von Stabilität beim Pumpen von Argon — typisch für die Triodenpumpe — und dem sehr kleinen Leckstrom — typisch für die Diodenpumpe — ist ganz auf die Anforderungen des Marktes ausgerichtet. Dem Anwender ist es möglich, im 10⁻⁵ mbar-Bereich zu pumpen, ohne dass Argon wieder freigesetzt wird. Die Pumpe ermöglicht ausserdem, mit Hilfe des Entladungs-



stroms bis in den 10^{-10} mbar-Bereich zuverlässig Druckmessungen vorzunehmen (bis 6×10^{-10} mbar in Verbindung mit der Messanordnung von Varian). Somit entfallen die Anschaffungskosten für eine Vakuummessröhre mit Kontrolleinheit.

Die Konstruktion des Pumpelementes — es besteht aus einer Anodenstruktur und zwei Kathodenplatten — verbessert das Pumpverhalten gegenüber Edelgasen und gewährleistet einen stabilen Pumpvorgang, wie er mit einem Diodenelement nicht erreichbar ist. Ebenso wird die Beschädigung der Kathodenplatten beim Pumpen grosser Mengen Wasserstoff (H_2) vermieden, so dass die Pumpe sehr stabil und praktisch unbegrenzt haltbar ist. Das alles macht die «StarCell» Pumpe als bestens geeignet für Industrieanwendungen, da bei ihr keine beweglichen Teile vorhanden sind und weder Kühlwasser noch Pressluft benötigt werden.

Die Pumpe ist sehr kompakt und wird in drei Versionen angeboten. Sie bietet das beste Saugleistung-pro-Volumen Verhältnis aller auf dem Markt erhältlichen Ionengerterpumpen. Die neugestaltete Hochspannungsdurchführung und der Stecker wurden entwickelt, um höhere Sicherheitsvorschriften zu erfüllen und um die Pumpe auch unter höchst schwierigen Bedingungen korrosions-sicher zu machen.

Im Niederdruckbereich ist der Stromverbrauch der Pumpe vernachlässigbar, so dass die «StarCell» Pumpe ganz besonders geeignet ist für Einsätze, bei denen sie ständig im Vakuum arbeiten muss wie zum Beispiel in Beschleunigerringen. Ausserdem nimmt die Leistungsaufnahme der Pumpe mit dem Druck ab, ein einzigartiger Vorteil der Ionengerterpumpen im Vergleich zu Turbomolekularpumpen. Dieser Vorteil wird bei tragbaren Geräten zur Gasanalyse besonders geschätzt. **Leserdienst 56**

Neu von Sartorius: 1400 MP 8 Milligramm

Im Mittelpunkt der erweiterten Modellreihe des Göttinger Herstellers steht die Mehrbereichswaage 1475 MP 8 mit verschiebbarem Feinbereich — Markenbezeichnung: Sartorange P — für die Ein- und Rückwaage. Hier gibt es nicht mehr die mit vielen Milligramm-Waagen verbundene Einschränkung, dass der Anwender entweder nur seine Tara oder nur seine Einwaage bestimmen kann.

Der gross dimensionierte Wägebereich — bis maximal 420 g — und die stabile Anzeige erlauben eine sichere und dabei milligrammgenaue Gewichtsermittlung. Eine punktgenaue Einwaage lässt sich problemlos erzielen; denn die Anzeigefolge wird während des Dosiervorgangs automatisch erhöht. So entspricht das angezeigte Gewicht immer dem Istwert; es wird keine Stelle weniger angezeigt.

Mit der sogenannten Softkey-Anpassung lassen sich die neuen Milligramm-Waagen per Tastendruck auf die jeweiligen Umgebungsbedingungen einstellen. Weitere Besonderheiten sind Auto-Check und digitale Kalibrierung; dazu wird die Waage eingeschaltet, das Prüfprogramm mit einem Tastendruck aufgerufen, das Gewicht aufgesetzt. Das ist der ganze Vorgang.



Jedes Modell 1400 MP 8 hat einen eingebauten Datenausgang RS 232/V 24 S für die Weiterverarbeitung der Wägedaten. Mit dem integrierten Data-Input lassen sich Routinewägungen per Programm-Folie durchführen.

Der serienmässige Windschutz aus Edelstahl und Glas sorgt ständig für uneingeschränkte Sicht auf die Probe, und er lässt sich leicht reinigen. Für hohe Tarabehälter gibt es einen entsprechenden Analysenaufsatz als Sonderzubehör.

Interessenten haben bei den neuen Milligramm-Waagen von Sartorius die Wahl zwischen der Mehrbereichswaage mit verschiebbarem Feinbereich Sartorange P (Modell 1475 MP 8: Wägebereich 0...40...80...200...420 g; ablesbar 0,001/0,002/0,005/0,01 g), der vollauflösenden Einbereichswaage mit Sartorange S (Modell 1405 MP 8: 220 g; 0,001 g) und den konventionellen Zweibereichswaagen mit Sartorange D (Modell 1412 MP 8: 30/300 g; 0,001/0,01 g / 1419 MP 8: 60/600 g; 0,001/0,01 g). **Leserdienst 57**

Densitometer baut Datenbank auf

Der Densicom ist ein mikrocomputergesteuertes System zur Auswertung von elektrophoreseplatten. Das optische System enthält einen Scanner zum Abtasten der Strei-

fen. Die «Fingerprints» der Probe, die man dabei erhält, können dann auf einem kleinen Bildschirm dargestellt und die günstigste Methode zu deren Auswertung mit Hilfe ei-



nes Cursors frei gewählt werden. Nach Beendigung der Analyse können die gefundenen Daten elektronisch abgespeichert werden, was somit den Aufbau einer Datenbank ermöglicht, die für die spätere Diagnostik bedeutungsvoll sein kann. Das optische Lesesystem besteht aus einem automatischen Probenwechsler mit 8 Segmenten, der 64 Serumprotein-Bestimmungen in «Micro» vollautomatisch ausführen kann. Die Auswertung der Streifen geschieht durch Transmissionsmessung und kann bei allen bekannten Elektrophoresenträgern durch seine Fähigkeit angewendet werden, mit Hilfe der Mikroprozessoreinheit den Aufbau einer Datenbank zu ermöglichen. Das erlaubt, die Profile von einer Anzahl von Elektrophoresestreifen einzuspeichern und für zukünftige Diagnosen abzurufen. Der Prozessor besteht aus einem alphanumerischen Tastenfeld für die Kommunikation zwischen Operator und Mikroprozessor 12"-Bildschirm zur Darstellung der eingegebenen Parameter und für die Bearbeitung der Daten, eingebautem Schreiber, der einen kompletten Report aller Bezugsdaten (Patient, Referenznummer; Analyseergebnisse und analoges Profil des Scan) ausgibt, Kassettenrecorder zur Langzeitspeicherung der Daten und zur Erstellung der Datenbank. **Leserdienst 58**

Neues HPLC Pumpenkonzept

Dieses neue HPLC Pumpenkonzept ermöglicht völlige Pulsationsfreiheit ohne jeglichen Pulsationsdämpfer bei minimalem Totvolumen.

Gegenüber konventionellen HPLC Pumpen bleibt die Motorumdrehungszahl von 1400 U/min konstant, wobei der Kolben mit 23 Hüben pro Sekunde angetrieben wird.

Der Durchfluss wird mittels Verstellung des Kolbenhubs von 0,1-10 ml/min eingestellt, und die Flusskontrolle besteht aus einem einzigartigen elektronischen Feed-back-System,



welches mit jedem Kolbenhub verändertes Kompressibilitätsverhalten der mobilen Phase oder variierenden Säulengendruck kompensiert.

Die HPLC Pumpe 300/01 kann für Kapillarsäulenchromatographie (0,02-2 ml/min) oder für präparative Zwecke (1-40 ml/min) sowie für Gradientenbetrieb angepasst werden. **Leserdienst 59**

Massenspektrometer VG 70-250

Von VG wird mit dem Massenspektrometer VG 70-250 die zweite Generation computergesteuerter, doppelfokussierender GC-MS-Systeme vorgestellt.

Die wesentlichen Merkmale des VG 70-250 sind sein Bedienungskomfort, seine Leistungsfähigkeit und seine Flexibilität.

Der Bedienungskomfort und die Benutzerfreundlichkeit werden durch die Computersteuerung des Massenspektrometers und die Integration des Datensystems erreicht. Alle Messfunktionen werden vom Farbterminal aus kontrolliert. Durch einfache Befehle werden z.B. GC-Programme, Scanart, Scangeschwindigkeit, Massenbereich, MID Mode, automatische exakte Massenbestimmung oder Metastabilen-Scans definiert. Hierdurch wird die Elektronikkonsole des Instruments drastisch vereinfacht und der Bedienungskomfort erhöht.

Die Leistungsfähigkeit des VG 70-250 wird charakterisiert durch eine unerreichte Nachweisempfindlichkeit, nicht nur bei Auflösung 1.000, sondern auch bei 10.000, durch einen hohen Massenbereich (2000 amu) bei hoher Beschleunigungsspannung (6 kV) und durch hohe Scangeschwindigkeiten und kurze magnetische MID Zyklen. Die Acquisitionsrate von 250 kHz und der grosse Platenspeicher von 96 M Byte kombiniert mit einem modernen Multitasking PDP11-Computer werden den Anforderungen des leistungsfähigen Massenspektrometers voll gerecht.

Die Flexibilität des VG 70-250 bezüglich Messmethoden ergibt sich aus der Computersteuerung. Es können alternierende Scans in verschiedenen Kombinationen gewählt werden: MID magnetisch, MID bei Hochauflösung, alle Formen von Metastabilen-Scans oder exakte Massenbestimmung von Einzelpeaks oder Peakgruppen.

Bezüglich Probenzuführungen und Ionisierung bietet das VG 70-250 alles, was derzeit «state of the art» ist, ohne dass etwa an Probenzuführungen oder FAB-Kanone Umbauten nötig wären.

Das computergesteuerte, doppelfokussierende GC-MS-System setzt neue Maßstäbe in der organischen Analytik. **Leserdienst 60**

He-Ne Laser

Mit dem neuen Helium-Neon Laser dringt Spectra-Physics wieder in den stabilisierten Laser Markt vor.

Das Modell 117 verkörpert eine «hard-sealed» Plasmaröhre mit einer typischen Lebenszeit von 20'000 Stunden. Die Ausgangsleistung von ca. 1 Milliwatt wird als Interferometer-Lichtquelle in der Längentechnik und als Frequenzreferenz benötigt. Der Laser ist mit allen von Spectra-Physics erhältlichen Optiken wie «Bean Expanders» und «Spatial Filters» kompatibel.

Der Laserkopf ist von einem zylindrischen Gehäuse mit 1 3/4 Inch Durchmesser und 15 3/4 Inch Länge umgeben. **Leserdienst 61**

Neuartige Gewebekulturfässer Flexiperm

Die klassischen Kulturfässer in Form von Petrischalen, Flaschen und Röhrchen sind für spezielle Aufgaben nicht immer optimal. Deshalb hat Heraeus, Hersteller von hochpräzisen Zellkultur-Brutschränken, jetzt seine Palette steriler Kulturfässer um eine Reihe spezieller Ausführungen erweitert.

Die für bestimmte morphologische, pharmakologische, physiologische, radio- und biochemische Methoden geeigneten, wiederverwendbaren Gewebekulturfässer Flexiperm bestehen aus Siliconkautschuk. Ihre hochadhäsiven Unterseiten haften auf allen glatten Flächen (z.B. auf Glas, Kunststoff- oder Folienmaterial). Die so entstehenden Kammern haben sich für die Zellkulturtechnologie als hervorragend geeignet erwiesen.

Flexiperm-Slide wird mit DIN-Objekträgern (75 x 26 mm) und Flexiperm-Disc vorwiegend zusammen mit Petriperm® benutzt.

Letztere sind auch in Petrischalen aus Polystyrol oder Glas einsetzbar.

Über die umfangreiche Palette spezieller Gewebekulturfässer informiert Heraeus mit dem Prospekt «Biotechnologie: Spezielle Gewebekulturfässer.» **Leserdienst 62**

Tischzentrifugen

die mit verschiedenen Schleuderköpfen ausrüstbar sind und gleichzeitig als Kühlzentrifuge im Bereich zwischen -10 C bis +40 C arbeiten können, kommen den apparativen Notwendigkeiten eines modernen klinisch-chemischen Labors sehr entgegen.



Die Zentrifuge vereinigt eine Reihe von wichtigen Eigenschaften: Fast selbstverständlich ist die Tatsache, dass die Zentrifuge den neuesten Unfallverhütungsvorschriften zur Deckelverriegelung und Deckelzuhaltung entspricht. Für die Praxis ist wichtig, dass der automatische Anlauf mit stufenloser Drehzahlregelung und der Auslauf mit thyristorgesteuerter Bremse sanft erfolgt, so dass lockere Sedimente nicht aufwirbeln.

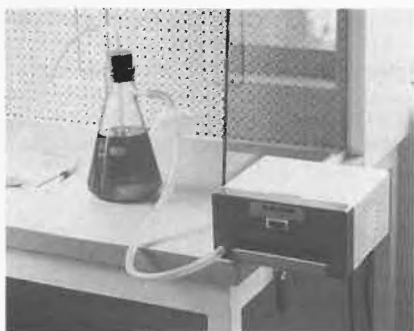
Ein umfangreiches Zubehörprogramm enthält nicht nur die für spezielle Aufgaben notwendigen Rotoren und Schleuderköpfe (z.B. für Mikrotiterplatten), sondern auch ein nützliches Sortiment von Zentrifugiergestellen und Sammelkästen aus PVC für die Aufnahme der Zentrifugenröhrchen, in denen beispielsweise auch eine Inkubation im Wasserbad möglich ist. **Leserdienst 63**

Umweltfreundliche ökonomische Vakuum-Quelle für's Labor

Wer an Laborvakuum denkt, sieht die gute klassische Wasserstrahl-Pumpe. Unzertrennlich mit diesem Bild verbunden sind der Wasserhahn und der Wasserablauf. Wasser - ein früher unbegrenzter Rohstoff - ist heute kostbar. Ausserdem wird es unmittelbar nach der Pumpe zum (kontaminierten) Abwasser und das ist heutzutage ein teurer Stoff.

Eine zeitgemässe, umweltfreundliche und ökonomische Alternative bietet das hier abgebildete System. Es besteht aus der Kombination einer speziellen, leisen Vakuum-





Pumpe mit einem neu entwickelten Absolut-Filter als Kontaminations-Schutz. Diese universelle Vakuum-Quelle ist vielseitig einsetzbar; als Absaug-Gerät für Flüssigkeiten, Zellsuspensionen, Kulturmedien, zur Vakuum-Filtration und zum evakuieren von Gefäßen. Die Ausrüstung ist praxiskonform, mit Fusschalter-Bedienung, beansprucht wenig Energie und wenig Platz.

Leserdienst 64

Neue HPLC Pumpe M-590 von Waters

Die einzigartige Kombination einer zuverlässigen und hochpräzisen Mechanik mit einer mikroprozessorgesteuerten Kontrolleinheit ist in der HPLC Pumpe Modell 590 verwirklicht werden. Programmierbare Flussraten von 0.001 bis 20.0 ml/min in der Standardausführung und 0.003 bis 45.0 ml/min. mit präparativen Pumpenköpfen erlauben jeden möglichen Einsatz von der extremen Microbore Chromatographie bis zur präparativen Milligramm Massstab Chromatographie. Bis



zu 40 verschiedene Flussraten können einprogrammiert werden. Damit können mehrere Methoden, auch mit mehreren Flussgeschwindigkeiten pro Methode, abgespeichert werden. Flussprogramme können gefahren werden zur Verkürzung der Analysenzeit, der Säulenspülzeiten, etc. Ueber Zeit programmierbare 8 Ausgänge mit eingebauter Stromversorgung bieten die Möglichkeiten zur automatischen Lösungsmittel- und Säulenschaltung, Fraktionssammler, etc. Damit ergeben sich Möglichkeiten für: Stufengradienten, automatisches Säulenspülen und Aequilibrieren, multidimensionale Chromatographie, automatischer Transfer von einer Methode zur anderen, um automatisch ver-

schiedene Proben überarbeiten zu können, Vorsäulenschalttechnik zur automatischen Probenvorbereitung, Säulenschaltungen für Proben mit Komponenten unterschiedlicher Polarität etc. Die Programmierbarkeit der Pumpe ermöglicht zusätzlich automatisches An- und Abschalten. Das bedeutet Systemäquilibriumierung und Spülung können ausserhalb der Arbeitszeit durchgeführt werden.

Leserdienst 65

Das neue computergesteuerte Atom-Spektrophotometer ICP/6000 von Perkin-Elmer mit modernster Farbgraphik

Das neue System ICP/6000 für die Atom-Spektrometrie von Perkin-Elmer ist ein sequentielles Hochleistungs-ICP-System (Inductively Coupled Plasma, mit dem Proben mit einer Geschwindigkeit von über 20 Elementen pro Minute auf Spurenelemente analysiert werden können. Das System ICP/6000 bedient sich des neuesten Labor-Computers Modell 7500 von Perkin-Elmer,



bei dem es sich um das modernste, gegenwärtig erhältliche Datenverarbeitungssystem für den Einsatz zur Systemsteuerung im Laborbereich handelt. Das System ICP/6000 arbeitet mit dem gleichen Spektrophotometer, derselben Fackeleinheit und dem gleichen HF-Generator wie das bewährte, erfolgreiche System ICP/5500.

Das System ICP/6000 wird vollumfänglich von einem zweckbestimmten, weitgehend interaktiven Software-Paket gesteuert. Diese Software zeichnet sich durch folgende Merkmale aus: mehrfarbige, graphische Anzeige der Spektrumdaten; 640 Kbyte-RAM-Speicher; 10 Mbyte-Plattenspeicher für automatische Datenspeicherung und Archivierung, sowie Kommunikations-Ein-/Ausgänge für den gleichzeitigen Betrieb von Drucker und Graphik-Plotter. Der Labor-Computer Modell 7500 gewährleistet in Verbindung mit programmierten Drucktasten (soft keys) und einer seitenorientierten Bildschirmanzeige sowie mit mehrfarbigen Bildschirmmeldungen eine vereinfachte Bedienung im Dialogverkehr.

Die Bedienungs-Software ist unkompliziert. Alle Befehle erscheinen im Klartext, so dass keine komplizierten Computerabkürzungen auswendig zu lernen sind.

Die Software ist auf einer festen, nichtauswechselbaren Speicherplatte abgespeichert, die keinerlei Bedienung erfordert. Der Analytiker kann in einfacher Weise die Betriebsart «Methode» wählen, indem er auf der Tastatur des Computers Modell 7500 die Buchstaben «ICP» eintippt. Neben dieser Betrieb-

sart gibt es noch zusätzlich die folgenden sieben Betriebsarten: Element, Graphik, Analyse, Berichtausgabe, Bibliothek und Dienstprogramme. In einer einzigen Methodendatei können bis zu 108 Elementdateien untergebracht werden. Zugang zu einer Betriebsart findet man, indem man die Spezialfunktionstaste betätigt, um die betreffende Anzeigeseite auf dem Bildschirm erscheinen zu lassen.

Es ist überdies ein Wellenlängen-Speicher verfügbar, der über 15'000 analytische Wellenlängen enthält. Ausserdem ist auf Wunsch eine ICP-Bibliographie erhältlich, die über 900 Literaturangaben und Querhinweise erhält.

Für weitere Informationen: Leserdienst 66

Neue Sep Pak Kartuschen für die Probenvorbereitung

Waters hat die Familie der Sep Pak Kartuschen erweitert. Neben den bekannten Kieselgel, Reversed Phase C18 und Florisil-Kartuschen gibt es jetzt auch mit Aluminiumoxid gefüllte Kartuschen. Die Aluminiumoxid Kartuschen gibt es in drei Versionen mit verschiedenen Oberflächeneigenschaften: Saures, basisches und neutrales Aluminiumoxid. Durch diese Wahlmöglichkeiten können die Bedingungen optimiert werden, dass bei einfacher und schneller Probenvorbereitung hohe Wiederfindungsraten mit guter Reproduzierbarkeit resultieren. Diese Kartuschen können die Probenvorbereitung vereinfachen bei der Analyse von: Coffein und Zucker in Getränken, Amine in komplexer Matrix, Vitamine in Lebensmitteln und

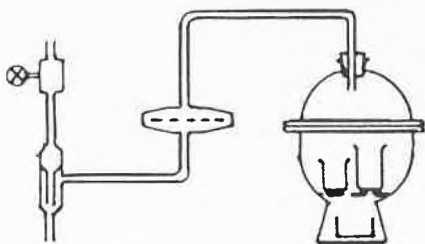


Futtermitteln, natürlichen und synthetischen Rohölfraktionen und einer Vielzahl von Verbindungen mit sauren, basischen und neutralen funktionellen Gruppen. Leserdienst 67

Sicherheitsbarriere für Vakuum

Haben Sie auch schon die unangenehme Erfahrung gemacht, dass Rückschlagventile festsitzen oder undicht sind und Ihre wert-

vollen Substanzen ungenügend schützen? Oder ist Ihnen aus Versehen Wasser in die Vakuumleitung zurückgeströmt, z.B. bei Rückschlag aus der Wasserstrahlpumpe?



Abhilfe in diesen Fällen schafft ein neuartiges Rückschlagventil, das sehr einfach einzusetzen ist. Vacushield ist ein vollständig gekapseltes Membranfilter, dessen hydrophobe PTFE-Membrane wasserundurchlässig ist, Gase jedoch frei passieren lässt. Auf diese Weise verhindert Vacushield z.B. das Eindringen von Wasser in den Exsikkator oder Trockenschrank beim Trocknen Ihrer Substanzen am Wasserstrahlvakuum. Als weiterer nützlicher Effekt hält es beim Belüften Partikel und Keime zurück. Fazit: Ihr Produkt bleibt sauber und trocken. Dank der beidseitigen, abgestuften Olivenanschlüsse kann es direkt in Schlauchleitungen von 6 bis 13 mm iD. eingesetzt werden.

Vacushield benötigt keinen Unterhalt.

Leserdienst 68

Hochtourige Tisch-Kühlzentrifuge im Mikroliterbereich

Die hochtourige Tisch-Kühlzentrifuge Mikro Rapid/K wurde speziell als zeitsparende Einheit zum rationellen Zentrifugieren einer grossen Anzahl von Mikro-Röhrchen der Systeme Eppendorf, Beckman oder Becton Dickinson entwickelt. Im Topfrotor können jeweils

6 x 10 = 60 Eppendorf Reaktionsgefässe
6 x 32 = 192 Beckman Mikroliter-Tubes
6 x 21 = 126 Becton Dickinson Micro-tainer-Tubes

mit 11500 min⁻¹ zentrifugiert werden. Mit einem Schleuderteller können Haematokritbestimmungen nach DIN 58 933 durchgeführt werden. Winkelköpfe für 12 x 10 ml, 28 x 1,5 ml und 12 x 1,5 ml runden das Rotorenprogramm ab.

Die Mikro Rapid/K ist mit einer leistungsfähigen, vollhermetischen Kühleinrichtung ausgestattet. Ueber einen Thermostatregler ist die Temperatur stufenlos regelbar von 0°C bis + 50°C. Die einhaltbare Arbeitstemperatur liegt abhängig von den Rotoren mit max. Umdrehungszahl bei ca. 0 bis + 5°C.

Mit der thyristorgesteuerten Drehzahlregulierung (Soll-Ist-Abgleich) über den gesamten Drehzahlbereich besteht die Möglichkeit, jede beliebige Drehzahl vorzuwählen und die Zentrifuge mit Tastendruck zu starten. Die

eingestellte Drehzahl wird dann automatisch angesteuert. Am elektrischen Drehzahl-Anzeigeelement kann die genaue Drehzahl abgelesen werden. Nach Ablauf der Einstellzeit (Kurzeitschaltuhr) wird die Mikro Rapid/K elektronisch mit einer Mehrstufenbremse schnell und schonend abgebrems.



Bei unzulässiger Unwucht wird der Antrieb über ein Unwuchtkontrollsystem ausgeschaltet.

Die Mikro Rapid/K hat den Komfort und alle Sicherheitseinrichtungen einer Grosszentrifuge. Entsprechend der UVV/VBG 7z ist sie serienmässig mit einer Deckelverriegelung (Start erst nach dem Schliessen des Deckels) und Deckelzuhaltung (Öffnen erst nach Stillstand des Rotors) ausgerüstet.

Leserdienst 69

Verfahrenstechnik

Anacomp 220.... für die Automation chemisch analytischer Anlagen

Kostenbewusste Qualitätskontrolle und Forschung setzen eine weitgehende Automation chemisch analytischer Laborarbeiten voraus. Denn nur diese erleichtert die Handhabung komplexer Geräte, erhöht die Reproduzierbarkeit der Analysen und befreit das Laborpersonal von der manuellen Durchführung eintöniger Routinearbeit.

Das moderne Konzept des Anacomp 220 und die umfassende Software erlauben die Steuerung



verschiedenster analytischer Geräte sowie die gleichzeitige Datenübernahme von 2 Detektoren und deren permanente Speicherung. Der Computer lässt sich mittels eines benutzerfreundlichen Betriebssystems im Dialog programmieren, erlaubt gleichzeitig die Verwendung aller wichtigen Programmiersprachen zur Herstellung zusätzlicher Anwender-Software und ermöglicht jederzeit den weiteren Ausbau zum Mehrplatzsystem mit zentralem Massenspeicher und die Verbindung zu Grossrechnern. Das Integrations-Softwarepaket erlaubt neben der permanenten Rohdatenspeicherung und Integration, mit automatischer oder manueller Basislinienkorrektur, eine übersichtliche Dokumentation und graphische Aufbereitung am Bildschirm und Plotter. Dank seiner simultanen Mehrprozessverarbeitung bleibt der Anacomp 220 auch während eines Laufes frei programmierbar.

Das neuartige Kontron-Betriebssystem KOS ist CP/M-kompatibel und erschliesst damit dem Anwender die meisten der kommerziell erhältlichen Software. Das System ist nicht nur gegen unbefugten Zugriff gesperrbar, sondern erfüllt auch die Bedingungen eines wirksamen Datenschutzes. **Leserdienst 70**

Varian liefert dem CERN 1500 Ionenpumpen

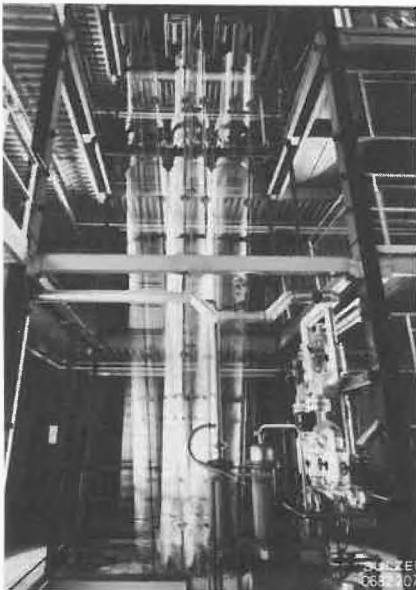
Die Industrial Product Operation von Varian hat zwei bedeutende Bestellungen für hochtechnologische Erzeugnisse erhalten, die für den neuen Teilchenbeschleuniger bestimmt sind, der sich am CERN in Genf im Bau befindet. Der Gesamtwert dieses Auftrages beträgt mehr als 1 Million Dollar. Varian liefert 1500 Ionenpumpen einer neuartigen Konstruktion, für die Erzeugung des für diesen Beschleuniger benötigten Ultrahochvakuums.

Die neue Pumpe mit der Markenbezeichnung «StarCell» wurde in Turin nach CERN-Spezifikationen für das LEP-Projekt entwickelt und konstruiert. Zum LEP-Projekt (Large Electron Positron Storage Ring, Grosser Elektron-Positron-Speicherring) gehört der Bau eines 27 km langen Ringtunnels zum Beschleunigen von Elektronen und Positronen. Untersucht werden die gegenseitigen Wechselwirkungen sowie die Wechselwirkung mit anderen Teilchen (Protonen und Antiprotonen), die mit am CERN bereits bestehenden Hochenergie-Beschleunigern erzeugt werden.

Varian liefert ferner rund 300 Tuner zum Abstimmen der Hochfrequenz in den Hohlraumresonatoren, die zum Beschleunigen der Teilchen dienen. **Leserdienst 71**

Kolonnen für schwimmende Produktionsanlagen

Der Einsatz schwimmender Produktionsanlagen für die Gewinnung von Rohstoffen aus dem Meer stellt neue Anforderungen an Verfahrenstechnik und Apparatebau. Hierzu gehören beispielsweise raumsparende Bauweise, höchste Zuverlässigkeit und Unempfindlichkeit gegenüber den Roll- und Stampfbewegungen einer schwimmenden Anlage. Rektifikation und Absorption sind oft wichtige Verfahrensstufen solcher Anlagen. Da Rektifikations- und Absorptionskolonnen freie Flüssigkeitsoberfläche haben, ist das Wissen über ihr Verhalten bei Bewegung besonders wichtig.

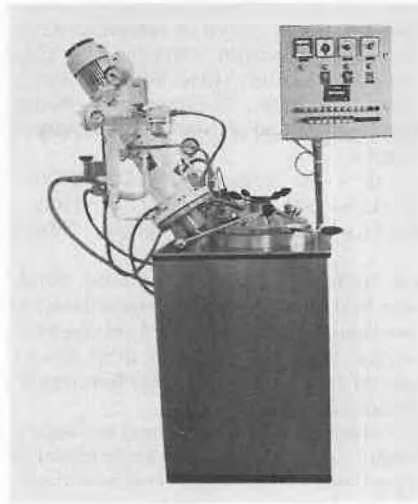


Um das Verhalten solcher Kolonnen bei Seegang zu untersuchen, hat Sulzer eine Versuchsanlage zur Simulation linearer Wellenbewegungen erstellt. Die Versuchskolonne hat 450 mm Innendurchmesser und rund 12 m Gesamthöhe. Erste Ergebnisse bestätigen, dass die Sulzer-Kolonnenfüllung «Mellapak» in hohem Masse unempfindlich gegenüber Wellenbewegungen und somit deren Trennleistung auch bei Seegang gewährleistet ist. **Leserdienst 72**

Edelstahl - Rührwerksbehälter mit vollkommen sterilem Funktionsablauf

Mit dem neuen AGAR-System können sterile Nährmedien für aerobe und anaerobe Mikroorganismen sowie für Zellkulturen rationell und von gleichbleibender Qualität herge-

stellt werden. Der Einsatz empfiehlt sich bei der Herstellung grosser Mengen an Medien für Bakteriologie, Mykologie und Virologie



sowie für Zellkulturmedien in der Industrie, Hygiene-, Diagnose- und medizinischen Instituten sowie Forschungseinrichtungen. Durch die Konstruktion des AGAR-Systems ist jedoch jeglicher Einsatz im Pharma-, Kosmetik- oder Lebensmittelbereich mög-

lich, bei dem es darauf ankommt, sterile wässrige oder schwach viskose Lösungen oder Suspensionen (die Hitzebehandlung vertragen) herzustellen und aseptisch abzufüllen. Ebenso ist der Einsatz als Ansatzbehälter für keimarme Lösungen möglich, die anschliessend durch eine leicht anzuschliessende Membranfilterbaugruppe ebenfalls «steril» abgefüllt werden können (z.B. Augentropfen).

Durch die bereits vorhandenen Möglichkeiten des AGAR-Systems, wie z.B. exakte Temperaturkontrolle, pH-Wert-Messung, sterile Luftzufuhr, Rührmöglichkeit, einfache Zugabe von Zusatzstoffen über verschiedene Impfstutzen usw., kann der Behälter nach der Sterilisation gleichzeitig zur Züchtung von aeroben und anaeroben Mikroorganismen verwendet werden (z.B. Impfsuspensionen für Fermentationen), d.h. die Züchtung grösserer Mengen von Bakterien, Hefen und Pilzen im Batch-Verfahren ist neben der Medienherstellung gleichzeitig zu bewältigen.

Das AGAR-System wurde im Labormasstab auch schon für die Gewinnung von Antibiotika eingesetzt und findet sicher noch bei anderen Fermentationsstudien Verwendung. Die Behälter sind lieferbar in den Grössen 100, 150, 200 und 500 l. **Leserdienst 73**

Kundenseminare

Seminare über Ionenselektive Elektroden

Orion Research beginnt eine Reihe von jeweils eintägigen, lokal durchgeführten Seminaren. Das Ausbildungsziel: Laborchefs und deren Mitarbeiter können sich dort über den neuesten Stand der ISE- und pH-Messtechnik informieren. Es wird nicht nur die Theorie behandelt, sondern vor allem anhand vieler Beispiele aus der Praxis die geeig-

nete Probenvorbereitung, Anwendungstechnik sowie die Eliminierung von Interferenzen und Störungen demonstriert. Kursgebühr: SFr. 40.— je Teilnehmer. In der Kursgebühr sind enthalten: 1 Handbuch für Ionenselektive Elektroden, Vortragsunterlagen, Kaffee, Erfrischung und Mittagessen. Die Teilnehmerzahl ist beschränkt. Interessenten werden gebeten, ihre Anmeldung an folgende Adresse zu richten: Orion Research AG, Föhnbrunnstr. 5, 8700 Küsnacht, Tel. 01/910 77 67 **Leserdienst 74**

Neue Firmenschrift

Kühlschmierstoffe — mikrobiell gefährdet

Öl-Wasser-Emulsionen als Kühlschmierstoffe haben ausgezeichnete Kühleigenschaften, sind preiswerter als reines Öl, werden aber auch leichter von Mikroorganismen befallen und können dann rasch verderben. Was es dabei alles für Verunreinigungen gibt, welche Arten von Keimen dahinterstecken und wie man sie am besten nachweisen kann, verrät Dr. Elke Just in ihrem Aufsatz «Mikrobielle Gefährdung von Kühlschmierstoffen». Die Sartorius GmbH hat diesen Beitrag ihrer

wissenschaftlichen Mitarbeiterin als Sonderdruck herausgebracht.

Die entscheidende Rolle beim Nachweis von derartigen Keimen haben die Nährkartonscheiben, deren einziger Hersteller Sartorius in Göttingen ist. Eine umfassende Angebotsübersicht mit zahlreichen Farbbildungen und genauen Beschreibungen, Bedienungs- und Literaturhinweisen sowie Angaben über Grundausrüstungen eines mikrobiologischen Labors enthält die 20seitige Druckschrift «Nährkartonscheiben und Nährmedien».

Interessenten erhalten dieses spezifische «Info-Package» auf Anforderung kostenlos mit **Leserdienst 75**

Firmenjubiläum

Zum 50-jährigen Firmenjubiläum der Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik, Basel

Obschon die wirtschaftlichen Vorzeichen besonders schlecht standen, fasste Willy A. Bachofen 1933 den Entschluss, am Nadelberg 14 in Basel eine mechanische Werkstätte zu eröffnen. Trotz Krisen- und Kriegszeit gelang es ihm, sein noch kleines Unternehmen während dieser kritischen Phase über Wasser zu halten. Der Drang, vorwärts zu kommen, liess sich nicht bremsen und nach Kriegsende wagte man sofort den Sprung über die Grenzen. In der Folge gelang es, einige technische Vertretungen zu gewinnen sowie mit Herrn Paul Schatz aus Dornach, dem Erfinder der dreidimensionalen Schüttel- und Mischbewegung, einen Lizenzvertrag abzuschliessen. Dank diesem Prinzip, das heute in der einzigartigen Mischmaschine *Turbula* weltweit angewendet wird, wurde Willy A. Bachofen in zahlreichen Branchen zu einem wesentlichen Qualitätsbegriff.



Abb. 1: Portrait von Willy A. Bachofen

Die Fabrikation und der Verkauf dieser Maschine schuf die finanzielle Basis, die es gestattete, von der Polytechna in Prag die Fabrikationsrechte für die erste horizontale Rührwerkskugelmühle in der Welt, die «*Dyno-Mill*» zu erwerben. Der Erfolg dieser beiden Maschinen sowie verschiedener anderer WAB-Produkte bildete die Grundlage für die Entwicklung der Firma zu ihrem heutigen Niveau. Nachfolgend sind einige typische Anwendungen kurz erläutert.

Genauigkeit im Dienste der Medizin

Zur Herstellung von Tablettenmischungen in der pharmazeutischen Industrie wird der *Turbula*-Mischer sehr geschätzt. Zur Verteilung einer geringen Wirkstoffmenge auf das Trägermaterial wird eine zuverlässige



Abb. 2: Der *Turbula*-Mischer Typ T500 mit montiertem Behälter von 500 l Inhalt zur Mischung von Tabletten-Rohstoffen

Mischgenauigkeit verlangt. Somit können kostspielige Analysen auf ein Minimum beschränkt werden.

Die *Dyno-Mill* in Forschung und Entwicklung

Chemische und pharmazeutische Fabriken, Spitäler, Hochschulen und Universitäten auf der ganzen Welt machen sich die Leistung und Vorteile von *Dyno-Mill* zunutze. Die *Dyno-Mill* kann z.B. Bakterien «desintegrieren», die Zellen schonend öffnen, so dass die Zellbestandteile keinen Schaden nehmen und der späteren Isolation zugänglich gemacht werden können.

Die Zellen, oft kleiner als ein tausendstel Millimeter, enthalten im Innern und in den Zellwänden eine Vielzahl von Enzymen. Diese freilegen und isolieren zu können, ist für viele Arzneimittel-Synthesen von entscheidender Bedeutung.

Ein weiteres Beispiel für die erstaunlichen Resultate guter Zusammenarbeit zwischen Forschung und Maschinenbau.



Abb. 3: Die *Dyno-Mill* Typ KDL für kontinuierlichen und diskontinuierlichen Betrieb

Fein-Mahlung und -Dispergierung in der Lack- und Farbenindustrie

Die seit vielen Jahren enge Zusammenarbeit mit seinen Kunden hat Willy A. Bachofen geholfen, der *Dyno-Mill* immer neue Anwendungsgebiete zu erschliessen.

Die ständig wachsenden Ansprüche an Lackfarben, Anstrichmitteln und Beschichtungsmassen konnten durch die intensive Arbeit an Formulierungen in Verbindung mit der revolutionierenden Mahltechnik der *Dyno-Mill* erfüllt werden.



Abb. 4: *Dyno-Mill* Typ KD 175 beim Einsatz zur Feinmahlung und Dispergierung von Auto-Decklacken und Grundierungen

Ob es sich um die Fabrikation von Grund- oder Decklacken für Autos, Anti-Fouling-Schiffsfarben, Car-Coatings, Lötstopplacken, Industrielacken oder Holzschutzfarben usw. handelt, die *Dyno-Mill* ist ein entscheidender Faktor in der Produktion. Sie ermöglicht durch beste Feinmahlung, Feinst-Dispergierung und Benetzung der Pigmente und Füllstoffe in den Lacksystemen dem Verwender der *Dyno-Mill* die Herstellung von Qualitäts-Produkten.

Ausblick

Dank bestgeschulter Mitarbeiter und modernster Produktionsmittel kann die Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik optimistisch in die Zukunft blicken. Als mittleres Unternehmen zählt man auf notwendige Beweglichkeit, sich den Bedürfnissen des Marktes anzupassen. Eine sinnvolle Erweiterung des Fabrikationsprogramms soll auch inskünftig die solide Basis erhalten und den Erfolg sichern.

mü

Berichte, Informationen

Wachsendes Informationsbedürfnis der Öffentlichkeit führt zu verstärkter Inanspruchnahme des Tox-Zentrums

(IC) Wie aus dem Jahresbericht 1982 des Schweizerischen Toxikologischen Informationszentrum hervorgeht, hatte das Tox-Zentrum nach einem Rekordzuwachs im Vorjahr im Berichtsjahr wiederum rund 10% mehr Anfragen zu beantworten. Die insgesamt Inanspruchnahme erhöhte sich auf 24'094 Fälle. Allein in den letzten drei Jahren nahm somit die Arbeit des Tox-Zentrums um 37% zu.

Zu beobachten ist seit einigen Jahren ein ständiges Anwachsen von Fragen, die als Ausdruck einer sich verallgemeinernden «Angst vor dem täglichen Gift» in der Nahrung, dem Wasser, der Luft und sogar den Medikamenten aufgefasst werden. Obwohl es sich hier nur selten um eigentliche Notfälle handelt, sind die Ratsuchenden doch sehr beunruhigt und erwarten eingehende Erklärungen.

Bei den Patienten ergab sich erneut die nun-

mehr als gesetzmässig zu bezeichnende Verteilung von rund 56% Kindern (meist Unfälle im Alter von 1-3 Jahren), und 44% Erwachsenen (oft absichtliche Selbstvergiftung).

Auch bei den Vergiftungsursachen findet man gegenüber dem Vorjahr nur geringfügige Verschiebungen. Im Vordergrund stehen die Medikamente, gefolgt von Haushaltprodukten und Schädlingsbekämpfungsmitteln, während die Naturtoxine eine geringere Rolle spielen. Anfragen im Zusammenhang mit Pflanzen nahmen jedoch zu.

Die schweren Vergiftungen sind zwar prozentual nochmals leicht zurückgegangen, doch sind daraus keine Schlüsse auf die besondere Wirksamkeit bestimmter Massnahmen zu ziehen. In absoluten Zahlen ausgedrückt waren es 885 Fälle (Vorjahr 882).

Wie in früheren Jahren hat das Tox-Zentrum auch 1982 dem Bundesamt für Gesundheitswesen schwere Vergiftungen mit Produkten, die dem Giftgesetz unterstehen, gemeldet. Ebenfalls in den Genuss solcher Meldungen kamen jene Mitglieder der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, die dies gewünscht hatten.

Das im Jahre 1966 vom Schweizerischen Apothekerverein ins Leben gerufene toxikologische Informationszentrum wird heute von einer privaten gemeinnützigen Stiftung getragen. Der Stiftungsorganisation gehören der Schweizerische Apothekerverein, die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie sowie die Verbindung Schweizer Ärzte an. Namhafte Beiträge leisten zudem auch die Kantone, die SUVA, die Privatassekuranz und private Gönner. Für die Zukunft in Frage gestellt ist der Beitrag des Bundes, nachdem das Eidg. Finanzdepartement im Rahmen der Sparmassnahmen dessen Streichung vorsieht. Dieser Vorschlag ist gegenüber dem Tox-Zentrum deshalb unbillig, weil der Bundesbeitrag nichts anderes als eine Abgeltung für Dienstleistungen darstellt, die ihm vom Tox-Zentrum laufend zur Verfügung gestellt worden sind und auf die der Bund auch in Zukunft nicht verzichten will und kann.

Der Jahresbericht des Tox-Zentrums ist in deutscher und französischer Sprache beim Schweizerischen Toxikologischen Informationszentrum, Klosbachstrasse 107, 8030 Zürich erhältlich.



Laborgeräte in Platin und Platinlegierungen von Johnson Matthey & Brandenberger AG

- Hochstehende Qualität
- Standardprodukte ab Lager
- Erhältlich in verschiedenen Legierungen:
Reinplatin, 5% Gold/Platin
ZGS-Platin und ZGS Gold/Platin
ZGS-Platin = Hochtemperatur Material mit längster Lebensdauer, durch Zirkonoxid verstärkt
- Spezielle Formen und Legierungen auf Anfrage
- Rücknahme und Raffination von gebrauchtem und Umwandlung in neues Material

Verlangen Sie ausführliche Unterlagen bei:

Johnson Matthey & Brandenberger AG
8052 Zürich - Tel. 01/3024488