

CHIMIA ³⁸

Beratende wissenschaftliche Mitarbeiter Consultants scientifiques à la rédaction Scientific Advisory Board

Prof. Dr. H. Ammann, Fribourg
Dr. M. Brönnimann, Burgdorf
Dr. H.G. Bührer, 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
Chimia
Postfach 2027
CH-4001 Basel

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

Gesamtherstellung, Druck und Vertrieb Production générale, impression et expédition Complete Production, Printing and Mailing

Birkhäuser AG, Graphische Unternehmen
Postfach 124, CH-4010 Basel
Tel. 061/766060, Telex 63475
Postcheckkonto Basel 40-291

Anzeigenverwaltung Publicité Advertisements

ASSA Schweizer Annoncen AG
Steinenvorstadt 79, CH-4001 Basel
Tel. 061/23 6606, Telex 62919

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



II

Übersichtsarbeiten Comptes rendus Review Articles

Forschung Wissenschaft, Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

Berger W., Kammer H.-W. Polymermischungen	391	Neusser H.J. Zwei Photonen-Spektroskopie innerhalb der Dopplerbreite — ein neuer Weg zur Untersuchung von innermolekularen Energieumverteilungsprozessen	379
Bodenhausen G. A Retrospection on Ten Years of Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy	215	Reller A. Untersuchungen von heterogenen Festkörperreaktionen	457
Darms R. Neuere Chemikalien für die Elektronik	13	Salzer A. Reaktivität und Selektivität in der Chemie der Diolefin-Metallkomplexe	421
Dixon J.B. A New Flame Ionization Detector (FID) for Liquid Chromatography	82	Scholer A., Achermann H.R. Automation im klinisch-chemischen Laboratorium	166
Dobler M. 18-Krone-6: Nur ein einfaches Molekül?	415	Solladié G. Uses of the Chiral Sulfoxide Group in Asymmetric Synthesis	233
Ehrenstein G.W., Spaude R., Bledzki A. Korrosive Einwirkung schwach konzentrierter Säuren auf Glasfasern und glasfaserverstärkte Harze	123	Spaude R. Korrosionserscheinungen an glasfaserverstärkten Giessharzen als Folge der Korrosion einzelner Elementarglasfasern	361
Eicke H.-F. Peter J.W. Debye's Beiträge zur Makromolekularen Wissenschaft — ein Beispiel zukunftsweisender Forschung	347	Stafast H., Huber J.R. Kalte Moleküle und schmalbandige Laser	1
Fauquex P.-F., Flaschel E., Renken A. Développement d'un réacteur enzymatique lit fluidisé à mélangeurs statiques: application à l'hydrolyse du lactose du petit-lait	262	Stork H. Zur Aufrechterhaltung von Motivation und Lebensnähe in einem fachlich anspruchsvollen Chemieunterricht	145
Fritz-Niggli Hedi Problematik von Risikoschätzungen: Beispiel kleiner Strahlendosen	86	Weber A., Barben Hulda Beurteilung ökologisch relevanter Daten neuer organischer Chemikalien	443
Geissbühler H. Biorational Reflections in Agricultural Chemical Research	307	Westerterp, K.R., Ptasinsky, K.J., Overtoom R.R.M. Multiple exotherme Reaktionen in gekühlten Rohrreaktoren	47
Krähenbühl U. Spuren von Asteroideneinschlägen auf der Erde. Neue Erkenntnisse aus chemischen Analysen alter Sedimentgesteine	107	Zehnder Margareta Struktureller Vergleich von Kobalt(III)- und Rhodium(III)-Komplexen als Sauerstoffträger	243
Kuhn H. Leben und Werk von Werner Kuhn, 1899-1963	191		
Luder J., Buck A. Partialkondensation eines Kohlendioxid-Ammoniak- Wasser Gasgemisches	321		
Maeder M., Fallab S. Kinetische Multikomponentenanalyse	269		
Meissner J. Alte und neue Wege in der Rheometrie der Polymer-Schmelzen / Teil I	35		
Meissner J. Alte und neue Wege in der Rheometrie der Polymer-Schmelzen / Teil II	65		
Müller K. Computer-Assisted Modeling and Examination of Protein-Molecule Complexes	249		

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				M			
Achermann H.R.	D 166	Flaschel E.	D 262	Maecke R.	E 284	Schindler H.	E 59
Ammann D.	B 440	Fritz-Niggli Hedi	D 86	Maeder M	D 269	Schläpfer-Dähler Marlise	B 316
Arber W.	E 371	Fuchs A.	E 26	Mareda J.	B 354, B 389	Schlunegger U.	B 387
Azzi A.	E 465			Meissner J.	A 35, A 65	Schmitt U.	B 438
		G		Merrifield B.	E 405	Scholer A.	D 166
B		Geissbühler H.	C 159, A 307	Metzger E.	B 440	Schulte-Frohlinde D.	C 121
Balikungerie A.	B 253	Ghisalba O.	E 136	Meyer A.	C 81	Seebach D.	E 24, B 255
Barben Hulda	D 443	Giovanoli R.	B 427	Milstein C.	E 405	Semenza G.	E 342
Bartels H.	E 26	Girard U.	E 24	Mitchel P.	E 25	Simon W.	B 440
Berg W.F. †	E 371	Gossauer A.	C 45	Müller K.	A 249	Sobotkiewicz, J.A.	E 26
Berger W.	D 391	Graf W.	E 136	Müller P.	E 56, B 79, B 389	Solladié G.	A 233
Bieri J.H.	B 316, B 429, B 435			Mutter M.	E 59	Spaude R.	D 123, D 361
Bigler P.	B 387	H				Stefast H.	A 1
Blanc J.	B 389	Habashi-Krayenbuhl D.	B 8	N		Stämpfli U.	B 157
Bledzki A.	D 123	Häner R.	B 255	Netto M.	B 427	Stauffer H.P.	E 56
Bodenhausen G.	E 136, D 215, E 284	Haerdi W.	B 253	Neuenschwander M.	B 157	Stern W.B.	E 59
Bor G.	E 371	Harrington W.F.	C 214	Neusser H.J.	A 379	Stierli F.	B 429, B 432, B 435
Bounameaux Y.	E 26	Hauser H.	E 136			Stork H.	A 145
Brandenberger H.J.	E 342	Heimgartner H.	B 316, B 357	O		Stumm W.	E 341
Buck A.	D 321		B 432, B 435	Obrecht D.	B 432	T	
Bünzli J.-C.G.,	C 259	Heizmann C.	E 371	Oosawa F.	C 213	Tabacchi R.	C 359
Burkhardt Th.	E 59	Huber J.R.	A 1	Overtoom R.R.M.	D 47	Tissot P.	E 371
		Hypólito, R.	B 427			Trost B.M.	C 319
C				P/Q			
Christen H.R.	E 96	I/J		Pelletier M.	B 253	V	
Consiglio G.	E 371	Jakober P.	E 283	Pfyffer J.	B 79	Valarelli J.V.	B 427
Corey E.J.	E 96, C 159	Janjic D.	B 8	Polak L.	E 26	Van der Meer S.	E 405
		Jefford Ch.W.	B 354	Prelog V.	E 25	Vepřek St.	E 342
D		Jenny W.	E 25	Pretsch E.	B 440	Viscontinini M.	B 429
Darms R.	D 13	Jerne N.	E 405	Prewo R.	B 435	Vliegenthart J.F.G.	C 80
Daul C.	E 284	Jørgensen Ch.K.	A 75	Prost J.	C 260		
De Gennes P.G.	C 211			Ptasinsky K.J.	D 47	W	
Demortier G.	C 117	K		Quack M.	B 438	Weber A.	D 443
Demuth M.	C 257	Kaden Th.	C 115			Wegner G.	C 212
Depmeier W.	E 25	Kammer H.-W.	D 391	R		Weissmann Ch.	E 25
Dixon J.B.	D 82	Köhler G.	E 405	Rachoñ J.	B 114	Wenger R.M.	C 11
Dobler M.	E 96, A 415	Koller P.	E 95	Reller A.	D 457	Westerterp K.R.	D 47
Dogan S.	B 8	Kordorouba V.	B 253	Renken A.	D 262	Wild U.	E 96
Dübal H.-R.	B 438	Krähenbühl U.	A 107	Richarz W.	E 283	Winterfeldt E.	C 118
		Kuchen A.	B 387	Rubbia C.	E 405	Wipf P.	B 357
E		Kuhn H.	A 191	Rüedi P.	E 284	Wolfram E.	C 160
Ehrenstein G.W.	D 123			Rys R.	E 25	Wokaun A.	E 465
Eicke H.F.	A 347	L				Z	
		Lacroix R.	E 25	S		Zehnder Margareta	A 243
F		Laube Th.	B 255	Salzer A.	E 96, A 421	Zigerlig B.	E 95
Fallab S.	D 269	Lederer E.	C 115	Sandhoff K.	C 260	Zollinger H.	E 59, E 283, E 342
Fauquex P.F.	D 262	Lehn J.-M.	C 121	Santschi P.	E 371	Zwicky H.	C 122
Fischli A.	E 26	Luder J.	D 321	Schaffner W.	E 342		
		Luisi P.L.	E. 406	Schefer U.	B 440		

IV

Sachverzeichnis Table des matières Subject Index

- A Forschung Wissenschaft
 B Kurze Mitteilungen
 C Vortragsreferate
 D Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen
 E Chronik
 F Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen
- A
 Actin Filaments and Muscle Contraction, Mobility of - C 213
 Agricultural Chemical Research, Biorational Reflections in - A 307
 akademischen Ausbildung des Chemikers, Gedanken zur - D 219
 Amidspaltung zur Racematspaltung von Aminosäuren, Anwendung der selektiven B 432
 Analytik, Vorsicht bei kleinen Werten — Leistungen und Tücken der - D 21
 4-Arylthio-3-oxazolin-5-onen, Arylthio-substituierte Nitrilide aus der Thermolyse von B 357
 Asteroideneinschlägen auf der Erde. Neue Erkenntnisse aus chemischen Analysen alter Sedimentgesteine, Spuren von - A 107
- B
 1,2,5,7-Benzothiazinonins, Überraschende Umlagerungen eines - B 316
 Berichte, Informationen F 33
 Bioorganic Chemistry: Models and Facts C 115
 Biotechnology, Report Outlines Future Role of - D 135
 Buchbesprechungen E 27, 60, 97, 137, 181, 223, 287, 342, 372, 406, 466
- C
 Carbenium Ions to Solvolysis of Bridgehead Substrates, Steric Effects on Reaction Rates. VII. Application of a New MM2 Force-Field for - B 389
 Carbohydrate Chains of Glycoproteins, Structure and Function of C 80
 Ceramic, Award for New Engineering D 340
 chaînes flexibles, Cinquante ans de statistiques sur les - C 211
 Chemie an den Schweizerischen Hochschulen, Arbeitsbericht über die D 328
 Chemie-Dissertationen Schweizer Hochschulen 1983 C 161
 Chemikalien für die Elektronik, Neuere - D 13
 Chemie in der BRD gab auch 1982 mehr für die Umwelt aus D 55
 Chemieunterricht, Zur Aufrechterhaltung von Motivation und Lebensnähe in einem fachlich anspruchsvollen A 145
 Chemie-Wirtschaft F 34, 64, 104, 142, 190, 229, 306, 348, 378, 413
 Chemikalien, Fotochemischer Abbau von - D 94
 Chiral Sulfoxide Group in Asymmetric Synthesis A 233
 Chromatographie ionique avec détecteur conductométrique et électrochimique couplés: application au dosage des nitrite, nitrate, chlorure et sulfate B 253
 Chronik C 25, 59, 96, 136, 222, 341, 371, 405, 465
 Cibachrome® Farbmikrofilme C 81
- Collisional Cooling in Supersonic Jets and Nuclear Spin Symmetry Conservation, High Resolution Interferometric Infrared Spectroscopy of CO₂ and CH₄ Vapour at Low Temperature Near 10 K: - B 438
 Computeranwendung im Labor, CAL - D 22
 Contractile Force in Muscle, Cross Bridge Movement and the Origin of - C 214
 Corrigendum D 23
 cristaux liquides, Polymorphisme et propriétés des - C 260
 Cryptomelane, Gibbs Free Energy of Formation of Synthetic - B 427
 Cycloadditions Towards Cyclopentanoids, The Chemists' Enzymes. Templates for - C 319
 Cyclosporine Analogues, Structure Activity Relationship of New - C 11
- D
 Debye's Beiträge zur Makromolekularen Wissenschaft — ein Beispiel zukunftsweisender Forschung, Peter J.W. - A 347
 Diolefin-Metallkomplexe, Reaktivität und Selektivität in der Chemie der - A 421
 Neue Druckschriften E 342, 373
- E
 Eicosanoid Field, Recent Studies in the - C 159
 Energieumverteilungsprozessen, Zwei Photonen-Spektroskopie innerhalb der Dopplerbreite — ein neuer Weg zur Untersuchung von innermolekularen - A 379
 Entsorgungskonzept der Schweizer Chemie, Ideenskizze zu einem - D 219
 Entsorgungsofferte, Chinesische - D 370
 Erde zum Treibhaus machen, Wie wir unsere - D 22
 Firmenschriften, Neue - F 32, 64, 103, 141, 190, 228, 348, 413
 Flame Ionization Detector (FID) for Liquid Chromatography, A New - D 82
- G
 Ganglioside im Nervensystem — Struktur, Stoffwechsel und mögliche Funktion C 260
 Gas Cloud Dispersal Tests D 369
 «Gen-Maschine», Schottische Wissenschaftler produzieren - D 340
 Giant Molecules: Theory and Applications, Small Particles, Large Surfaces, - C 160
 Giessharzen als Folge der Korrosion einzelner Elementarglasfasern, Korrosionserscheinungen an glasfaserverstärkten - D 361

- Glasfasern und glasfaserverstärkte Harze,
Korrosive Einwirkung schwach konzentrierter
Säuren auf - D 123
- Gold Jewelry Items,
Contribution of Nuclear but Nonradioactive
Methods to the Analysis of Ancient - C 117
- H
heterogenen Festkörperreaktionen,
Untersuchungen von - D 457
- Hochschule,
Erfahrungen im Alltag einer japanischen - D 403
- Hoffnungen?,
Enttäuschung - D 20
- Holzfäller sollen im Dunkeln tappen D 221
- 6-Hydroxymethylpterin und 6-Methyl-7,8-dihydropterin,
Über Pterinchemie, 83. Mitteilung [1]. Eine neue
intermolekulare Disproportionierung von
7,8-Dihydropterin: Umwandlung von
6-Hydroxymethyl-7,8-dihydropterin in - B 429
- I
ILMAC-Ausstellerberichte F 289
- Immunomodulators, Sleep Factors and Vitamins,
Muramyl-Peptides as - C 116
- Insecticide Agreement,
Anglo-Soviet - D 282
- IUPAC — the Secretary General's Column D 53
- K
Klärtschlammbestrahlung mit Cäsium-137,
Kommerzielle D 94
- klinisch-chemischen Laboratorium,
Automation im - D 166
- Kobalt (III)- und Rhodium(III)-Komplexen als
Sauerstoffträger,
Struktureller Vergleich von - A 243
- Kohlerdioxid-Ammoniak-Wasser Gasgemisches,
Partialkondensation eines - D 321
- 18-Krone-6: Nur ein einfaches Molekül? A 415
- Kuhn, 1899-1963,
Leben und Werk von Werner - A 191
- Kundenseminare F 347
- L
Laboratoriums- und Apparatechnik F 29, 62, 98, 139, 183, 225
343, 374, 409, 472
- Lanthanides et Ionophores:
Sondes Spectroscopiques? C 259
- Laser,
Kalte Moleküle und schmalbandige - A 1
- Laser-Urananreicherung dabei,
Japan bei der - D 282
- lichens — surprenante fabrique chimique: Les résultats
de la symbiose algue-champignon analysés par le
chimiste,
Les - C 359
- Lithium Selective Liquid Membrane Electrodes,
Lipophilic Neutral Carriers for - B 440
- Locust Hormone Isolated D 369
- M
Maturanden und Technik
Ergebnisse einer Befragung von 1700 deutsch-
schweizerischen Maturanden zur Studienwahl D 176
- Medizin,
Kunststoffe in der - D 134
- Meeresversenkung,
Der Schweizerische Bundesrat zur - D 135
- Mess- und Regeltechnik F 186
- Michael Additions of Lithium Enolates to E- and
Z-1-Nitro-1-propene,
Reversal of Product Configuration in - B 255
- Molkeverwertung,
Eine Methode der - D 340
- Multikomponentenanalyse,
Kinetische - D 269
- N
N-Acetyl- α -cyclopropanol-phenylalanin-dimethylamids;
Konfigurationsbestimmung der α,α -disubstituierten
Aminosäure,
Kristallstruktur eines - B 435
- Naturstoffsynthese,
Biosynthese als Navigationshilfe bei der - C 118
- Naturstoffsynthesen mittels photochemischer
Schlüsselreaktionen C 257
- Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,
A Retrospection on Ten Years of Two-Dimensional - D 215
- O
OECD Action on Transfrontier Movement of
Hazardous Waste D 135
- OECD Recommendation on Export of Banned Chemicals D 370
- OECD Takes Further Action to Internationally
Harmonize Chemical Management D 21
- ökologisch relevanter Daten neuer organischer
Chemikalien,
Beurteilung D 443
- Oscillatory Reactions in the System: 1,2-Dihydroxy-
3,5-Benzenedisulfonic Acid Disodium Salt
(Tiron)/BrO₃/H₂SO₄,
Uncatalyzed and Catalyzed - B 8
- Oxadiazolo [5,4-a] Phenoxazin-4-On,
Synthese und Charakterisierung von - B 387
- P
Pflanzenschutz,
Gedanken zur Zukunft des C 159
- [9.10-b]-Phenanthrofurane *via* Ring Expansion of a
Dichlorocyclopropane,
Synthesis of - B 79
- Phosphoranaloga von Aminosäuren und Peptiden:
 β -Lactam-Grundgerüst mit Aminomethylphosphon-
säure B 114
- photographische Entwicklung als kinetisches Problem,
Die - C 122
- Polymermischungen D 391
- Produkteinformation und Qualitätssicherung für
Entwicklungsländer D 54
- Protein-Molecule Complexes,
Computer-Assisted Modeling and Examination of - A 249

VI

Prozessicherheit in der chemischen Industrie, Instrumentarium und Systematik zur Gewährleistung der -	D 463	Strahlenbehandlung von Gummi, Japanisch-indonesische Zusammenarbeit bei der -	D 370
Push-Pull-Triacetylene und Push-Pull-Tetraacetylene	B 157	Strahlentodes, Chemie des zellulären	C 121
R		Structures surpamoléculaires, Récepteurs et corécepteurs	C 121
Radonkonzentration in Wohnräumen, Energiesparmassnahmen und -	D 370	T	
réacteur enzymatique lit fluidisé à mélanges statiques: application à l'hydrolyse du lactose du petit-lait,		Tetra-, Penta- und Hexapyrrol-Makrozyklen, Synthesen neuartiger -	C 45
Développement d'un -	D 262	Toxikologie und Fortpflanzung	D 94
Reaktionskalorimetrie im Sedex-Kalorimeter, Adiabatische -	F 469	Tromper le Mâle	D 369
Rearranging Polycyclic C ₈ H ₉ Cations, Dynamic Molecular Modelling. The Case of -	B 354	Two-electron Bond 1916-1984	A 75
Recherche Scientifique, Sens et Limités de la -	D 281	übermolekularer Strukturen, Vom Makromolekül zur makromolekularen Architektur: zu Bau und Funktionsweise -	C 212
Risikoschätzungen: Beispiel kleiner Strahlendosen, Problematik von -	D 86	V	
Rheometrie der Polymer-Schmelzen/Teil I, Alte und neue Wege in der -	A 35	Veranstaltungen	E 26, 59, 96, 137, 180, 222 284, 342, 371, 406, 465
Rheometrie der Polymer-Schmelzen/Teil II, Alte und neue Wege in der -	A 65	Verfahrenstechnik	F 228
Rohrreaktoren, Multiple exotherme Reaktionen in gekühlten -	D 47	Verfahrenstechnik/Chemieingenieurwesen — eine Berufs- und Studieninformation für Schüler und Lehrer	D 23
S		Vertretung, Neue -	F 64, 190
Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Mitteilungen des -	E 24, 56, 95, 136, 178, 222, 283, 341, 371, 405	W	
Schweizerisches Komitee für Chemie	E 179	Waste Plant Material Economically, Using -	D 94
		Weiterbildungskurse, Umfrage über -	D 280

Buchbesprechungen Livres commentés Book Reviews

Baltes W. Lebensmittelchemie. Heidelberger Taschenbücher, Band 228	372/373	Supplement Vol. B 2:	Rh - Rhodium Coordination Compounds with O- and N-Containing Ligands	182
Bates R.B. and Ogle, C.A. Carbonion Chemistry	467	Part. A 7:	Sc, Y, La-Lu Rare Earth Elements. Y, La and the Lanthanoids Minerals (Excluding Silicates)	181/182
Bock R., Fresenius W., Günzler H., Huber W., Tölg G. Analytiker Taschenbuch. Band 3.	224	Part. C 7:	Sc, Y, La-Lu Rare Earth Elements. Sulfides, Oxide Sulfides, Alkali, Thiometallates	28
Bodansky M. Principles of Peptide Synthesis. Reactivity and Structure. Vol. 16	287/288	Part. D 6:	Sc, Y, La-Lu Rare Earth Elements. Ion Exchange and Solvent Extraction Reactions. Organometallic Compounds	97
Boschke F.L. Oscillations in Chemical Reactions. Topics in Current Chemistry, Vol. 118	372	Supplement Vol. B 2:	Se - Selenium. Compounds with Halogens and Sulfur	407
Carter Forrest L. Molecular Elektronik Devices	137/138	Supplement Vol. B 2:	Si - Silicon. Properties of Crystalline Silicon Carbide. Diodes. Moleculr Species in the Gas Phase. Amorphous Silicon- Carbon Alloys.	408
Dehmlow E.V. and Dehmlow S.S. Phase Transfer Catalysis. Monographs in Modern Chemistry. Vol. 11	27	Supplement Vol. 4a/b:	S - Sulfur. Sulfanes	138
EAWAG Wasser. Eine Dokumentation über Wasser und Gewässerschutz	372	Supplement Vol. C 10:	U - Uranium. Compounds of Uranium with Sulfur	407
Ebert K. und Ederer H. Computeranwendungen in der Chemie. Eine Einführung in das Arbeiten mit Kleinrechnern.	138	Supplement Vol. C 13:	U - Uranium. Carbonates, Cyanides, Alkoxides, Carboxylates, Compounds with Silicon	408
Fabian P. Atmosphäre und Umwelt. Chemische Prozesse. Menschliche Eingriffe. Ozon-Schicht. Luftverschmutzung. Smog. Saurer Regen.	288	Supplement Vol. D 1:	U - Uranium. Properties of Uranium Ions in Solutions and Melts.	223
Fiechter A. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology. Vol. 29: Immobilized Biocatalysts — Saccharomyces Yeasts — Wastwater Treatment	407	Supplement Vol. B 5:	W - Tungsten. Tungstates of Group III A and III B Metals	223
Finch A.F. Theilheimer's Synthetic Methods of Organic Chemistry. Vol. 38	467	Part 3:	Ti - Organotitanium Compounds Mononuclear Compounds	466
Fresenius W., Günzler H., Huber W., Lüderwald I. Analytiker Taschenbuch, Band 4	468	Supplement Vol. 1:	F - Perfluorhalogenorgano Compounds of Main Group Elements. Compounds with Elements of Main Group 1 to 5 (excluding N) and with S (partially)	466
Fuhrhop J. and Penzlin G. Organic Synthesis. Concepts, Methods, Starting Materials.	60	Part. 8:	Sc, Y, La-Lu - Rare Earth Elements	466
Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Auflage 2nd Supplement Vol. 2: B - Boron Compounds. Boron and Halogens, Chalcogens. Carboranes. Formula Index	342	Part. A1:	Si - Silicon History	466
Part. 2: Part. A, Division I	138	1st Supplement Vol. 3:	Index, Formula Index B ₂ - B ₁₀₀	466
	182	Supplement Vol. B6:	W - Tungsten Anhydrons Tungstates Group IV A to VI B Metals	467
	182	1st Supplement Vol. 1: Part B 12:	Formula Index Ac to Au Fe - Organoiron Compounds Mononuclear Compounds 12	467
	28	Gordon P.F. and Greogry P. Organic Chemistry in Colour		181

VIII

Hay R.K.M. Chemie für Ökologen	287	Sanger W. Principle of Nucleid Acid Structure	468
Heiss R. und Eichner K. Haltbarmachen von Lebensmitteln. Chemische, physikalische und mikrobiologische Grundlagen der Verfahren	406	Schaltegger H. Theorie der Lebenserscheinungen	407/408
Heske F. Sicherheit in chemischen und verwandten Laboratorien	27	Scheffold R. Modern Synthetic Methods. 1983. Vol. 3: Transition Metals in Organic Chemistry	60
Kant H. Alfred Nobel. Biographien hervorragender Natur- wissenschaftler, Techniker und Mediziner, Band 63	27	Schindler J.G. und Schindler M.M. Bioelektrochemische Membran-Elektroden	97
Koryta J. and Stulik K. Ion-selective electrodes. Second edition.	223/224	Schweiz. Lebensmittelbuch Zweiter Band, Ringbuch IV. Kapitel 9: Speiseeis	288
Lauber K. Chemie im Laboratorium. Einführung in die allgemeinen theoretischen Grundlagen mit Einblick in die klinische Chemie und Biochemie. 4. Auflage.	60/61	Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage Band 23: Textilhilfsmittel bis Vulkanfiber.	61
Neumüller O.-A. Römpps Chemie-Lexikon, Band 3, H - L. Neubearbeitete und erweiterte 8. Auflage.	224	Band 24: Wachse bis Zündhölzer	224
Passarge E. Genetische Herkunft und Zukunft des Menschen	373	Wallwitz R. Praxisbezogene Anwendung der Microcomputer in der Naturwissenschaft	182
Prijs B. Chymia Basiliensis. Episoden aus der Basler Chemiegeschichte	182	Weiss A. und Witte H. Kristallstruktur und chemische Bindung	61
Rehm H.J. and Reed G. Biotechnology. A Comprehensive Treatise in 8 Volumes. Vol. 5: Food and Feed Production with Microorganisms	287	Willi A.V. Isotopeneffekte bei chemischen Reaktionen	27
		Ziegler E. Computer in der Chemie. Praxiorientierte Einführung	287
		Zogg M. Grundzüge der Verfahrenstechnik. Wärme- und Stofftransportprozesse	27/28

Forschung, Wissenschaft

Kalte Moleküle und schmalbandige Laser*

Herbert Stafast und J. Robert Huber**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

Abstract

The molecular beam technique is a beautiful tool to explore in great detail physical and chemical processes in molecules and in molecular systems. Over the last 15 years this method has provided new and fundamental data to the problem of how a chemical reaction is proceeding on a microscopic level.

With the introduction of pulsed and tunable narrow-band lasers, the pulsed molecular beam (supersonic jet) became the appropriate beam source, considerably enlarging the scope of this technique. The present article describes – from the chemist's point of view – the characteristics of different types of molecular beams and their applications to chemical problems.

1. Der Laser oder die geordneten Photonen

In den zwanziger Jahren, als die Spektroskopie noch eine wichtige Domäne der Physik war, hätten sie – so schreibt *E. Segrè* in seinem Buch «Die grossen Physiker und ihre Entdeckungen» [1] – oft darüber gewitzelt, dass gute Physiker im Himmel mit Apparaturen belohnt würden, die auf Knopfdruck elektromagnetische Strahlung jeder gewünschten Frequenz, Intensität, Polarisation und Fortpflanzungsrichtung aussenden können. Den heutigen Physikern und Chemikern (und nicht nur den guten) steht in Form des Lasers eine Lichtquelle zur Verfügung, die jenem Wunschapparat recht nahe kommt. Seit der theoretischen Beschreibung durch C.H. Townes und A.L. Schawlow und der ersten praktischen Ausführung durch T.H. Maiman im Jahre 1960 reisst die Folge von Weiter- und Neuentwicklungen an dieser aussergewöhnlichen Lichtquelle nicht ab. Die Kürze der Laserwellenlängen und der Lichtpulse, die spektrale Reinheit und Schmalbandigkeit des kohärenten Lichts, die Energie und Repetitionsrate der Laserpulse sowie die technische Betriebssicherheit der Lasersysteme werden stetig verbessert. Kaum beginnen die Metaldampflaser, allen voran der Kupferdampflaser, das Interesse der Photochemiker zu wecken, so sind bereits wieder die Vorzüge von freien Elektronenlasern intensiv im Gespräch. Die Eigenschaften derzeit verfügbarer, gepulster Lasersysteme sind in Tabelle 1 im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit in der Photochemie, der chemischen Kinetik, der analytischen Chemie und Spektroskopie [2] zusammen-

gestellt. Für eine Übersicht über Laseranwendungen in Chemie und Analytik sei auf unseren vorangegangenen Artikel in dieser Zeitschrift hingewiesen [3].

2. Der Molekülstrahl oder die geordneten Moleküle

Befinden wir uns mit den modernen Lasern schon weitgehend im «Himmel der Physiker», so muss der Chemiker seine Suppe zumeist noch in der «Hölle» kochen, selbst bei Experimenten in der vergleichsweise gut überschaubaren Gasphase. Die Moleküle eines Gases besitzen unter thermischen Bedingungen eine Energieverteilung entsprechend der Boltzmann-Statistik. Eine Untersuchung wird also an einem Ensemble vorgenommen, das Moleküle in verschiedenen Energiezuständen enthält. Dies erschwert oder verhindert gar die Erfassung von Molekülen in einem wohldefinierten Zustand. Demzufolge ist ein Ensemble von isoenergetischen Molekülen wünschenswert, bei dem sich alle Moleküle in demselben elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Zustand befinden und sich mit derselben Geschwindigkeit in derselben Richtung bewegen. Dieser Wunschvorstellung eines idealen Ensembles kommt der Überschall-Molekülstrahl sehr nahe. Mit Hilfe dieser Strahltechnik gelingt es, praktisch isoenergetische Moleküle in relativ hoher Teilchendichte zu präparieren, wobei die gleichgerichtete Bewegung der Moleküle bei nahezu identischer Geschwindigkeit Stossfreiheit im Versuchsraum gewährleistet [4].

Bei der Molekülstrahltechnik wird die thermische Energie im statistischen Gas (ungeordnete Bewegung der Teilchen in der Strahlquelle) teilweise in gerichtete Bewegungsenergie im Strahl umgewandelt. Diese von den Physikern schon lange auf Atome und zweiatomige Moleküle angewandte Technik ist in den letzten Jahren auch für Chemiker attraktiv geworden, nachdem der Überschallstrahl in Verbindung mit gepulsten Molekülstrahlquellen die Untersuchung grösserer Moleküle zulässt. Für einen schnellen Überblick sind die am häufigsten angewandten Typen von Molekülstrahlen in Abb. 1 vergleichend gegenübergestellt. Die Austrittswahrscheinlichkeit aus der thermischen (effusiven) Strahlquelle nimmt für die einzelnen Teilchen mit ihrer

* Eingegangen am 13. Oktober 1983.

** Korrespondenz-Adressat: Prof. Dr. J. R. Huber.

Tabelle 1: Technische Daten einer Auswahl von gepulsten Lasern im UV und sichtbaren Wellenlängenbereich: Abstimmbarkeit (kontinuierlich, diskret), Laserwellenlänge(n) λ , Spektrale Bandbreite $\Delta\lambda$, Lichtenergie E_p und Anzahl Photonen N_p pro Laserpuls, Pulsdauer τ , Pulsrepetitionsrate R und mittlere Laserleistung L (die Zahlen sind grössenordnungsmässige Angaben für kommerzielle Lasersysteme).

Laser	Abstimmbarkeit	λ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	E_p (mJ)	N_p	τ (ns)	R (s ⁻¹)	L (W)
F ₂	–	157	0.5	10	10 ¹⁶	10	1–100	0.01–1
ArF	–	193	2	250	5 · 10 ¹⁷	15	1–100	0.1–20
KrCl	–	222	2	30	5 · 10 ¹⁶	10	1–100	0.1–2
KrF	–	249	2	250	5 · 10 ¹⁷	10	1–100	0.1–20
Nd (4x ν)	–	266	–	50	10 ¹⁷	10	2–20	0.1–1
XeCl	–	308	2	200	5 · 10 ¹⁷	10	1–100	0.1–15
Farbstoff ¹⁾ (2x ν)	kont.	240–400	0.1–0.001	–	–	–	–	–
N ₂	–	337	0.01	5	10 ¹⁶	5	1–100	0.5
XeF	–	351	2	100	10 ¹⁷	10	1–100	0.1–5
Nd (3x ν)	–	355	–	100	10 ¹⁷	10	2–20	0.2–2
Kr-Ionen ²⁾	diskr.	406–676	0.005	10 ⁻⁵ –10 ⁻³	10 ¹³ –10 ¹⁵	0.2–15	10 ⁶ –10 ⁸	1
Ar-Ionen ²⁾	diskr.	458–530	0.005	10 ⁻⁵ –10 ⁻³	10 ¹³ –10 ¹⁵	0.2–15	10 ⁶ –10 ⁸	1
Farbstoff ¹⁾	kont.	330–900	0.1–0.001	–	–	–	–	–
Cu-Dampf	diskr.	511, 578	–	10	5 · 10 ¹⁶	20	5 · 10 ³	50
Nd ³⁾ (2x ν)	–	532	–	500	10 ¹⁸	10	2–20	1–10
Au-Dampf	–	628	–	5	10 ¹⁶	20	5 · 10 ³	25

¹⁾ Viele Farbstofflasereigenschaften sind durch die optische Pumpquelle (Blitzlampe oder Laser) bestimmt. Etwa 10 % des Pumplichtes (ca. 1 % bei Frequenzverdopplung) werden als abstimmbares Laserlicht erhalten.

²⁾ Dauerstrichlaser, die mit hoher Frequenz moduliert sind.

³⁾ Grundwellenlänge bei 1.06 μm (mehrere Laserlinien zwischen 1.058 und 1.066 μm).

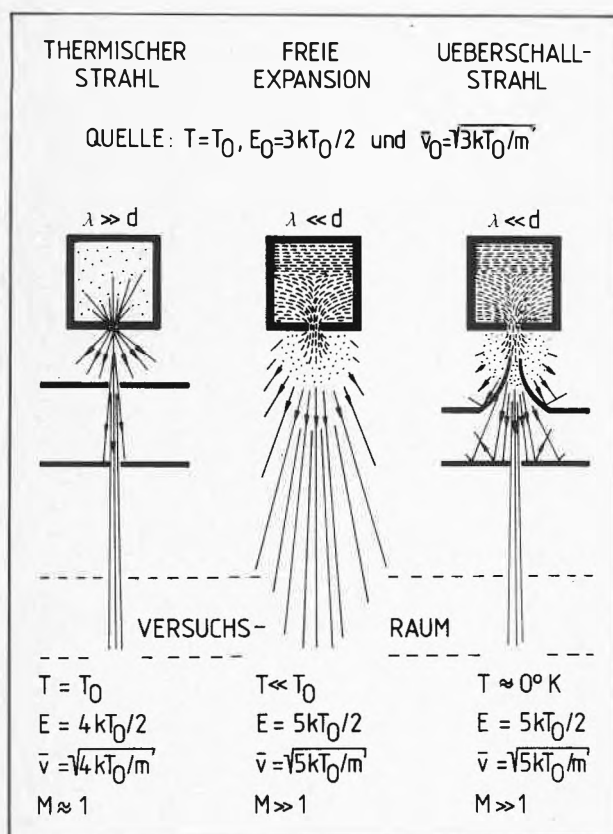


Abb. 1: Vergleich eines kollimierten, thermischen Molekülstrahles mit einer freien Expansion ins Vakuum (supersonic free jet) und einem kollimierten Überschallstrahl. Bei gleicher Temperatur T_0 , kinetischer Energie E_0 und mittlerer Geschwindigkeit \bar{v}_0 in der Strahlquelle führt das unterschiedliche Verhältnis der mittleren freien Weglänge λ zum Düsen-Öffnungsdurchmesser d , zu verschiedenen Werten von T , E , \bar{v} und der Machzahl M im Molekülstrahl (s. Text).

Geschwindigkeitskomponente in Strahlrichtung zu, so dass die mittlere kinetische Energie der Teilchen im Strahl gegenüber denen in der Strahlquelle erhöht ist. Im Überschallstrahl ist sie mit der Geschwindigkeit der kontinuierlichen Gasströmung durch die Düsenöffnung gegeben. Der entscheidende Unterschied zwischen den Strahltypen liegt aber weniger in den verschiedenen Translationsenergien als vielmehr in der Teilchendichte sowie der Gasabkühlung und dem damit verbundenen Anstieg der Machzahl im Überschallstrahl. Die Gasabkühlung – eine Folge der adiabatischen Expansion ins Vakuum – hält so lange an, bis durch die abnehmende Teilchendichte aus der kontinuierlichen Gasströmung mit vielen Stößen und damit grosser Wechselwirkung eine geradlinige, molekulare Bewegung ohne Stösse geworden ist. Die Wechselwirkungszone mit dem Kühleffekt erstreckt sich von der Düse stromabwärts auf einige Düsendurchmesser und wird durch einen hohen Staudruck in der Strahlquelle und eine Düsenöffnung begünstigt, die relativ gross zur mittleren freien Weglänge ist. Der Überschalleffekt entsteht durch die abnehmende Schallgeschwindigkeit $a = \sqrt{c_p RT/c_v M}$ und wird durch die Machzahl $M_0 = \bar{v}/a$ ausgedrückt. Dabei sind c_p und c_v die Molwärmern bei konstantem Druck und Volumen und M ist das Molekulargewicht (g/Mol). Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit $\bar{v} = \sqrt{5 RT_0/M}$ ist lediglich um $\sqrt{5/4}$ höher als im thermischen Strahl, obwohl andererseits die Machzahl um ein Vielfaches grösser ist. Nach einer einfachen Umrechnung erhält man den Zusammenhang zwischen der Machzahl und der Temperatur: $M_0 = \sqrt{5c_v T_0/c_p T}$ (für ein Edelgas mit $c_v/c_p = 3/5$, das von 300K auf 1K heruntergekühlt worden ist, beträgt somit $M_0 = 30$). Die lokale Tempera-

tur T im Strahl kann aus der gemessenen Geschwindigkeitsverteilung bestimmt werden.

Auf den ersten Blick erscheinen grosse, für den Chemiker interessante Moleküle ungeeignet für Überschallstrahlen, da ihr allgemein geringer Dampfdruck und ihr grosser molekülinterner Energieinhalt einer effektiven Abkühlung entgegenstehen. Durch Zugabe eines inerten Trägergases (meist Edelgas) kann jedoch nicht nur ein hoher Staudruck erzeugt werden, sondern die Trägergasatome reissen die Probesubstanz mit und bilden ein kühlendes Bad für die grossen Moleküle (seeded beam). Der Unterhalt eines kontinuierlichen Überschallstrahles erfordert einen grossen Substanzstrom und setzt eine schnelle Verdampfung beträchtlicher, fester oder flüssiger Mengen an Probesubstanz voraus. Dies kann durch die Verwendung einer gepulsten Molekülstrahlquelle, die sich bei gepulster Laseranregung ohnehin anbietet, elegant umgangen werden. Die bisher kürzesten Strahlpulse werden von dem in Abb. 2 dargestellten Pulsquellentyp geliefert. Bei diesem «schnellen Ventil» wird die Abstossung zwischen zwei elektrischen Leitern mit gegenläufiger Stromrichtung zur kurzzeitigen Öffnung der Düse ausgenutzt [5].

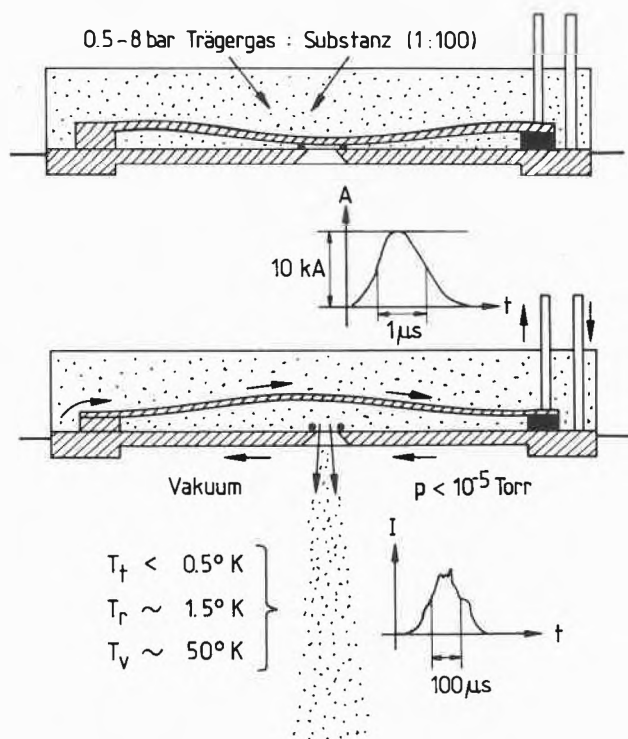


Abb. 2: Schnitt durch die gepulste Molekülstrahlquelle nach W. R. Gentry und C. F. Giese [5]. Ein elektrischer Strompuls (≥ 10 kA, Pulsdauer ~ 1 μ s) durchläuft die Bodenplatte des Ventilkörpers und in entgegengesetzter Richtung eine darauf befestigte, verbiegbare Metallschiene. Dadurch wird die Metallschiene entsprechend ihrer Elastizität kurzzeitig nach oben gebogen (Abstossung zweier elektrischer Leiter mit gegenläufiger Stromrichtung), so dass die in der Bodenplatte vorhandene Öffnung frei wird und das Gas im Ventilkörper ausströmen kann. Auf diese Weise können unter günstigen Bedingungen Molekülstrahlpulse von nur 10 μ s Halbwertsbreite erzeugt werden.

Erst die Verwendung gepulster Molekülstrahlquellen ermöglicht in vielen Fällen die Untersuchung ausgewählter Moleküle, die ansonsten aus technischen Gründen (z. B. thermische Belastbarkeit der zu verdampfenden Substanz) oder wegen des finanziellen Aufwandes (z. B. isotonenreine Präparate) scheitern müsste. Daneben sind die Unterschiede in den Anforderungen an die Pumpkapazitäten für kontinuierliche und gepulste Strahlen enorm. Für einen kontinuierlichen Strahl ist bei dem grossen Unterschied zwischen dem Staudruck in der Strahlquelle (0.1–10 bar) und dem Hintergrunddruck im Versuchsraum ($< 10^{-8}$ bar) differentielles Pumpen unumgänglich. Dagegen kann die gepulste freie Expansion direkt ins Hochvakuum erfolgen, da bei kurzer Pulslänge und grosser Gefässdimension der Druckanstieg im Versuchsraum erst nach Abschluss des Messprozesses erfolgt. Ein kontinuierlicher Überschallstrahl erfordert gegenüber einem gepulsten Strahl (10 Pulse/s von $\tau = 100$ μ s) zur Erzeugung derselben Teilchendichte im Versuchsraum nicht nur die 1000-fache Substanzmenge sondern eine über 100-fache Pumpkapazität, um das Hintergrundvakuum aufrecht zu erhalten. Für weniger begüterte Physikochemiker und Chemiker sind Überschallstrahlapparaturen deshalb erst mit der Einführung gepulster Strahlquellen erschwinglich geworden.

Für viele Experimente genügt die technisch sehr einfache freie Expansion ins Hochvakuum, bei der die Moleküle ähnlich einer Brause aus der Düse strömen [6]. Bei anspruchsvolleren Versuchen erfordert die Erzeugung eines intensiven, kollimierten Überschallstrahles, dass der zentrale Teil des kontinuierlichen Gasstromes nahe der Strahlquelle herausgeschält wird. Hierzu dienen trichterförmige Blenden (skimmer), bei denen bereits eine Unebenheit von wenigen Mikrometern an der Trichteröffnung oder eine um Bruchteile von Millimetern ungenaue Positionierung im Gasstrom zu Wirbelbildungen führt, die die Intensität des Überschallstrahles beträchtlich vermindern. Als Belohnung für diesen Aufwand erhält der Experimentator mit dem kollimierten Überschallstrahl ein dem Ideal sehr nahe kommendes, isoenergetisches Ensemble von isolierten Molekülen.

3. Laser und Molekülstrahl vereint

Spektroskopische Molekülstrahluntersuchungen

In Abb. 3 ist eine einfache, gepulste Molekülstrahlapparatur schematisch aufgezeigt. Sie ist für kinetische Laserspektroskopie ausgelegt und enthält als wesentliche Bestandteile eine gepulste Überschallstrahlquelle mit freier Expansion ins Hochvakuum, einen damit synchronisierten, gepulsten und kontinuierlich abstimmbaren Anregungslaser, digitale Datenerfassung und -verarbeitung sowie einen Prozessrechner zur Steuerung der Messungen. Als Primärinformation erhält man eine Emissions-Zerfallskurve, die im Idealfall die Zerfallskinetik eines individuellen Rotationszustandes im aus-

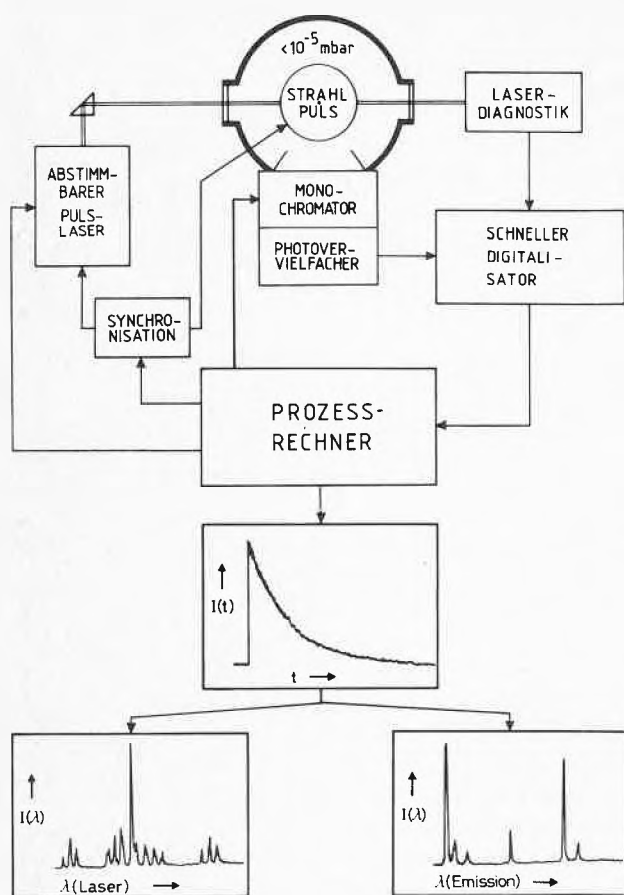


Abb. 3: Schema einer Molekülstrahlapparatur für kinetische Laserspektroskopie. Vom Prozessrechner wird die gepulste Molekülstrahlquelle geöffnet und synchronisiert dazu ein abstimmbarer Puls laser getriggert. Dieser kreuzt im rechten Winkel den Molekülstrahl (supersonic jet). Die Laserdiagnostik (Diode) startet einen schnellen Digitalisator, der das Emissionssignal der laserangeregten Moleküle über einen Photovervielfacher aufnimmt. Je nachdem, ob die Laseranregungswellenlänge oder die Beobachtungswellenlänge (Monochromatoreinstellung) variiert wird, liefert der Rechner nach Aufsummieren der Zerfallskurven und Subtraktion des Streulichts das Anregungsspektrum (links) oder das Emissionsspektrum (rechts).

gewählten Schwingungsniveau vom elektronisch angeregten Zustand des polyatomaren Probemoleküls dokumentiert. Durch Variation der Beobachtungswellenlänge kann das zugehörige Emissionsspektrum oder bei Veränderung der Anregungswellenlänge das (Fluoreszenz-)Anregungsspektrum, vorzugsweise bei spektral integrierter Beobachtung, aufgenommen werden. Nach der Datenauswertung wird wahlweise (siehe Abb. 3) die Amplitude $[I(t=0)]$ des Emissionszerfalls (\cong Intensität des Absorptionsüberganges) oder das Zeitintegral $\int_0^{\infty} I(t)dt$ der Zerfallskurve (\cong relativer Emissionsquantenausbeute) gegen die Anregungswellenlänge aufgetragen.

Bei diesem apparativen Aufbau durchkreuzt der Anregungslaserstrahl den gesamten Querschnitt der «Molekülbrause». Ist der Durchmesser des Laserstrahles klein

gegenüber dem Durchmesser der Brause, so erfolgen die Molekülanregung und die Emission praktisch ausschliesslich im Zentrum des Gasstrahles mit seiner hohen Teilchendichte und niedrigen Temperatur. Die Beiträge aus der wärmeren und «dünnere» Randzone sind deshalb vernachlässigbar. Die im Überschallstrahl erzielte Gasabkühlung erweist sich dabei als sehr vorteilhaft, zumal sie nicht nur die Translation, sondern, mit unterschiedlicher Wirkung, auch die internen Molekülfreiheitsgrade betrifft. In guter Näherung gilt, dass die Schwingungsfreiheitsgrade untereinander, wie auch die Rotationsfreiheitsgrade untereinander im Gleichgewicht stehen. Die Schwingungstemperatur T_{vib} kann aus der Intensität heisser vibronischer Banden bestimmt werden und die Rotationstemperatur T_{rot} aus der Intensitätsverteilung in der Rotationsfeinstruktur. Allgemein gilt die Reihenfolge $T_{\text{trans}} < T_{\text{rot}} < T_{\text{vib}}$ für die einzelnen Freiheitsgrade, deren partielle Entkopplung eine Folge des zeitlich begrenzten Kühlprozesses (Flug aus der Wechselwirkungszone) mit unvollständiger thermodynamischer Gleichgewichtseinstellung ist. Gegenüber der Tieftemperatur-Matrixtechnik mit vollständiger Gleichgewichtseinstellung sind die Moleküle im Überschallstrahl jedoch wirklich isoliert und enthalten in ihren Spektren die informationsträchtigen Rotationsfeinstrukturen.

Abb. 4 zeigt ein Anregungsspektrum mit aufgelöster Rotationsstruktur für das Molekül Propinal (HCCCHO) im Überschallstrahl im Vergleich zum Absorptionsspektrum aufgenommen bei Zimmertemperatur. Die Rotationsfeinstruktur des letzteren wird infolge der starken Bandenüberlagerungen bei polyatomaren Molekülen (grosse Besetzung der angeregten Rotationsniveaus im Grundzustand) vollständig «verwaschen» und kann auch mit schmalbandigen Spektroskopielasern nicht aufgelöst werden. Gegenüber dem Absorptionsspektrum bei 300 K ist das Anregungsspektrum im Überschallstrahl von heissen vibronischen Banden niederfrequenter Molekülschwingungen befreit. Zudem sind bei der tiefen Rotationstemperatur nur wenige Rotationsniveaus bevölkert und deshalb nur einige Übergänge anregbar. Folglich können sogar eng benachbarte vibronische Übergänge voneinander unterschieden werden, wie dies in Abb. 4 für eine Bandentrennung von nur 2.4 cm^{-1} aufgezeigt ist. Ist die gesamte Rotationsfeinstruktur spektral aufgelöst, dann wird die gezielte Besetzung individueller, zugeordneter Rotationszustände zugänglich. Nach dieser spektroskopischen Vorarbeit im Molekülstrahl kann das Emissionsverhalten der angeregten Moleküle spektral und kinetisch in zustandsselektiver Weise unter stossfreien Bedingungen untersucht werden.

Bei der kinetischen Untersuchung der Emission zeigen die Zerfälle unseres Demonstrationsmoleküls Propinal nicht nur eine Abhängigkeit von der angeregten Schwingungsmode sondern auch vom besetzten Rotationszustand [7]. Neben unterschiedlichen Lebenszeiten $\tau = 1/k_m$, werden auch qualitativ verschiedene Emissionszerfälle beobachtet, wie die Gegenüberstellung einer glatten und einer oszillierenden Zerfallskurve in Abb. 5 veran-

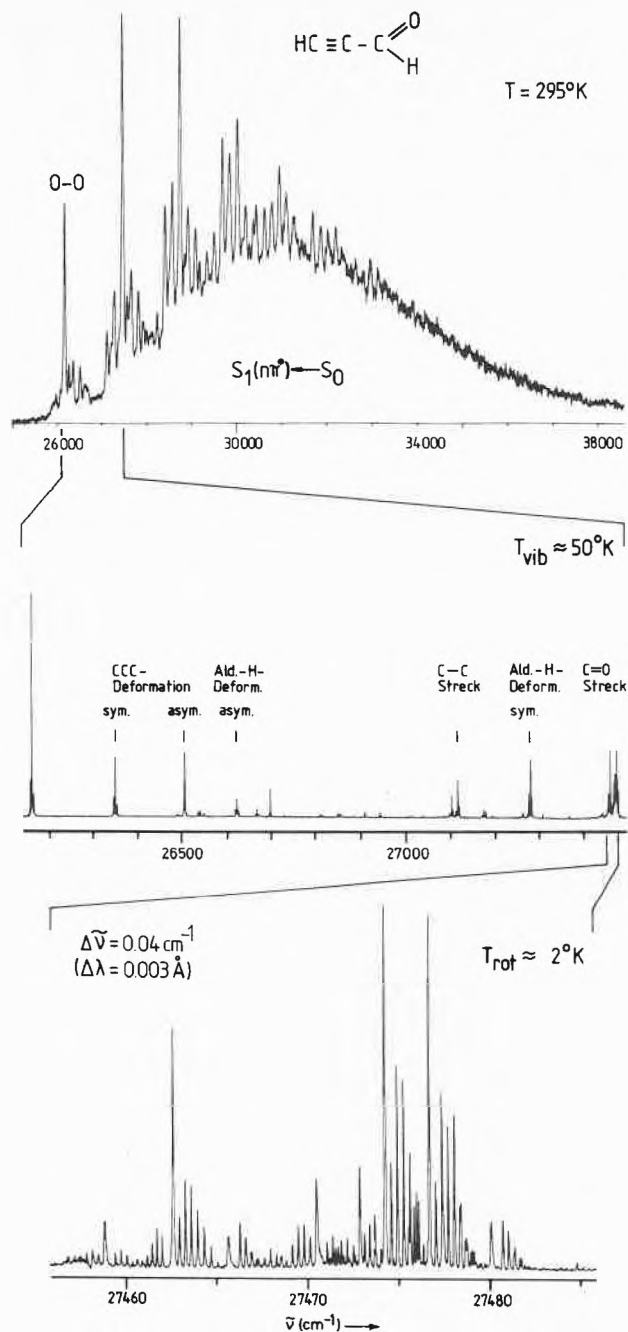


Abb.4: Vergleich eines $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorptionsspektrums von Propinal bei Raumtemperatur (oben) mit Ausschnitten der Laser-Anregungsspektren von kaltem Propinal nach einer freien Expansion. Im Übersichts-Anregungsspektrum in der Bildmitte sind einzelne vibronische Banden anhand der angeregten Molekülschwingungen charakterisiert. Der unterste Ausschnitt zeigt die aufgelösten Rotationsstrukturen von drei benachbarten vibronischen Banden in energetischen Abständen von 11.7 cm^{-1} und sogar nur 2.4 cm^{-1} (rechts).

schaulich. Die Modulation des Emissionszerfalls, der sogenannte «quantum beat» [8], entsteht hier durch die kohärente Laseranregung von S_1 - und T_1 -Rotationszuständen, die miteinander in Wechselwirkung stehen, und macht die zeitlich abwechselnde Besetzung des emittie-

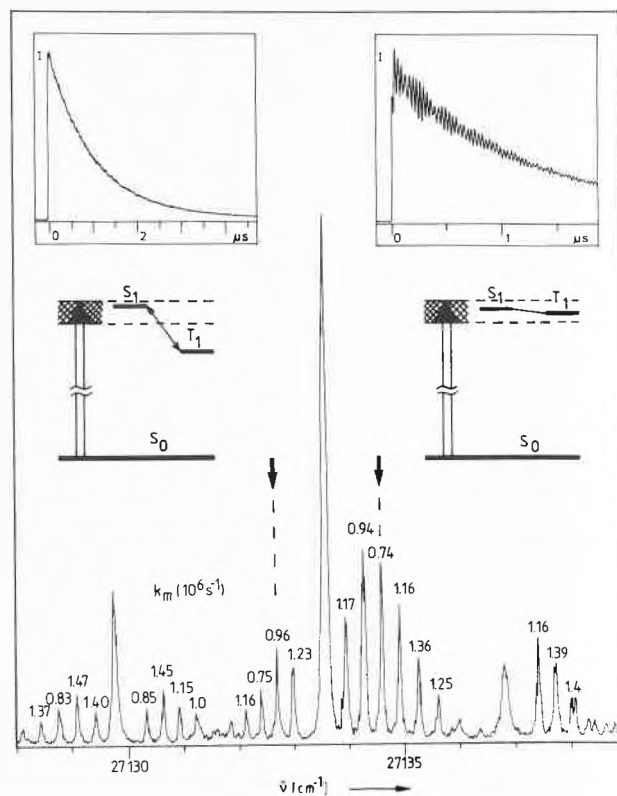


Abb.5: Rotationsstruktur der 6_0^1 -Banden ($\nu_6 \cong C-C$ -Streckschwingung) im S_1-S_0 -Fluoreszenz-Anregungsspektrum von kaltem $HC\equiv C-CHO$ ($T_{rot} \sim 2^\circ K$) zusammen mit Emissionszerfallskurven, vereinfachten Termschemata und kinetischen Daten. Die inversen Lebenszeiten $k_m = 1/\tau$ beziehen sich auf individuelle Rotationszustände im angeregten Schwingungszustand $\nu_6 = 1$ des S_1 -Zustandes. Die aufgezeigten Emissionszerfälle resultieren aus der Anregung in die mit Pfeilen markierten Rotationslinien. Der glatte exponentielle Zerfall entspricht dem Pumpen eines (reinen) S_1 -Zustandes, während der oszillierende Zerfall rechts auf die kohärente Anregung von S_1 - und T_1 -Zuständen zurückgeht. Dies ist in den Termschemata veranschaulicht, wobei die Schraffierung die spektrale Kohärenzbreite des Anregungslasers andeutet.

renden S_1 -Zustandes und des vergleichsweise «dunklen» T_1 -Zustandes unmittelbar ersichtlich [9].

Aus den Anregungsspektren und Zerfallskurven – aus den letzteren wurden die Spektren ja aufgebaut – lassen sich die Molekülschwingungsfrequenzen des elektronisch angeregten Moleküls auf Bruchteile von Wellenzahlen genau bestimmen. Mittels der Rotationskonstanten erkennen wir Änderungen der Molekülgeometrie in den einzelnen Schwingungszuständen und aus dem dynamischen Verhalten wird deutlich, welche Rolle die verschiedenen Molekülschwingungen und -rotationen für die Desaktivierung des angeregten Moleküls spielen.

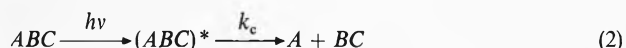
Chemische Molekülstrahlexperimente

Betrachten wir den unimolekularen Zerfall eines Moleküls, dem wir die zum Bindungsbruch notwendige Ener-

gie in Form von Licht zugeführt haben,



so wird für den produktorientierten Chemiker die wichtigste Frage sein: «Was sind die Fragmente?». Der Reaktionskinetiker hingegen, der den mikroskopischen Verlauf der Reaktion aufklären möchte, wird nach der konzeptionellen Trennung von Anregungs- und Zerfallsprozess gemäss



detaillierte Auskünfte verlangen: «Welche molekularen Grössen sind bei der Energieaufnahme wichtig? Welche Rolle spielen bei der Energieverteilung im aktivierten Molekül ABC^* die internen Freiheitsgrade, vor allem die Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade? In welchem Masse tragen schliesslich die einzelnen Freiheitsgrade zum Bindungsbruch bei?». Erst diese Informationen werden es ermöglichen, Zusammenhänge zwischen *Energie*, *Struktur* und *Dynamik* eines Moleküls aufzuklären [10]. Für derart präzise Auskünfte über eine chemische Reaktion – hier einer Photofragmentierungsreaktion – benötigen wir einen engen und parallelen Molekülstrahl wie er sich, wie oben beschrieben, mit Hilfe eines Skimmers sowie einer oder mehrerer Blenden erzeugen lässt.

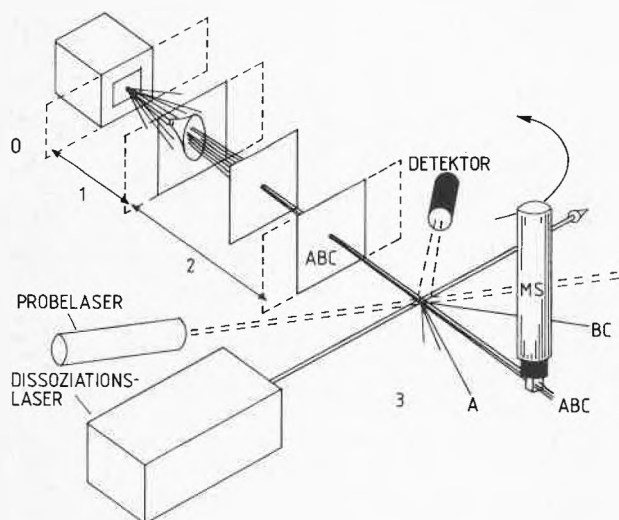
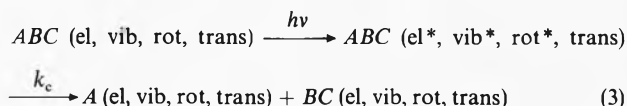


Abb. 6: Schematischer Aufbau eines kollimierten Überschall-Molekülstrahles für Photofragmentierung mit Produktanalyse. Nach dem Verlassen der Strahlquelle (0) werden die Moleküle ABC im Zentrum des Strahles mittels trichterförmigem «Skimmer» in Kammer 1 (Druck $\sim 10^{-3}$ mbar) herausgeschält, in Kammer 2 (Druck $\sim 10^{-5}$ mbar) durch Lochblenden kollimiert und in Kammer 3 (Druck $\sim 10^{-7}$ mbar) mit dem Dissoziationslaser angeregt. Unveränderte Moleküle ABC sowie Photofragmente A und BC werden vom Massenspektrometer MS in verschiedenen Winkelstellungen erfasst, identifiziert und so die Translationsenergien der Fragmente bestimmt. Der interne Energieinhalt der Fragmente kann zusätzlich durch Anregung mit einem Probelaser und Beobachtung mit einem geeigneten Detektor abgefragt werden.

Den experimentellen Aufbau für einen solchen kollimierten Überschallstrahl zeigt Abb. 6 zusammen mit Fragmentierungslaser und Detektorsystem für die Fragmente. Letzteres setzt sich zusammen aus einem Massenspektrometer und einem Probelaser. Der Massenspektrometer wird wahlweise als Quadrupol- oder Flugzeitmassenspektrometer betrieben und ermöglicht die chemische Analyse. Die Bestimmung der Energieverteilung auf den Fragmenten erfolgt mit Hilfe ihrer zustandsselektiven Anregung mit dem Probelaser. Mit dieser experimentellen Anordnung können nun die Moleküle ABC in einem wohldefinierten Zustand präpariert und ihre Photofragmente mit der erforderlichen Feinheit untersucht werden. Die zwei in entgegengesetzten Richtungen auseinanderliegenden Fragmente A und BC teilen die total zur Verfügung stehende Energie $E = h\nu - D$, wobei D die Dissoziationsenergie bedeutet. Ein Teil der Energie entfällt dabei auf die Anregung ihrer internen Freiheitsgrade, d. h. der Schwingungsfreiheitsgrade, der Rotationsfreiheitsgrade und eventuell der elektronischen Freiheitsgrade, während der Rest in translatorische Energie umgewandelt wird:



Die Energieverteilung auf die internen Freiheitsgrade der Fragmente kann beispielsweise über laserinduzierte Fluoreszenz abgefragt werden [11]. Ihr Translationsenergieinhalt zeigt sich in ihrer Flugbahn, bei der sich die Bewegung aus der Dissoziation mit der ursprünglichen Molekülstrahlbewegung überlagert. Mit zunehmender Translationsenergie weicht die Flugkurve der Fragmente von der Strahlrichtung ohne Fragmentierung ab und ist anhand des Ablenkwinkels quantitativ erfassbar. Für eine gute Winkelauflösung ist eine enge Geschwindigkeitsverteilung im Molekülstrahl günstig (Vorzug des Überschallstrahles) sowie eine räumliche Begrenzung der Dissoziationszone (lokalisierte Bestrahlung, schnelle Dissoziation). Beispielhafte Fragmentierungsexperimente im Molekülstrahl sind in neuester Zeit insbesondere in den Arbeitsgruppen von *Y. T. Lee* (Berkeley) und *R. Bersohn* (Columbia) ausgeführt worden [12]. Ihre Untersuchungen betreffen die Zersetzung nach IR-Multiphotonenanregung wie auch die UV-Photodissoziation und umfassen verschiedenartige Fragmentierungsprozesse vom einfachen Bindungsbruch bis zur Eliminierung grösserer Fragmente über konzertierte Mehrzentrenreaktionen.

In einer weiteren Entwicklungsstufe der Molekülstrahltechnik werden zwei Molekülstrahlen miteinander gekreuzt [13]. Je nach Versuchsanlage sind die Strahlen kontinuierlich oder gepulst, thermisch oder stark gekühlt. Die Experimente reichen von der nicht-reaktiven Streuung über die Komplexbildung der stossenden Partner bis hin zur bimolekularen chemischen Reaktion. Zur Aktivierung können die Atome oder Moleküle vor dem

Kreuzungspunkt der beiden Strahlen (selektiv) angeregt werden. Die Produktanalyse erfolgt nach den gleichen Methoden wie im Falle nur eines Molekülstrahles.

Die stossfreien Molekülstrahlbedingungen und die kurzzeitige Laserbestrahlung der isolierten Moleküle sichern physikalisch wohldefinierte Reaktionsbedingungen, die vom präparierten Anfangszustand zu den Primärprodukten in ihren reaktionsbedingten Energiezuständen führen und zwar ohne Verfälschungen durch Sekundärreaktionen. Bei den gekreuzten Molekülstrahlen sind in analoger Weise die Ausgangszustände der Reaktionspartner vor dem Stoss (und nur *einem* Stoss) sowie nach der (reaktiven) Wechselwirkung direkt messbar. So gesehen entsprechen die Experimente im Molekülstrahl denjenigen Reaktionsbedingungen, wie sie in der chemischen Formelsprache in idealisierter Weise ausgedrückt sind, bei grosszügiger Vernachlässigung beispielsweise von Lösungsmittel- und Oberflächeneffekten.

4. Erzeugung von «Exoten»

In den Überschall-Molekülstrahlapparaturen lassen sich nicht nur kalte Moleküle und (Photo-)Fragmente in isolierter Form erzeugen, sondern auch neue Molekülsysteme synthetisieren. Bei geeigneter Wahl der Expansionsbedingungen kommt es während der adiabatischen Abkühlung zur Kondensation von Molekülstrahlteilchen [14], die teilweise *in situ* hergestellt werden [15]. Dies führt zur Bildung exotischer Aggregate, die anschliessend mittels spektroskopischer Methoden identifiziert, untersucht und zur chemischen Reaktion gebracht werden können. Zu derart gebildeten Systemen zählen Dimere und Oligomere von Atomen und Molekülen [15], gemischte Van-der-Waals-Komplexe [17] von Bestandteilen des Gasgemisches sowie Cluster [18] aus sehr vielen gleich- oder verschiedenartigen Atomen und Molekülen. Durch die tiefe Temperatur im Überschallstrahl sind diese Aggregate stabilisiert und stehen während ihrer stossfreien Flugzeit vielseitigen Experimenten zur Verfügung.

Von den neuartigen Spezies im Überschallstrahl beeindrucken den theoretischen Chemiker die bislang wenig erforschten Systeme mit Metall-Metall-Bindungen [19], die Cluster als Übergangsstufe zwischen Einzelatomen und Festkörpern [20] oder die Van-der-Waals-Moleküle mit vielfach unerwarteter und unverständlicher Geometrie [21]. Der chemische Kinetiker erwartet aus Untersuchungen solcher Spezies Einsicht in die Wirkung von Katalysatoren, von Oberflächen ganz allgemein oder auch von «Lösungsmittelkäfigen», die quasi-kontinuierlich durch die steuerbare Kondensation im Strahl aufgebaut werden können [22].

Wie diese letzten Beispiele verdeutlichen, werden in Zukunft mit dieser Methode neuartige Experimente zu sehr relevanten chemischen Fragestellungen möglich. Dass die Molekülstrahltechnik bereits praktische Anwendung findet, zeigt der Einsatz der Molekülstrahl-Epitaxie in der Halbleiterherstellung.

Dankadresse

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung ihrer Forschungsvorhaben im Rahmen der Laserspektroskopie und Laserchemie im Molekülstrahl. Frl. M. Hofmann sei für die Anfertigung der Zeichnungen gedankt.

Literaturübersicht

- 1 E. Segre: «Die grossen Physiker und ihre Entdeckungen» (Piper, München 1982).
- 2 s. auch: W. Demtröder: «Laser Spectroscopy», Springer Series in Chemical Physics, Vol. 5, 2. edition (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1983).
- 3 H. Stafast und J. R. Huber: *Chimia* 36, 109 (1982).
- 4 H. Ashkenas und F. S. Sherman: Proc. Int. Symp. Rarefied Gas Dynamics, 4th, Toronto 1964, Vol. 2, edit. by J. H. de Leeuw (Academic Press, New York 1966) p. 84; J. B. Anderson, R. P. Andres und J. B. Fenn: *Adv. Chem. Phys.* 10, 275 (1966); J. B. Anderson: in «Gasdynamics», Vol. 4, edit. by P. P. Wegener (Marcel Dekker, New York 1974) p. 1; T. C. English und J. C. Zorn: in «Methods of Experimental Physics», Vol. 3, Part B, edit. by D. Williams (Academic Press, New York, London 1974) p. 669 sowie K. L. Saenger: *J. Chem. Phys.* 75, 2467 (1981) und darin zitierte Literatur.
- 5 W. R. Gentry und C. F. Giese: *Rev. Sci. Instrum.* 49, 595 (1978).
- 6 D. H. Levy, L. Wharton und R. E. Smalley: in «Chemical and Biochemical Applications of Lasers», Vol. II, edit. by C. B. Moore (Academic Press, New York, San Francisco, London 1974) p. 1; D. H. Levy: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 31, 197 (1980) sowie R. Bersohn, U. Even und J. Jortner: *J. Chem. Phys.* 78, 2163 (1983).
- 7 H. Stafast, H. Bitto und J. R. Huber: *J. Chem. Phys.* 79, 3660 (1983).
- 8 Dieser Effekt wurde für polyatomare Moleküle erstmals an Biacetyl demonstriert von J. Chaiken, T. Benson, M. Gurnick und J. D. McDonald: *Chem. Phys. Letters* 61, 195 (1979); vgl. auch J. Chaiken, M. Gurnick und J. D. McDonald: *J. Chem. Phys.* 74, 106 (1981).
- 9 H. Bitto, H. Stafast, P. Russegger und J. R. Huber: *Chem. Phys.*, im Druck.
- 10 K. R. Wilson: in «Chemistry of the Excited States», edit. by J. N. Pitts, Jr. (Gordon and Breach, New York 1970); R. Bersohn und S. H. Lin: *Adv. Chem. Phys.* 16, 67 (1969); R. N. Zare: *Molec. Photochem.* 4, 1 (1972); W. Gelbart: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 28, 323 (1977) sowie M. Shapiro und R. Bersohn: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 33, 409 (1982).
- 11 C. C. Hayden, D. M. Neumark, K. Shabotake, R. K. Sparks und Y. T. Lee: *J. Chem. Phys.* 76, 3607 (1982) sowie J. Pfab, J. Häger und W. Krieger: *J. Chem. Phys.* 78, 266 (1983).
- 12 Aa. S. Sudbø, P. A. Schulz, E. R. Grant, Y. R. Shen und Y. T. Lee: *J. Chem. Phys.* 70, 912 (1979); P. A. Schulz, Aa. S. Sudbø, D. J. Krajnovich, H. S. Kwok, Y. R. Shen und Y. T. Lee: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 30, 379 (1979); P. Ho, D. J. Bamford, R. J. Buss, Y. T. Lee und C. B. Moore: *J. Chem. Phys.* 76, 3630 (1982); S. J. Lee und R. Bersohn: *J. Phys. Chem.* 86, 728 (1982); F. Huisken, D. Krajnovich, Z. Zhang, Y. R. Shen und Y. T. Lee: *J. Chem. Phys.* 78, 3806 (1983); L. J. Butler, D. Krajnovich, Y. T. Lee, G. Ondry und R. Bersohn: *J. Chem. Phys.* 79, 1708 (1983) sowie I. P. Herman, F. Magnotta, R. J. Buss und Y. T. Lee: *J. Chem. Phys.* 79, 1789 (1983).

- 13 *D. R. Herschbach*: Adv. Chem. Phys. 10, 319 (1966);
W. R. Gentry: in «Electronic and Atomic Collisions», edit.
by *N. Oda* und *K. Takayanagi* (North-Holland Publishing
Co. 1980) p. 807 sowie *T. Trickl* und *J. Wanner*: J. Chem.
Phys. 78, 6091 (1983).
- 14 *F. Hagen*: in «Gasdynamics», Vol. 4, edit. by *P. P. Wegener*
(Marcel Dekker, New York 1974) p. 93.
- 15 *T. G. Dietz*, *M. A. Duncan*, *D. E. Powers* und *R. E. Smalley*:
J. Chem. Phys. 74, 6511 (1981) sowie *J. W. Farthing*, *I. W.*
Fletcher und *J. C. Whitehead*: J. Phys. Chem. 87, 1663
(1983).
- 16 *M. A. Hoffbauer*, *K. Liu*, *C. F. Giese* und *R. W. Gentry*:
J. Chem. Phys. 78, 5582 (1983);
C. A. Haynam, *D. V. Brumbough* und *D. H. Levy*: J. Chem.
Phys. 79, 1581 (1983) sowie *L. Young*, *C. A. Haynam* und
D. H. Levy: *ibid.* 79, 1592 (1983).
- 17 *M. A. Hoffbauer*, *C. F. Giese* und *W. R. Gentry*: J. Chem.
Phys. 79, 192 (1983);
K. Rademann, *B. Brutschy* und *H. Baumgärtel*: Chem. Phys.
80, 129 (1983);
F. A. Baiocchi, *J. H. Williams* und *W. Klemperer*: J. Phys.
Chem. 87, 2079 (1983).
- 18 *A. Herrmann*, *E. Schumacher* und *L. Wöste*: J. Chem. Phys.
68, 2327 (1978);
A. Herrmann, *S. Leutwyler*, *E. Schumacher* und *L. Wöste*:
Helv. Chim. Acta 61, 453 (1978);
J. Mühlbach, *P. Pfau*, *K. Sattler* und *E. Recknagel*: Z. Phys.
B47, 233 (1982);
R. H. Heenan und *L. S. Bartell*: J. Chem. Phys. 78, 1270, 1275
(1983);
E. L. Quitevis, *K. H. Bowen*, *G. W. Liesegang* und *D. R.*
Herschbach: J. Phys. Chem. 87, 2076 (1983);
D. E. Powers, *S. G. Hansen*, *M. E. Geusic*, *D. L. Michalopoulos*
und *R. E. Smalley*: J. Chem. Phys. 78, 2866 (1983).
- 19 *S. Leutwyler*, *T. Heinis*, *M. Jungen*, *H.-P. Haerri* und
E. Schumacher: J. Chem. Phys. 76, 4290 (1982) sowie
J. B. Hopkins, *P. R. R. Langridge-Smith*, *M. D. Morse* und
R. E. Smalley: J. Chem. Phys. 78, 1627 (1983).
- 20 *D. E. Powers*, *S. G. Hansen*, *M. E. Geusic*, *D. L. Michalopoulos*
und *R. E. Smalley*: J. Chem. Phys. 78, 2866 (1983).
- 21 *F. A. Baiocchi* und *W. Klemperer*: J. Chem. Phys. 78, 3509
(1983);
R. S. Altmann, *M. D. Marshall*, *W. Klemperer* und *A. Krup-*
nov, J. Chem. Phys. 79, 52 (1983) sowie *R. S. Altmann*,
M. D. Marshall und *W. Klemperer*, J. Chem. Phys. 79, 57
(1983).
- 22 *P. M. Felker* und *A. H. Zewail*: J. Chem. Phys. 78, 5266
(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.

Uncatalyzed and Catalyzed Oscillatory Reactions in the System: 1,2-Dihydroxy-3,5-Benzenedisulfonic Acid Disodium Salt (Tiron) / BrO₃⁻/H₂SO₄. Kinetic Study of the Decrease in Tiron Concentration by HPLC.*

Dominique Habashi-Krayenbuhl, Sélim Dogan** and Désimir Janjic***
University of Geneva, Department of Physical Chemistry
30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Geneva 4 (Switzerland)

Abstract

Oscillatory behaviour in the redox potential of the tiron/BrO₃⁻/H₂SO₄ system is reported for the uncatalyzed, the cerium (IV) as well as the ferrioxal catalyzed systems. The effect of temperature, the rate of decrease in [tiron] were investigated for the catalyzed and uncatalyzed systems. Pentabromoacetone, a reaction product, was isolated from the reaction medium.

Introduction

The most commonly known oscillatory reaction, the Belousov-Zhabotinskii reaction, occurs when malonic

acid is added to an aqueous bromate acid solution containing a cerium salt as catalyst [1]. The colour of the mixture changes periodically from yellow to colourless. Measurements of the electrical potential of the working solution show oscillations, reflecting oscillation in intermediate product concentrations. Chemical oscillations have equally been produced with organic substrates other than malonic acid [2]. More recently, it has been found that many aromatic compounds could produce oscillations even without a catalyst [3].

A detailed mechanism was first proposed by *Field et al.* [1] which was modified later to adapt it to new systems [4]. The thermodynamical aspects of these reactions have been reviewed [5].

* Received November 17, 1983

** Present address: Laboratoire Cantonal de Chimie, Case postale 109, 1211 Genève 4 (Suisse)

*** Author to whom correspondence may be addressed

Our choice of tiron as organic substrate was prompted by our interest in the effect on the oscillatory phenomenon of benzene ring substituents other than those previously reported [3]. We found that it could produce oscillations in a BrO_3^- /aqueous sulfuric acid solution. The purpose of our study was to investigate differences between the uncatalyzed system, systems catalyzed by either cerium (IV) or ferroin by means of potentiometric measurements and to compare the effects of temperature on these systems.

A reaction product, pentabromoacetone, was isolated and identified. We then investigated the fate of the organic product: the consumption rate of tiron was measured by HPLC (high-performance liquid chromatography) using an electrochemical detector. The kinetic rate constant for the reaction was calculated for the three afore-mentioned systems at different temperatures and the corresponding activation energies were determined.

Experimental

The redox potentiometric measurements were obtained by means of a platinum electrode and a mercury (II) sulfate reference electrode. A thermostatted and magnetically stirred glass reactor was used, the total volume of solution was always 50 ml.

Liquid chromatography: A Beckman 112 single-piston pump equipped with an Altex 210 injection valve, an Altex Ultrasphere-ODS 5 μm (250 \times 4.6 mm) reversed-phase column was used; the flow rate of the eluent was 0.8 ml/min. The detection system consists of a Metrohm 656 electrochemical detector with detecting cell and electrode and a Metrohm 641-VA detector for adjustment of the polarisation potential and for measurement of the current. In our experiments, a polarisation potential of + 800 mV was applied.

Reagents: Tiron, KBrO_3 (p.a. Fluka), $\text{Ce}(\text{SO}_4) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 (p.a. Merck), ferroin solution was prepared by the action of FeSO_4 on orthophenanthroline.

The elution solvent for HPLC was prepared by dissolving 5g of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (p.a. Merck) in 1 l. of aqueous CH_3COOH 5×10^{-2} M and then degassed using ultrasound.

Results

For the uncatalyzed system A, for the cerium (IV) catalyzed system B and for the ferroin catalyzed system C, $[\text{tiron}] = 2.22 \times 10^{-2}$ M, $[\text{BrO}_3^-] = 7 \times 10^{-2}$ M and $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.5$ M. For systems B and C, $[\text{catalyst}] = 5 \times 10^{-4}$ M.

In all experiments, tiron was added to the acidic bromate solution. The solution immediately turns to a dark red colour which slowly disappears. A white precipitate

is slowly formed, the chemical composition of which was found to be pentabromoacetone.

Redox potentiometric measurements. Effect of temperature

Fig. 1(a), 1(b) and 1(c) exemplify the temporal oscillations of the redox potential for systems A, B and C; typical values are given in table 1. In all three systems, one notices a short induction period followed by a jump in potential of about 170 mV. This is followed by a second longer induction period, the duration of which varies from 11 minutes for B to 30 minutes for C at 35.5°C. The number of oscillations and their frequency increase in the cerium (IV) and ferroin catalyzed systems. As for other chemical oscillators, the induction period decreases

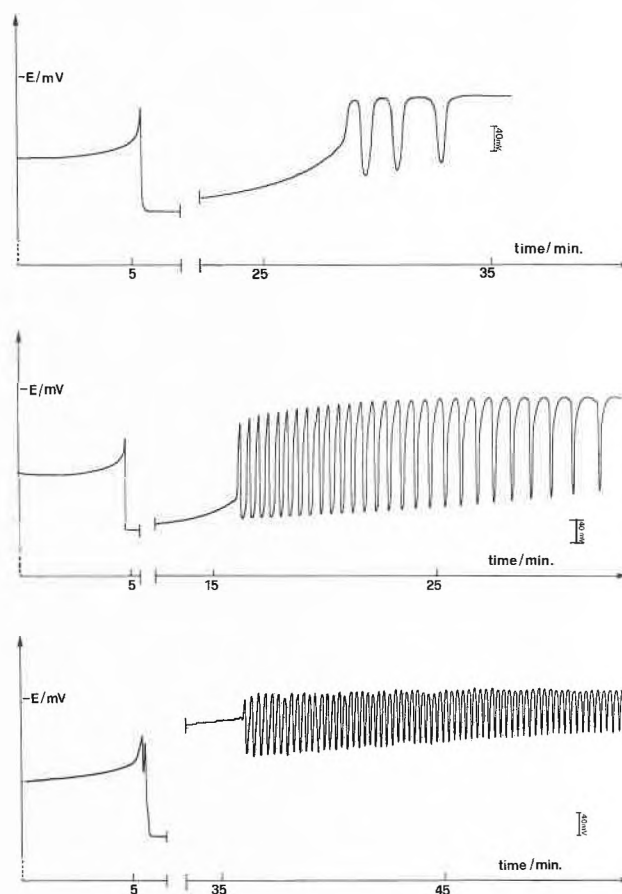


Fig. 1 (a-c): For uncatalyzed system A (1 a), for Ce (IV) catalyzed system B (1 b) and for ferroin catalyzed system C (1 c), $[\text{tiron}] = 2.2 \times 10^{-2}$ M, $[\text{BrO}_3^-] = 7 \times 10^{-2}$ M, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.5$ M; for B and C, $[\text{catalyst}] = 5 \times 10^{-4}$ M. $T = 35.5^\circ\text{C}$.

Table 1: Tiron/ BrO_3^- / H_2SO_4 system. Influence of the catalysts on the oscillatory phenomenon for $T = 35.5^\circ\text{C}$. Concentrations A, B, C as for fig. 1.

System	1st $t_{\text{ind.}}$ min	2nd $t_{\text{ind.}}$ min	Number of oscillations	Period of 2nd oscillation min	Amplitude of 2nd oscillation mV
A	5,4	23,2	3	1,4	130
B	4,7	11,3	23	0,45	180
C	5,4	30,5	164	0,3	108

with increasing temperature and $\ln 1/t_{\text{ind.}}$ is a linear function of $1/T$ [6] where $t_{\text{ind.}}$ is the total induction period and $25^\circ\text{C} \leq T \leq 45^\circ\text{C}$. The Arrhenius equation is used to calculate the corresponding activation energies. These values are listed in table 2 and are of the same order of magnitude as those usually found for chemical oscillators [6]. Both without catalyst (A), and with cerium (IV) (B), similar activation energies are observed although the induction period for A is twice that of B. Activation energy is highest for the ferriin catalyzed system for which the induction period is also the longest.

Table 2: Temperature dependence of the induction period. Activation energies for systems A, B, C, concentrations as for fig. 1.

System	E_a kJ · mol ⁻¹
A	73
B	75
C	84

Formation of pentabromoacetone (PBrA)

The reaction medium tiron/ BrO_3^- /dilute sulfuric acid brings about the formation of PBrA with or without a catalyst and also for reagent concentrations out of the range of the oscillatory conditions. PBrA occurs in the crystalline form in the reaction vessel. Different methods were used to determine the structure of the white precipitate. Melting point: 78°C (litt.: 73.2°C [7]).

UV: λ_{max} : 261 nm (in CCl_4)

NMR: $\delta = 6.8$ ppm

IR: 1760 cm^{-1} (C=O vibration with halide substituents)

Mass spectrometry: 452 ($\text{HBr}_2\text{CCOCBr}_3$); 279 ($-\text{COCBr}_3$); 251 ($-\text{CBr}_3$); 201 ($-\text{COCBr}_2\text{H}$); 173 ($-\text{CBr}_2\text{H}$)

Elementary analysis: $\text{C}_3\text{HBr}_5\text{O}$ (452.6)

Calc. C 7.96 H 0.22 Br 88.28%

Found C 8.05 H 0.4 Br 88.18%

The yield of PBrA cannot be measured accurately since the product crystallizes over a period of days in the reaction medium and the quantities of PBrA have small absolute values.

Study of the decrease in tiron by HPLC

Preliminary tests to detect tiron by UV spectroscopy proved it was practically impossible to use this method for quantitative analysis because so many different chemical species in the reaction medium absorb at the absorption wave-length of tiron. We therefore chose the HPLC method coupled to an electrochemical detector. A linear relationship was found between the peak heights and [tiron]. The following method was used to analyse [tiron]: samples of 50 to 100 μl were withdrawn from the beginning of the reaction until the nearly total disappearance of tiron. Time intervals for sampling were chosen so as to have about ten samples per experiment and varied from 1 to 5 minutes depending on reaction

temperature. The samples were immediately diluted 100 to 200 times with the elution solvent to stop the reaction and a volume of 20 μl was injected into the column. The same operation was repeated under conditions A, B and C for $21^\circ\text{C} \leq T \leq 42^\circ\text{C}$. In the catalyzed and uncatalyzed systems, [tiron] reaches the limit of detection (about 10% of initial concentration) during the induction period for C, near the beginning of the oscillatory phenomenon for A and during the oscillations for B. The apparent rate constants k_1 for the decrease in [tiron] where k_1 is the slope of the straight line $\ln [\text{tiron}] = f(t)$ have been calculated, the reaction therefore obeys a first-order rate law. From these rate constants k_1 and using the Arrhenius equation, we calculated activation energies of 70 kJ mol^{-1} for systems A, B and C respectively. We then collected all the values $\ln k_1 = f(1/T)$ for A, B and C into a single plot (fig. 2) from which an activation energy of 70 kJ mol^{-1} was found as above. It therefore seems unlikely that the "catalysts" act as such for the consumption of tiron.

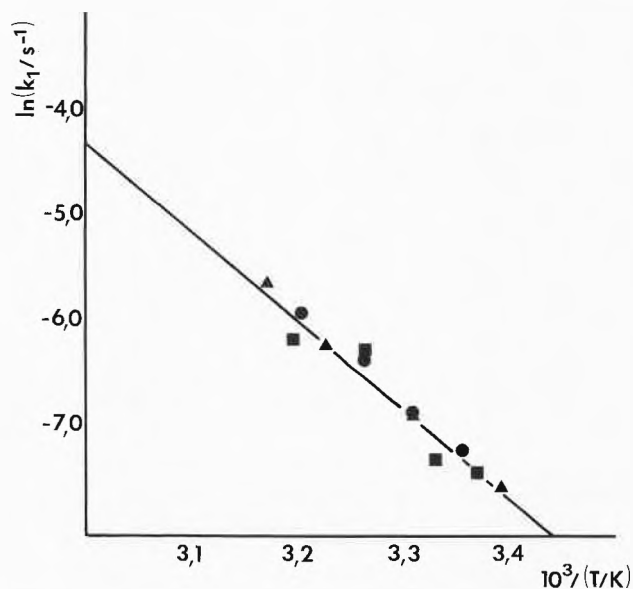


Fig. 2: Arrhenius plot for tiron consumption (systems A (▲), B (●), C (■), concentrations as for fig. (1).

Because of the many reactions involved in the oscillatory phenomenon, we cannot as yet give a satisfactory interpretation of the above results. Our aim is therefore to further investigate the fate of the organic reagent both by analytical and by physicochemical techniques.

Acknowledgement

The authors wish to thank Mr. H. Diamantides for valuable discussions during the course of this work. We are also thankful to Prof. A. Buchs for the mass spectrum and Dr. H. Eder for the elementary analysis.

References

- 1 R. J. Field, E. Körös and R. M. Noyes: J. Am. Chem. Soc. 94, 8649 (1972).
- 2 U. F. Franck: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 1 (1978).
- 3 M. Orban and E. Körös: J. Phys. Chem. 82, 1672 (1978).
- 4 R. M. Noyes: J. Am. Chem. Soc. 102, 4644 (1980).
- 5 D. Huber: Chimia 37 (1983) 292; R. P. Rastogi and R. Shabd: J. Chem. Ed. 60, 540 (1983).
- 6 V. J. Farage, P. Stroot and D. Janjic: Helv. 60, 231 (1977); M. J. Blandamer and S. H. Morris: J. Chem. Soc. Faraday I, 71, 2319 (1975).
- 7 O. Reichard: Dtsch. Lebensm. Rundsch. 9, 218 (1966).

Vortragsreferat

Structure Activity Relationships of New Cyclosporine Analogues*

Dr. Roland M. Wenger, Preclinical Research Sandoz Ltd., 4002 Basel

Basler Chemische Gesellschaft

15. Dezember 1983

1. Introduction

Some naturally occurring modifications of the cyclosporine peptide structure have been described [1-4] and their contribution to our understanding of structure activity relationships will be given in section 3.

Using the synthetic approach [5] potentially any amino acid of the peptide chain of cyclosporine (Fig. 1) can be modified and specific aspects of the structure activity relationships examined one after the other. Four such variations will be described here together with the synthesis of cyclosporine H, a naturally occurring isomer of cyclosporine.

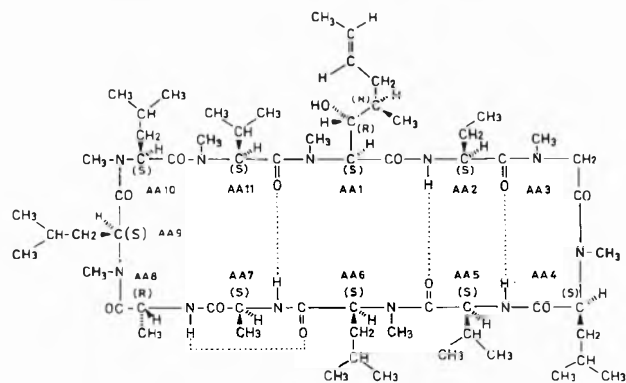


Fig. 1: Cyclosporine (trade name: Sandimmun(e))

In order to study the importance of the unusual carbon chain of the (4R)-4-((E)-2-butenyl)-4, N-dimethyl-L-threonine (MeBmt) [6] in position one this amino acid was replaced by N-methyl-threonine (MeThr) which retains the polar features of MeBmt but not the extended lipophilic chain.

(Threonine²) cyclosporine (CS-C) is a potent immunosuppressant and unlike the other natural variations of the amino acid in

*This research work presented in this lecture (given in German, entitled: Die Cyclosporine, ein Weg zu SAR in der Arzneimittelforschung) is part of a series of lectures held this year at the Chemical Society of Basle under the general topic "Chemistry as a Tool for improving Life's Quality". It is an example of chemical work which has to be done for learning more about structure-activity relationships in a search for new drugs. Part of the work has already been presented at an International Symposium on Cyclosporine held in Houston (USA) from 16-20 May 1983.

position 2 of cyclosporine, carries a hydroxyl group. To examine whether or not this hydroxyl group is involved in some special receptor interaction, a modified cyclosporine with a serine in position 2 (replacing Abu in cyclosporine A and Thr in cyclosporine C) was prepared.

The X-ray structure of cyclosporine indicates that the sarcosine in position 3 participates in a type II' β turn (for definition and more details see [7, 8]). This means that in Fig. 1, C=O of Abu-2 and N-Me of MeLeu-4 are up and C=O of Sar-3 and NH of Val-5 down. Replacement of Sarcosine by D-Proline would be expected to stabilize this structural feature and make it more rigid. The proline ring would be expected to take an equatorial position relative to the peptide ring and should not alter the conformation of the peptide backbone relative to that of cyclosporine.

To relieve steric crowding and to allow a little more flexibility into the peptide ring at position eleven, MeVal was replaced by MeLeu amino acid having one additional methylene group on its carbon chain.

The above modifications of cyclosporine also would be expected to provide information as to the sensitivity of the biological activity of cyclosporine to minor changes at each position and indicate whether or not these amino acids are likely to be involved in interactions with the receptor.

2. Synthesis of the cyclosporines analogues

Following the same strategy as used for the synthesis of cyclosporine [5, 9], the new peptide fragments were built up in the direction shown, in Fig. 2, by the arrows using the step sequence which is indicated numerically. Cyclisation was effected on the 11-peptides with a free amino group and a free carboxy group using the mixed n-propyl-phosphonic anhydride method [10].

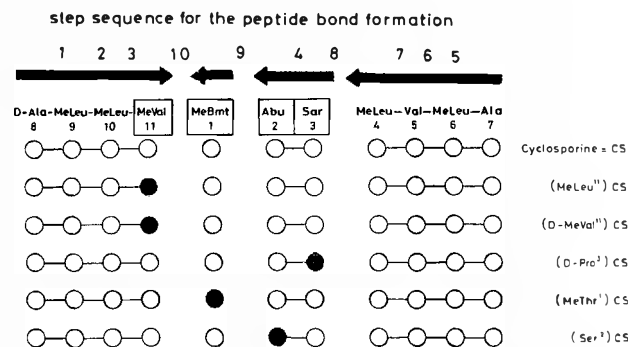


Fig. 2: Synthetic Analogues of Cyclosporine (strategy for their synthesis)

3. Biological activity and structure-activity relationships of cyclosporine analogues

The relative potency of some synthetic and naturally occurring analogues of cyclosporine are shown in Table 1 (***) indicates

potent immunosuppressant activity, ** intermediate activity and * little or no activity). The compounds were characterized using pharmacological models previously used to test cyclosporine [11].

Table 1. Immunosuppressant Activity of Cyclosporine Analogues

	natural product or synthetic	references (type)
cyclosporine	*** nat.	[1] A
(MeThr ¹)-cyclosporine	* synt.	
(Thr ²)-cyclosporine	*** nat.	[2] C
(Ser ²)-cyclosporine	** synt.	
(Ala ²)-cyclosporine	** nat.	[3] B
(Val ²)-cyclosporine	** nat.	[3] D
(Nva ²)-cyclosporine	*** nat.	[4] G
(D-Pro ³)-cyclosporine	* synt.	
(D-MeVal ¹¹)-cyclosporine	* nat./synt.	[4] H
(MeLeu ¹¹)-cyclosporine	* synt.	
(O-acetyl)-cyclosporine	*	[4]
(3'-desoxy ¹) cyclosporine	**	[4]
Dihydro-cyclosporine	**	[1]
H-MeBmt-OH	* synt.	[6]

From these results it is evident that the carbon chain of amino acid one (MeBmt) is important for biological activity. Removal of the non polar part of the side chain as in (MeThr¹) cyclosporine reduces the immunosuppressive activity dramatically as does modification of the hydroxy group as seen in O-acetyl- and desoxy-cyclosporine. Even the double bond makes a contribution to the biological activity since dihydro compounds are generally less potent.

Amino acid 2 permits some variation with alkyl chains of 2-3 carbons showing good activity. Although (Thr²) cyclosporine is a potent immunosuppressant, (Ser²) cyclosporine is significantly less active suggesting that hydrophobic interactions are more important for the interaction of the aliphatic chain of amino acid 2 with the receptor.

Although (D-Pro³)cyclosporine and (MeLeu¹¹)cyclosporine should have almost the same conformation as cyclosporine itself (similar NMR of both derivatives and similar X-ray analysis of the latter to that of cyclosporine) they are negative variants

suggesting that in this case the steric bulk of the peptide side chains probably prevents efficient binding of these derivatives to the cyclosporine receptor. The loss of activity observed with (D-MeVal¹¹)cyclosporine, a derivative in which the conformation of the peptide ring at this position is certainly different (NMR) from that of cyclosporine also confirms that the carbon chain of amino acid 11 is important for biological activity.

4. Conclusion

Some structure-activity relationships for cyclosporine are now emerging from the study of specifically modified derivatives. However much remains to be done.

It is clear that the unusual MeBmt chain is intimately involved in the biological actions of the cyclosporine molecule but that it alone is not sufficient for immunosuppressive activity. The biological activity is associated with a larger portion of the cyclosporine structure and the results presented above indicate that this probably includes amino acids 1, 2, 3 and 11.

Summarized by the author

References

- 1 A. Rügger, M. Kuhn and H. Lichti, et al.: *Helv. Chim. Acta* 59, 1075 (1976).
- 2 R. Traber, M. Kuhn and A. Rügger, et al.: *Helv. Chim. Acta* 60, 1247 (1977).
- 3 R. Traber, M. Kuhn and H. R. Loosli, et al.: *Helv. Chim. Acta* 60, 1568 (1977).
- 4 R. Traber, H. R. Loosli and H. Hofmann, et al.: *Helv. Chim. Acta* 65, 1655 (1982).
- 5 R. M. Wenger: *Chimia* 36, 464 (1982).
- 6 R. M. Wenger: *Helv. Chim. Acta* 66, 2308 (1983).
- 7 P. Chou and G. D. Fasman: *J. Mol. Biol.* 115, 135 (1977).
- 8 J. S. Richardson: *Advances in Protein Chemistry* 34, 167 (1981).
- 9 R. M. Wenger: *Chemistry of Cyclosporin*, in "Cyclosporin A" (Ed. D. J. G. White) pp. 19-34 (Elsevier Biomed. Amsterdam 1982).
- 10 H. Wissmann and H. J. Kleiner: *Angew. Chem.* 92, 129 (1980).
- 11 J. F. Borel: *The History of Cyclosporin A and its significance in "Cyclosporin A"* (Ed. D. J. G. White) pp. 5-17 (Elsevier Biomed. Amsterdam 1982).

Vorankündigung

Wintertagung und Generalversammlung 1984 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Datum: Freitag, 30. März 1984

Ort: Papierfabrik Balsthal, Werk Niederbipp

Das Detailprogramm wird allen Mitgliedern persönlich zugesandt sowie in der Februar-Ausgabe der «CHIMIA» publiziert.

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

Neuere Chemikalien für die Elektronik*

Roland Darms

Ciba-Geigy AG, Division Kunststoffe und Additive, Werk Fribourg/Marly, Forschungszentrum KA, CH-1701 Fribourg

Abstract

The key role played by chemistry in the electronics industry today is shown on the basis of some recently developed products. Chemicals as photoresists for printed circuits, for photo-tools, as passivating varnishes and encapsulating resins for semiconductors are described. Their special properties with respect to their application in this field are discussed.

Einleitung

Über die rasante und stürmische Entwicklung der Elektronik in den letzten zehn bis zwanzig Jahren sowie die damit zusammenhängenden revolutionären technischen Neuerungen und deren vielschichtiger Einfluss auf viele unserer Arbeits- und Lebensgewohnheiten brauchen sicher nicht weitere Worte verloren zu werden; darüber ist in letzter Zeit schon sehr viel gesagt und geschrieben worden. Es soll hier lediglich festgehalten werden, dass die Chemie – oder mit anderen Worten eben Chemikalien von der Art wie wir sie hier diskutieren werden – ganz wesentlich zu dieser Entwicklung beigetragen haben und heute ein nicht mehr wegzudenkender Bestandteil der Elektronikindustrie geworden sind. Zudem werden solchen Chemikalien auch für die Zukunft enorm hohe Wachstumsraten eingeräumt [1–4].

Tabelle 1: Chemische Produkte für die Elektronikindustrie

Leiterplatten (Gedruckte Schaltungen)	Mikroelektronik (Aktiv-Komponenten) und Diskrete Komponenten (Kondensatoren, Widerstände, Dioden)
Basismaterialien – Faserverstärkte Kunststoffe – Folien	Basismaterialien – Silicium u. a. Halbleiter – Metalle, anorg. Isoliermaterialien
Veredlungsmaterialien – Photoresists (Photopolymere) – Metallisier- und Ätzchemikalien – Photomasken	Veredlungsmaterialien – Photoresists, Masken – Ätz- und Dotierchemikalien Schutzmaterialien – Lacke – Pressmassen – Giessharze

* Auszug aus einem Vortrag, gehalten am 6. Juni 1983 an der Universität Bern

Wo und bei welchen Herstellungsschritten werden nun solche Chemikalien eingesetzt? Dies ist in der folgenden Übersicht zusammengefasst, wobei der Einfachheit halber die in der Industrie gefertigten elektronischen Bauelemente in zwei Hauptgruppen unterteilt sind: *Leiterplatten* oder gedruckte Schaltungen einerseits und *Mikroelektronik* andererseits. Unter letztere fallen aktive Halbleiter-Bauelemente sowie auch passive Komponente wie z. B. Dioden.

Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, werden bei den Leiterplatten Chemikalien als Basismaterialien (z. B. faserverstärkte Kunststoffe) sowie als Veredlungsmaterialien (z. B. Photopolymere als Photoresists) eingesetzt. Auf dem Gebiet der Mikroelektronik finden wir sie als Basismaterialien (im allgemeinen anorganische Halbleitermaterialien), als Veredlungsmaterialien sowie auch als Schutz- und Umhüllungsmaterialien (z. B. Lacke, Giessharze). Aus dieser breiten Palette von Materialien werden nun in diesem Artikel anhand von einigen neueren Entwicklungen und Produkten unserer Firma etwas detaillierter Photoresists in der Leiterplattentechnik diskutiert, sodann ein Maskentyp vorgestellt und schliesslich Beispiele von Schutz- und Umhüllungsmaterialien für Silicium-Halbleiterelemente gegeben.

Photoresists für Leiterplatten

Um den Einsatz von Photoresists bei der Leiterplattenherstellung besser zu verstehen, sind vorerst einige allgemeine Begriffe und Erläuterungen zu den Herstellungsverfahren in der Leiterplattentechnik notwendig. Metallische Leiterbahnen können grundsätzlich nach zwei verschiedenen Verfahren auf ein Basismaterial (z. B. faserverstärktes Epoxidharz, Polyesterfolie) aufgebracht werden:

- *Subtraktivtechnik*: Ausätzen des Leiterbildes aus einer bestehenden Metallschicht.
- *Additiv- und Semiadditivtechnik*: Galvanisches Aufbringen des Leiterzugbildes, resp. Verstärken von vorgezeichneten, dünnen Metalleiterzugbildern.

Für diese Grundprozesse benötigen wir Lacke, bzw. Überzüge, die einen Teil des Untergrundes vor der Aggression eines chemischen Mediums (z. B. Ätzmittel)

schützen. Solche Lacke nun nennt man Photoresists und bezeichnet sie je nach ihrer Funktion als

- *Ätzresist* Diese Photoresists werden nach Beendigung der Funktion meist wieder entfernt.
- *Galvanoresist* Dieser, meist in dicker Schicht aufgetragen, verbleibt als Schutzlack auch nach dem Lötprozess auf der Schaltung.
- *Lötstoplack*

Photoresists sind im allgemeinen lichtempfindliche Polymere, die lichtreaktive Gruppen entweder *seitenständig* am Polymerrückgrat angeordnet oder in die Polymerkette *selbst* eingebaut haben. Durch Einwirkung von UV-Licht gehen die lichtreaktiven Gruppen Reaktionen ein, die zu einer Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Polymeren führen (z. B. Löslichkeitsänderung, mechanische Eigenschaften). Diese Änderungen beruhen beispielsweise auf Umlagerungsreaktionen, Spaltungen von lichtreaktiven Gruppen in der Kette und damit Zerfall der Polymerkette in niedrig molekulare Fragmente (Löslichmachung) oder Vernetzung (Unlöslichmachung). Alle diese Reaktionstypen werden in technischen Systemen genutzt.

In Abb. 1 sind schematisch die Schritte bei der Herstellung einer gedruckten Schaltung nach dem Subtraktivverfahren aufgezeichnet. Der Photoresist wird auf einen kupferkaschierten Träger gegeben, der wie schon einmal erwähnt, ein glasfaserverstärktes Epoxidharz oder ein Polyester sein kann. Auch flexible Folien werden gebraucht. Die photoempfindliche Schicht ist nur wenige μ dick. Dann wird durch eine Maske, die abzubildende Leiteranordnung, mit UV belichtet (im allgemeinen 10–20 sec. lang). Dort, wo das Licht durchkommt, tritt nun eine Änderung der physikalischen Eigenschaften ein, hier in diesem Beispiel eine Vernetzung des Polymeren. Dieses wird dadurch unlöslich. Nun werden die noch löslichen Anteile mit einem Lösungsmittel (z. B. Trichloräthan) herausgewaschen. Die zu schützenden Stellen sind mit dem Resist noch bedeckt. Das Ganze wird nun in ein Ätzbad getaucht, wo das Kupfer an den nicht geschützten Stellen weggeätzt wird. Danach wird der Resist, der nun seine Aufgabe erfüllt hat, mechanisch abgebürstet (man nennt dies strippen) und zurück bleibt das gewünschte Leiterbild auf dem Träger. Der überwiegende Teil aller Leiterplatten wird nach dem Subtraktivverfahren hergestellt.

Nach dem Additiv- oder Semiadditivverfahren wird, wie der Name sagt, Kupfer aufgebaut (Abb. 2). Auch hier wird im ersten Schritt wieder ein Photoresist auf einen kupferbeschichteten Träger gebracht. Die Resistdicke ist jedoch wesentlich grösser (bis zu 50μ) als beim Subtraktivverfahren. Dagegen ist die Kupferschicht sehr dünn. Nun wird durch die Maske belichtet und entwickelt und hierauf das Ganze in ein galvanisches Bad gegeben, wo Kupfer an den freigelegten Stellen auf der dünnen Kupferschicht aufwächst. Nach dieser Funktion nennt man

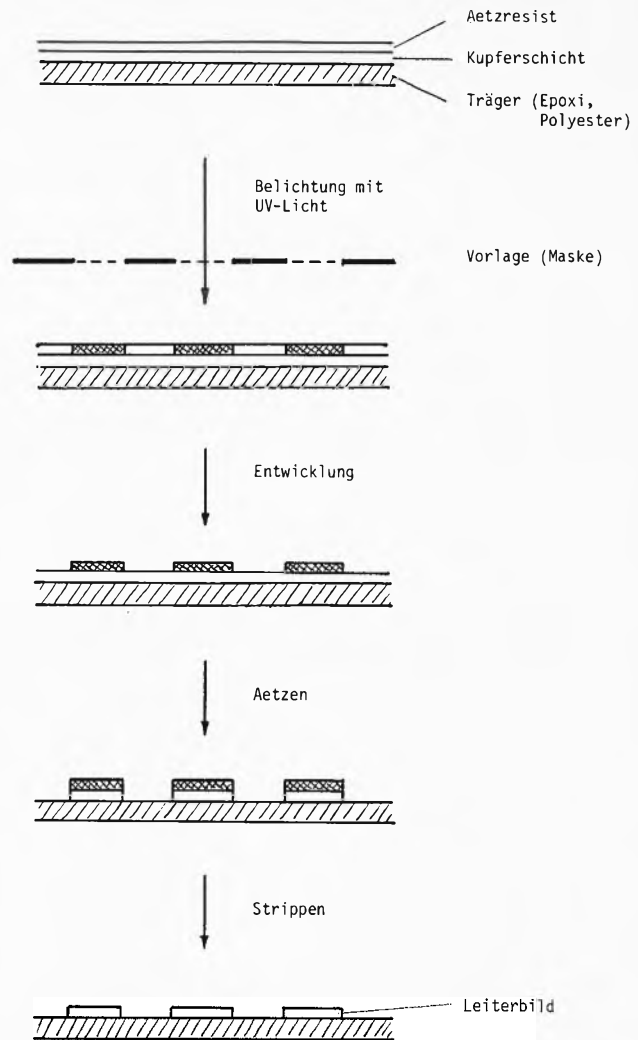


Abb. 1: Herstellung gedruckte Schaltung (Subtraktiv)

solche Resist Galvanoresist. Dann wird der Resist entfernt und in einem Ätzbad wieder etwas Kupfer abgeätzt, und zwar gerade so viel, um die ursprüngliche, dünne Kupferbeschichtung zu entfernen und das isolierende Basismaterial durchkommen zu lassen. Nach diesem Verfahren werden im allgemeinen Leiterplatten mit dickeren Leiterbahnen aufgebaut.

Die in den Abb. 1 und 2 schematisch gezeigten Platten entsprechen *einseitig* gedruckten Schaltungen. Solche einfachen Typen werden hauptsächlich in der Unterhaltungselektronik eingesetzt.

Sehr häufig werden *zweiseitige* Schaltungen verwendet. Hier ist ein Leiterbild auf beiden Seiten des Trägers, wobei diese durch leitend gemachte Bohrungen miteinander verbunden werden können. Dieser Typ wird vor allem in der Industrielektronik, in Farbfernsehern und in einfachen Rechnern eingesetzt. Dann gibt es flexible gedruckte Schaltungen, in welchen der Träger eine *flexible* Folie (z. B. Polyester, Polyimid) ist, wobei auch diese wieder ein- oder zweiseitig sein können. Solche Typen werden vor allem als Verbindung einzelner Leiter-

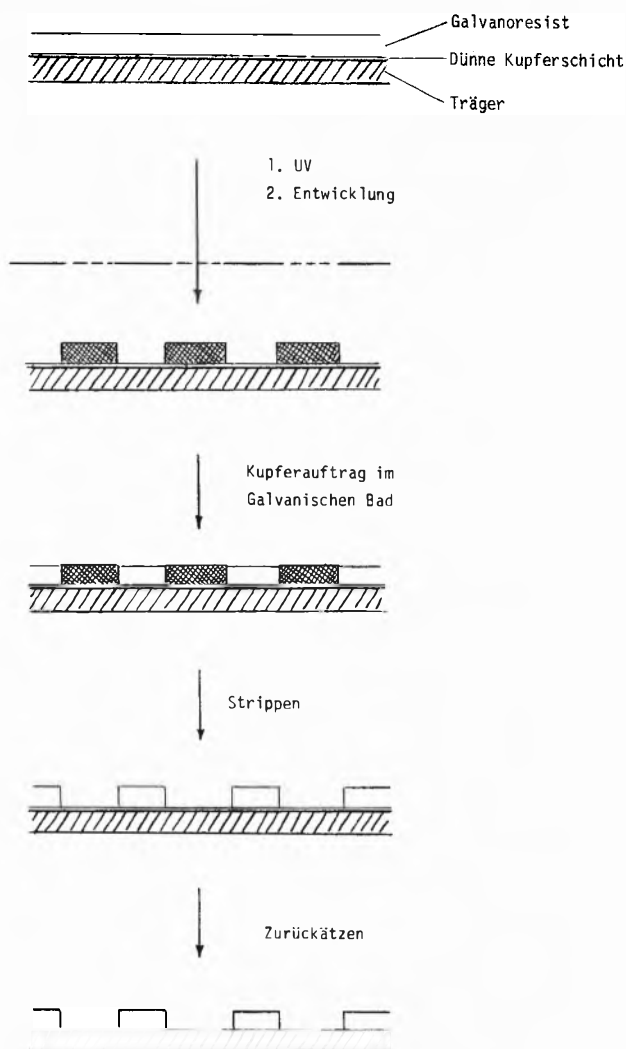


Abb. 2: Herstellung gedruckte Schaltung (Semiadditiv)

karten, dann in Kameras und in der Autoelektronik eingesetzt. Die modernste Ausführungsform ist die *Mehrlagenschaltung* (Multilayer), in der mehrere Leiterzugsebenen (meistens 4-8) in einer Platte vereint sind. Durch Bohren und Durchkontaktieren werden dann die gewünschten Kontakte analog den zweiseitigen Schaltungen eingebaut. Diese Arten von Schaltungen kommen hauptsächlich in der Computertechnik, in der Raumfahrt sowie in militärischen Anlagen zum Einsatz.

Nach diesem Abstecker in die Leiterplattentechnik wollen wir zu den Chemikalien zurückkommen und als erstes Beispiel eines *Photoresists* ein zweistufenhärtbares Epoxidsystem betrachten, d. h. ein Harzsystem, welches zuerst teilweise durch Belichtung mit *UV-Licht* vernetzt werden kann, und dann in einem zweiten Schritt durch *Wärme* weitervernetzt, oder wie man auch sagt, «gehärtet» wird. Die lichtreaktive Komponente LR in diesem System (Abb. 3) ist eine Chalkon-Gruppe, die, wie aus der Literatur [5] bekannt ist, unter der Einwirkung von UV-Licht dimerisiert.

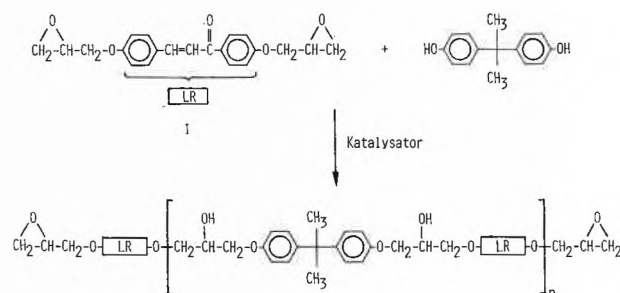


Abb. 3: Kettenverlängerung durch Polyaddition (Advancementreaktion)

Die Herstellung erfolgt ausgehend vom Diglycidyläther I, der die lichtempfindliche Gruppe bereits enthält. Um diesen aufzubauen, werden *p*-Hydroxyacetophenon und *p*-Hydroxybenzaldehyd in saurem Milieu zum Dihydroxychalkonderivat umgesetzt, das dann mit einem grossen Überschuss Epichlorhydrin in Gegenwart wässriger NaOH zum Diglycidyläther reagiert wird. Um aus dieser Verbindung, dem Monomer, nun einen Photoresist herzustellen, der ja lackähnliche Eigenschaften haben soll, muss sie in eine höhermolekulare Verbindung, in ein Oligomer, überführt werden. Dies geschieht durch eine präparative Technik, die in der Epoxidchemie sehr häufig angewendet wird, nämlich durch die sogenannte Advancementreaktion (Kettenverlängerung). Dieser Prozess ist in Abb. 3 schematisch festgehalten. Das Diepoxid I wird in Gegenwart eines basischen Katalysators mit einer Verbindung umgesetzt, die zwei aktive H-Atome hat. Hier in diesem Fall ist es Bisphenol-A. Diese reagiert mit dem Epoxid unter Ringöffnung. Durch diese Polyaddition wird die Kette verlängert und das Endprodukt ist ein lineares Epoxidharz von höherem Molekulargewicht, im allgemeinen mit Epoxidendgruppen. Das Molekulargewicht kann durch das Verhältnis der eingesetzten Menge Diepoxid zu Bisphenol, je nach erwünschten Eigenschaften des Produktes, eingestellt werden. Das verlängerte Produkt enthält in der Kette Hydroxylgruppen, welche selbstverständlich durch Öffnung des Epoxidringes während der Advancement-Reaktion entstehen. Das System ist breit variierbar. Anstelle von Bisphenol-A können andere bifunktionelle Verbindungen eingesetzt werden, u. a. auch das Dihydroxychalkon, die Vorstufe des Bisepoxides I. Damit kann auch die Anzahl der lichtreaktiven Gruppen im Molekül eingestellt werden, was wieder eine Auswirkung auf die Lichtempfindlichkeit des Photoresists hat. Umgekehrt kann auch das Dihydroxychalkon mit einem konventionellen Diglycidyläther von Bisphenol-A zum hochmolekularen Produkt umgesetzt werden. Der Aufbau des Moleküls (Reihenfolge der Sequenzen) und das Molekulargewicht ist nicht nur für die Lichtempfindlichkeit von Bedeutung, sondern auch für die Haftung auf dem Kupfer sowie für die Verarbeitung (Viskosität, Löslichkeit).

Dieses Produkt kann nun, wie eingangs erwähnt, in zwei Stufen gehärtet werden. Durch UV-Belichtung werden

die Chalkongruppen verschiedener Molekülketten miteinander reagieren. Das System vernetzt. Wird durch eine Bildmaske belichtet und anschliessend die nicht vernetzten Stellen mit einem Lösungsmittel ausgewaschen (entwickelt), so erhält man ein Bild, d.h. ein vernetztes Polymer, das immer noch reaktive, auf Wärme reagierende Epoxidgruppen trägt. Wird nun dieses photovernetzte Material in Kontakt gebracht mit einem zweiten Harzsystem, das ähnlich wärmereaktive Epoxidgruppen enthält, dann werden diese beiden Systeme beim Aufheizen, vor allem auch in Gegenwart von latenten Härtern, chemisch miteinander reagieren und somit einen festen Verbund eingehen.

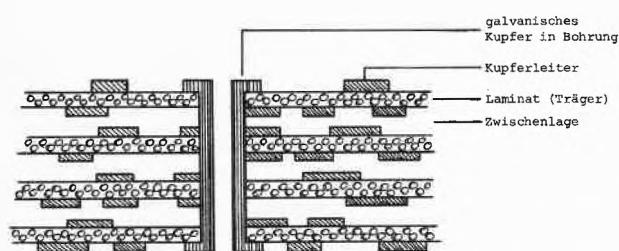


Abb. 4: Querschnitt durch Mehrlagenschaltung

Dieser Resist eignet sich demzufolge speziell zur Herstellung von Mehrlagenschaltungen. Eine schematische Darstellung einer solchen Schaltung ist in Abb. 4 gegeben. Sie ist aufgebaut aus verschiedenen Laminatplatten, die beidseitig Kupferleiteranordnungen tragen. Diese alternieren und sind getrennt durch Epoxidzwischenlagen (Isolierschichten) in einer mehrfachen, sandwichartigen Anordnung. Zur Herstellung werden zuerst die inneren Leiterebenen als zweiseitige Schaltungen aufgebaut und dann mit den Zwischenschichten als ganzes Paket verpresst. Eine gute Adhäsion zwischen allen diesen Lagen ist von enormer Bedeutung. Man kann sich leicht vorstellen, dass die Produktion solcher Schaltungen ein ziemlich komplizierter und teurer Vielschrittprozess ist. Jedes Harz, das dem Hersteller ein einfacheres und kürzeres Prozedere erlaubt, ist daher attraktiv. Mit dem hier beschriebenen Zweistufenresist wird eine solche Vereinfachung ermöglicht, da dieser im Gegensatz zum konventionellen Ätzresist (vgl. Abb. 1) nach der Bildentwicklung nicht entfernt werden muss. (Die Entfernung von konventionellen Resists nach dem Ausätzen der Leiterbahnen ist notwendig, weil sonst die Zwischenschichtadhäsion, die einen nachhaltigen Einfluss auf die Eigenschaften des gesamten Multilayers hat, schlecht wäre. Zudem können beim mechanischen Entfernen auch Leiterbahnen beschädigt werden.) Da der entwickelte Zweistufenresist ja noch reaktive Epoxidgruppen aufweist, hilft er zusätzlich zur Prozessvereinfachung eine gute Adhäsion mit den Epoxidzwischenlagen sicherzustellen.

Eine weitere Einsatzmöglichkeit für diesen Typ von Photoresist ergibt sich als sogenannter Lötstopplack (sol-

der resist). Bei dieser Anwendung werden durch Photovernetzung diejenigen Stellen abgedeckt, an welche im Lötbad kein Lötzinn gelangen darf. Auch hier kann der Resist nach dieser Operation auf der Oberfläche belassen werden, wo er nach dem Aufheizen und Vernetzen über die Epoxidgruppen eine feste Schutzschicht für die Schaltung bildet.

Ein weiterer, neuer Photoresisttyp basiert auf Dimethylmaleinimid (DMI) als lichtreaktiver Komponente. Bei Belichtung mit UV-Licht bilden diese Imide ein Cycloadditionsprodukt (Abb. 5). Für die Reaktion ist ein Sensibi-

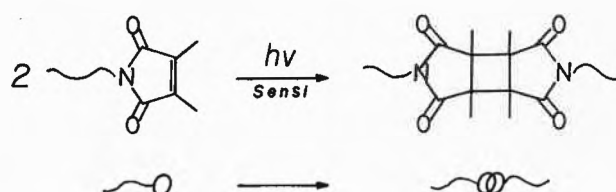


Abb. 5: DMI-Photoreaktion

lisor notwendig, wobei bevorzugt Thioxanthonderivate verwendet werden. Wenn diese Imidgruppen nun an einer Polymerkette befestigt sind, führt die Cycloaddition zur Vernetzung des Polymeren. Ausgangsmaterial und Schlüsselsubstanz für die Imide ist Dimethylmaleinsäureanhydrid, welches heute nach einem firmaeigenen Verfahren einfach zugänglich geworden ist [6]. Daraus lassen sich leicht funktionalisierte Imide herstellen, die je nach Art der funktionellen Gruppe durch polymeranaloge Umsetzungen, durch Polykondensation, Polyaddition oder Polymerisation in die lichtvernetzbaaren Polymeren überführt werden können. Als bevorzugte Methode hat sich die Polymerisation durchgesetzt. Abb. 6 zeigt ein Beispiel.

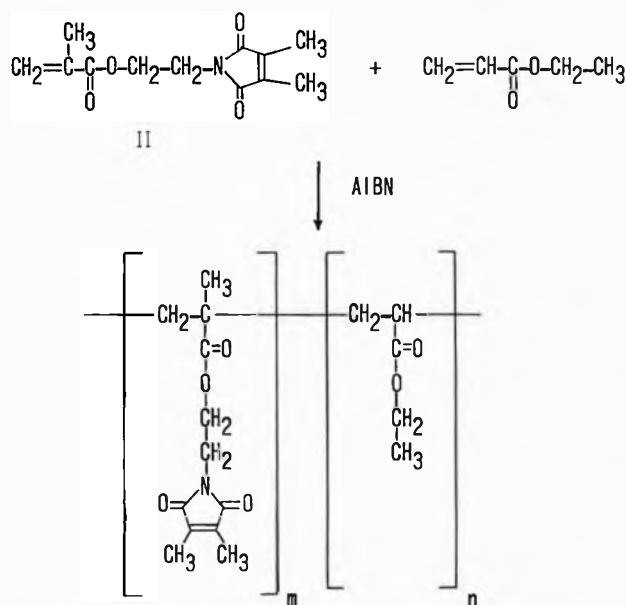


Abb. 6. Organisch entwickelbares DMI-Photopolymer

Das funktionelle DMI-Monomer II wird durch Reaktion von Dimethylmaleinsäureanhydrid mit Äthanolamin in der Schmelze zu einem Hydroxyäthylimid-Zwischenprodukt umgesetzt, das mit Methacrylsäure zum polymerisierbaren DMI-Methacrylat II verestert wird. Diese Verbindung kann mit einer Vielzahl von Vinylmonomeren copolymerisiert werden. Damit ist eine Möglichkeit gegeben, die Eigenschaften des Photopolymeren nach Belieben einzustellen und den Bedürfnissen der jeweiligen Applikation anzupassen. Als grosser Vorteil erweist sich dabei, dass die DMI-Doppelbindung keine radikalische Polymerisation eingeht und die Vinylgruppe somit selektiv polymerisiert werden kann. Durch die in Abb. 6 gezeigte Copolymerisation (20% Äthylacrylat) in Äthylenglykolmonoätheracetat kann ein Photopolymer von ausserordentlich hohem Molekulargewicht aufgebaut werden. Die Reaktionslösung wird direkt zum Auftrag als Photoresist auf kupferkaschierte Platten verwendet. Da die Photoempfindlichkeit des Polymeren mit steigender Anzahl DMI-Gruppen und steigendem Molekulargewicht stark zunimmt [7], zeigt dieser DMI-Resist eine sehr hohe Empfindlichkeit (Belichtungszeit zur Vernetzung 10–20 Sekunden). Der Resist wird bei uns als Galvanoresist im Semiadditivverfahren (vgl. Abb. 2) geprüft, wobei als Entwickler organische Lösungsmittel wie z. B. Trichloräthan eingesetzt werden.

Ein DMI-Photopolymer kann jedoch auch so aufgebaut werden, dass es wässrig-alkalisch entwickelbar wird. Dies wird erreicht durch Copolymerisation von säuregruppenhaltigen Monomeren.

Photomasken

Ein wässrig entwickelbares DMI-Photopolymer wird zur Herstellung von Photomasken (Photopolymerfilm) eingesetzt, die, wie wir gesehen haben, als Vorlage bei der Belichtung der Photoresists dienen. Die Struktur dieses DMI-Polymeren geht aus Abb. 7 hervor.

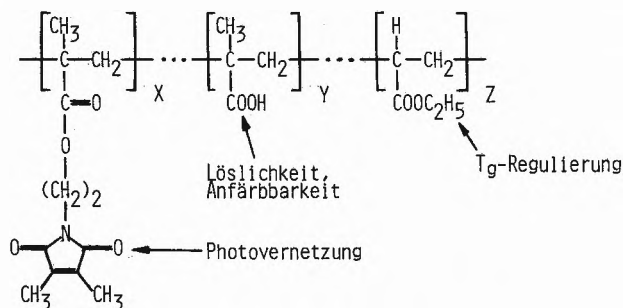


Abb. 7: Wässrig entwickelbares DMI-Photopolymer

Es ist ein Copolymer aus DMI-methacrylat, das für die Photoreaktion verantwortlich ist, aus Äthylacrylat, welches hauptsächlich zur Einstellung der Filmeigenschaften dient sowie aus Methacrylsäure als dritter Komponente, welche dafür verantwortlich ist, dass das Polymer in wässrigem Alkali entwickelt werden kann. Die nach

der Entwicklung gebildeten Carboxylatgruppen dienen dann gleichzeitig auch noch als Ankerstellen für kationische Farbstoffe bei der Einfärbung des Polymerfilms. Dabei ist die Erzielung einer hohen optischen Dichte von Bedeutung. Zur Herstellung einer solchen Maske wird das DMI-Photopolymere in sehr dünner Schicht (2–3 μ) auf eine transparente Polyesterfolie beschichtet. Nach der UV-Belichtung (5–20 sec.) wird der Film in wässriger Natriumcarbonatlösung entwickelt, in Wasser gewaschen und das vernetzte Polymerbild dann mit kationischen Farbstoffen im wässrigen Bad eingefärbt. Nach nochmaligem Waschen und Trocknen ist der Film zum Gebrauch bereit.

Schutzlacke für mikroelektronische Bauelemente

Beim Herstellungsprozess von Transistoren und integrierten Schaltungen werden mit Hilfe von Photoresistmaterialien Fenster in die Siliciumoxidschicht des Halbleitersiliciums geätzt, durch welche das Dotiermaterial (z. B. Bor oder Phosphor) ins Silicium hineindiffundiert, um P-Typ resp. N-Typ-Regionen im Silicium zu erzeugen. Um die Herstellung der Kontakte mit diesen Lagen für Drahtanschlüsse zu erleichtern, wird die Oberfläche jeder Region mit einem dünnen Metallbelag (Metallisierung durch Aufdampfen) überzogen. Bei integrierten Schaltungen wird dann nochmals mit Säure behandelt, um alles ausser bestimmten und gewünschten Metallstreifen wegzuzätzen. Nach diesen Herstellungsschritten sind die Halbleiterelemente aber noch nackt, schutzlos und ohne Verbindung mit der Aussenwelt. Sie müssen nun noch in praktisch brauchbare Bauteile verwandelt werden. Über den ganzen Wafer wird dann eine Schutzschicht aufgebracht, die die Elemente vor Kratzern und Feuchtigkeit schützen sowie elektrische Isolierung ergeben. Häufig wird aufgedampftes Siliciumoxid oder Siliciumnitrid verwendet. Diese Schichten werden Passivierungsschichten genannt. Neuerdings wurde gefunden, dass sich das in Abb. 8 dargestellte Polyimid aus Diaminophenylindan (DAPI) und Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid (BTDA) ebenfalls als Passivierungs- und Schutzlack eignet.

Das Produkt hat gute thermische Stabilität, eine hohe Glasumwandlungstemperatur, eine gute Dimensionsstabilität, eine niedrige Feuchtigkeitsaufnahme und eine ausgezeichnete chemische Resistenz gegen wässrige Säuren und Basen [8]. Andere Polyimide zeigen solche Eigenschaften ebenfalls, aber was dieses Produkt gegenüber den andern nun speziell auszeichnet, ist die gute Löslichkeit in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, was für diese Applikation von ausserordentlicher Bedeutung ist. Die meisten bekannten handelsüblichen Polyimide sind sehr schlecht oder überhaupt nicht löslich und müssen deshalb aus der Vorstufe der noch löslichen Polyamidsäure verarbeitet werden. Für lacktechnische Anwendungen wird dort deshalb eine Lösung der Amidsäure aufgetragen und die Imidisierung dann im Lackfilm auf der Oberfläche beim Aufheizen und Verdunsten des Lösungsmittels erzielt. Oft müssen hochsiedende

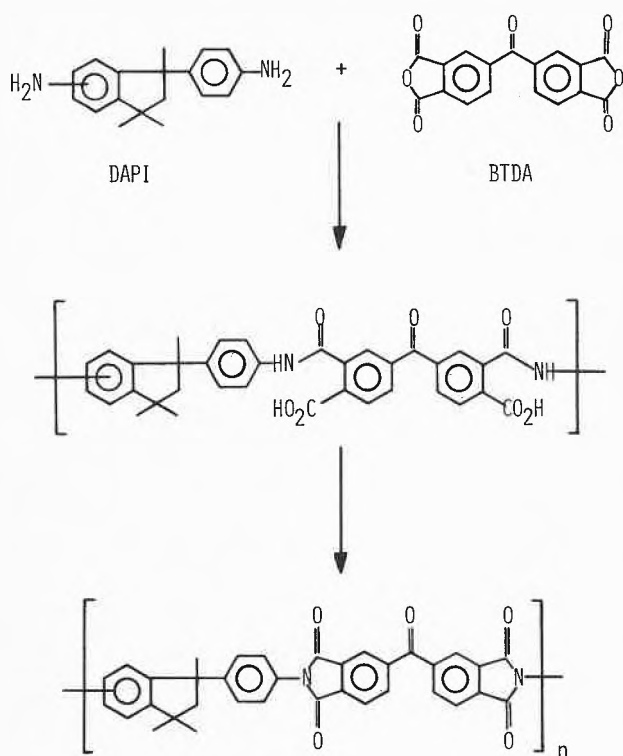


Abb. 8: Polyimid auf Basis von DAPI

Lösungsmittel wie Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon verwendet werden, was bedingt, dass der beschichtete Gegenstand auf ziemlich hohe Temperatur für lange Zeitperioden erhitzt werden muss. Gleichzeitig wird dabei auch noch Wasser abgespalten, das die Bildung eines vollständig porenfreien Überzuges sehr erschwert. Beim Polyimid auf Basis von DAPI wird der Polyamidsäure-Vorläufer bei der Herstellung in Lösung imidisiert (z. B. mit Essigsäureanhydrid) und das Polyimid dann aus der Lösung als Pulver ausgefällt. Dieses ist in Lösungsmitteln wie Methylchlorid oder Toluol löslich und kann als Lack direkt aufgetragen werden. Man kann sich leicht vorstellen, dass gerade für eine Anwendung als Passivierlack auf Siliziumwafern eine einfache Applikation ohne langes Heizen bei erhöhter Temperatur von Vorteil ist. Ebenso sind hier porenfreie Überzüge einfach zu erzielen.

Für die Anwendung als Passivierlack ist vor allem ein Molekulargewicht in engen Spezifikationen sowie grosse Reinheit des Polymeren wesentlich (möglichst geringe ionische Verunreinigungen). Die Synthese wird in N-Methylpyrrolidon durchgeführt und das Molekulargewicht durch Zugabe von Phthalsäureanhydrid geregelt. Man nimmt an, dass die gute Löslichkeit dieses Polyimides durch die Struktur des DAPI, das keine regelmässige Anordnung der Polymerketten zulässt, bedingt ist. Die Synthese von DAPI geht von α -Methylstyrol aus, das mit Schwefelsäure zum Trimethylphenylindan dimerisiert. Dann wird nitriert und das Nitrierungsprodukt direkt

mit Eisen/HCl zum Diamin DAPI reduziert. Man erhält eine Isomerenmischung, die ohne weitere Auftrennung zur Polykondensation eingesetzt wird.

Umhüllungsharze für mikroelektronische Bauelemente

Nach der Abtrennung der Halbleiterelemente von der Scheibe (wafer), werden dünne Golddrähte, etwa vom Durchmesser eines menschlichen Haares, auf die metallisierten Gebiete aufgeschweisst (bonding). Der Chip wird dann je nach Art des Bauelementes in ein Metallgehäuse eingebaut oder auf einem Metallrahmen befestigt und die anderen Enden der feinen Golddrähte mit Leitungen verbunden, welche nach aussen führen. Dieser zusammengebaute Teil wird danach mit einer geschmolzenen Kunststoffmasse umhüllt, welche in einer Form ausgehärtet wird (Abb. 9). Damit ist der Transistor oder die integrierte Schaltung sehr gut handhabbar und stossunempfindlich geworden.

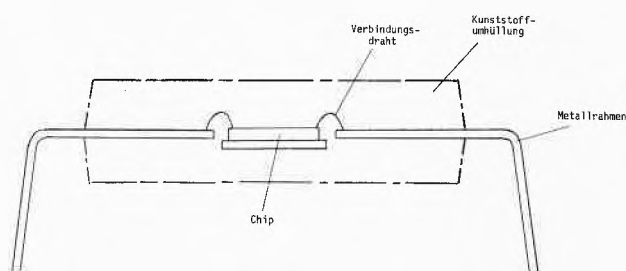


Abb. 9: Halbleiterelement in Kunststoffumhüllung (Schnitt)

Die am häufigsten zur Umhüllung eingesetzten Kunststoffmassen basieren auf Epoxykresol-Novolaken, deren chemische Struktur in Abb. 10 schematisch dargestellt ist (n je nach Typ 1–4). Die Produkte sind fest und haben Erweichungspunkte in der Gegend von 35–80°C. Die Herstellung ist denkbar einfach. Als Zwischenprodukt wird aus *o*-Kresol und Formaldehyd ein Kresol-Novolak synthetisiert, der gleichzeitig auch als Härter in diesen Systemen eingesetzt wird. Durch Umsetzung mit Epichlorhydrin in Gegenwart von Base erhält man den Epoxykresol-Novolak (kurz ECN). Zur Umhüllung von Halbleiterelementen wird dieses Harz zusammen mit anderen Komponenten als sogenannte Niederdruckpressmasse formuliert. Eine der Hauptkomponenten ist dabei amorpher Quarz, der als Füllmaterial vor allem dazu dient, interne Spannungen in der gehärteten Kapsel zu reduzieren sowie die beim Betrieb der Elemente entstehende Wärme rasch abzuleiten.

Es ist hier noch zu erwähnen, dass diese Füllmaterialien immer geringe Mengen von α -Strahlern (z. B. Zirkon, Thorium) enthalten, die einen schädigenden Einfluss auf die Chips haben können. Die vorhin diskutierten Polyimide auf Basis von DAPI, die als Passivierschichten vor der Umhüllung aufgebracht werden, gewähren interessanterweise auch einen effektvollen Schutz gegen solche

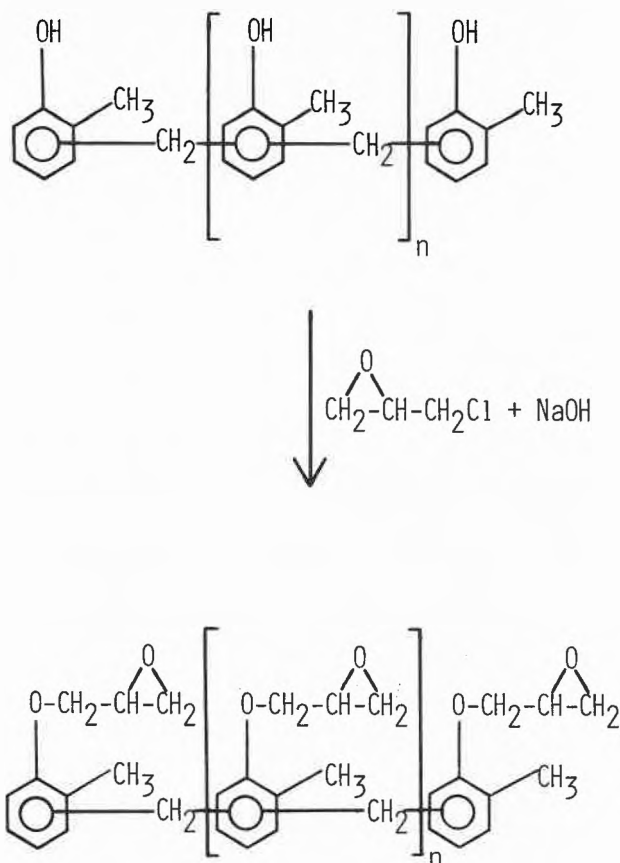


Abb. 10: Epoxykresol-Novolak (ECN)

α -Partikel. Als weitere Komponenten einer Pressmassenformulierung werden Kresol-Novolake als Härter sowie geringe Mengen von Zuschlagsstoffen wie Beschleuniger, Flammenschutzmittel, Formtrennmittel und Pigmente eingesetzt. Zur Umhüllung wird der auf dem Rahmen befestigte Chip (Abb. 9) in eine Pressform gegeben, die formulierte Pressmasse aufgeschmolzen und in die Form gepresst. Dort muss sie in kurzer Zeit gelieren und aushärten (1–2 min. bei 160–170°), weil der Ausstoss grosser Stückzahlen ermöglicht werden soll.

Die gehärtete Kapsel sollte vor allem zwei wichtige Eigenschaften aufweisen: Sie muss möglichst resistent gegen Feuchtigkeitspenetration sein und muss mechanische Schock- und Vibrationseinwirkungen überstehen können. Da ein Chip so viele Prozessschritte hinter sich hat, bis er einmal eingehüllt ist, sollte er eine möglichst lange Lebensdauer haben. Die Qualität der Packung ist deshalb enorm wichtig und die Anforderungen an die Reinheit der ECN-Harze gross. Wesentlich sind ein niedriger Ionengehalt sowie ein niedriger Gehalt an sogenannt hydrolysiertem Chlor. Diese Art Chlor, die in Abb. 11 dargestellt ist, kann bei der Herstellung des ECN durch unvollständige HCl-Abspaltung bei der Epoxidbildung als Nebenprodukt entstehen. Falls nun Feuchtigkeit durch die gehärtete Kapsel permeiert, kann

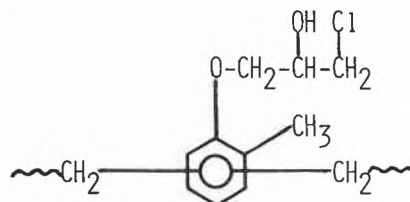


Abb. 11: Hydrolysiertes Chlor in ECN

dieses Cl hydrolysiert werden und das gebildete HCl die metallischen Leiterbahnen korrodieren und zum Ausfall des Halbleiterelementes führen. Heute sind wir in der Lage, ECN-Harze auch grosstechnisch mit sehr niedrigem Gehalt an hydrolysiertem Chlor (70 ppm) und weniger als 5 ppm ionischer Verunreinigungen herzustellen. Mit diesen hohen Anforderungen an die Reinheit der Produkte, die charakteristisch sind für alle Chemikalien in der Mikroelektronik, aber gleichzeitig auch eine Herausforderung für uns Chemiker darstellen, soll dieser kleine Rundgang durch das stark im Wachsen begriffene Gebiet der Elektronikchemikalien abgeschlossen werden. Der Autor möchte an dieser Stelle die Arbeit aller der vielen Mitarbeiter würdigen, die zu diesem Gebiet beigetragen haben. Ohne sie hier namentlich aufzuzählen sind dies Mitarbeiter der Zentralen Forschung sowie der Division Kunststoffe und Additive in der Schweiz und im Ausland.

Literaturverzeichnis auf der folgenden Seite



R. Darms

Studium und Dissertation in Organischer Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) in Zürich. Anschliessend wissenschaftlicher Mitarbeiter (Postdoktorand) am Massachusetts Institute of Technology (MIT) in Cambridge USA mit Arbeiten synthetisch organischer Richtung. Danach folgte eine mehrjährige Tätigkeit in Forschung und Entwicklung bei DuPont in Wilmington USA auf dem Gebiet von Spezialpolymeren für verschiedene technische Applikationsgebiete. Seit 1971 bei Ciba-Geigy in der Schweiz tätig. Vorerst in verschiedenen Funktionen in den Zentralen Forschungslaboratorien auf dem Gebiet der Makromolekularen Chemie. Heute Leiter der Forschung Kunststoffe in der Division Kunststoffe und Additive.

Literaturverzeichnis

- 1 Manufacturing Chemist, 1983 (March), 61.
- 2 Chemical Week, 1983 (April), 32.
- 3 S. C. Stinson: Chem. Eng. News 1983 (August), 7.
- 4 D. S. Cox und A. R. Müller: Electronic Chemicals, ECMRA/CMRA Conference, Venice, October 1983.
- 5 S. A. Zahir: J. Appl. Polym. Sci. 23, 1355 (1979).
- 6 M. E. Baumann und H. Bosshard: Helv. Chim. Acta 61, 2751 (1978).
- 7 H. Zweifel: Phot. Sci. Eng. 27, 114 (1983).
- 8 J. H. Bateman, W. Geresy, Jr. und D. S. Neiditch: Coatings and Plastics, Preprints, ACS Meeting, 35, 77 (1975).

Nachrichten aus Wissenschaft und Technik

Enttäuschte Hoffnungen?

Forschungsförderung 1984–1987:

Mutmassliche Bundesbeiträge an SNG und SGG

Am 16. Februar 1983 unterbreitete der Bundesrat den eidgenössischen Räten seine Botschaft über die Förderung der wissenschaftlichen Forschung in den Jahren 1984–1987. Er findet darin anerkennende Worte für die wissenschaftlichen Dachgesellschaften, deren Funktionen und Leistungen er als wichtig und effizient hervorhebt. Im Gegensatz dazu scheint es ihm aus finanzpolitischen Erwägungen nicht möglich, den ausführlich begründeten Bedürfnissen von SNG und SGG in der fraglichen Beitragsperiode voll zu entsprechen: Die Dachgesellschaften sehen sich, erheben die Räte den bundesrätlichen Antrag zum Beschluss, auf mutmassliche Subventionen verwiesen, die empfindlich unter dem als notwendig Erachteten verbleiben. Als unmittelbare Folge lässt sich die in einem ebenso aufwendigen wie sorgfältigen Planungs- und Entscheidungsverfahren in Aussicht genommene Entwicklung nicht verwirklichen, und wichtige, nicht zuletzt auch kulturpolitisch dringliche Anliegen bleiben unberücksichtigt.

Am 30. September 1982 überreichten SGG und SNG dem Bundesrat eine Eingabe, in welcher sie unter anderem ihr Tätigkeitsprogramm und ihren Bedarf an Bundesbeiträgen darlegten. Die Grundlagen für die Eingabe waren von weit über 100 Fachgesellschaften und Kommissionen geliefert worden; sie mussten geprüft, gewogen und verdichtet werden. Schliesslich kamen die besonderen Programmpunkte und Finanzbedürfnisse der Dachorganisationen selber hinzu. Neben bisherigen Aufgaben und Tätigkeiten wurden anstehende Probleme eigens herausgehoben und konkrete Absichten formuliert, so etwa Einsatz für den Natur- und Umweltschutz; Förderung des Verständnisses für die Wissenschaft in der Öffentlichkeit durch Vorträge, Exkursionen, Ausstellungen usw.; Koordination gesamtschweizerischer Arbeiten; vermehrte Mitwirkung in internationalen Fachgruppen; Förderung des wissenschaftlichen Publikationswesens; Mitwirkung bei der Erarbeitung einer nationalen Forschungspolitik; Zusammenarbeit mit den wissenschaftlichen Gemeinden in Ländern der Dritten Welt; Übersetzungen wissenschaftlicher Werke im Innern der Schweiz als Mithilfe zur Überwindung von Sprach- und Kulturbarrrieren und als Beitrag zur eidgenössischen Integration.

Nicht nur wurden alle in Aussicht genommenen Tätigkeiten gewichtet, sondern überdies Schwerpunkte ausdrücklich benannt. (Die Eingabe ist in Beiheft 30 der Zeitschrift «Wissenschaftspolitik» veröffentlicht, und zwar auf den Seiten 67–108. Die – befürwortende – Stellungnahme des Schweizerischen Wissenschaftsrates findet sich ebenda, S. 169–200, bes. S. 190 ff.). Neben der Weiterführung der bisherigen Aktivitäten würde die Aufnahme neuer Arbeiten ein einmaliges Anheben der bisherigen Subventionen nötig machen. Doch bliebe diese Erhöhung, vergleicht man sie mit den im Finanzplan des Bundes bereits enthaltenen Vorstellungen für das Jahr 1984, im Rahmen: Zwischen Finanzplanzahlen und nachgesuchten Beiträgen

ergibt sich 1984 für die SNG eine Differenz von knapp 500 000 Franken, für die SGG eine solche von knapp 600 000 Franken. Die Botschaft des Bundesrates schliesst einen entsprechenden Zuwachs aus. Nun wollen sich SNG und SGG den finanzpolitischen Erwägungen und Zielsetzungen von Bundesrat und eidgenössischem Parlament nicht verschliessen. Andererseits lässt es die Dringlichkeit bestimmter in Aussicht genommener Tätigkeiten nicht zu, eine Modifikation der bundesrätlichen Beschlüsse unversucht zu lassen. Verstärkt wird dieses Anliegen dadurch, dass irreversible negative Folgen nicht auszuschliessen wären, müssten wegen fehlender Mittel bisherige Beiträge eingeschränkt oder gar aufgehoben werden: Wissenschaftliche Zeitschriften zum Beispiel – sie beanspruchen bei der SNG, mehr noch bei der SGG einen erklecklichen Anteil der verfügbaren Mittel – könnten ohne Subventionen nicht länger herausgebracht werden. Was so über viele Jahre hinweg aufgebaut und in etlichen Fällen zu internationalem Ansehen gebracht wurde, was für den schnellen Austausch und die Diskussion von Forschungsergebnissen wichtig ist, würde aufs Spiel gesetzt und müsste schnell zugrunde gehen.

SNG und SGG traten deshalb mit einigen Parlamentariern, welche die beiden Organisationen kennen, in Verbindung, um ihnen die eigene Lage zu erläutern und sie zu bitten, sich im Parlament für die Forschungsförderung durch die wissenschaftlichen Dachgesellschaften zu verwenden. Die Ansprüche wurden hierbei wesentlich herabgesetzt, indem für SNG und SGG über die vier Jahre der kommenden Beitragsperiode hinweg insgesamt je 600 000 Franken mehr erbeten wurden, als der Bundesrat in Aussicht genommen hatte. In Zahlen ausgedrückt: In der Beitragsperiode 1984–1987 sollte die SNG 9,83 Mio. Franken statt 9,23 Mio. Franken zugesprochen erhalten, die SGG 8,31 Mio. Franken statt 7,71 Mio. Franken.

Diese Erhöhung gegenüber den bundesrätlichen Anträgen würde es gestatten, die von SNG und SGG gesetzten Schwerpunkte einigermaßen einzuhalten. Insbesondere sollten damit jedoch drei wichtige Anliegen verwirklicht werden können:

1. Übersetzungen schweizerischer wissenschaftlicher Werke in eine unserer Landessprachen (was kultur- und staatspolitisch mindestens ebenso wichtig ist wie forschungspolitisch);
2. Erarbeitung von Grundlagen für eine nationale Forschungspolitik, insbesondere in einem System forschungspolitischer Früherkennung und Information (als Grundlagen für eine kohärente Wissenschaftspolitik in unserem Lande);
3. Verstärkung der internationalen Zusammenarbeit auf nicht-staatlicher Ebene, unter anderem Unterstützung von Institutionen und Einzelforschern aus Ländern, die wissenschaftliche Forschung und Lehre erst aufbauen (eine doppelte Aufgabe mit zweifacher Zielsetzung: Förderung wissenschaftlicher und – in der Folge – wirtschaftlicher Kompetenz unseres Landes und Bewährung der Solidarität mit Wissenschaft und Bevölkerung in benachteiligten Regionen unserer Welt).

Der Ständerat behandelte die bundesrätliche Botschaft in der Juni-Session. In der zuständigen Kommission, welche das Geschäft vorbereitet hatte, war jenen Parlamentariern, die

unser Anliegen verfochten, nicht ausreichend Gehör geschenkt worden. Der Ständerat verwarf denn den Antrag Bührer, unsere Bundesbeiträge im gewünschten Mass heraufzusetzen, mit 24 zu 7 Stimmen – wiewohl der Vorsteher des Departementes des Innern sich dem Antrag nicht widersetzen wollte.

Im September liegt das Geschäft vor dem Nationalrat. Hier hat die vorbereitende Kommission mit 11 zu 8 Stimmen beschlossen, auf unser Ersuchen einzutreten. Ob sie im Rat Gefolgschaft findet, bleibt abzuwarten, und ob gegebenenfalls der Ständerat im Verfahren zur Differenzbereinigung ein Einsehen hätte, ist ungewiss. Wir hoffen es sehr.

Der Antrag der nationalrätlichen Kommission blieb nicht unbestritten: Eine Minderheit wird dafür eintreten, dass er verworfen wird. In diesem Zusammenhang ist freilich unklar, ob den Opponenten auch deutlich wurde, welchen Zwecken die nachgesuchte Erhöhung der Bundesbeiträge dienen sollte. Das Anliegen beispielsweise wissenschaftliche Übersetzungen zu fördern, müsste eigentlich bei Vertretern der französisch- sowie der italienischsprachigen Schweiz auf Sympathien stossen.

Wie immer die Angelegenheit schliesslich ausgehen mag: die mit der Eingabe vom Herbst 1980 verbundenen Hoffnungen werden nicht erfüllt. Es kann aber immer noch darum gehen, wenigstens einige wichtige Punkte zu retten.

Noch in einem anderen für die Forschungsförderung wichtigen Punkte hat die nationalrätliche Kommission für Wissenschaft und Forschung anders beschlossen als der Ständerat: Dem Schweizerischen Nationalfonds entstehen durch die Einführung des Obligatoriums der sogenannten «Zweiten Säule» erhebliche Mehrkosten. Sie werden auf 6 Mio. Franken jährlich veranschlagt. Diese gesetzlich gebundenen Mittel müssten dem Fonds zusätzlich zur Verfügung gestellt werden, soll nicht gleichsam auf kaltem Wege die reale Kapazität zur Forschungsförderung nochmals beschnitten werden. Von zusätzlichen 6 Millionen wollte hingegen der Ständerat nichts wissen. Dass dieser Haltung durch den Nationalrat zunächst widersprochen wird; dass sie schliesslich aufgehoben werde; das ist im Interesse der Hochschulforschung, mittelbar der privatwirtschaftlichen Forschung in der Schweiz dringend zu wünschen!

Enttäuschte Hoffnungen? – Noch nicht ganz.

Vom Bundesrat vorgeschlagene Beiträge an SNG und SGG in den Jahren 1984–1987

Die folgenden Angaben sind der «Botschaft über die Förderung der wissenschaftlichen Forschung in den Jahren 1984–1987» entnommen. Zu Vergleichszwecken ergänzen wir sie mit den Zahlen aus den Jahren 1982 und 1983. Sämtliche Beträge, in Einheiten zu 1000 Franken gehalten, stellen die um die vom Bundesrat beschlossenen zehn Sparprozent gekürzten Subventionen dar; die in Klammern gesetzten Zahlen spiegeln die in der Botschaft enthaltenen ungekürzten Summen.

	1982	1983	1984	1985	1986	1987
SNG	1684,4	1832,4	1926 (2140)	2025 (2250)	2124 (2360)	2232 (2480) (ungekürzt)
SGG	1413,9	1534,5	1611 (1790)	1692 (1880)	1773 (1970)	1863 (2070) (ungekürzt)

(Quelle: Bulletin 1983/2 der SNG)

OECD Takes Further Action to Internationally Harmonize Chemical Management

The Council of the OECD has adopted four new Recommendations in its on-going work to construct a viable system that will enable the pre-market testing of all new chemicals to protect man and the environment. One Recommendation is designed to

ensure that laboratories undertaking tests on chemicals comply with good laboratory practices. The other three deal with measures to improve the exchange of information on chemicals among Member countries.

A 1981 Decision by OECD requires that data on chemicals from one OECD Member country be accepted in other Member countries provided that they are generated in accordance with OECD's Test Guidelines and Principles of Good Laboratory Practice. The new Recommendation provides a framework for assuring Member countries that such data were in fact generated in compliance with these Guidelines and Principles. The basis for this is the development of national systems for compliance which would be mutually recognised providing they share the internationally harmonized characteristics described in this Recommendation. This action will allow Member countries to place greater trust in the quality of data they receive from other Member countries, and thus facilitate its exchange and acceptance.

The first Recommendation on the exchange of information on chemicals sets 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 package of information is directly related to those data which the OECD has previously outlined in its Actions on the Minimum Pre-marketing set of data (MDP) as being valuable as a basis for the meaningful first assessment of chemicals. In fact, such a "package" may well feature prominently in the exchange of information when potentially dangerous chemicals are traded worldwide. A second Recommendation on international exchange sets out the measures which can be taken by Member countries to protect proprietary rights to data on new chemicals. Employing these measures, it should no longer be possible for one company or firm to pirate data which another has paid for. A third Recommendation sets out the principles that Member governments should adopt in establishing agreements to improve access to confidential information.

These three actions constitute a framework and plan for ensuring the free access to information on chemicals that is essential for protecting man and the environment while at the same time protecting the legitimate rights of industry to confidentiality. It is a first for an international organisation and its importance is highlighted by the fact that certain Member countries have already taken steps towards implementation.

Vorsicht bei kleinen Werten – Leistungen und Tücken der Analytik

(IC) Kaum eine Wissenschaft hat im Verlauf der letzten Jahrzehnte eine so atemberaubende Entwicklung durchgemacht wie die Analytik, die Wissenschaft vom Nachweis der Stoffe und der Bestimmung von Konzentrationen. Während man vor vierzig Jahren noch alle Stoffmengen jenseits von einem zehntel Promille als «Null» betrachten musste, können heute in einigen Bereichen Milliardstelgramm aufgespürt werden. Damit ist die Wissenschaft in Spurenbereiche vorgedrungen, die sich der Vorstellungskraft weitgehend entziehen – eine Leistung, die nicht zuletzt der Umweltdiskussion eine ganz neue Dimension eröffnet hat.

Andererseits ist dies nicht ohne Tücken, und immer wieder werden aus Analyseergebnissen falsche Schlussfolgerungen gezogen. Denn der Umgang mit den kleinen Werten erfordert die Beachtung vieler Randbedingungen.

Im Kanton Zürich einen Appenzeller aufspüren

Auch in der Diskussion um die Belastung der Umwelt werden immer häufiger die Begriffe «ppm», «ppb» und, seit einiger Zeit, sogar «ppt» gebraucht, ohne dass sich die Betreffenden immer

über die wahre Grössenordnung der mit solchen Kürzeln bezeichneten «Verunreinigungen» oder über die «Qualität» solcher Analysedaten im klaren sind:

- 1 ppm (part per million) ist ein Teil von einer Million Teilen oder ein Milligramm (0,001 Gramm) pro Kilogramm;
- 1 ppb (part per billion) ist ein Teil von einer Milliarde Teilen oder ein Mikrogramm (0,000001 Gramm) pro Kilogramm;
- 1 ppt (part per trillion) ist ein Teil von einer Billion Teilen oder ein Nanogramm (0,000000001 Gramm) pro Kilogramm.

Bei diesen Grössenordnungen fällt es schwer, anschauliche Beispiele zu finden. Während man sich ein ppm noch als einen Appenzeller im Kanton Zürich vorstellen kann, wird es bei einem ppb schon schwieriger, es entspricht vier Personen unter der heutigen Weltbevölkerung von vier Milliarden. Ein ppt, die nächstkleinere Dimension, wäre die «Verunreinigung» eines 20 km langen Güterzuges voll Weizen (100 000 Tonnen) durch ein einziges Roggenkorn oder – auf ein Längenmass bezogen – ein «Abschnitt» von 0,4 Millimetern der Strecke Erde-Mond. Spätestens ab hier scheidet jeder Versuch zur Anschaulichkeit.

Was ist «viel»?

Bei solchen Grössenordnungen kann es niemanden wundern, dass heute Substanzen auch dort gefunden werden, wo sie vorher niemand vermutet hätte. Immer wieder hört und liest man von solchen «Funden», die aber eben nicht bedeuten, dass die betreffenden Substanzen vorher nicht da waren; sie konnten früher nur nicht nachgewiesen werden.

So sind zum Beispiel alle 92 natürlichen Elemente seit jeher Bestandteil unserer Umwelt, unserer Nahrung und unseres Körpers – nur heute kennen wir eben auch die Grössenordnung ihres Vorkommens. Eine Schreckensmeldung, dass in irgendeinem Schotter 1000 ppt Cadmium gefunden wurden, verliert ihren Schrecken für den, der weiss, dass es sich dabei um ein Milligramm pro Tonne handelt, und dass Cadmium im Mittel mit etwa 300 Milligramm pro Tonne in unserer Erdkruste vorhanden ist.

Grenzwerte, die heute in Gesetzen, Verordnungen und EG-Richtlinien im Hinblick auf den Schutz der Gesundheit der Menschen festgelegt werden, enthalten darüber hinaus einen nicht unwesentlichen «Sicherheitsfaktor». Die kurzfristige Überschreitung eines Grenzwertes führt deshalb, entgegen der

landläufigen Darstellung, nicht zu einer Gesundheitsgefährdung.

Auch ist keine Messung völlig fehlerfrei. Das weiss jeder Autofahrer, der sich schon einmal wegen Überschreiten einer begrenzten Geschwindigkeit mit den Behörden auseinandersetzen musste. Dasselbe gilt erst recht für das Auffinden von Substanzen in sehr kleinen Mengen. Je näher man der Bestimmungsgrenze kommt, desto grösser werden die relativen Abweichungen des Ergebnisses vom wahren Wert; sie können 100 Prozent und mehr betragen. Lediglich durch Einzelmessungen belegte Aussagen sind deshalb völlig wertlos. Dennoch wird immer wieder mit ihnen operiert, ja es wird sogar versucht, mit solchen Stichproben-Ergebnissen Aussagen offizieller Stellen anzuzweifeln, die ihrerseits jedoch auf eine Vielzahl von Einzelmessungen zurückgehen und damit wesentlich zuverlässiger sind.

Kleine Ursache, grosse Wirkung

Um zuverlässige Werte zu erhalten, ist äusserste Sorgfalt bei der gesamten Durchführung der Analyse erforderlich, was erst recht für die Bestimmungen im Spurenbereich zutrifft. Das fängt bei der Probenahme, ihrer Aufbewahrung und Aufbereitung an, setzt sich über die Ausstattung des Labors fort und führt zur Frage der Qualifikation desjenigen, der die Bestimmung durchführt. Wer zum Beispiel im Labor raucht, braucht sich nicht zu wundern, dass er höhere Cadmiumwerte findet; und wer auf gewachsenen Labortischen versucht, Kohlenstoff im Bereich unter einem Milligramm pro Liter zu bestimmen, ist zum Scheitern verurteilt – von der Metallspurenbestimmung in Wasserproben, die mit Metalleimern gezogen wurden, ganz zu schweigen.

Zwar gilt es, die moderne hochentwickelte Analytik gerade auch für den Umweltschutz zu nutzen, es muss aber ebenso deutlich darauf hingewiesen werden, dass bei der geringsten Vernachlässigung der vielen Randbedingungen und oftmals komplizierten Zusammenhänge Tür und Tor für Missdeutungen, verkürzte – und dadurch falsche – Aussagen und Halbwahrheiten geöffnet werden. Wirkliche Zustände werden dann oft verzerrt dargestellt und Gefahren heraufbeschworen, die nicht vorhanden sind.

(Quelle: Chemie Nachrichten, herausgegeben vom Verband der Chemischen Industrie e.V., Karlstr. 21, D-6000 Frankfurt/Main)

Neue Druckschriften

CAL – Computer Anwendung im Labor

Im Oktober 1983 erschien die erste Ausgabe 1/83 des neuen Journals CAL im Dr. Alfred Hüthig-Verlag GmbH, D-6900 Heidelberg. Als Mitherausgeber zeichnet R. E. Kaiser, Institut für Chromatographie, Bad Dürkheim, BRD.

CAL bringt Problemlösungen und Hinweise zur Messdatenaufbereitung, sowie Modelle in bezug auf sach-, problem- und methodengerechte statistische Mathematik.

«Wie wir unsere Erde zum Treibhaus machen»

Zusammen mit der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft hat die Nationale Schweizerische UNESCO-Kommission jetzt eine 29-seitige Broschüre zum Kohlendioxid-Problem herausgegeben. Weil diese Frage jeden einzelnen von uns trifft, hat sich die Sektion Exakte und Naturwissenschaften der UNESCO-Kommission der Frage angenommen, wie eine an

Überbevölkerung leidende und in sich zerstrittene Menschheit mit einer «Klimarevolution» fertig würde, welche die messbare künstliche Anreicherung von Kohlendioxid in der Atmosphäre verursachen kann. Nach ihren Unterlagen hat der Wissenschaftsjournalist F. Auf der Maur einen leichtfasslichen und bemerkenswert flüssig geschriebenen Text verfasst, der von Robert André mit 8 Zeichnungen und Diagrammen illustriert worden ist. Die Broschüre erklärt zuerst die naturwissenschaftlichen Zusammenhänge und fasst das gesicherte Wissen über den Kreislauf des durch die Verbrennung von Kohle, Erdöl und Erdgas sowie durch das Abholzen grosser Waldgebiete vom Menschen künstlich freigesetzten Kohlendioxids zusammen. Entsprechend dem Untertitel «Unterwegs zur Klimakatastrophe durch Kohlendioxid» wird dann der Treibhauseffekt erklärt. Nach einem Überblick über die Klimageschichte wird der Leser schliesslich mit den möglichen Auswirkungen des Treibhauseffekts, aber auch mit Gegenmassnahmen vertraut gemacht.

Das Werklein ist dem Laien gleich wie dem Fachmann zu

empfehlen, der sich ja immer wieder vor die Aufgabe gestellt sieht, globale Zusammenhänge zu erklären. Kostenlos zu beziehen ist es in deutscher oder französischer Sprache bei: Generalsekretariat, Nationale Schweizerische UNESCO-Kommission, Eigerstrasse 71, 3003 Bern.

Verfahrenstechnik/Chemieingenieurwesen – eine Berufs- und Studieninformation für Schüler und Lehrer

Mehr als der Hälfte der deutschen Industrieproduktion liegen verfahrenstechnische Prozesse zugrunde, bei denen Ausgangsstoffe in einer Folge von physikalischen, chemischen oder biologischen Prozessen in Zwischen- und Endprodukte umgewandelt werden. Alkohol, Treibstoff, Zucker, Medikamente, Kunststoffe, künstliche Eiweisse u. v. a. m. sind nur einige Beispiele, an deren Herstellung Verfahrenstechniker beteiligt sind. Dementsprechend vielfältig – aber auch für den Laien nur schwer überschaubar – ist das Berufsbild. Um das Interesse an dieser noch relativ jungen interdisziplinären Ingenieurwissenschaft zu wecken, aber auch allgemein das Wissen um Naturwissenschaft und Technik zu vertiefen, hat die VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen die Broschüre «Verfahrenstechnik/Chemieingenieurwesen – Eine Berufs- und Studieninformation für Schüler und Lehrer» herausgegeben, die im DIN A4-Format auf 24 Seiten übersichtlich und klar gegliedert die verschiedensten Arbeitsbereiche eines Verfahrenstechnikers beschreibt. Tabellen und farbige Bilder sowie Grafiken veranschaulichen die unterschiedlichen Techniken. Schliesslich wird auch auf Ausbildungsfragen eingegangen. Die Broschüre kann gegen eine Schutzgebühr von DM 2.– (in

Briefmarken) bestellt werden bei der VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Postfach 1139, 4000 Düsseldorf 1.

Corrigendum

Nachtrag zum Artikel:

CHIMIA 37, 389 (1983) Ausgabe 10/83

H. P. Alder:

«Die Entsorgung radioaktiver Abfälle in der Schweiz mit Beispielen aus der Tätigkeit des Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung (EIR)»

Von den 5 mathematischen Modellblöcken
RNRM, CONZRA, MINEQL, RANCH, BIOPATH
wurden 3 am EIR entwickelt.

MINEQL basiert auf den Arbeiten von *J. C. Westall*, *J. L. Zachary* und *F. M. M. Morel*, und wurde am EIR stark ausgebaut. «MINEQL – A Computer Program for the Calculation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Systems», MIT Technical Note 18 (1976)

BIOPATH wurde von EIR/NAGRA von KBS gekauft.

R. Bergmann, *U. Bergström* und *S. Evans:*

«Dose and Dose Commitment from Groundwater – borne Radioactive Elements in the Final Storage of Spent Nuclear Fuel», KBS 100 (1979).

Der Autor verdankt diesen Leserhinweis.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Seit 1970 verleiht der SchV alljährlich am Tag der Generalversammlung einen mit Fr. 5000.- dotierten Preis für eine hervorragende Arbeit auf dem Gebiete der Chemie, einschliesslich Biochemie und Chemie-Ingenieurwesen. Der Preis ist für selbständige Arbeiten von Wissenschaftlern unter 40 Jahren gedacht. In Frage kommen z.B. Habilitationen oder auch in der Industrie durchgeführte Arbeiten, in der Regel aber keine Dissertationen.

Die folgenden Herren wurden bisher mit dem Preis des SchV ausgezeichnet:

Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

1970	J. T. Clerc
1971	E. Haselbach
1972	K. Grob
1975	W. E. Morf
1976	H. J. Wirz
1977	F. Graf
1978	H. E. van den Bergh
1980	M. Karpf (½) und W. Graf (½)
1981	O. Haas

Die begutachtende Kommission besteht zur Zeit aus den folgenden Mitgliedern: Dr. F. Kunz (Wander AG, Bern), Dr. H. Leuenberger (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), PD Dr. H. Pfander (Universität Bern) und Prof. Dr. D. Seebach (Vorsitzender, ETH Zürich). Nach Prüfung der Anträge und Einholen von Gutachten schlägt die Kommission dem Vorstand des SchV einen Kandidaten für den Preis vor.

Hinweise oder gar Anträge und Vorschläge auch von Mitgliedern unseres Verbandes werden dankend entgegengenommen und tragen dazu bei, dass wir weiterhin alljährlich einen würdigen Preisträger finden und das Ansehen des Preises erhalten und mehren können.

D. Seebach

Dr. Max Lüthi-Auszeichnung des SchV

Im Jahre 1980 beschloss der Vorstand des Schweiz. Chemikerverbandes die Schaffung und Vergabe eines speziellen Preises für hervorragende praktische Diplomarbeiten aus den Chemieabteilungen schweizerischer Höherer Technischer Lehranstalten (Ingenieurschulen). Diese neue Auszeichnung bildet damit eine Ergänzung zum traditionell forschungsorientierten «Preis des Schweiz. Chemikerverbandes». Sie trägt zur Erinnerung an den verstorbenen Ehrenpräsidenten und HTL-Dozenten Dr. Max Lüthi dessen Namen, in Anerkennung seiner Verdienste um den SchV und um die Schaffung der ILMAC.

Eine vom Vorstandsmitglied U. Girard präsierte Kommission sorgt für die Ausschreibung des Preises und überprüft die eingereichten Anträge und Diplomarbeiten. Dabei erhalten jährlich bis zu drei junge Chemiker HTL die Chance, dass ihre



Dieter Seebach

seit 1981 im Vorstand des SchV, Mitglied der Kommission «Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes» und der Chimia-Kommission.

1937 in Karlsruhe geboren, dort auch von R. Criegee in die Geheimnisse der Chemie und des Forschens eingewiesen.

Wanderjahre in den USA (Harvard, Madison, CALTECH). Zuerst Professor an der Universität Giessen (1971–1977) und seit 1977 an der ETH Zürich.

Forschungs- und Lehrgebiet ist die Organische Chemie.



Urs Girard

Jahrgang 1945. Ausbildung: Chemielaborant bei Geigy. Diplom als Chemiker HTL (Burgdorf). Schwerpunkte Organische Chemie und Technologie.

Berufliche Tätigkeit: F + E Pharma/Feinchemikalien; USA-Aufenthalt; Betriebsleitung chemische Produktion; Product Management/Export; Leitung einer kleinen Unternehmung des chemisch-technischen und Verpackungsbereichs. Derzeit im internationalen Pharmamarketing bei Ciba-Geigy tätig.

Im Vorstand des SchV seit 1980. Hauptaktivitäten in den Ressorts Preise/Auszeichnungen, Techn. Fortbildung und Nachwuchs. Präsident der Schweizerischen Vereinigung dipl. Chemiker HTL (SVCT).

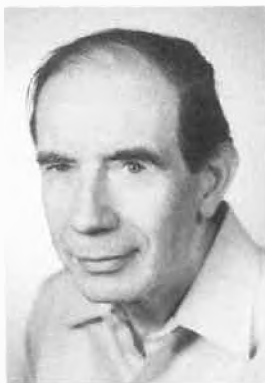
Leistungen auch in einem über den Studienplatz hinausreichenden Rahmen Anerkennung finden. Die Verleihung des Preises, gegenwärtig bestehend aus einer Dr. Max Lüthi-Medaille und einer Urkunde nebst einem Barcheck, findet deshalb anlässlich der Generalversammlung des SchV statt und ist Gegenstand einer Würdigung in der CHIMIA.

Erfreulicherweise konnten bisher bereits drei frisch diplomierte Chemiker HTL mit der Dr. Max Lüthi-Auszeichnung geehrt werden. Ein Umstand, der neben den persönlichen Qualifikationen der Preisträger sicherlich auch für das fachlich hohe Niveau der Chemieinstitute unserer schweizerischen Ingenieurschulen (HTL) Zeugnis ablegt.

U. Girard

Chronik

Prof. Roger Lacroix, Genève, to his 60th birthday



Roger Lacroix is born in Geneva 24. January 1924 and obtained in 1948 at the University of Geneva both his "licence" in mathematics and in physics. He earned the Doctor's degree in physics 1954 with a thesis (supervised by R. Extermann, who was appointed professor in experimental physics 1949) about the shape of paramagnetic resonance spectra. In 1955, Lacroix was the first to explain why nickel (II) in octahedral symmetry shows 3 (and not 2) spin-allowed $3d^8$ transitions. He started work 1956 on electron spin resonance of the $4f^7$ systems europium (II) and gadolinium (III) (the latter element was discovered in Geneva in 1880, cf. *Chimia* 34, 381) and in 1959 on chromium (III). These ions have remained his favourite subjects, though he has concentrated more on theoretical treatment of their zero-field splittings, the multifarious small contributions to the deviation of the gyromagnetic factor from the Schwinger value, the Jahn-Teller effect (especially with trigonal distortions) and the electron distribution in corundum (forming ruby and sapphire by d-group substitution). This division of work is promoted by the surrounding colleagues Hans Bill (professor 1976 of physical chemistry, working on colour centers in fluorite crystals in collaboration with Lacroix since 1966), Hans Schmid (professor of applied chemistry 1977, working on ferroelectric and related optical properties) and Jacques Weber (directing a laboratory of applied theoretical chemistry, reporting directly to the President of the Section of chemistry). About 90 publications illustrate the careful and precise mathematical character of his scientific activities.

1952–1960, Lacroix was «suppléant» for the teaching of theoretical physics, and 1959–1962 «chargé de cours». He received 1957 the C. E. Guye price. In 1962, the University appointed him «Professeur extraordinaire de mécanique rationnelle et de physique atomique». The two last words of this title were changed to «chimie théorique» 1968. Then, in 1971, he moved from the Section of physics to the Section of chemistry with his nomination as professor of physical chemistry (or perhaps

rather «chemical physics» in English). Just after moving to the new building Sciences II, he started a time-consuming service as President of the Section of chemistry 1972–77 and as one of the three vice-rectors of the University 1978–1980. The winters 1970–71 and 1980–81 were spent at the University of California, Los Angeles, allowing extended collaboration with Robert Satten. 1969–1970, Lacroix was president of the ancient and pluridisciplinary Société de physique et d'histoire naturelle de Genève. He is very active in the international group of physicists Ampère, and in scientific exchange programmes, e.g. with the University of Cluj in Romania.

Lacroix has been interested in many areas since his time at Collège de Calvin (where he acquired a strong sense for Latin and Greek), in his holidays studying botany on the Greek islands, and most recently, on Réunion. He is fighting against abuse of alcohol and of tobacco. As far goes the organisation of the University, he is known for a keen mind for remembering and critically analyzing rules and regulations, but also for an innate sense of justice and for being a courageous tribune defending students and other people subordinated to the flourishing administration.

All his chemical colleagues congratulate Roger Lacroix to his birthday and wish him 10 happy years more at the Section of chemistry.

C. K. J.

Ehrungen

Universität Zürich

Prof. Dr. Charles Weissmann, Ordinarius für Molekularbiologie chemisch-genetischer Richtung, wurde zum «Foreign Member of the Royal Society» gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Prof. Dr. Vladimir Prelog, Professor für Organische Chemie der ETH Zürich im Ruhestand und Nobelpreisträger des Jahres 1975 für Chemie, ist von der University of Nebraska der Cliff S. Hamilton Award in Organic Chemistry 1983 und von der Ohio State University der William L. Evans Award in Chemistry 1983 zugesprochen worden, und zwar in Anerkennung von Prelogs hervorragenden Beiträgen zu zahlreichen Gebieten der Chemie.

Die Internationale Gesellschaft für Magnetische Resonanz in der Medizin hat kürzlich in San Francisco Prof. Dr. Richard R. Ernst, Professor an der ETH Zürich für Physikalische Chemie, für dessen wissenschaftliche Beiträge zur Biologie und zur Medizin die Goldmedaille verliehen.

Hochschulnachrichten

Universität Basel

Dr. Paul Mitchell, Institut für Anorganische Chemie, wurde zum Privatdozenten ernannt.

Universität Bern

Prof. Dr. Walter Jenny, Honorarprofessor für Chemie der organischen Farbstoffe und Färberei, ist altershalber zurückgetreten.

Universität Genf

Dr. Wulf Depmeier wurde zum Privatdozenten für Kristallchemie ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Prof. Dr. Paul Rys (geb. 1938), wurde zum ordentlichen Professor für physikalische Chemie befördert.

Prof. Dr. *Paul Rolf Wild* (geb. 1936) wurde zum ordentlichen Professor für physikalische Chemie befördert.

PD Dr. *Kurt Grob* (geb. 1920), Wissenschaftlicher Adjunkt der Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, wurde zum Titularprofessor ernannt.

Firmeninterne Auszeichnung von Forschern in der Industrie

Zu wissenschaftlichen Experten wurden ernannt:

Ciba-Geigy AG, Basel:

PD Dr. Hermann Bartels, Zentrale Analytik
Dr. Armin Fuchs, Forschung und Entwicklung
Dr. Jiri A. Sobotkiewicz, Medizin

F. Hoffmann-La Roche & Co, Basel:

Prof. Dr. Yves Bounameaux, Klinik
Prof. Dr. Albert Fischli, Chemie
Dr. Ladislav Polak, Biologie

Stipendium für Nachdiplomausbildung auf dem Gebiet der Ernährungs- und Lebensmittelwissenschaften

Die Stiftung zur Förderung der Ernährungsforschung in der Schweiz stellt jungen Ärzten und Naturwissenschaftlern Stipendien zur Absolvierung von Nachdiplomstudien zur Verfügung. Dauer in der Regel ein Jahr. Die Höhe des Stipendiums entspricht den an Schweizer Universitäten üblichen Ansätzen plus Reisespesen. Bewerbungen für das Jahr 1984/85 sind bis zum 1. März 1984 an den Präsidenten der Stiftung, Prof. Dr. med. *Eric Jéquier*, Institut de Physiologie clinique, Université Lausanne, 7 rue du Bugnon, 1011 Lausanne, zu richten.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft

26. Januar 1984: Dr. *H. Geissbühler* (Ciba-Geigy AG, Basel), Biorationale Überlegungen in der chemischen Agro-Forschung.

9. Februar 1984: Prof. Dr. *E. Winterfeldt* (Institut für Organische Chemie der Universität Hannover), Biosynthese als Navigationshilfe bei der Naturstoffsynthese.

(Jeweils um 16.45 Uhr im grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel).

Berner Chemische Gesellschaft

1. Februar 1984: Prof. Dr. *H.-B. Bürgi* (Laboratorium für chem. und mineral. Kristallographie, Universität Bern), Vom Elektron zum Ribosom – Fortschritte in der Bestimmung der räumlichen Struktur molekularer Aggregate.

15. Februar 1984: Dr. *H. Geissbühler* (Ciba-Geigy AG, Basel), Gedanken über die Zukunft des Pflanzenschutzes.

(Jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal 16, Erdgeschoss Nordblock, der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, Bern).

Chemische Gesellschaft Fribourg

31. Januar 1984: Prof. Dr. *A. Mueller* (Universität Bielefeld, BRD), Metall-Schwefel-Aggregate in der belebten und unbelebten Natur.

14. Februar 1984: Prof. Dr. *D. Schulte-Frohlinde* (Max Planck Institut für Strahlenchemie, Mülheim a.d. Ruhr, BRD), Zur Chemie des zellulären Strahlentodes.

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

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

8. Februar 1984: Prof. Dr. *G. Demortier* (Faculté Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur/Belgique), Apport des méthodes nucléaires, mais non radioactives, à l'analyse de bijoux antiques et anciens.

22. Februar 1984: Prof. Dr. *J.-M. Lehn* (Institut de chimie de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg), Structures supramoléculaires: récepteurs et corécepteurs.

(Jeweils um 17.15 Uhr im Amphithéâtre du Bâtiment de Biologie, Université de Lausanne, Dorigny).

Chemische Gesellschaft Zürich

1. Februar 1984: Prof. Dr. *Ch. Weissmann* (Institut für Molekularbiologie der Universität Zürich), Produktion menschlicher Proteine durch Mikroorganismen.

8. Februar 1984: Dr. *F. L'Eplattenier* (Ciba-Geigy AG, Basel), Ist chemische Forschung noch zeitgemäss?

15. Februar 1984: Prof. Dr. *H. Musso* (Institut für organische Chemie der Universität Karlsruhe), Neues über Farbstoffe aus Pilzen.

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

*Kolloquium für Photographie und Bildverarbeitung
ETH Zürich*

16. Februar 1984: Dr. *H. Zwicky* (Typon AG, Burgdorf), Die Photographische Entwicklung als kinematisches Problem.

(Um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C3, Clausiusstrasse 26 oder Sonneggstrasse 5, Zürich).

Ausland

Symposium to the 100th anniversary of Peter J. W. Debye

The Department of Chemistry at Cornell University is holding a festive symposium commemorating the 100th anniversary of the birth of Peter J. W. Debye.

The following people have agreed to present lectures at the symposium: Mansel Davies, Manfred Eigen, Paul J. Flory, Mark Kac, Linus Pauling, E. Bright Wilson and Hans A. Bethe. Please indicate your interest in attending by writing to Earl Peters, Executive Director, Department of Chemistry, Cornell University, Baker Laboratory, Ithaca, New York 14853.

World Conference on Raw Material Conversion

Chemrawn III, The Hague Holland 25–29 June 1984

Inquiries should be addressed to: Chemrawn III Congress Bureau, QLT Convention Services, Keizersgracht 792, 1017 EC Amsterdam. The Netherlands.

Buchbesprechungen

Alfred Nobel

Biographien hervorragender Naturwissenschaftler, Techniker und Mediziner, Band 63. Von *Horst Kant*. 1983. 128 Seiten, 19 Abb. BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig. Preis kartoniert. M 8,60.

Das kleine Werk von Horst Kant enthält eine Fülle von Informationen zur Person des Stifters der Nobel-Preise. Interessant ist, dass über das Biographische hinaus auch Ausführungen zu Geschichte, Hintergründen, Auswahlpraxis usw. der Nobelpreise gegeben werden.

Nebst den umfassenderen Biographien der Schweizer Nobelpreisträger, die von A. Dées de Sterio veröffentlicht wurden (vergleiche auch das Buch dieses Autors, besprochen in CHIMIA 37 [1983] 145), hat man hier eine lesenswerte Schrift über Alfred Nobel, die zutreffenderweise in einer Reihe mit dem Titel «Biographien hervorragender Naturwissenschaftler, Techniker und Mediziner» erschienen ist. *H. Stauffer*

Isotopeneffekte bei chemischen Reaktionen

Von *Alfred V. Willi*. 1983. X, 182 Seiten, 10 Abb. und 40 Tabellen. Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York. Preis DM 80,-.

Chemische Isotopeneffekte (IE) lassen sich heute auf quantenmechanisch-molekularer Basis korrekt verstehen, und ihre experimentelle Verfolgung bildet dementsprechend einen wichtigen Zugang zum Verständnis vieler Reaktionsmechanismen. In seinem Buch versucht A. V. Willi dieses Spezialgebiet in knapper und übersichtlicher Form auch dem Nicht-Spezialisten zu erschliessen.

Der Inhalt umfasst eine kurze Darstellung der Theorie des Zustandekommens von Gleichgewichts- und kinetischen IE, einen Überblick über gemessene und berechnete IE bei Isotopenaustauschgleichgewichten einfacher Stoffe und als Hauptabschnitt eine recht umfassende und übersichtliche Behandlung kinetischer IE. An vielen Beispielen wird hier gezeigt, in welcher Art Schlüsse auf Reaktionsmechanismen und die Struktur von Übergangskomplexen gezogen werden können. Auch die Lösungsmittel-IE (H- und D-Verbindungen) finden einen gebührenden Platz. Dem Textteil schliesst sich ein umfangreiches und sehr nützliches Verzeichnis der relevanten Literatur mit über 600 Zitaten (bis 1982) an.

Das handliche und ansprechend gestaltete Werk wurde von einem kompetenten Fachmann verfasst, der zu diesem Gebiet selber wesentliches beigetragen hat. Es richtet sich an Naturwissenschaftler mit einigen Kenntnissen in statistischer Mechanik, die sich über das Gebiet und seine Möglichkeiten orientieren möchten; es eignet sich aber ebenso gut als Nachschlagewerk und als Orientierungshilfe in der weitverstreuten Fachliteratur. *P. Baertschi*

Phase Transfer Catalysis

Monographs in Modern Chemistry. Vol. 11. By *E. V. Dehmlow* and *S. S. Dehmlow*. 1983. XIV + 386 pages with 45 tables. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida and Basel. Price DM 138,-.

This second edition is a revision of the monograph published in 1980. The modifications consist principally of the inclusion of 55% more references from the period 1979–May 1981, with several dating up to April 1982. Structural reorganizations are restricted to a simplified classification of the types of reaction discussed, the addition of sections on nucleophilic aromatic substitution (3 pages) and organometallic reactions (5 pages),

collection of the material on chiral and polymer-bound catalysts in specific sections and improvement of the subject index. The text has been expanded from 270 to 321 pages.

Chapter 1 concerning ion pairs and ion pair extraction is approached in a very clear and systematic manner. An especially useful feature is the inclusion of summaries of the influence of each parameter, e. g. solvent, cation, anion, etc. Such summaries would be welcome in chapter 2 describing the mechanism of Phase Transfer Catalysis (PTC), where the overall picture is less sharply defined. However a section on Empirical Catalyst Evaluations contains most of the mechanistic information necessary for practical chemists.

Chapter 3 on Practical Applications starts with an excellent review on experimental procedures, then continues (for 245 pages an 1900 references) with discussions of individual reaction types. Generally the practical problems for each reaction and the contribution of PTC to their solution are clearly exposed, all of the published applications are mentioned and some typical experimental procedures are given.

This book completely fulfills its stated purpose of being a guide for the practical chemist. The treatment is exhaustive and authoritative – the authors do not hesitate to indicate inaccuracies or irreproducible results in published works. The english is mostly of high quality, and is always concise and unambiguous. The diagrams are for the most part excellent and the errors are few (pp 119, 122, 210, 251).

This book should be bought by all chemistry libraries and large laboratories. However it does not contain sufficient new basic information to justify purchase by someone already possessing the first edition. *J. F. McGarrity*

Sicherheit in chemischen und verwandten Laboratorien

Von *Friedhelm Heske*. 1983. 128 Seiten mit 26 Abbildungen. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel. Preis Broschur DM 46,-.

Das Buch ist eine äusserst gute Übersicht über die zur Zeit in Deutschland für Laboratorien geltenden Vorschriften.

Zu bedauern ist jedoch, dass im ganzen Buch, trotz des umfangreichen Literaturverzeichnisses, von allen Autoren praktisch nur Verordnungen, Richtlinien und Normen angegeben werden. Eine grosszügigere Berücksichtigung der nicht «juristischen» Literatur hätte nicht geschadet. Zudem werden solche Vorschriften meistens nicht kritisch gewürdigt, was den Leser zu einer blinden Vorschriftenbefolgung, abseits von jedem Kosten-Nutzen-Gedanken, verleiten könnte. Andere wichtige Themen, wie der bauliche Brandschutz, werden nur fast beiläufig erwähnt, mehrere Themen dafür zweimal behandelt, was zu unnötigen Wiederholungen führt. Angesichts des stattlichen Preises hätte man hier vom Herausgeber mehr Sorgfalt erwarten dürfen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass das Werk eine gute Einsteigerhilfe für Planer und Nutzer von chemischen Laboratorien darstellen kann. Es ist aber zu hoffen, dass in einer eventuellen zweiten Auflage der Stoff systematischer geordnet wird, die Doppelspurigkeiten behoben und der kritische Geist und die Fachkenntnisse der Autoren besser verwertet werden. *R. Cettuzzi*

Grundzüge der Verfahrenstechnik

Wärme- und Stofftransportprozesse. Von *Martin Zogg*. 1983. 192 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen. Otto Salle Verlag Frankfurt a. M./Berlin/München und Verlag Sauer-

länder Aarau, Frankfurt a. M./Salzburg. Broschiert Fr. 55.-.

Das Buch bildet Bestandteil der Reihe «Grundzüge der Verfahrenstechnik», die von den Verlagen Salle und Sauerländer herausgebracht wird und sich in ihrem Inhalt zwischen Grundlagenwissenschaft und industrieller Praxis bewegt. Dementsprechend richtet sich das Werk vornehmlich an Studenten der Ingenieurschulen (Fachhochschulen), speziell der Fachrichtung Maschinenbau, bietet aber auch dem Chemiestudenten auf dieser Stufe wertvolle Unterstützung. Darüber hinaus kann der Band dem Hochschulabsolventen mit seinem Praxisbezug beim Einstieg in die industrielle Praxis Hilfe bieten, wobei auch der berufstätige Verfahrenstechniker gerne auf die theoretische Stütze zurückgreifen wird.

Nach einer Einführung in die Grundlagen des Stoff- und Wärmeaustausches werden dem Leser die Wege zur Berechnung von Apparaten erläutert. Die Lösung praktischer Probleme wird ihm durch zahlreiche Rechenbeispiele nahegebracht, wobei entsprechend dem modernen Konzept des Buches auch anwenderfreundliche Ablaufpläne von Computerprogrammen nicht fehlen.

Die Darstellung erfolgt exemplarisch am Beispiel einiger Grundoperationen wie Destillation, Rektifikation, Absorption usw. wobei allerdings auffällt, dass die Extraktion hier fehlt, die wohl dem Platz im Sinne des exemplarischen Denkens geopfert wurde. Hingegen werden Absorption und Sorption, die auch im Rahmen des Umweltschutzes immer mehr Bedeutung gewinnen, im Rahmen der Zielsetzung des Buches Raum gewährt.

Dem Praktiker können die zahlreichen Abbildungen von Apparaten mit Bezugsnachweis nur dienlich sein.

Die 358 Literaturangaben erleichtern dem Leser den Zugang zu vertieftem Wissen.

F. Siegfried

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Sc, Y, La–Lu Rare Earth Elements. Part C 7: Sulfides, Oxide Sulfides, Alkali Thiometallates. Chief Editor: *Hartmut Bergmann*. 1983. 345 ills., XXV + 607 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 1926.-.

Die umfangreiche Dokumentation des Gmelin-Institutes über die Seltenen Erden umfasst 25 Bände, wovon die meisten erst im Verlauf der letzten zehn Jahre veröffentlicht wurden. Der vorliegende, ausschliesslich den Sulfiden gewidmete Band C 7 ist in folgende Kapitel gegliedert: Gaseous and Matrix-Isolated Molecules (pp 2–14); solid Sulfides (pp 15–556), Oxide Sulfides (pp 556–579); M_2O_2S – M_2O_2S Systems (pp 580–597); Alkali Thiometallates (pp 597–605). Schwerpunkte im zentralen Kapitel «Solid Sulfides» bilden die Abschnitte über die beiden in den letzten Jahren intensiv bearbeiteten Verbindungen SmS und EuS (zusammen 289 Seiten). Das Hauptinteresse liegt dabei auf den mit der Valenzfluktuation zusammenhängenden Eigenschaften von kristallinem SmS und auf dem magnetischen Verhalten von EuS. Die ausserordentlich umfangreiche und von vielen Diagrammen begleitete Dokumentation der Ergebnisse der experimentellen Festkörperphysik wird ergänzt durch eine kurze Zusammenstellung der relevanten theoretischen Ansätze zum Verständnis der teilweise ungewöhnlichen Eigenschaften dieser Verbindungen. Die Originalliteratur wurde bis 1982 berücksichtigt.

A. Ludi

Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Fr – Francium. Chief Editors: *H. K. Kugler* and

C. Keller. 1983. 68 ills., XI + 137 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 391.-.

Francium – 1937 entdeckt – entsteht im Verlauf der ^{235}U -Zerfallsreihe. Die daraus resultierende Gesamtmenge dieses Elementes in der Erdkruste wird auf 360 g geschätzt. Bekannt sind heute 30 Isotope, wobei die längste Halbwertszeit 21.8 min beträgt (^{223}Fr). Als Kuriosum stellt deshalb dieser Gmelin-Band nicht die übliche Dokumentation von experimentellen Daten und Messungen dar, sondern enthält, vor allem im Kapitel «Physical and Chemical Properties of Francium», Datensammlungen, die auf theoretischen Berechnungen oder mehr oder weniger guten Schätzungen beruhen. Dabei sind auch thermodynamische Angaben zu nicht existierenden Verbindungen wie FrXeF_4 aufgeführt. Die einzigen eigentlichen Messwerte stellen zur Zeit die Sublimationstemperaturen von FrCl und FrOH dar.

A. Ludi

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Mn – Manganese. Part C 10: Electronic Spectra of Manganese Halides. Cumulative Substance Index of C 1 to C 10. Chief Editor: *H. Katscher*. 1983. 5 ills., X + 396 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 1257.-.

Mit dem Band C 10 schliesst die Gmelin-Serie über Manganverbindungen ab. Er enthält einen knapp 60seitigen Übersichtsartikel über die bis 1980 publizierten Elektronenspektren von Mangan. Mit eingeschlossen sind Angaben über magneto-optische Untersuchungen. Schwerpunkte der übersichtlich angeordneten Dokumentation der spektroskopischen Daten sind die beiden Verbindungen MnF_2 und KMnF_3 . Der Band C 10 schliesst mit einem vollständigen alphabetischen Register der in der Serie C behandelten Verbindungen.

A. Ludi

Leopold Ruzicka (1887–1976)

Von *Vladimir Prelog* und *Oskar Jeger*.

Als *Separatum der Helvetica Chimica Acta*, Vol. 66, Fasc. 5, p. 1307–1342 (1983), ist kürzlich die Biographie von Leopold Ruzicka erschienen, der von 1929 bis 1957 Professor für organische Chemie an der ETH Zürich gewesen war und 1939 für «seine Arbeiten über Polymethylene und höhere Terpenverbindungen» den Nobel-Preis in Chemie erhalten hatte.

Diese Biographie ist die gekürzte deutsche Fassung eines Nachrufs, der englisch in den *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society* 26, (1980) 411–501, erschienen ist und neben der Lebensbeschreibung von Ruzicka eine eingehende Schilderung seines chemischen Lebenswerks enthält.

Das Separatum kann beim Verlag Birkhäuser AG, Postfach 133, 4010 Basel, gratis bezogen werden.

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

(Keine Besprechung)

Der Wald und sein Holz. Von *Ruth L. Aebi*. AT Verlag Aarau.

Additives for Plastics. Polymers/Properties and Applications. Vol. 5. By *J. Stepek* and *H. Daoust*. Springer-Verlag New York/Heidelberg/Berlin.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Automatischer TOC/TC-Analyser

Mit dem neuen Gerät Astro TOC/TC 1850 der Firma Astro lassen sich TOC/TC-Bestimmungen auf einfache Art durchführen. Die Probe wird mit Sauerstoff und Natriumpersulfat vermischt und in eine UV-Reaktionskammer gebracht. Durch diesen vierfachen Aufschluss (O_2 , Natriumpersulfat, UV-Licht und das entstehende Ozon) wird eine 100%ige Oxidation gewährleistet.



Das entstehende CO_2 wird anschliessend mittels NDIR (Nondispersive infrared) erfasst. Die Gaszelle ist so konstruiert, dass Korrosionen der Zellwand die Messung nicht beeinträchtigen. Die Reinigung der Gaszelle ist in wenigen Minuten durchgeführt. Die Messresultate werden nach Ende der Analyse auf dem eingebauten Drucker als Messprotokoll aufgelistet. Den Astro TOC/TC 1850 gibt es in 2 Versionen:

- manuell
- automatisch, mit Sampler (Fassungsvermögen bis zu 200 Proben). Ein eingebauter Mikroprozessor ermöglicht eine vollautomatische Analyse der Probe, TC, TOC, POC, IC. **Leserdienst 50**

Präzisions-Druckschalter

Druckschalter der Serie 2000 sind membranbetätigte Präzisionsgeräte. Sie können zur Druck-, Differenzdruck- und Vakuumüberwachung eingesetzt werden. Neben der Ex-Ausführung für PTB Zone O stehen weitere internationale Zulassungen und eine grosse Werkstoffauswahl zur Verfügung.

Alle Druckschalter der Serie 2000 zeichnen sich durch kleine Rückschaltwerte, bei



hoher Genauigkeit bei sehr hoher Überdrucksicherheit aus.

Trotz des sehr hohen Qualitätsstandards – z. B. für Kernkraftanlagen – können Kundenwünsche jederzeit berücksichtigt werden.

Leserdienst 51

Kleinströmungsmessgerät aus Teflon mit Feinregulierventil

Die Durchflussmessgeräte der F-Serie werden nach den kleinstmöglichen Tole-



ranzen hergestellt. Sie eignen sich besonders für kleinste Durchflüsse und aggressive Medien, da nur Glas und Teflon mit dem Durchflussmedium in Berührung kommen. **Leserdienst 52**

Neue Mettler DeltaRange-Waagen

Die PE-Reihe elektronischer Präzisionswaagen von Mettler wird um sechs neue Typen erweitert. Damit wird der Gewichtsbereich bis sechs Kilogramm vollständig von der PE-Reihe abgedeckt. Zwei der neuen PE-Waagen, die PE 360 und die PE 3600 verfügen über den bekannten Mettler DeltaRange.

Dieser zehnmal genauere Feinbereich umfasst ein Sechstel des gesamten Wägebereichs und ist an beliebiger Stelle auf Tastendruck abrufbar. Dadurch lassen sich auf ein und derselben Waage auch in schwere Gefässe sehr leichte Komponenten mit hoher Genauigkeit einwiegen.

Die neuen PE-Waagen weisen gegenüber ihren Vorgängern einige interessante technische Neuerungen auf. So sorgt eine sogenannte «Stand-by»-Schaltung dafür, dass die Waage beim Einschalten sofort betriebsbereit ist, da h. die Anwärmzeit fällt weg. Eine Kalibrierautomatik ist standardmässig vorhanden. Neben g und kg sind die wichtigsten nichtmetrischen Einheiten wählbar und werden im Waagendisplay angezeigt (lb, oz, ozt, dtw, GN, ct.). Ferner ist neu die optimierte Integration der Messwerte, d. h. die Waage passt sich stets automatisch ihrer Umgebung an und errechnet selbständig die optimale Integrationszeit.

Verschiedene als Option erhältliche Datenausgänge oder Interfaces gewährleisten eine sichere Messwertübertragung an Drucker oder Rechner mit den folgenden Schnittstellen: 20 mA Linienstrom, RS 232C, IEEE 488 oder BCD-parallel.

Die neuen PE-Waagen bilden ausserdem integrierender Bestandteil des neuen Mettler «Pac»-Applikationskonzeptes. In diesem übernimmt die Waage eine tragende Rolle bei der Bewältigung von Routinearbeiten im Labor, in der Produktion oder in der Füllmengenkontrolle. Mit den neuen PE-Waagen steht somit ein modernes Gerät mit hochintelligenter Elektronik und



vielseitigen Ausbaumöglichkeiten zu einem interessanten Preis zur Wahl.

Leserdienst 53

Die Alternative zur gepackten Säule: Säulen der Serie 530

Die Säulen der Serie 530 μ wurden am 1. November 1983 vorgestellt. Es sind Dickfilm, Fused Silica (Quarz)-Kapillarsäulen mit einem Innendurchmesser von 0,53 mm und einem Aussendurchmesser von 0,7 mm. Folgende flüssige Phasen werden derzeit angeboten: Methyl Silicon, 50% Phenylmethyl Silicon und Carbowax 20M.



Die Länge der Säule beträgt 10 m und wurde in dieser Abmessung für die 530 μ Serie als Alternative zur gepackten Säule optimiert. Der Drahtkorb, auf den die Säulen gewickelt sind, hat einen Aussendurchmesser von maximal 255 mm.

Die Säulen der 530 μ Serie sind so konzipiert, dass die Vorteile der Fused Silica Technologie nun auch für die Chromatographie, die bisher mit gepackten Säulen durchgeführt wurden, zur Verfügung stehen.

1. **Inertheit:** Die stoffspezifische Inertheit des Materials und das Fehlen eines Trägermaterials trägt erheblich zur Verbesserung des chromatographischen Verhaltens bei. Tailing und Peakverbreiterung, wie es bei gepackten Säulen auftritt, kann vermieden werden.

2. **Reproduzierbarkeit:** Die Produktion der 530 μ Serie erfolgt nach der gleichen Technik, wie sie zur Herstellung reproduzierbarer Kapillarsäulen entwickelt wurde.

3. **On-Column-Injektion:** 10 μ l Standardspritzen können für die direkte On-Column-Injektion benutzt werden. Die Vorteile dieser Technik werden besonders bei der Analyse thermolabiler Verbindungen deutlich.

4. **Nutzungsfreundlich:** Die Flexibilität der Säulen der 530 μ Serie gestattet leichte Installation an Einspritzblock und Detektor unterschiedlicher Bauart. Die Filmdicke der stationären Phasen bedingt Retentionszeiten, die vergleichbar mit denen

gepackter Säulen, der Phasenbelegung 3% bis 5% sind.

5. Die **Trennleistung** der Säulen (Anzahl theor. Böden) entspricht der von 20 m langen gepackten Säulen, die mit Flussraten von 30 ml/min. betrieben würden, wobei die Trennleistung mit Erniedrigung der Flussrate zunimmt.

Auf den ersten Blick erscheinen diese neuen Produkte wie die bekannten HP Kapillarsäulen. Jedoch weisen sie zahlreiche Qualitätsmerkmale auf, die ihren Einsatz als Alternative für gepackte Säulen empfehlen. Bei Verwendung geeigneter Anschlüsse mit geringem Totvolumen, wie sie beim neuen GC 5890A vorgegeben sind, können diese Kapillarsäulen in einen Einspritzblock für gepackte Säulen installiert werden. Aufgrund ausreichend hoher Trägerflussraten kann detektorseitig auf ein Zusatz(Make-up)-Gas verzichtet werden.

Die Säulen der 530 μ Serie können auch in Kapillargeräten mit niedrigen Flussraten benutzt werden. In dieser Arbeitsweise, bei 3 ml/min. Wasserstoff oder Helium, zeichnen sie sich durch hohe Belastbarkeit und kurze Retentionszeiten bei optimaler Trennleistung aus. Die Filmdicken der stationären Phasen wurden für maximale Belastung ausgelegt; das Phasenverhältnis β liegt im Bereich von 50 (Methyl Silicon) bis 100 (50% Phenylmethyl Silicon und Carbowax 20M).

Leserdienst 54

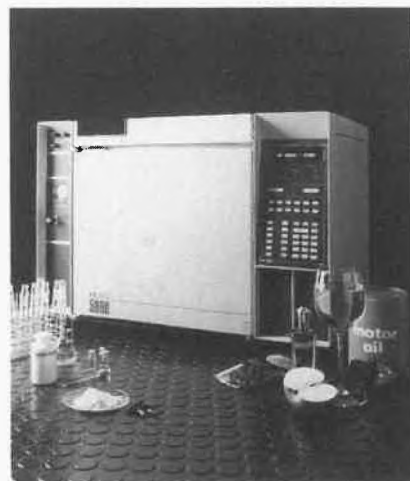
Neuer Gas-Chromatograph HP 5890 A

Der neue HP 5890A ist ein Gas-Chromatograph mit hoher Leistung und günstigem Preis. Sein Einsatz ist primär die chemische Routineanalyse, an deren Ergebnisse hohe Anforderungen gestellt werden. Der Anwendungsbereich umfasst die Qualitätskontrolle, die Chargenprüfung, die Entwicklung von Analysemethoden, Forschungsaufgaben im Unterrichtswesen, die Analytik in der pharmazeutischen, chemischen, petrochemischen, Lebensmittel- und Aromen-Industrie, sowie biotechnische und Umweltuntersuchungen.

Das technische Konzept und die ständige Verbesserung elektronischer Schaltungen, der Werkstoffe und der Produktionsverfahren tragen dazu bei, dass der HP 5890A ein sehr günstiges Preis/Leistungsverhältnis aufweist. Leistungsmerkmale, die sonst nur bei Gas-Chromatographen höherer Preisklassen genannt werden, sind elektronische Gasflussmessung, Einsäulenkompensation, digitale Zweiwegkommunikation, Schutzschaltung bei Stromausfall, Service-Diagnostik und ein vorgegebenes Test-Chromatogramm.

Zu den Ausrüstungsmöglichkeiten zählen ein Einspritzblock für gepackte Säulen, Kapillarsäulen-Aufgabesysteme für Split/

Splitless-, Split- und On-Column-Technik und die Auswahl an Detektoren: Flammen-Ionisationsdetektor (FID), Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), Stickstoff-Phosphor-Detektor (NP-FID), und der Elektroneneinfangdetektor (ECD). Mit dem neuen Einsäulen-Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) wird eine weitere Verbesserung der Leistungsfähigkeit dieses Gas-Chromatographen erreicht. Die Verwendung nur eines Hitzdrahtes in Kombination mit einer pneumatischen Gasflussschaltung wurde zum Einsäulen-Wärmeleitfähigkeitsdetektor weiterentwickelt.



Der Analytiker kann zwischen gepackten und Kapillarsäulen oder den neuen 530 Mikron-Dickfilm-Kapillaren wählen. Diese Säulen bieten die Vorteile der Fused-Silica Kapillarsäulen: Inertheit, hohe Lebensdauer und Reproduzierbarkeit neben hoher Belastbarkeit, vergleichbar mit gepackten Säulen der Phasenbelegung 3% bis 5%. Säulen der Serie 530 können auch mit einem Einspritzblock für gepackte Säulen benutzt und mit Flussraten von 10 bis 40 ml/min. betrieben werden, wobei die Notwendigkeit eines komplexen Kapillareinlass-Systems entfällt. Bei dem HP 5890A können für die On-Column-Injektion mit diesem Säulentyp sogar normale Spritzen verwendet werden.

Die Kombination des Gas-Chromatographen HP 5890A mit dem neuen Integrator HP 3392A ermöglicht einen Verbund von automatischer Integration, Methodenspeicherung und Ausdruck. Sowohl Detektordaten als auch Integratorfunktion werden durch dieses Verbundsystem über ein Interface zwischen GC und Integrator übertragen. Mit einem automatischen Flüssigkeitsprobegeber der Serie HP 7670 kann dieses System die Dosierung von maximal 99 Proben übernehmen. Der Integrator HP 3392A kann auch für die Datenspeicherung, Interpretation und Integration an einen Laborrechner angeschlossen werden.

Eines der Hauptanliegen in der Gerätekonzeption des HP 5890A ist die Bedienungsfreundlichkeit. Ein funktionell angeordnetes Tastenfeld erlaubt die schnelle Eingabe der wichtigsten Funktionen wie Ofenprogramm-Parameter und Heizzonentemperaturen. Das alpha-numerische Display bietet die kontinuierliche Darstellung des Gerätestatus.

Bei der Entwicklung des HP 5890A wurden signifikante Vorteile in der Zuverlässigkeit des Gerätes erreicht. Der Einsatz von Fehlererkennungssystemen, die Reduzierung der Bauteile auf ein Drittel und ein für dieses Gerät dediziertes Produktionsverfahren tragen zur Erhöhung der Zuverlässigkeit bei. Ein Stresstest, der extreme Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnisse, Schock und Vibration, Sicherheits- und elektromagnetische Prüfungen umfasst, gewährt, dass der HP 5890A in Bezug auf Leistungsfähigkeit und Haltbarkeit die gesetzten Spezifikationen einhält.

Ein Hauptziel der Gerätekonzeption ist, die Wartungs- und Ausfallzeit zu minimieren. Kosteneffektive Wartung und Reparatur werden durch folgende Gerätecharakteristika erreicht:

- Automatischer Test zur Prüfung der Funktion der Kontrollschaltkreise (die Ergebnisse erscheinen automatisch auf dem alpha-numerischen Display)
- Diagnostik der Einzelbauteile über Tastenfeldeingabe zur Erleichterung der Fehlererkennung
- Identifizierung der elektronischen Bauteile auf den Leiterplatten, individueller Austausch auf Komponentenebene
- Vorprogrammiertes Testdiagramm, um den HP 5890A von der angeschlossenen Datenverarbeitung zu isolieren und die Fehlererkennung zu ermöglichen.

Leserdienst 55

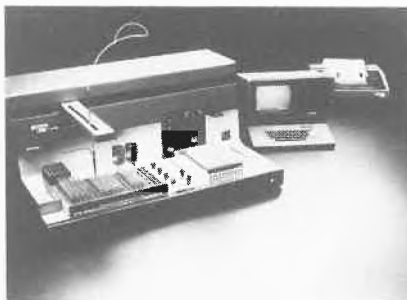
Flexibles Probenvertei- und Analysenvorbereitungssystem

Ein oft benütztes Schlagwort ist sie geworden: Die Flexibilität.

Beim System Microlab 2100 von Hamilton ist sie nun Tatsache.

Das Einsatzgebiet ist deshalb nahezu unbeschränkt, neben klinischen, RIA- und allgemeinen Chemie-Laboratorien kann es auch für industrielle Prozesse verwendet werden.

Ohne, dass der Anwender besondere Kenntnisse einer Programmiersprache benötigt, werden mit dem *Probenvertei- und Analysenvorbereitungssystem Microlab 2100* einfache bis sehr komplizierte Arbeitsgänge automatisiert. Ein universelles Pipettierprogramm, ein Serumverteiprogramm und Hilfsprogramme gehören zur Standardausstattung. Der Anschluss an eine zentrale Labor-EDV ist selbstverständlich vorgesehen.



Dieses anspruchsvolle System Microlab 2100 ist keine «black box». Es ist möglich, alle wichtigen Parameter in übersichtlichen Matrizen selbst zu bestimmen.

Für die Reagenzienverteilung wurden spezielle Kunststoff-Wegwerfspitzen entwickelt. Verschleppungen mit der Systemflüssigkeit sind damit ausgeschlossen. Aufnahme und Abstreifen der Wegwerfspitzen, wie auch der Wechsel von Wegwerfspitze zu Kanüle (für Probenverdünnungen und Diluentsverteilungen) sind automatisch gesteuert.

Als Besonderheit darf gelten, dass sowohl Wegwerfspitzen wie auch die Kanüle elektrisch leitend sind – Niveaufühler kontrollieren die optimale Eintauchtiefe. Vorteile sind weiterhin die neuen modularen Racks, die für die meisten der handelsüblichen Flaschen von Reagenzien und Eichstandards passen. Die primärseitigen Racks für Probenentnahmegefäße und diejenigen der Sekundärseite für Reaktionsgefäße können beliebig angeordnet werden, die Verwendung eigener Behälter und Gestelle ist völlig problemlos.

Auf Wunsch wird Ihnen die informative Broschüre Microlab 2100 zugestellt.

Leserdienst 56

Vögtlin Kleinströmungsmessgerät Typ V 100

V-100-Vögtlin-Kleinströmungsmessgeräte werden zur Messung und Dosierung von kleinen Gas- oder Flüssigkeitsmengen verwendet. Die Stellung des Schwebekörpers, der frei in einem geeichten Messrohr schwebt, zeigt den momentanen Durchfluss an.

Solide Konstruktion aus korrosionsbeständigen Werkstoffen wie Aluminium oder Edelstahl.

- Einfaches Auswechseln der Messgläser, ohne Demontage der Armaturen.
- Eingebrennte Skalen mit kontrastfarbigem Hintergrund.
- Garantierte Stabilität der Schwebekörper.
- Messbereich 10:1.
- Präzisions-Feinreguliertventil auf Messbereich zugeschnitten.
- Alle Typen sind mit Strömungsreglern zur Konstanzhaltung des Durchflusses, auch nachträglich ausrüstbar.



- An die Geräte, auch solche mit Strömungsregler, können Grenzwertmelder angebaut werden.
- Micro-Messbereiche können in die Vögtlin-Kleinströmungsmessgeräte eingebaut werden.

Spezialausführungen jeder Art sind möglich. Zum Beispiel für Gasmischanlagen oder für Sauerstoffgeräte in Spitälern. Geben Sie uns Ihre Wünsche bekannt.

Leserdienst 57

Neue Möglichkeiten im Datenverbundsystem

Integration, Kommunikation und Kontrolle sind die Aufgaben, die der neue 3392A Integrator von Hewlett-Packard im Labor innerhalb eines Rechnerverbundes übernehmen kann. Durch diesen Integrator wurden Auswertungsmethoden eingeführt, an denen andere Integratoren gemessen wurden. Der 3392A erweitert diese Möglichkeiten, wobei die einfache Bedienung und der kompakte Aufbau des 3390A beibehalten wurde. Zusätzlich sind bei Stromausfall die eingegebenen Auswerteparameter automatisch im eingebauten Arbeitsspeicher gesichert und bleiben erhalten.



Der 3392A benutzt das ausgereifte 3390A Peakerkennungsschema. Die enthaltene Software führt Basislinienkorrektur

durch, erkennt Peakdurchdringung, zieht Tangenten bei aufsitzenden Peaks auf der Rückseite von Lösungsmittelpeaks und fällt das Lot auf die Basislinie bei nicht getrennten Peaks. Die vorgegebenen Standardintegrationsparameter können leicht für spezielle Integrationsprobleme überschrieben werden. So kann die Basislinie an beliebigen Punkten neu definiert, das Tangentenverfahren vorgeschlagen oder abgeschaltet werden oder nacheinander auftretende Peakflächen zu einer Peakfläche aufsummiert werden. Der 3392A dokumentiert die in der Analyse aufgetretenen Integrationspunkte. Markierungen und leicht interpretierbare Kürzel in den Chromatogrammen zeigen Peakanfang und Peakende an. Änderungen der Integrationsparameter während des Laufes werden protokolliert. Eine Auswahl von Abkürzungen steht zur Verfügung um zu beschreiben, wie ein Peak integriert wurde. Dabei kann die Peakbreite von 1 Sekunde an der Basislinie bis zu 25,6 Minuten in halber Höhe variieren.

Der 3392A kann an eine Vielzahl von Rechnern angeschlossen werden. Leistungsfähige Kommunikationsmöglichkeiten erlauben die Verbindung zu Rechnern über eine Standard RS-232C Schnittstelle oder über Hewlett-Packard's Data Link (HPDL). HPDL wird mit Hewlett-Packard Rechnern benutzt, eingeschlossen die populären Mini-Computer der Serie 1000.

Rohdaten, Ergebnisse oder die Methoden können an einen Rechner zur Speicherung und weiteren Auswertung übergeben werden. So kommt die Leistungsfähigkeit des 3392A durch Verwendung von Software und Peripherie eines übergeordneten Rechners voll zur Geltung. Die Speicherung von digitalisierten Daten ist nutzbringend und wirtschaftlich. Integrationsparameter können ergänzt werden, so dass der 3392A die Daten schneller als beim ersten Lauf reintegrieren kann. Parameterfiles können vom Rechner zurückgeladen werden; so wird schnell und sicher die individuelle Integrationsmethode auf dem 3392A aufgesetzt.

Die Überwachungsfunktionen des 3392A sind in einem Verbund verknüpft mit kompatiblen HP Analysengeräten, z.B. sind der neue HP 5890A Gaschromatograph und der HP 7670 Autosampler auf den 3392A abgestimmt und ermöglichen Datenübergabe und Steuerung durch den Integrator. Der 3392A kann auch durch den HP 1090A Flüssigkeitschromatographen (LC) gesteuert werden und so eine automatische LC-Analyse bewirken.

Leserdienst 58

Miniatur-Massflowmeter aus rostfreiem Stahl

Die Geräte gestatten die Messung des Massendurchsatzes 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 Anzeigegerät kann gleichzeitig für bis zu 4 Messköpfe verwendet werden.

Leserdienst 59

Bell-Messanschlüsse für hydraulische Anlagen

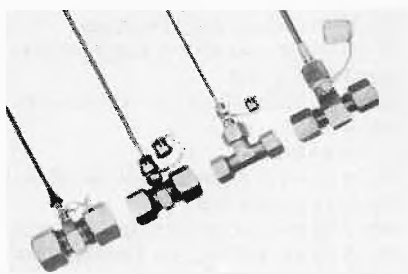
Durch Verwendung der Bell-Messanschlüsse wird der Betriebsdruck in Hydraulikanlagen sauber, schnell und exakt gemessen. Der Prüfvorgang kann in bestimmten Fällen ohne Stillsetzung der Aggregate vorgenommen werden. Gleichzeitig kann dabei die Anlage entlüftet werden.

Die wichtigsten Elemente des Systems sind:

- Messanschluss mit Steck- oder Schraubkupplung
- Verbindungsschlauch
- Manometer mit Anschluss für Steck- oder Schraubkupplungen

Wird der Messanschluss an den Verbindungsschlauch angeschlossen, öffnet sich das Rückschlagventil und die Messung kann an der Druckleitung vorgenommen werden. Nach Lösen der Verbindung schliesst sich das Ventil selbsttätig. Vor Anschluss des Messschlauches muss unbedingt das Messgerät angeschlossen werden.

Die Verschraubungen des Messanschlusses



ses werden unter Anwendung an DIN 2353 hergestellt. Die Messkupplungen und Verschraubungsteile werden aus Stahl gefertigt. O-Ringe und Profilinge sind serienmässig aus Nitrilkautschuk hergestellt. Die Messschläuche sind aus Polyamid.

Die zulässigen Nenndrücke beziehen sich auf die Verschraubungen bei ca. 4facher Sicherheit. Der maximale Betriebsdruck beträgt:

- für Steckmesskupplungen 400 bar
- für Schraubmesskupplungen M16, 400 bar
- für Schraubmesskupplungen M16 \times 1,5, 630 bar
- für Schraubmesskupplungen M12 \times 1,5, 400 bar

Das Bell-Messsystem eignet sich besonders:

- für Prototypen
- bei Inbetriebnahme, Umbauten und Revisionen von Hydraulikanlagen
- zum Einstellen von regulierbaren Komponenten
- im Betrieb und Service

Vollständige Dokumentation steht zur Verfügung und wird kostenlos abgegeben durch

Leserdienst 60

Neue Firmenschriften

Binos® 5

Hoch-Temperatur-Analysator

In der industriellen Prozess-Analyse, der Umwelt-Analytik oder in Forschung und Entwicklung gibt es sogenannte «kritische» Gas-Messfälle. Unterhalb «kritischer» Temperatur-Punkte treten in normalen, nicht hoch-thermostatisierten Gas-Analysatoren folgende Fälle auf:

- Kondensation
- Volumen-Verfälschung durch Kondensation
- Karbonatbildung
- Polymerisation
- Korrosionsbildung

Mit dem Hoch-Temperatur-Analysator Binos® 5 – er ist auf max. 180 °C thermostatisierbar – bietet Leybold-Heraeus für all diese Fälle eine flexible und kompakte Lösung.

Seine Vorteile:

- Kombinierbarkeit von IR-, VIS- oder UV-Fotometrie mit Wärme-Leitfähigkeits-Messung in einem Gerät
- Kurze Aufheiz-Zeit auf max. 180 °C
- Beheizte Filter, Prüf- und Spülgas-Aufgabe
- Beheizter Massen-Durchflussmesser
- Schutz-Automatik aller beheizten Komponenten während der Aufheiz- und Abkühl-Phase

- Schnelle Zugänglichkeit aller thermostatischen Bau-Komponenten
- Elektronische Querverrechnung der 4 Messwert-Signale
- Automatische Empfindlichkeits-Kalibrierung



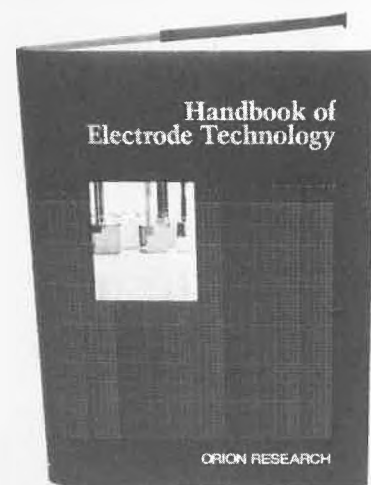
- Hohe Selektivität
- Schnelle Messwert-Erfassung
- Hohe Messgenauigkeit
- Hohe Langzeit-Stabilität

Weitere Informationen, Grafiken und eine Tabelle enthält die neu erschienene Druckschrift «Binos®-Hoch-Temperatur-Analysator» von Leybold-Heraeus.

Leserdienst 61

Handbuch über die Anwendungstechnik mit ionenselektiven Elektroden

Über 1000 Publikationen beschreiben die Anwendung von ionenselektiven Elektroden. Davon wurden im Handbuch 500 Publikationen sorgfältig von ORION ausgewählt, die sich vor allem in praktischen Anwendungen bewährt haben. Das Buch ist wie ein Lexikon gestaltet und dient auch als Nachschlagewerk bei Problemen und Erarbeitung neuer Analysemethoden. In einem speziellen Kapitel werden die Analysemethoden und Eliminierung von Störioneneinflüssen beschrieben. Zur allgemeinen Übersicht der heutigen Möglichkeiten verschafft das «Handbook of Elec-



trode Technology» auf 115 Seiten einen umfassenden Überblick. Preis: SFr. 20.- in englischer Sprache, zu beziehen bei *Orion Research AG*, Föhnlibrunnenstrasse 5, 8700 Küsnacht, Tel. 01/910 78 58.

Leserdienst 62

Berichte, Informationen

Emil-von-Behring-Preis 1982 und 1984

Mit den Emil-von-Behring-Preisen für die Jahre 1982 und 1984 werden zwei Wissenschaftler ausgezeichnet, von denen der eine in einem Institut der Grundlagenforschung, der andere in der pharmazeutischen Industrie tätig ist. Damit wird die Tradition Emil von Behrings fortgesetzt, war er doch Professor für Hygiene an der Philipps-Universität in Marburg und zugleich Gründer der Behringwerke. Seine grundlegenden Arbeiten hat er am Robert Koch-Institut in Berlin durchgeführt, und in Marburg hat er die Anwendung seiner Entdeckungen in die Praxis umgesetzt.

Der Preisträger für das Jahr 1982, Professor Dr. *Robert Huber*, arbeitet seit über 20 Jahren an der Strukturaufklärung funktionell bedeutsamer Proteine. Sein Spezialgebiet ist die Röntgenstrukturanalyse. Mit Hilfe dieser Methode hat Professor Huber versucht, die räumliche Struktur von Enzymen, deren Hemmstoffen, den Inhibitoren und den entstehenden Enzym-Inhibitor-Komplexen aufzuklären. Trypsinogen ist die unwirksame Vorstufe des Trypsin, der Trypsin-Inhibitor und deren Komplexe waren Schwerpunkte von Hubers Arbeiten. Das besondere Interesse der Behringwerke fanden die Untersuchungen von Professor Huber auf dem Gebiet der Immunchemie. Dazu gehört die Struktur-

aufklärung des C3a-Fragmentes, eines Komplementfaktors, der zum anaphylaktischen Schock führen kann. Interessant sind ebenso die kristallographischen Studien von Antikörpern. Dank ihrer Ergebnisse lassen sich mit gezielter enzymatischer Spaltung spezifische Fragmente herstellen.

Ein solches Antikörperfragment ist das Bence-Jones-Protein, das von Patienten mit einer bestimmten Geschwulst im Urin ausgeschieden werden kann. Huber hat dieses Fragment ebenso studiert wie Fc- und Fab-Fragmente von Antikörpern. Aus ihnen wiederum ist das Antikörpermolekül aufgebaut. Besonders wichtig waren die Untersuchungen an Komplexen des Fc-Fragments mit dem Staphylokokkenprotein A, sie ermöglichen uns heute Einblicke in den Aufbau des biologisch wichtigen Antikörpermoleküls, das kein starres System darstellt, sondern sich seiner Funktion entsprechend in der Form flexibel anpassen kann. Danach ist ein Immunglobulinmolekül, beispielsweise der Klasse G, ein Eiweisskörper, der aus zwölf Einheiten aufgebaut ist, die Domänen genannt werden. Aus der Molekül-Feinstruktur des Immunglobulinmoleküls lassen sich die biologischen Funktionen zwanglos erklären.

Die kristallographischen Untersuchungen von Professor Huber stellen eine echte

Pionierleistung dar. Er hat als erster die räumliche Struktur des Antikörperstammes, der Fc-Fragment genannt wird, aufgeklärt. Er war in der Lage, durch Kombination mit schon zuvor erarbeiteten Strukturen der anderen Bestandteile, nämlich der Fab-Bindungsarme, eine Gesamtstruktur des Immunglobulinmoleküls vorzuschlagen. Arbeiten anderer Forschergruppen haben seine Ergebnisse bestätigt. Professor Huber hat damit einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Flexibilität von Proteinen geleistet. So lassen sich die grundlegenden Beziehungen von Struktur und Wirkung, insbesondere von Antikörpermolekülen, heute verständlich machen.

Robert Huber wurde am 20. Februar 1937 in München geboren. Er studierte an der Technischen Universität in München, wurde dort 1963 promoviert und hat sich im Jahre 1968 habilitiert. Er ist seit 1976 Professor der Technischen Universität München und seit 1972 wissenschaftliches Mitglied und Direktor am Max-Planck-Institut für Biochemie in München. Seine wissenschaftlichen Arbeiten wurden bisher gewürdigt durch die Verleihung des E.K. Frey-Preises der Deutschen Gesellschaft für Chirurgie 1972 und der Verleihung der Otto-Warburg-Medaille der Gesellschaft für Biologische Chemie im Jahre 1977.

Professor Dr. *René Germanier*, der Beh-

ring-Preisträger für das Jahr 1984, ist Mikrobiologe und hat sich mit der Lösung eines Problems auseinandergesetzt, das schon Emil von Behring sehr interessiert hat.

Der Abdominal- oder Bauchtyphus ist eine bakterielle Infektion, die durch *Salmonella typhi* genannte Bakterien verursacht wird. Sie war und ist eine schwer verlaufende Erkrankung des Menschen. Deshalb versucht man schon seit mehr als 80 Jahren, ihr mit Impfstoffen vorzubeugen. Die Impfung gegen Typhus ist eine der ältesten gezielten immunprophylaktischen Massnahmen. Wird die Vakzine gespritzt, ist der Schutz häufig leider nicht ausreichend. Dazu kommen auch noch erhebliche unerwünschte Nebenwirkungen. Als Ausweg bot sich die Darreichung schonend abgetöteter Typhusbakterien durch Einnahme an. Impfversuche unter Feldbedingungen konnten erste erfolgversprechende Ergebnisse nicht bestätigen. Die Suche nach einem wirksamen und verträglichen Typhusimpfstoff war eine dringende Forderung der prophylaktischen Medizin.

Die Virulenz, aber auch die Immunogenität der Typhusbakterien wie aller Salmonellen ist abhängig von der Struktur ihrer Oberfläche. Sie wird bedingt durch die Synthese bestimmter Stoffe, der Lipopolysaccharide. Werden sie vollständig gebildet, ist die Bakterienoberfläche glatt, geht dieser Prozess aber nicht oder nur unvollständig vor sich, spricht man von Rauformen. Rauformen aber verleihen in der Regel keinen ausreichenden Schutz, wenn sie als Impfstoff eingesetzt werden, ihre Immunogenität ist schlecht.

Professor Germanier hat nun gefunden,

dass bestimmte mäusepathogene Salmonellen durch Mutation aus Glatt- in Rauformen umgewandelt werden können, die gut verträglich sind und trotz Rauform einen guten Impfschutz verleihen.

Germanier hat sein Verfahren dann auf den internationalen Impfstamm *Salmonella typhi* Ty 2 übertragen, indem er die Glattform dieses Stammes mit Nitrosoguanidin mutiert hat. Es entstanden Rauformen. Die noch vorhandenen restlichen Glattformen liessen sich mit Hilfe von Phagen, kleinen Bakterienviren auflösen. In zahllosen Versuchen gelang es ihm, endlich eine Mutante zu finden, die er als gal-E-Mutante bezeichnete. Sie ist eine Rau-Variante von *Salmonella typhi* Ty 2, die durch die Blockierung des Enzyms Uridin-Diphosphat-Galaktose-4-Epimerase charakterisiert ist. Die Avirulenz der gal E-Mutante ist gewährleistet, denn ihr Galaktose-Stoffwechsel ist gestört. Der Defekt führt nämlich zu einer Anhäufung bestimmter Zucker in der Zelle, dem Galaktose-1-Phosphat und der UDP-Galaktose.

Bereits in ersten Vorversuchen am Menschen hat die gal-E-Mutante gezeigt, dass sie nach mehrfacher oraler Applikation eine solide Immunität gegen Typhusinfektionen auslösen kann. Ihre Anwendung in einem grossen Feldversuch in Alexandria (Ägypten) in den Jahren 1978–81 bewies die hohe Wirksamkeit als Impfstoff ausdrücklich. Mehr als 32000 Kinder nahmen den Impfstoff mehrfach ein, ohne dass Nebenwirkungen beobachtet wurden. In der nichtgeimpften Kontrollgruppe bekamen von 10000 Kindern 4,9 einen Typhus, aber nur 0,2 von 10000 unter den Impflin-

gen. Die gal-E-Mutante heisst jetzt Ty 21 A. Sie erwies sich gleichzeitig als stabil und sicher. Mit dem Immunisierungsschema, das in Alexandria benutzt wurde, konnten die Kinder mindestens drei Jahre gegen eine Typhusinfektion geschützt werden.

Die gal E-Mutante von Professor Germanier erfüllt also alle Anforderungen für einen gut verträglichen, wirksamen und einfach anzuwendenden Impfstoff gegen die Typhus-Erkrankung des Menschen. Sie könnte darüber hinaus als Träger zusätzlich eingeführter antigener Strukturen zur Impfung auch gegen weitere bakterielle Infektionen des Magen-Darmtraktes des Menschen verwendet werden.

Germanier hat damit neue Wege für die Entwicklung von wirksamen Impfstoffen aufgezeigt, die auch für die Zukunft Bedeutung haben werden.

René Germanier wurde am 30. September 1929 in Visp/Schweiz geboren. Er studierte an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich Chemie und promovierte 1959 am Mikrobiologischen Institut der Universität Bern. Nach einer Tätigkeit als Forschungsassistent an der eidgenössischen Hochschule in Zürich hat er sich 1971 an der Universität Bern habilitiert und wurde dort zum Professor für Mikrobiologie ernannt. Seit 1967 ist Professor Germanier im Schweizerischen Serum- und Impfstoffinstitut Bern tätig. Er wurde 1982 zum Direktor dieses Instituts und zum Leiter der Forschung und Produktion ernannt. Er hat ein Jahr als Gastprofessor an der Stanford University Medical School verbracht und ist Mitglied eines WHO-Expertenkomitees für infektiöse Krankheiten.

Chemie-Wirtschaft

Hewlett-Packard Schweiz meldet Zuwachs des Bestelleingangs um 9% – 40 neue Arbeitsplätze

Die Hewlett-Packard (Schweiz) AG, die im Computer- und Messtechnikbereich tätig ist, konnte in dem am 31. Oktober 1983 abgeschlossenen Geschäftsjahr eine Erhöhung des Bestelleingangs um 9% auf SFr. 124 Mio. verzeichnen. Der fakturierte Umsatz betrug SFr. 119 Mio. für die gleiche Zeitperiode. Weltweit erzielte Hewlett-Packard einen Umsatz von \$ 4.71 Milliarden für das Geschäftsjahr 1983, was einer Steigerung von 12% entspricht. Das Auftragsvolumen konnte um 18% auf \$ 4.92 Milliarden verbessert werden.

Im Hinblick auf das Schweizer Ergebnis meinte Bruno Brader, Direktor der HP Schweiz mit Hauptsitz in Widen, «in Anbetracht der mässigen Investitionsfreudig-

keit sowie den immer noch vorhandenen rezessiven Tendenzen in verschiedenen Branchen dürfen wir sehr zufrieden sein. Wir rechnen auch für 1984 mit einem weiteren Ausbau unserer Geschäftstätigkeit, vor allem in den Bereichen der Datentechnik und der Dienstleistungen. Wir haben im vergangenen Jahr ein enormes Informations- und Schulungsbedürfnis festgestellt, dem wir mit einem erweiterten Seminar- und Kursprogramm entsprechen. Ferner werden unsere Beratungsaktivitäten sehr stark zunehmen, denn die zukünftigen Kommunikations- und Produktivitäts-Netzwerke für Handel und Industrie sind ja Gesamtlösungen, für die der Anwender ein individuell erarbeitetes Konzept braucht, mit vereinheitlichter Hard- und Software.»

Im Jahre 1983 wurden bei der Hewlett-Packard Schweiz über 40 neue Arbeits-

plätze geschaffen und auch für 1984 ist eine weitere Zunahme der Mitarbeiterzahl für den geplanten Ausbau der Aktivitäten im Dienstleistungsbereich vorgesehen.

Hewlett-Packard gehört seit über drei Jahrzehnten zu den bedeutenden Unternehmen für kommerzielle und technisch-wissenschaftliche Computersysteme, Taschenrechner, Personal-Computer, Elektronische Mess- und Prüfgeräte, Analytische Messtechnik, Medizinelektronik und Elektronische Bauelemente. Weltweit sind 72000 Mitarbeiter in 79 Ländern für Hewlett-Packard tätig.

Die Hewlett-Packard (Schweiz) AG mit Hauptsitz in Widen beschäftigt heute 330 Mitarbeiter und unterhält Verkaufsniederlassungen in Widen, Genf und Basel, Kundendienststützpunkte in Widen, Basel, Bern, Genf, Vevey und Lugano, sowie ein Verteilungszentrum in Embrach.

Forschung, Wissenschaft

Alte und neue Wege in der Rheometrie der Polymer-Schmelzen*

Joachim Meissner

Institut für Polymere, Eidgenössische Technische Hochschule, ETH-Zentrum, 8092 Zürich

Abstract

Polymer melts are nonlinear, pseudoplastic, viscoelastic, rubberlike liquids. Because of this complex rheological behaviour experimental investigations with conventional methods seem to be insufficient. New test modes are necessary, in shear as well as in elongation, in order to obtain results which serve as guidelines for the formulation of the 'correct' constitutive equation which is the central problem of polymer melt rheology. In this paper, a review on conventional and new test methods is given.

Part I deals mainly with shear flows. Capillary rheometry is the standard method for the determination of the viscosity function up to high shear rates. In capillary flow, the melt elasticity leads to extrudate swell, and the melt fracture phenomenon terminates the range of stable, laminar flow. For small strains, polymer melts are linear viscoelastic, and the standard tests are stress relaxation, constant strain rate, oscillations, and creep (constant stress). In simple planar shear and in viscometric flows of incompressible liquids the shear stress p_{21} and two normal stress differences, N_1 and N_2 , represent the rheological behaviour. With the cone-and-plate rotational rheometer p_{21} is determined from the torque, N_1 from the thrust which tends to open the cone-and-plate gap, and N_1 and N_2 from the radial pressure distribution. For polymer melts, at the onset of the shear test not only p_{21} and N_1 show remarkable maxima, but also the shear recovery. These maxima indicate a 'break-down' of the physical structure of the melt due to deformation. The combined influences of deformation and time can be factorized for the shear modulus obtained from stress relaxation tests with large shear strains.

For more general shear flows, a new sandwich-type biaxial shear rheometer is described in which arbitrary shear flows in two perpendicular directions can be performed. The first results show that after a rotation of the shear flow direction an anisotropy of the shear stress components follows due to the primary molecular orientation which needs time for readjustment to the new shear direction.

In *part II* methods of elongational rheometry are described. In simple elongation small samples provide rheological information even if only a small amount of polymer is available. The sample, glued to metal discs which act as clamps, is floating on silicone oil. The difficulties arising during the elongation from the necking of the sample near the clamps can be overcome by means of a correction of the servo drive control. The sample is cut into short cut-offs at the end of the test. From the weight of the cut-offs the total elongation follows and the deviation from the ideal test conditions. A second elongational rheometer is of the rotary clamp type with the

advantage that very large total strains can be achieved in simple elongation. In constant strain rate tests, polymer melts start with a linear viscoelastic response followed by a remarkable strain-hardening. This is in contrast to the shear-thinning in shear-flow. For LDPE up to Hencky strains $\epsilon = 7$ (corresponding to a stretch of $\lambda = 1100$) no rheologically steady state of flow is achieved. The recovery results illustrate that the same polymer melt responds more like a viscous liquid or a rubberlike elastic solid, depending on the strain rate or the duration of the test.

A re-designed rotary clamp is the mechanical basis for a more general rheometer by means of which the behaviour of polymer melts in equibiaxial, planar and other multiaxial elongations can be investigated. A very efficient classification for these types of flow was developed, and by means of a new definition of elongational viscosities the nonlinear behaviour can be described easily because reference is made to the linear viscoelastic limiting case. Elongational tests of very different modes were performed with always the same polyisobutylene batch at room temperature. Planar tests are especially interesting because of two different viscosities resulting, one measured in the direction of elongation, the second measured in the perpendicular direction in which the acting stress keeps the sample dimension constant. By a recent modification of this rheometer, multiaxial elongational tests can be performed during which the main axes of the strain rate tensor can be rotated. Such tests allow one, similar to the rotation of the main axes in shear flow, to investigate the rheological consequences of a molecular orientation developed during a primary deformation period.

Teil I**

1. Einleitung

Im folgenden soll nach einer Vorstellung der rheologischen Eigenschaften der Schmelzen thermoplastischer Polymerer, auf die wir uns hier beschränken, und nach einem Überblick über die konventionellen Methoden zur Messung dieser Eigenschaften hauptsächlich über neue Wege in der rheologischen Messtechnik berichtet werden. Neue Wege sind in der Tat erforderlich, da die konventionellen Methoden zu einseitige und eng begrenzte Informationen liefern, die wegen des stark nichtlinearen rheologischen Verhaltens der Polymer-Schmelzen die Sicht für das Allgemeine verstellen und daher Ursache sind für unzulässige Extrapolationen und Fehlinterpretationen.

Historisch gesehen hat die Rheometrie der Polymer-Schmelzen zwei Ausgangspunkte: Erstens versuchte man nach einem Beginn in der Gummi-Industrie auch in der Kunststoff-Industrie das Verarbeitungsverhalten

* Hauptvortrag gehalten auf der Gemeinschaftstagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft und des Fachausschusses Polymer-Physik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 10.3.1983 in Ulm; ein ähnlicher Vortrag wurde am 16.2.1983 im Materialwissenschaftlichen Kolloquium der ETH in Zürich gehalten.

** Teil II erscheint - als Fortsetzung - im März-Heft der CHIMIA.

ten der Thermoplaste messtechnisch zu erfassen und zweitens hat man schon frühzeitig das Fließverhalten der Schmelzen zur Charakterisierung und Klassifizierung der Thermoplaste herangezogen. Als Beispiel sei an die international eingeführte, aus rheologischer Sicht jedoch keineswegs glückliche Norm über den Schmelzindex erinnert [1].

Heute hat man eingesehen, dass für die Beziehungen zwischen der Struktur der Polymeren und den physikalischen wie den anwendungstechnischen Eigenschaften der Fertigteile aus Kunststoff die Rheologie der Schmelzen eine zentrale Rolle spielt [2]. Diese Erkenntnis spiegelt sich in internationalen Aktivitäten wider*. Dabei ist das Hauptproblem der Rheologie, nämlich die Formulierung der *richtigen* Materialgleichung (rheologische Zustandsgleichung, constitutive equation) bei den Polymer-Schmelzen noch keineswegs gelöst. Um zu vermeiden, dass die Suche nach dieser Gleichung in mathematischer Spekulation stecken bleibt, müssen neue Fragen an das Materialverhalten gestellt, d.h. auch aus dieser Sicht neue Wege in der Rheometrie beschränkt werden.

Wir beginnen mit einer Vorstellung der rheologischen Fakten bei der Strömung von Polymer-Schmelzen und gehen sogleich auf die konventionellen Methoden ein, für die es wohleingeführte, kommerzielle Messgeräte gibt [3].

2. Rheologische Eigenschaften der Polymer-Schmelzen, Kapillar-Rheometrie

Aus einem beheizten Zylinder werde wie in Abb. 1 durch eine Düse Kunststoff-Schmelze mit einem «Extrusionsdruck» p gedrückt. Der zu p zugehörige Durchsatz sei q . Wird der Druck verzehnfacht, dann erwartet man nach Kenntnis der Hydrodynamik, dass auch der Durchsatz sich verzehnfacht oder wenigstens stark ansteigt, falls die Strömung turbulent wird. Bei Polymer-Schmelzen ist jedoch das Gegenteil der Fall: Der Durchsatz nimmt sehr viel stärker zu als um den Faktor 10, vielleicht um das 100-, 200 oder 500fache oder um noch viel mehr. Offensichtlich nimmt die Viskosität mit zunehmender mechanischer Beanspruchung ganz erheblich ab, wir sprechen von einer *strukturviskosen Flüssigkeit*.

Das ist aber nicht die einzige Besonderheit unserer Polymer-Schmelzen. So stellt man fest, dass der aus der Düse austretende Strang einen Durchmesser d hat, der erheblich grösser sein kann als der Düsendurchmesser d_0 . Die Ursache für diese in der Technik als *Strangaufweitung* bezeichnete Erscheinung liegt in der makromolekularen Struktur der Polymer-Schmelzen. Die Makromoleküle werden durch den

Strömungsvorgang in der Düse orientiert, nach Verlassen der Düse fallen die entsprechenden Zwangskräfte weg, der zweite Hauptsatz der Thermodynamik sorgt dafür, dass die in der Düse orientierten Moleküle ausserhalb der Düse in die knäuelartige Konformation übergehen. Das ist makroskopisch mit einer Kontraktion des austretenden Stranges gekoppelt und wegen der Inkompessibilität der Schmelzen mit einer Durchmesserzunahme. Letztlich basiert die Strangaufweitung auf denselben molekularen Ursachen wie die Gummi-Elastizität [4]. Kunststoff-Schmelzen sind daher *gummiartige, entropie-elastische Flüssigkeiten*.

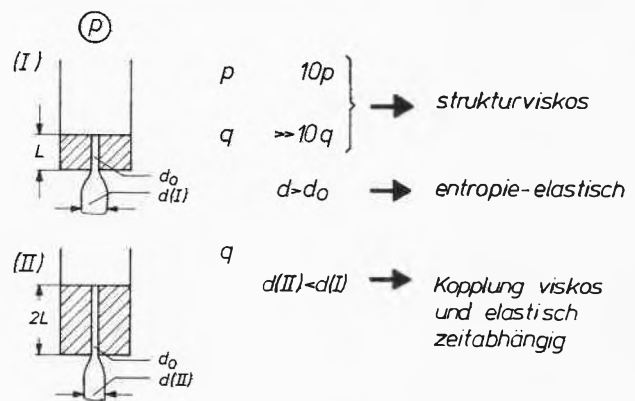


Abb. 1: Demonstration der rheologischen Eigenschaften von Polymer-Schmelzen bei der Extrusion aus Düsen von kreisförmigem Querschnitt [2].

Die Kopplung zwischen dem viskosen Fließen und den gummiartigen, also grossen elastischen Deformationen ist zeitabhängig, so dass wir diese Flüssigkeiten als *viskoelastisch* ansehen müssen. Das sieht man aus den beiden Teilabbildungen I und II von Abb. 1. Bei gleichgehaltenem Durchsatz (und daher gleichen Strömungsverhältnissen in der Einlaufzone) ist die Strangaufweitung bei der doppelt so langen Düse II erheblich kleiner als bei I. Insgesamt zeigt uns die bisherige Betrachtung, dass wir die Schmelzen der thermoplastischen Kunststoffe als *strukturviskose, entropie-elastische, viskoelastische Flüssigkeiten* ansehen müssen.

Abb. 1 stellt gleichzeitig das Prinzip des in der Industrie am häufigsten verwendeten Rheometers dar, d.i. das Kapillarrheometer. Sein Ursprung datiert vom Jahre 1923, als *Marzetti* in der Gummiindustrie ein derartiges Instrument entwickelte [5]. Dabei werden Druck p und Durchsatz q experimentell bestimmt. Entsprechende Kurven $q(p)$ sind zum erstenmal 1932 von *Behre* für rohen und mastizierten Gummi publiziert worden [6]. Über die ersten Untersuchungen von Thermoplast-Schmelzen, nämlich Polystyrol und PVC, wurde bereits 1945 von *Nason* [7] berichtet. Der Extrusionsdruck wird bei Kapillarrheometern entweder durch Druckgas oder einen Kolben aufgebracht; auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen

* Beispielsweise in der Tätigkeit der Working Party «Structure and Properties of Commercial Polymers» der Macromolecular Division of IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry).

werden [8]. In einer Hinsicht ist das Kapillarrheometer allen anderen Scherrheometern überlegen, nämlich in der Anwendung einer sehr grossen Schergeschwindigkeit, die den Bereich der maximalen Schergeschwindigkeiten bei der Kunststoffverarbeitung im wesentlichen abzudecken vermag [9]. Die Nachteile dieses Gerätes liegen darin, dass nur ein Zusammenhang zwischen zwei skalaren Grössen - zugeführte Energiedichte, d.i. der Extrusionsdruck p , und Durchsatz q - ermittelt werden kann, dagegen Spannungszustand und Deformationsgeschwindigkeit tensorieller Natur sind. Ausserdem sind mit dem Kapillarrheometer keine Aussagen über die Zeitabhängigkeit des Materialverhaltens möglich.

Die mit dem Kapillarrheometer bestehenden Schwierigkeiten folgen aus Abb. 1: Der Extrusionsdruck p wird nur zum Teil für das viskose Fließen in der Düse verwendet, ein zweiter Teil wird als elastische Deformationsenergie nach aussen mit dem Material transportiert, und schliesslich treten vor dem Düseneingang ausgeprägte Sekundärströmungen auf, die die Wirkung der Düse in den Zylinder hinein verlängern [10].

Dieser zusätzliche Energieverbrauch kann pauschal durch die Druckkorrektur erfasst werden, die nach Bagley wie folgt bestimmt wird [11]: Zunächst werden die Durchsatz-Druck-Kurven $q(p)$ gemessen mit Düsen verschiedener Geometrie, d.h. verschiedener Verhältnisse von Länge zu Radius L/R . Aus q wird die scheinbare Schergeschwindigkeit D bestimmt, d.i. diejenige Schergeschwindigkeit, die für eine Newtonsche Flüssigkeit an der Düsenwand beim Durchsatz q vorliegen würde. Dabei gilt $D = 4q/(\pi R^3)$, so dass D nichts anderes ist als ein reduzierter Durchsatz. Für gleiche Werte D werden dann aus den Kurven $q(p)$ bzw. $D(p)$ die für die verschiedenen Düsen gemessenen Werte p ermittelt und in Abhängigkeit von L/R

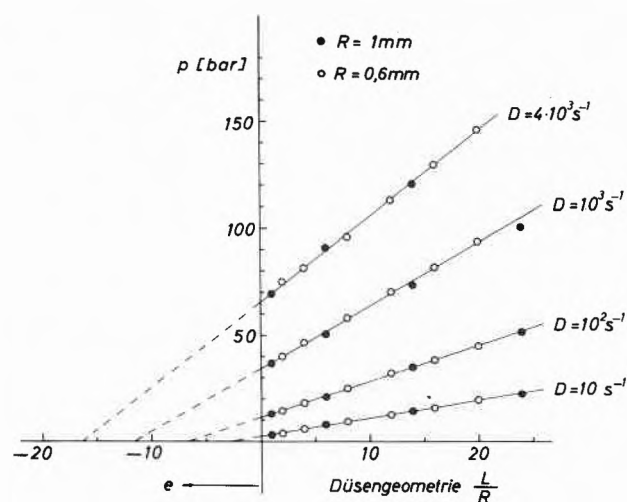


Abb. 2: Bagley-Auftragung für ein schlagzähes Polystyrol, gemessen bei einer Temperatur von 189°C [12]. Der Ordinatenabschnitt der Geraden ergibt die Druckkorrektur p_c , der Betrag des durch Extrapolation erhaltenen Abszissenabschnittes heisst Bagley-Korrektur e .

aufgetragen. Das ist in Abb. 2 für eine Schmelze aus schlagzähem Polystyrol ausgeführt worden, wobei zwei Gruppen von Düsen mit verschiedenen Durchmessern verwendet wurden.

Das wesentliche Ergebnis von Abb. 2 ist, dass die Drücke auf Geraden liegen, so dass der Druckgradient längs der Düse konstant ist* und weiterhin, dass diese Geraden nicht durch den Ursprung gehen. Vielmehr ergeben sich beträchtliche Ordinatenwerte, die als Druckkorrektur p_c die Druckverluste im Düsenlauf pauschal erfassen. Daraus folgt, dass bei den in der Praxis verwendeten kurzen Düsen der Hauptenergieverbrauch nicht durch das viskose Fließen innerhalb der Düse bedingt sein muss, sondern durch die Druckkorrektur entsprechen kann.

Die treibende Kraft für den Strömungsprozess innerhalb der Düse ist der Druckgradient, dessen Betrag ist der Steigung der Bagley-Geraden proportional ist. Dieser Druckgradient kann heute bei Schlitzdüsen durch flach eingebaute Druckaufnehmer auch bei Polymer-Schmelzen unmittelbar gemessen werden. Für die Berechnung der wahren Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}(R)$ an der Düsenwand aus der scheinbaren Grösse D wird die Rabinowitsch-Weissenberg-Korrektur verwendet, die für jede Art Flüssigkeit** gültig ist [14]. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Druckkorrektur auf experimentellem Weg weiter aufgeteilt werden konnte in den Druckverlust vor der Einlaufzone und in die Dichte der maximalen elastischen Deformationsenergie der strömenden Schmelze [13,15].

Aus dem Druckgradienten folgt die Schubspannung an der Düsenwand nach $p_{21} = Rdp/2dL$ und aus der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ an der Düsenwand die Viskosität $\eta = p_{21}/\dot{\gamma}$. Abb. 3 zeigt den Verlauf der Viskosität mit der Schergeschwindigkeit für eine Schmelze aus verzweigtem Polyäthylen bei verschiedenen Temperaturen [16]. In dieser doppelt logarithmischen Darstellung ist das strukturviskose Verhalten deutlich ausgeprägt: Mit zunehmender Schergeschwindigkeit nimmt von einem hohen, zunächst konstanten Wert die Viskosität ab, und zwar um mehrere Zehnerpotenzen. Es ist bemerkenswert, dass die Unterschiede zwischen den für verschiedene Temperaturen geltenden Kurven sehr viel stärker ausgeprägt sind bei niedrigeren als bei höheren Schergeschwindigkeiten, bei denen die Kurven enger zusammenliegen. Dasselbe gilt für die Viskositätsfunktionen von Schmelzen verschiedener Molekulargewichte bei gleichem Monomer und gleicher Temperatur. Somit spricht die Untersuchung bei niedrigeren Schergeschwindigkeiten empfindlicher auf Unterschiede in der Struktur des Materials an als bei den höheren Schergeschwindigkeiten, die bei den Verarbeitungsprozessen in der Kunststoff-Technik vorliegen.

* das ist nicht immer der Fall, bei kurzen Düsen sind Abweichungen von den Bagley-Geraden gefunden worden, vgl. [13].

** dabei wird vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit an der Wand haftet.

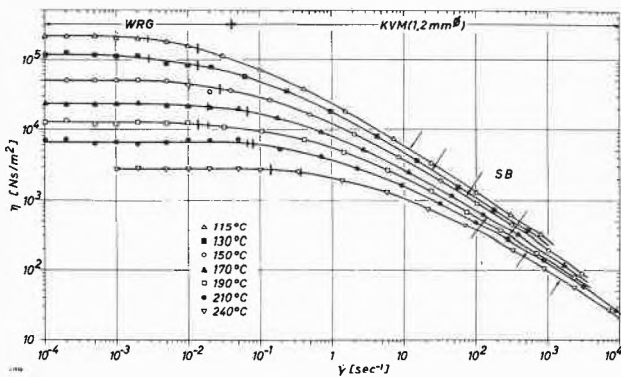


Abb. 3: Viskositätsfunktionen der Schmelze eines verzweigten Polyäthylens (Dichte bei 20°C: 0,920 g/cm³, Schmelzindex MFI = 1,3 g/10 min., Zusatz von 0,5% Stabilisator) bei verschiedenen Temperaturen [16]. Messungen mit dem Kapillarviskosimeter (KVM) und einem modifizierten Weissenberg-Rheogoniometer (WRG), vgl. Abschnitt 4.

Mit Abb. 3 ist auf zwei weitere Besonderheiten hinzuweisen: 1. Bei den Pfeilen SB setzt Schmelzbruch ein, d.h. der bei niedrigen Extrusionsdrücken aus der Düse glatt austretende Strang beginnt bei SB Unregelmässigkeiten zu zeigen, so dass der Bereich der stabilen, laminaren Scherströmung in der Düse beendet wird. Das geschieht bei Reynolds-Zahlen, die weit unterhalb der kritischen Reynolds-Zahl der Hydrodynamik für den Umschlag der laminaren in die turbulente

Strömung liegen [17, 18]. Trotzdem werden oberhalb des Einsetzens von Schmelzbruch die Auswerteformeln für die laminare Strömung weiterverwendet, und es ist erstaunlich, dass der Verlauf der Kurven von Abb. 3 sich bei Einsetzen von Schmelzbruch nicht verändert. Das ist beispielsweise bei Linear-Polyäthylen nicht der Fall, bei dem ein Sprung in der gemessenen Kurve $q(p)$ auftritt [19].

2. Der Bereich konstanter Viskosität von Abb. 3 darf nicht dazu verleiten, von einem Newtonschen Fließbereich zu sprechen. In dieser Darstellung fehlt die Zeitachse, und wenn zur Messung bei diesen niedrigen Schergeschwindigkeiten ein Rotationsrheometer verwendet wird, so sind nur die Gleichgewichtswerte von Drehmoment bzw. Rotationsgeschwindigkeit nach Durchfahren einer «Anlaufkurve» ausgewertet worden. Diese Anlaufkurven weisen darauf hin, dass die Schmelzen auch im Bereich konstanter Viskositätswerte der Abb. 3 zeitabhängig reagieren, sie verhalten sich dabei linear-viskoelastisch. Der jeweils konstante Viskositätswert heisst Nullviskosität und ist definiert durch

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0, t \rightarrow \infty} \eta(t, \dot{\gamma}) \quad (1)$$

3. Linear-viskoelastische Methoden

Die Untersuchung der Polymer-Schmelzen im linear-viskoelastischen Bereich erfolgt mit Methoden, die

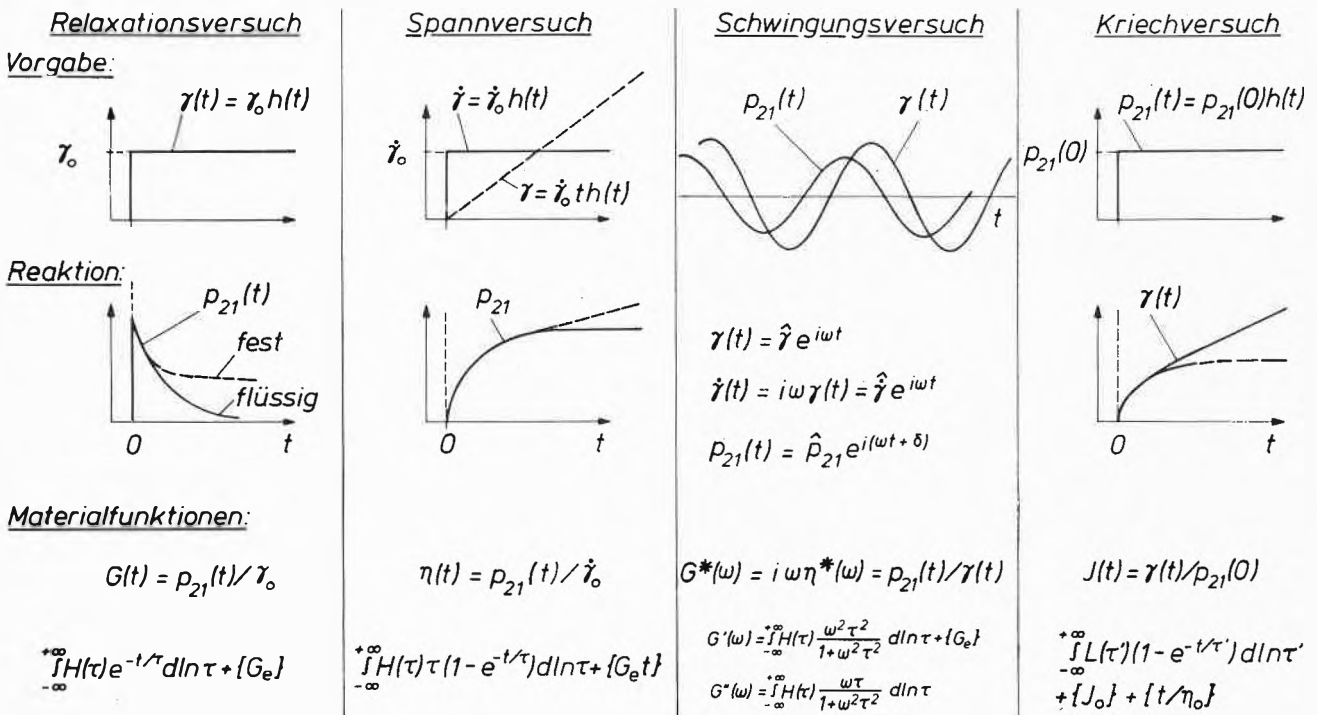


Abb. 4: Vorgabe (Erregung) und Material-Reaktion bei den Grundversuchen zur Ermittlung des viskoelastischen Verhaltens, formuliert für den Fall der Scherbeanspruchung. Das Messresultat sind die Materialfunktionen Relaxationsmodul $G(t)$, Spanviskosität $\eta(t)$, komplexer Schwingungsmodul $G^*(\omega)$ mit ω als Kreisfrequenz der Schwingungsbeanspruchung und die Kriechnachgiebigkeit $J(t)$. Im linear-viskoelastischen Fall sind diese Funktionen G, η, G^* und J unabhängig von der Grösse (Amplitude) der Erregung. Sie hängen über die untenstehenden Integralausdrücke mit dem Relaxationsspektrum $H(\tau)$ oder dem Retardationsspektrum $L(\tau)$ zusammen. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf Zit. [20] verwiesen.

schon seit langem für den festen oder gelösten Zustand der Kunststoffe verwendet werden [20]. Dabei werden stufenförmig die Deformation oder die Spannung vorgegeben und als Materialreaktion die zeitliche Abnahme der Spannung (*Relaxationsversuch*) oder die Zunahme der Deformation (*Kriechversuch*) erfasst. Weiterhin wird der *Schwingungsversuch* verwendet und bei viskoelastischen Flüssigkeiten, wie es die Kunststoff-Schmelzen sind, eine stufenförmige Vorgabe der Schergeschwindigkeit, so dass die Deformation rampenförmig ansteigt. Diese Versuchsführung ist von Giesekus als *Spannversuch* bezeichnet worden. Das Ergebnis ist die linear-viskoelastische *Spannviskosität* $\dot{\eta}(t)$ [21].

Das Ziel der linear-viskoelastischen Untersuchungen ist die experimentelle Ermittlung des Relaxationsspektrums $H(\tau)$ oder des Retardationsspektrums $L(\tau')$. Diese Spektren entsprechen Intensitätsverteilungen von molekularen Umlagerungsprozessen, die durch die Zeiten τ bzw. τ' charakterisiert sind. Es sei angemerkt, dass im Prinzip nur eine einzige linear-viskoelastische Materialfunktion bekannt sein muss, um das Verhalten des Materials bei jeder beliebigen linearen Beanspruchung berechnen zu können. Wegen der Beziehungen zwischen den der Messung zugänglichen Materialfunktionen untereinander und den Spektren sei auf das Standardwerk von Ferry [20] verwiesen.

Die wichtigsten viskoelastischen Grundversuche sind mit der Versuchsvorgabe (Erregung), der Materialreaktion (Antwort), den zu messenden Materialfunktionen und den Beziehungen mit den Spektren in Abb. 4 zusammengestellt. Auf Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden. Es ist lediglich darauf hinzuweisen, dass in der letzten Zeile die Ausdrücke in geschweiften Klammern fakultative Terme sind, die Gleichgewichtswerten entsprechen. So ist $\{G_e\}$ der Gleichgewichtsmodul, der sich im Relaxationsversuch bei viskoelastischen festen Körpern einstellt, wenn der zeitabhängige Term des Moduls auf null abgeklungen ist. Bei viskoelastischen Flüssigkeiten ist dieser Gleichgewichtsmodul naturgemäss null. In dem Ausdruck für die Nachgiebigkeit $J(t)$ ist $\{J_0\}$ die Sofort-Nachgiebigkeit, die der Deformation bei extrem kurzen Zeiten entspricht. Der Ausdruck $\{t/\eta_0\}$ bezeichnet bei Flüssigkeiten den rein-viskosen Fließanteil, charakterisiert durch die Nullviskosität η_0 . Sobald sich der zeitabhängige Teil der Nachgiebigkeit - ausgedrückt durch den Integralterm - voll ausgebildet hat, wirkt nur noch der Fließanteil, d.h. $J(t)$ geht für lange Zeiten in eine Gerade über, deren Steigung durch $1/\eta_0$ und deren Ordinatenabschnitt durch die Summe aus $\{J_0\}$ und dem verzögert-elastischen Nachgiebigkeitsanteil $\int_0^\infty L(\tau') d \ln \tau'$ repräsentiert werden.

Das linear-viskoelastische Verhalten wird durch die molekulare Struktur der Polymeren erheblich beeinflusst. So ist die Nullviskosität sehr viel empfindlicher vom Molekulargewicht abhängig als der in der Lö-

sung zu bestimmende *Staudinger-Index* (intrinsic viscosity). Für Polymer-Schmelzen gilt oberhalb eines kritischen Molekulargewichtes M_c die bekannte Beziehung

$$\eta_0 \sim M^{3.4} \quad (M > M_c) \quad (2)$$

Eine Zusammenstellung entsprechender Messwerte für viele, ganz verschiedenartige Polymere geben Bird u.a. [22]. Wegen einer ausgiebigen Literaturzusammenstellung über die Beziehungen zwischen Polymer-Struktur und dem rheologischen Verhalten von Polymer-Schmelzen und -Lösungen sei auf Graessley [23] verwiesen.

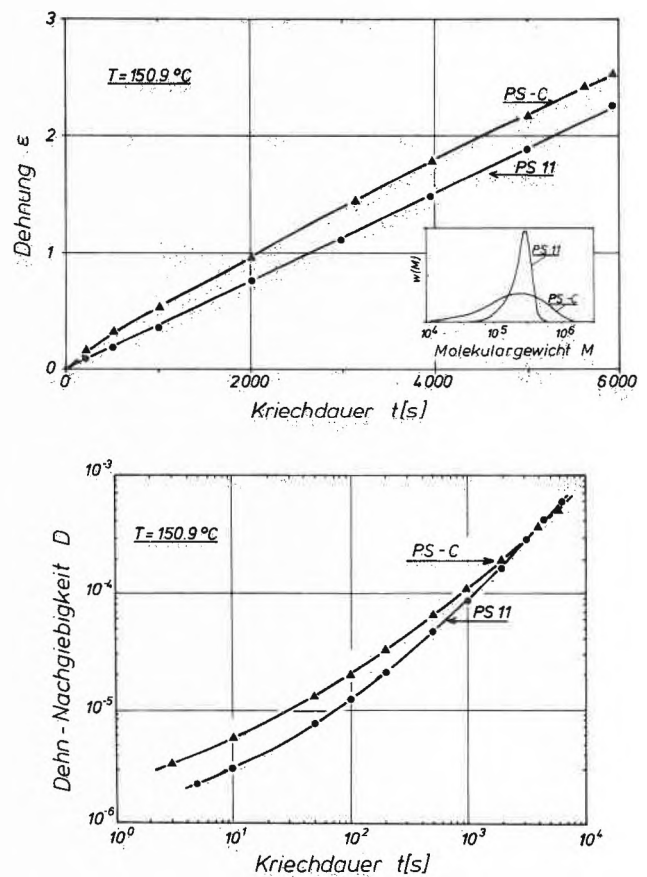


Abb. 5: Dehnung $\varepsilon(t)$ und Dehnnachgiebigkeit $D(t)$ von zwei Polystyrol-Schmelzen unterschiedlicher Molekulargewichtsverteilungen aber sehr ähnlichen mittleren Molekulargewichtes, (PS-C: $M_w = 294000$; PS 11: $M_w = 246000$). Die zeitlich konstant gehaltene Zugspannung betrug bei PS 11 $\sigma_0 = 4000 \text{ N/m}^2$, bei PS-C $\sigma_0 = 5000 \text{ N/m}^2$. Die Messtemperatur war $150,9^\circ\text{C}$, nach A. Franck.

Wir wollen hier nur als Beispiel mit Abb. 5 die in Dehnung gemessene Kriechnachgiebigkeit von zwei Polystyrolen ähnlichen mittleren Molekulargewichtes, aber unterschiedlicher Molekulargewichtsverteilungen betrachten [24, 25]. Die Probe PS/C ist ein kommerzielles Handelsprodukt, PS 11 wurde anionisch polymerisiert. Man sieht sehr deutlich, dass sich die breite Molekulargewichtsverteilung in einem verschiedenen Anlaufverhalten niederschlägt. Dieser Anlauf

ist sehr ausgedehnt, während bei dem Produkt mit enger Molekulargewichtsverteilung nach relativ kurzem Anlauf die Kriechkurve linear verläuft. In der doppelt logarithmischen Darstellung des unteren Bildes von Abb. 5 sind die Einzelheiten insbesondere bei den kürzeren Zeiten wesentlich besser zu erkennen.

4. Spannungszustand bei einfacher Scherströmung

Die linear-viskoelastische Betrachtungsweise gilt streng genommen nur für den Fall infinitesimal kleiner Deformationen. Wegen der makromolekularen Struktur der Schmelzen und der dadurch bedingten Kopplung von grossen elastischen Deformationsanteilen mit dem Strömungsvorgang sind im allgemeinen die Hauptachsen von Spannung und Deformationsgeschwindigkeit nicht mehr parallel. In diesem Abschnitt beschränken wir uns auf homogene, unidirektionale Scherströmungen, deren Geschwindigkeitsprofil in Abb. 6 gezeichnet ist. Die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ ist dabei in jedem materiellen Element der Flüssigkeit gleich.

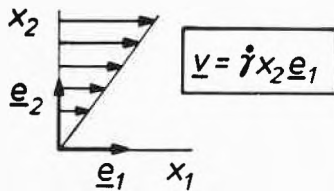


Abb. 6: Geschwindigkeitsprofil bei der homogenen, gradlinigen Scherströmung. e_1 und e_2 sind die Basisvektoren des Cartesischen Koordinatensystems mit den Koordinatenachsen x_1 und x_2 . Der Geschwindigkeitsvektor v ist parallel zu e_1 und nimmt proportional mit x_2 zu. Die Proportionalitätskonstante $\dot{\gamma}$ ist die Schergeschwindigkeit.

Der Tensor der Deformationsgeschwindigkeit $\underline{\dot{\epsilon}}$ lautet [22, 26-28].

$$\underline{\dot{\epsilon}}(t) = \frac{1}{2}(\nabla v + \nabla v^T) = \frac{1}{2} \dot{\gamma}(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

Dabei ist $\dot{\gamma}(t)$ die zeitlich variable Schergeschwindigkeit. Es lässt sich zeigen, dass bei derartigen Scherströmungen — obwohl nur eine unabhängige Komponente der Deformationsgeschwindigkeit vorliegt — für den Spannungstensor p der folgende Ausdruck gilt [26]:

$$p = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & 0 \\ p_{21} & p_{22} & 0 \\ 0 & 0 & p_{33} \end{pmatrix} \quad (4)$$

Wegen der Symmetrie des Spannungstensors ist $p_{21} = p_{12}$. Die Hauptspannungskomponenten sind nur für den Fall der infinitesimal kleinen Scherung (linear-viskoelastisches Verhalten) gleich dem hydrostatischen Druck: $p_{11} = p_{22} = p_{33} = -p$. Im allgemeinen sind sie jedoch voneinander verschieden. Wegen der

angenommenen Inkompressibilität der Schmelze (was nur eine Approximation darstellt) sind rheologische relevant nur die Schubspannung und die Differenzen der Hauptspannungskomponenten. Dabei sind als erste Normalspannungsdifferenz $N_1 \equiv p_{11} - p_{22}$ und als zweite Normalspannungsdifferenz $N_2 \equiv p_{22} - p_{33}$ definiert worden.

Ist in Gleichung (3) und in der Darstellung von Abb. 6 die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 = \text{const.}$, dann spricht man von der ebenen einfachen Scherströmung. Dabei gleiten Scherebenen, innerhalb derer sich die materiellen Partikel gegenseitig nicht verschieben, voneinander ab mit einer Differenzgeschwindigkeit, die proportional zu ihren gegenseitigen Abständen ist. Die damit erzielten Resultate lassen sich übertragen auf allgemeinere Strömungen, bei denen anstelle der Scherebenen gekrümmte Flächen aneinander vorbeigleiten, z.B. ineinander gesteckte Zylinder bei der Rohrströmung oder Kegel bei der Kegel-Platte-Strömung. Ist die jeweilige Abgleitgeschwindigkeit der Scherflächen zeitlich konstant, so ist auch die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 = \text{const.}$, wenn ein zweckmässiges Koordinatensystem verwendet wird, das für jedes materielle Partikel wie folgt festgelegt ist: der Basisvektor \underline{e}_1 bezeichnet die Scherrichtung, der Vektor \underline{e}_2 ist der Normalen-Einheitsvektor der Scherflächen und der Vektor $\underline{e}_3 = \underline{e}_1 \times \underline{e}_2$ gibt die sogenannte dritte Richtung an. Man bezeichnet derartige Strömungen als *Viskosimeterströmungen*. Bezüglich dieser speziellen materiellen Koordinaten gilt bei Viskosimeterströmungen Gleichung (4) als Ausdruck für den Spannungszustand.

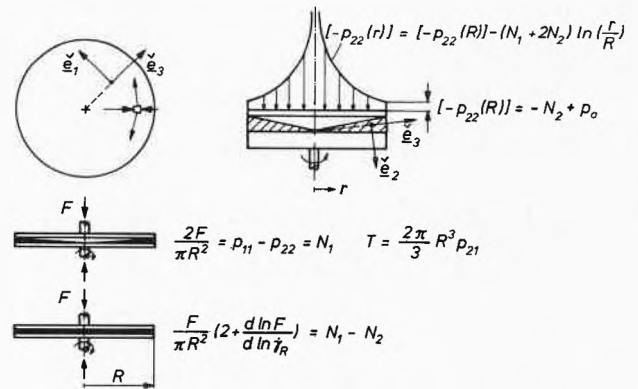


Abb. 7: Elastische Flüssigkeit bei der Scherung im Kegel-Platte-Spalt nach Weissenberg [29,30]. Es ergibt sich eine radiale Druckverteilung $[-p_{22}(r)] = -p_{22}(r)$, die logarithmisch mit zunehmendem r/R abnimmt und aus deren Steigung die Grösse $(N_1 + 2N_2)$ folgt; die Extrapolation auf den Rand liefert N_2 (p_0 ist der atmosphärische Aussendruck). Bei Integration über die Platte folgt die Normalkraft F , die proportional ist zu N_1 . Aus dem Drehmoment T erhält man die Schubspannung p_{21} . Die Formel für die Normalkraft bei Scherung zwischen gegenseitig rotierenden parallelen Platten stammt von Kotaka, Kurata und Tamura [31].

Bei Scherung im Spalt eines Kegel-Platte-Rheometers, wie in Abb. 7 gezeigt, ist in jedem Punkt der zu untersuchenden Flüssigkeit die Schergeschwindigkeit

gleich. Wenn zum Zeitpunkt $t = 0$ die untere Platte in eine konstante Drehung versetzt wird, dann erfährt jedes materielle Element an jeder beliebigen Stelle des Mess-Spaltes die Deformationsgeschichte $\gamma(t) = \dot{\gamma}_0 h(t)$. Dabei ist $h(t)$ die Einheitsstufenfunktion

$$h(t) = \begin{cases} 0 & (t < 0) \\ 1 & (t > 0) \end{cases} \quad (5)$$

Nach *K. Weissenberg* [29,30] kann man den gesamten Spannungszustand in diesem Kegel-Platte-System ausmessen (*Weissenberg*-Rheogoniometer). Die den Scherflächen angepassten materiellen Koordinaten sind Kugelkoordinaten. Wenn für ein entsprechendes Volumenelement die Gleichgewichtsbedingung mit dem Spannungszustand von Gleichung (4) erfüllt sein soll (bzw. die Impulsgleichung der Strömungsdynamik ohne die Beschleunigungsglieder, da eine stationäre Strömung vorliegt), dann zeigt sich, dass am Volumenelement eine nach innen gerichtete, zentripetale Kraft auftritt. Die Polymer-Schmelze (wie jede andere elastische Flüssigkeit) benimmt sich so, wie wenn sie aus zentrisch angeordneten, gespannten Gummiringen bestünde, die sich nach innen zusammenziehen wollen.

Aus der Radialkomponente der Gleichgewichtsbedingung für das Volumenelement in Kugelkoordinaten folgt der in Abb. 7 oben rechts eingetragene Verlauf der Druckverteilung $[-p_{22}(r)]$. Bei logarithmischer Auftragung über dem Radius erhält man eine Gerade, deren Steigung den Ausdruck $(N_1 + 2N_2)$ ergibt. Für den Rand $r = R$ folgt aus $[-p_{22}(R)]$ die zweite Normalspannungsdifferenz N_2 . Der radiale Verlauf $[-p_{22}(r)]$ kann bei Polymerlösungen durch aufgesteckte Kapillarrohre leicht nachgewiesen werden [30]. Präzisionsmessungen sind an Polymerlösungen von *Christiansen* und Mitarbeitern [32,33] ausgeführt worden. Dabei hat sich das ausserordentlich interessante und wichtige Ergebnis gezeigt, dass N_2 nicht gleich null ist und gegenüber N_1 ein umgekehrtes Vorzeichen trägt. Bei Polymer-Schmelzen ist die Messung der Radialverteilung von $[-p_{22}]$ nicht zufriedenstellend, weil genaue Druckaufnehmer mit kleinsten Abmessungen für die notwendigen höheren Temperaturen nicht erhältlich sind.

Weissenberg selbst hat mit der Annahme operiert, dass $N_2 = 0$ (*Weissenberg*-Flüssigkeit). Die Bestimmung von N_1 ist erheblich einfacher, wenn man die gesamte Druckkraft erfasst, die Kegel und Platte auseinanderzudrücken trachtet. Die Integration des Spannungsverlaufes $[-p_{22}(r)]$ ergibt für N_1 die in Abb. 7 angegebene Beziehung, wobei F die Druckkraft darstellt. Die Schubspannung erfolgt nach der in Abb. 7 ebenfalls angegebenen Beziehung aus dem Drehmoment T . Normalkraft und Drehmoment können gleichzeitig gemessen werden. Die ersten Messungen an Polymer-Schmelzen sind von *Pollett* ausgeführt

worden [34,35], der kapazitiv durch eine ringförmige Unterteilung der Platte auch die radiale Druckverteilung und damit N_2 zu erfassen versuchte. Wenn zusätzlich mit parallelen Platten gearbeitet wird, dann kann man durch eine Differenzbildung aus der Normalkraft und ihrer Änderung mit der Schergeschwindigkeit die erste und die zweite Normalspannungsdifferenz trennen. Bei der Anwendung der unteren Beziehung von Abb. 7 auf Polymer-Schmelzen ist jedoch Vorsicht angeraten, da vorausgesetzt wird, dass sich zum selben Zeitpunkt jedes Volumenelement der Flüssigkeit im rheologisch-stationären Zustand befindet, d.h., dass nicht nur die Schergeschwindigkeit sondern auch der Spannungszustand den stationären Wert erreicht haben muss.

Die Messung der ersten Normalspannungsdifferenz nach diesem Verfahren ist bei Polymer-Schmelzen nicht einfach; wegen der vielen messtechnischen Schwierigkeiten sei auf [36] verwiesen. Unter Beachtung aller Vorsichtsmassregeln konnte an einem verzweigten Polyäthylen mit einer derartigen Messanordnung der in Abb. 8 dargestellte Verlauf von Schubspannung und erster Normalspannungsdifferenz gemessen werden. Bemerkenswert sind dabei der ausserordentlich starke Anstieg von $N_1 = p_{11} - p_{22}$ zu Beginn der Deformation, das Erreichen je eines Maximums für die Schubspannung und die erste Normalspannungsdifferenz sowie die ausgeprägte Abnahme des Spannungszustandes bei weiter zunehmender Scherung. Demnach wird zu Beginn der Verformung ein ausserordentlich hoher Spannungszustand aufgebaut, der im weiteren Verlauf der Verformung wieder reduziert wird. Aus diesem Verhalten folgt, dass durch die Verformung die physikalische Struktur der Polymer-Schmelzen verändert wird.

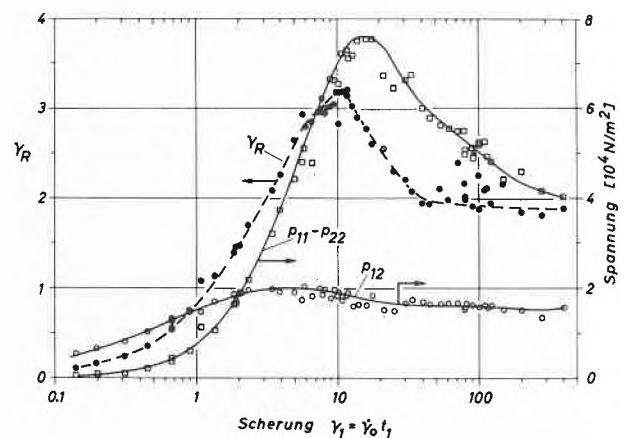


Abb. 8: Schubspannung p_{21} und erste Normalspannungsdifferenz $N_1 = p_{11} - p_{22}$ (durchgezogene Kurven) bei einem Spannungsversuch mit einer LDPE-Schmelze und einer konstanten Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma}_0 = 2 \text{ s}^{-1}$. Die Messungen wurden jeweils wiederholt bis zu einer Gesamtscherung $\gamma_1 = \dot{\gamma}_0 t_1$ und die Endpunkte von N_1 (Symbole □) und p_{21} (○) in dieser Abbildung eingetragen. Bei t_1 wurde die Schubspannung null gesetzt und die sich einstellende totale eingeschränkte Schererholung γ_R gemessen (Symbole ●). Messtemperatur 150°C , dasselbe Material wie in Abb. 3, nach [37].

Die ausgeprägte erste Normalspannungsdifferenz N_1 ist auf grosse elastische Deformationsanteile zurückzuführen. Wenn in einer Anordnung nach Abb. 7 nach der Verformung $\gamma_1 = \dot{\gamma}_0 t_1$ mit Hilfe eines Servoantriebes die Schubspannung plötzlich auf null gesetzt wird, dann dreht sich entsprechend der gespeicherten elastischen Deformation die untere Platte wieder zurück um einen Betrag, der der eingeschränkt-elastischen Erholung γ_R entspricht (eingeschränkt deshalb, weil bei der Rückverformung die Zwangsbedingung bestehen bleibt, dass der Plattenabstand konstant ist). Die Werte γ_R für derartige Erholungsversuche sind ebenfalls in Abb. 8 eingetragen. Jeder Punkt entspricht einem vollständig ausgeführten Scherver Versuch bis zu einer Scherzeit t_1 mit anschliessender Messung der Erholung γ_R . Es ist sehr deutlich, wie analog zum Anstieg des Spannungszustandes auch die elastische Deformation der Schmelze stark ansteigt, ein Maximum überschreitet und dann auf einen Gleichgewichtswert abfällt. Der Maximalwert von γ_R ist sehr gross ($\gamma_R = 3,2$ entspricht einer Schererholung von 320%!).

Das Einmünden in den stationären Wert des Spannungszustandes ist ausserordentlich schwierig zu messen, da nach Überschreiten des Maximums Störungen am Rand auftreten. Diese Störungen bestehen in einer zunächst schwachen Separation der Schmelze am Rand des Mess-Spaltes. Sie nimmt bei weiterer Scherung zu, so dass der effektive Radius reduziert wird und dadurch die Berechnung der Spannungen aus den der Messung zugänglichen Grössen fragwürdig erscheinen muss. Die Entwicklung dieser Störungen ist mit der Anordnung von Abb. 9 von *Gleissle* systematisch untersucht worden. Als Gegenmassnahme hat *Gleissle* mehrere Schutzringkonstruktionen vorgeschlagen, die aber anderweitig noch nicht angewendet worden sind.

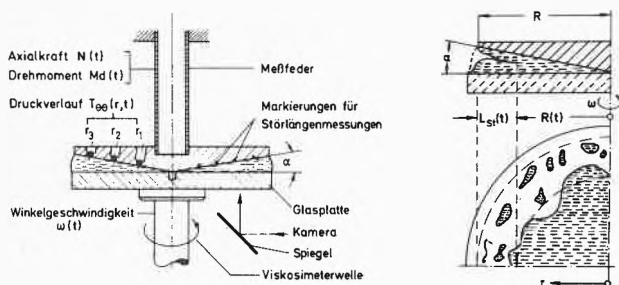


Abb. 9: Apparat zur Beobachtung der Entwicklung von Störungen im Kegel-Platte-Spalt. Material: Polyisobutylene, nach *W. Gleissle* [38].

Mit der Anordnung von Abb. 7 lassen sich nicht nur Spannungsversuche ausführen. Besonders interessant sind die von *Laun* ausgeführten Relaxationsversuche mit verschiedenen grossen Scherstufen. Dabei wurde nach der Scherstufe die Relaxation von Schubspannung und erster Normalspannungsdifferenz gemessen. Das

Ergebnis der Untersuchungen von *Laun* ist in Abb. 10 festgehalten. Es zeigt, dass die Zeit- und Deformationsabhängigkeit des Materialverhaltens in dem betrachteten Zeitbereich durch einen Produktansatz

$$G(t, \gamma_0) = \overset{\circ}{G}(t)h(\gamma_0) \tag{6}$$

separiert werden kann. G folgt linear aus der Schubspannung nach $p_{21} = G\gamma_0$ und quadratisch aus der ersten Normalspannungsdifferenz nach $N_1 = G\gamma_0^2$. $\overset{\circ}{G}(t)$ ist der linear-viskoelastische Relaxationsmodul, $h(\gamma)$ die von *Wagner* [40,41] eingeführte Dämpfungsfunktion, die wohl besser als Abschwächungsfunktion zu bezeichnen ist. Ähnliche Resultate sind von *Osaki* u.a. [42] an Polymerlösungen erhalten worden. Dabei zeigen diese Ergebnisse, dass bei Beginn des Übergangsbereiches im Modul-Verlauf der Zeit- und Temperatureinfluss nicht mehr so einfach zu separieren sind wie nach Abb. 10 bzw. Gleichung (6).

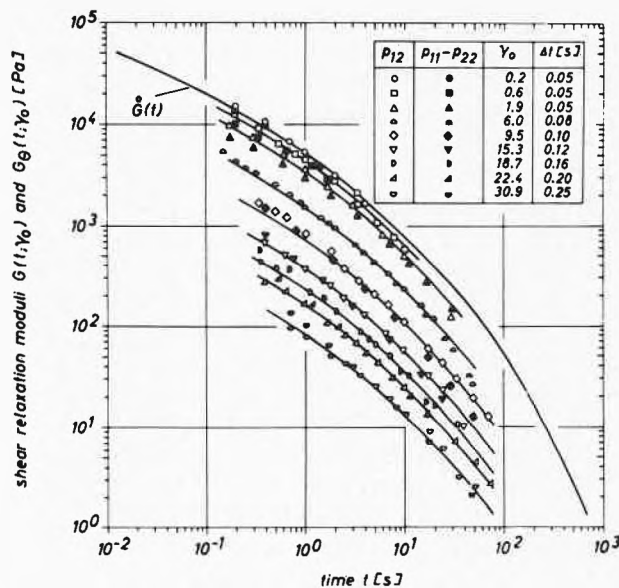


Abb. 10: Relaxationsmodul $G(t, \gamma_0)$ als Funktion von Zeit t und Scherung γ_0 bei grossen Scherstufen γ_0 , bestimmt aus dem zeitlichen Verlauf der Schubspannung und der ersten Normalspannungsdifferenz. In der doppelt logarithmischen Darstellung sind die Kurven parallel zum linear-viskoelastischen Modul $G(t)$, der Abstand entspricht der Abschwächungsfunktion $h(\gamma)$. Material wie in Abb. 3, Messtemperatur 150°C, nach *H.M. Laun* [39].

5. Allgemeine Scherströmungen

Allgemeinere Scherströmungen als die Viskosimeterströmungen sind notwendig um festzustellen, wie sich im nichtlinearen Bereich verschiedene Scherkomponenten im Spannungszustand superponieren und welche der vorgeschlagenen Materialgleichungen das der Messtechnik zugängliche Verhalten am besten beschreibt. So kann man mit einer Sandwich-Anordnung (parallele Platten) verschiedene Zeitabläufe der Schergeschichte vorgeben einschliesslich einer Richtungs-

umkehr. Beispiele dafür sind die an Polystyrol-Lösungen durchgeführten Zwei-Stufen-Versuche von *Osaki* [43] oder der von *Wagner* und *Stephenson* [44] vorgeschlagene «spike-strain-test» zum Studium des Zerreißens und Wiederaufbaues der Netzwerkstruktur der Schmelze. Weiterhin sind rheologisch-stationären Scherströmungen (d.h. nach Erreichen eines stationären Spannungszustandes bei konstanter Schergeschwindigkeit) harmonische Schwingungen überlagert worden, und zwar bei Polymer-Lösungen [45] und Schmelzen [46] in paralleler Superposition, bei Lösungen auch in orthogonaler Superposition [47]. In allen Fällen erhält man qualitativ das gleiche Ergebnis: die stationären Größen ändern sich durch die Überlagerung der Schwingungen nicht, während die Schwingungsgrößen, insbesondere $|G^*|$ und G' sowie die Phasenverschiebung δ sich — je nach der Grösse der überlagerten konstanten Schergeschwindigkeit — beträchtlich verändern können.

Bei dem letzten Ergebnis ist zu berücksichtigen, dass die Amplituden der überlagerten Schwingungen sehr klein sind. Daher bleibt auch bei dieser Beanspruchung verborgen, wie sich der Spannungszustand verändert, wenn die Scherrichtung gedreht wird, ein Vorgang, der bei vielen Verarbeitungsprozessen der Kunststoff-Technik auftritt. Wegen der mit jedem Schervorgang gekoppelten Molekülorientierung ist bei Änderung der Scherrichtung — zumindest eine Zeit lang — ein anisotropes Materialverhalten zu erwarten.

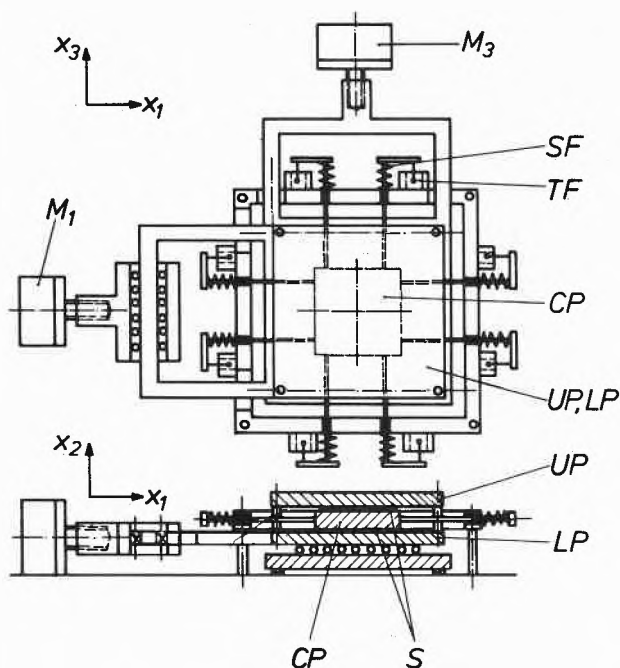


Abb. 11: Schematische Darstellung eines Rheometers in Sandwich-Bauweise für allgemeine Scherströmungen von Polymer-Schmelzen, insbesondere zur beliebigen Drehung der Hauptachsen der Deformationsgeschwindigkeit. Die Erklärung der Bezeichnungen erfolgt im Text.

Zur Untersuchung dieser Thematik wurde ein neues Scherrheometer entwickelt, das schematisch in Abb. 11 dargestellt ist. Das Gerät entspricht einem Parallel-Platten-Rheometer in Sandwich-Bauweise, das im Gegensatz zu anderen, ähnlichen Anordnungen [48,49] beliebige Scherabläufe in den Richtungen x_1 und x_3 ausführen kann; wegen weiterer Einzelheiten sei auf [50] verwiesen.

Das Rheometer besteht aus einer zentralen Platte CP, die in einem äusseren Rahmen durch acht Verbindungsstäbe horizontal eingespannt ist. Die Verbindungsstäbe enden in acht Messelementen für die Kraftmessung, die aus je einem Blattfederpaket SF und einem sehr empfindlichen Wegaufnehmer TF aufgebaut sind. Oberhalb und unterhalb der zentralen Platte befindet sich die Kunststoff-Schmelze S (0,5 oder 1 mm Dicke), deren Aussenflächen durch die untere und obere Platte (UP, LP) begrenzt werden. Diese beiden Platten sind miteinander fest verschraubt und bilden einen Wagen, der durch die beiden Motoren M_1 und M_3 in die Richtungen x_1 und x_3 unabhängig voneinander verschoben werden kann. Dementsprechend wird auf die Schmelze in dem so gebildeten Sandwich eine Scherung in Richtung x_1 und x_3 ausgeübt, die durch entsprechendes Vorprogrammieren der Motoren M_1 und M_3 beliebig gestaltet werden kann.

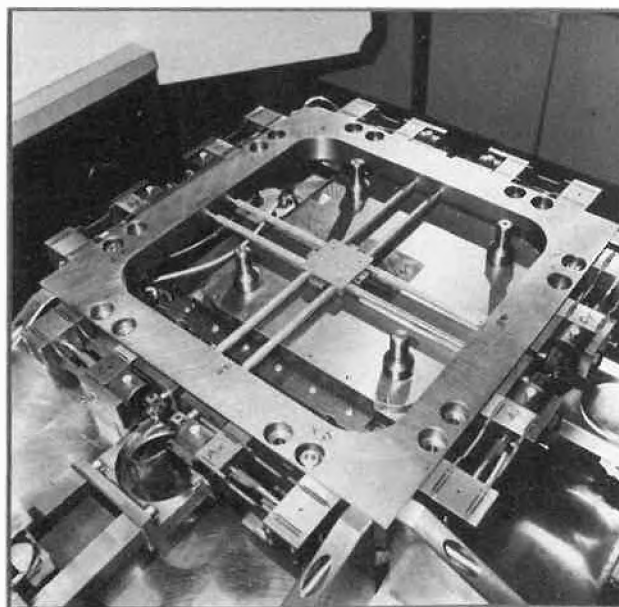


Abb. 12: Ausschnitt aus dem Rheometer für allgemeine Scherströmungen nach Abb. 11. Die obere Hälfte des Wagens ist abgeschraubt, so dass die zentrale Platte mit den acht Verbindungsstäben zu sehen ist. Man erkennt den äusseren Rahmen mit den acht Federpaketen zur Messung der Reaktionskräfte. Auf die untere, in zwei Richtungen bewegliche Platte wird mit den vier erkennbaren Schrauben die obere Platte des Käfigs montiert.

Abb. 12 zeigt einen Ausschnitt aus der Apparatur. In der Mitte befindet sich die zentrale Platte, von der aus die acht Spannstäbe durch den äusseren Rahmen zu den Blattfederpaketen führen, die die Kraftmessung

besorgen. Die obere Platte des Sandwiches ist ausgebaut, man sieht die untere Platte mit den vier Bolzen, die zur Verschraubung der oberen Platte nach Einbringen der Probe dienen. Wenn auch noch nicht alle experimentellen Fragen, insbesondere die Frage nach den nichttrivialen Randbedingungen, für diese Anordnung geklärt sind, so soll mit Abb. 13 ein an einem schmelzflüssigen Polyisobutylen erzieltes Ergebnis vorgestellt werden. Dieses Ergebnis enthält die wesentlichen Elemente des Geschehens, wenn bei einer Scherströmung von Polymer-Schmelzen die Strömungsrichtung geändert wird.

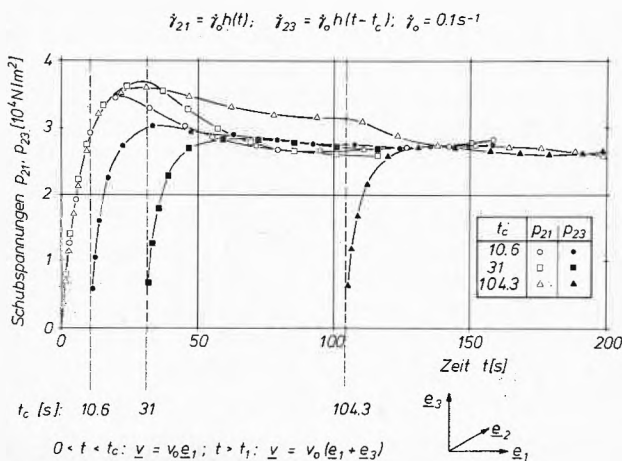


Abb. 13: Verlauf der Schubspannungen p_{21} und p_{23} bei Drehung der Scherrichtung mit folgender Scherbeanspruchung einer Polyisobutylen-Probe (Oppanol B 15 bei 23°C): $\dot{\gamma}_{21} = \dot{\gamma}_0 h(t)$, $\dot{\gamma}_{23} = \dot{\gamma}_0 h(t - t_c)$. t_c bezeichnet den Zeitpunkt, an dem die Komponente $\dot{\gamma}_{23}$ zugeschaltet worden ist. Der Betrag der Schergeschwindigkeitskomponenten ist jeweils gleich, nämlich $\dot{\gamma}_0 = 0,15 \text{ s}^{-1}$ [51].

Bei den Versuchen nach Abb. 13 ist zum Zeitpunkt $t = 0$ in Richtung x_1 die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{21} = \dot{\gamma}_0 = 0,15 \text{ s}^{-1}$ eingeschaltet worden. Der Verlauf der Schubspannung p_{21} zeigt für die längste Primärscherzeit t_c (Kurve Δ) das bereits vom Polyäthylen (Abb. 8) bekannte Maximum und den Abfall auf einen Gleichgewichtswert. Zum Zeitpunkt $t_c = 104,3 \text{ s}$ wird die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{23} = \dot{\gamma}_0 = 0,15 \text{ s}^{-1}$ zugeschaltet. Dabei ergibt sich, dass die entsprechende Schubspannung p_{23} von null an eine Anlaufkurve durchläuft und in allen Fällen rund 10s nach t_c die primäre Schubspannung p_{21} abzunehmen beginnt, bis bei etwa $t_c + 35 \text{ s}$ die beiden Komponenten p_{23} und p_{21} übereinstimmen. Wesentlich an diesem Ergebnis ist, dass bei Drehung der Richtung der Deformationsgeschwindigkeit der Spannungszustand und damit die Molekülorientierung eine nicht unbeträchtliche Zeit brauchen, um sich in dieselbe Richtung zu drehen. Diese Aussage gilt nur für die Schubspannung, leider kann man mit dieser Anordnung die Normalspannungsdifferenzen nicht messen (prinzipiell sollte das mit Hilfe der Doppelbrechung möglich sein [27]). Für $t > t_c$ sind die Gleichgewichtswerte von p_{21} und p_{23} kleiner als der Gleichgewichtswert von p_{21} für $t < t_c$,

da die unter 45° gegenüber den Richtungen x_1 bzw. x_3 verlaufende neue Haupt-Schergeschwindigkeit $\sqrt{2} \dot{\gamma}_0$ beträgt und das untersuchte Polyisobutylen strukturviskos ist. Es ist gar kein Zweifel, dass das hier vorliegende Ergebnis bei der Entwicklung der Strömungsdynamik von Polymer-Schmelzen zu berücksichtigen ist, da bei allgemeinen Strömungen, z.B. in den Verarbeitungsmaschinen der Kunststofftechnik, sich die Hauptrichtungen der Deformationsgeschwindigkeit für ein materielles Partikel ständig ändern.

Literatur

- 1 US-Norm ASTM D 1238-73, Deutsche Norm DIN 53735, Schweizer Norm VSM 77135.
- 2 J. Meissner: Chem. Rundschau 28/Nr. 39, 25 (1975).
- 3 J.M. Dealy: Rheometers for Molten Plastics, Van Nostrand Reinhold Comp., New York 1982.
- 4 L.R.G. Treloar: The Physics of Rubber Elasticity, 3. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1975.
- 5 B. Marzetti: Giorn. Chim. Industr. Appl. 5, 342 (1923).
- 6 J. Behre: Kautschuk 8, 2 und 167 (1932).
- 7 H.K. Nason: J. Appl. Phys. 16, 338 (1945).
- 8 M. Buck und K. Kerk: Rheol. Acta 8, 372 (1969).
- 9 E.H. Merz und R.E. Colwell: ASTM-Bulletin No 232, Sept. 1958, S. 63.
- 10 E.B. Bagley und A.M. Birks: J. Appl. Phys. 31, 556 (1960).
- 11 E.B. Bagley: J. Appl. Phys. 28, 624 (1957).
- 12 J. Meissner in R. Vieweg und G. Daumiller (Herausg.): Kunststoff-Handbuch Bd. V, Polystyrol, Kap. 3.1. Hanser-Verlag, München 1969.
- 13 J. Meissner: Kunststoffe 57, 397 und 702 (1967).
- 14 B. Rabinowitsch: Z. physikal. Chemie 145, 1 (1929).
- 15 J. Meissner: Pure & Appl. Chem. 42, 553 (1975).
- 16 J. Meissner: Kunststoffe 61, 576 und 688 (1971).
- 17 J.P. Tordella: Rheol. Acta 1, 216 (1958).
- 18 J.P. Tordella: J. Appl. Polymer Sci. 7, 215 (1963).
- 19 E.B. Bagley, I.M. Cabott und D.C. West: J. Appl. Phys. 29, 109 (1958).
- 20 J.D. Ferry: Viscoelastic Properties of Polymers, 3. Aufl., J. Wiley, New York 1980.
- 21 H. Giesekus: Proc. Fourth Internat. Congr. Rheol. 1963, Part 3, 15. Interscience 1965.
- 22 R.B. Bird, R.C. Armstrong und O. Hassager: Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. I, J. Wiley, New York 1977.
- 23 W.W. Graessley: The Entanglement Concept in Polymer Rheology, Adv. in Polymer Sci. Bd. 16, Springer-Verlag, Berlin 1974.
- 24 A. Franck: Dissertation Nr. 7158 ETH Zürich 1982.
- 25 A. Franck und J. Meissner: Rheol. Acta im Druck.
- 26 A.S. Lodge: Elastic Liquids, Academic Press, London 1964.
- 27 G. Astarita und G. Marrucci: Principles of Non-Newtonian Fluid Mechanics, McGraw Hill, London 1974.
- 28 H. Janeschütz-Kriegl: Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence, Springer-Verlag, Berlin 1983.
- 29 S.M. Freemann und K. Weissenberg: Nature 161, 324 (1948).
- 30 A. Jobling und J.E. Roberts in: Rheology, Vol. II, F.R. Eirich (Herausg.), Academic Press, New York 1958.
- 31 T. Kotaka, M. Kurata und T. Tamura: J. Appl. Phys. 30, 1705 (1959).
- 32 E.B. Christiansen und W.R. Leppard: Trans. Soc. Rheol. 18, 65 (1974).
- 33 H.W. Gao, S. Ramachandran und E.B. Christiansen: J. Rheol. 25, 213 (1981).
- 34 W.F.O. Pollett: Brit. J. Appl. Phys. 6, 199 (1955).
- 35 W.F.O. Pollett und A.H. Cross: J. Sci. Industr. 27, 209 (1950).

- 36 J. Meissner: J. Appl. Polymer Sci. 16, 2877 (1972).
 37 J. Meissner: Rheol. Acta 14, 201 (1975).
 38 W. Gleissle: Dissertation TH Karlsruhe 1978.
 39 H.M. Laun: Rheol. Acta 17, 1 (1978).
 40 M.H. Wagner: Rheol. Acta 15, 136 (1976).
 41 M.H. Wagner und J. Meissner: Makromol. Chemie 181, 1533 (1980).
 42 M. Fukuda, K. Osaki und M. Kurata: J. Polymer Sci., Polymer Physics Ed. 13, 1563 (1975).
 43 K. Osaki, S. Kimara und M. Kurata: J. Rheol. 25, 549 (1981).
 44 M.H. Wagner und S.E. Stephenson: Rheol. Acta 18, 463 (1979).
 45 H.C. Booij: Rheol. Acta 5, 215 (1966).
 46 T. Kataoka und S. Ueda: J. Polymer Sci. A-2, 7, 475 (1969).
 47 J.M. Simmons: Rheol. Acta 7, 184 (1968).
 48 H.M. Laun und J. Meissner: Rheol. Acta 19, 60 (1980).
 49 H.M. Laun: Rheol. Acta 21, 464 (1982).
 50 H. Hürlimann, J. Meissner, L. Berger und S. Gernet, in Vorbereitung.
 51 L. Berger, unveröffentlicht.

Vortragsreferat

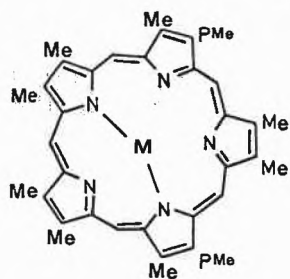
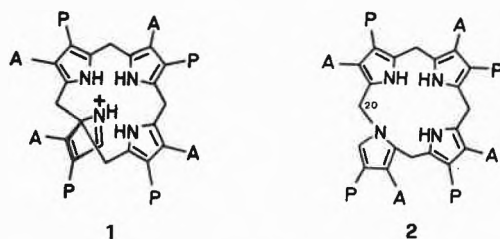
Synthesen neuartiger Tetra-, Penta- und Hexapyrrol-Makrozyklen

Prof. Dr. A. Gossauer, Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg i. Ue., Péroles, CH-1700 Fribourg

Chemische Gesellschaft Zürich

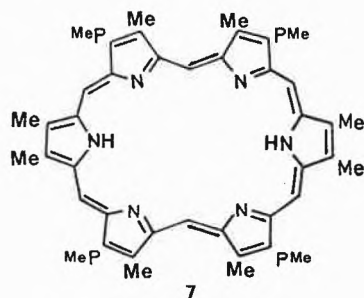
30. Nov. 1983

Der vom reaktionsmechanistischen Standpunkt aus gesehen interessanteste Schritt bei der Biogenese der Tetrapyrrolfarbstoffe Häm, Cytochrome und Chlorophylle stellt ohne Zweifel die enzymatische Transformation eines linearen Porphobilinogen-Tetrameren mit alternierenden Essig- und Propionsäure-Substituenten (abgekürzt: A

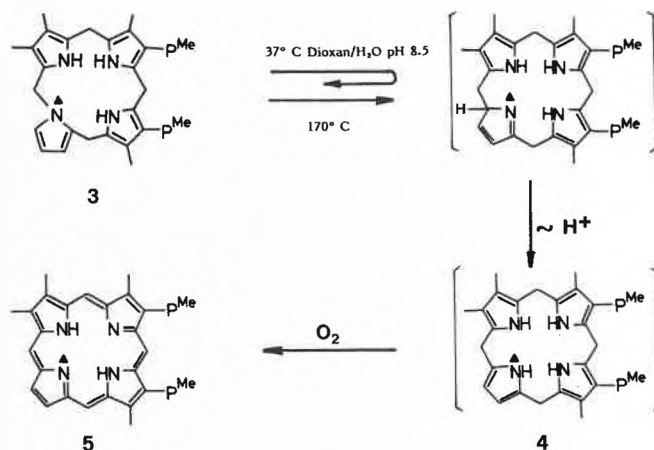


6a: M = 2H

6b: M = UO₂



bzw. P) an den β -Positionen der Pyrrolringe in das cyclische Uroporphyrinogen III, dessen Substituenten in der Reihenfolge APAPAPPA angeordnet sind, dar. Nach dem gegenwärtigen Erkenntnisstand kommt dem Zwischenprodukt der von der Cosynthetase katalysierten Reaktion die von Corwin und Methewson vorgeschlagene Spiro-Struktur 1 mit der grössten Wahrscheinlichkeit zu [1]. Aufgrund von Experimenten, bei denen sich die enzymatische Transformation vom isotopenangereicherten Porphobilinogen-11-¹³C, 1-¹⁵N in Uroporphyrinogen III mit Hilfe der ¹³C-Kernresonanzspektroskopie direkt beobachten liess, wurde jedoch das sogenannte «Präuroporphyrinogen III» (2) als Substrat der Cosynthetase vorgeschlagen, und dessen sigmatrope Isomerisierung in 1 bzw. in Uroporphyrinogen III postuliert [2]. Obwohl Umlagerungen von N-Benzyl-pyrrol-Derivaten in 2H-Pyrrole (entsprechend 2 \rightarrow 1) in der Literatur bekannt sind, finden derartige Reaktionen zwar unter Retention der Konfiguration am wandernden C-Atom [3] jedoch erst bei hohen Temperaturen (ca. 500°C) statt [4]. Es schien deshalb von Interesse, ein Tetrapyrrol-Makrozyklus des «Präuroporphyrinogen»-Typs zu synthetisieren und dessen chemisches Verhalten zu untersuchen.



$\Delta = ^{15}\text{N}$; $\text{PMe} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$

Durch die Totalsynthese des ¹⁵N-angereicherten [1,4(2,5)(2,5)(2,5)(1,5) Pyrrolophans 3 konnte bewiesen werden, dass die für das mutmassliche «Präuroporphyrinogen» angegebenen Werte der ¹³C-¹⁵N-Kopplungskonstante sowie der ¹³C-chemischen Verschiebung des C-20-Atoms nicht mit der Struktur 2 im Einklang stehen [5]. Molekülmodelle zeigen, dass der Makrozy-

klus 3 in einer weitgehend spannungsfreien Konformation vorliegen kann, bei welcher der am Stickstoffatom gebundene Pyrrolring fast senkrecht zur Molekülebene steht. An der postulierten sigmatropen Wanderung der N-C-Bindung im «Präuroporphyrinogen» [2] sollten somit Orbitale beteiligt sein, die orthogonal zueinander stehen, so dass mit einer hohen Aktivierungsenergie für die Umlagerung zu rechnen ist [1]. Dennoch findet die Isomerisierung des synthetischen Makrozyklus 3 in das entsprechende Porphyrinogen zwar nicht unter «physiologischen Bedingungen», wohl aber bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (170°C) als im Falle von N-Benzylpyrrol-Derivaten statt.

Aufgrund der leichten Oxydierbarkeit des vermutlich primär gebildeten Porphyrinogens 4 wurde das entsprechende Porphyrin 5 als Produkt der Reaktion in 30proz. Ausbeute isoliert. Im Protonenresonanzspektrum von 5 beobachtet man bei Raumtemperatur ein Dublett bei δ -3.8 ppm (in CDCl_3), das auf die Spin-Spin-Kopplung ($^1J = 12.5$ Hz) der zentralen Protonen mit dem im Molekül vorhandenen ^{15}N -Atom zurückzuführen ist. Für das Octaethylporphyrin- $^{15}\text{N}_4$ sind die Werte $^1J = 24.5$ Hz (Quintuplett) bei 30° C bzw. $^1J = 100$ Hz (Dublett) bei -59° C angegeben [6].

Über die Synthesen von Pentaphyrin (6a) und Hexaphyrin (7), die im zweiten Teil des Vortrages behandelt wurden, ist bereits in CHIMIA berichtet worden [7]. Im Gegensatz zum Uranyl-Komplex des «Superphthalocyanins», dessen Entmetallierung unter Abspaltung eines Phthalonitril-Moleküls zum Phthalocyanin führt [8], bildet das Pentaphyrin (6a) [9] einen Uranyl-Komplex (6b), der ohne Zerstörung des Liganden entmetalliert werden kann. Autoreferat

Literatur

- 1 A.R. Battersby, C.J.R. Fookes, K.E. Gustafson-Potter, E. McDonald und G.W.J. Matcham: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1982, 2427.
- 2 G. Burton, H. Norlöv, S. Hosozawa, H. Matsumoto, P.M. Jordan, P.E. Fagerness, L.M. Pryde und A.I. Scott: *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 3114 (1979), und dort zitierte Literatur; A.I. Scott, G. Burton, P.M. Jordan, H. Matsumoto, P.E. Fagerness und L.M. Pryde: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 384.
- 3 J.M. Patterson und L.T. Burka: *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3671, (1966).
- 4 J.M. Patterson und S. Soedigdo: *J. Org. Chem.* 33 2057, (1968).
- 5 A. Gossauer, W. Neidhardt und A.I. Scott: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1983, 883.
- 6 K. Kawano, Y. Ozaki, Y. Kyogoku, H. Ogoshi, H. Sugimoto und Z.J. Yoshida: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1978, 1319.
- 7 A. Gossauer (Referat des bei der Berner Chemischen Gesellschaft am 4. Mai 1983 gehaltenen Vortrages), *Chimia* 37, 341 (1983).
- 8 V.W. Day, T.J. Marks und W.A. Wachter: *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4519 (1975); T.J. Marks und D.R. Stojaković: *ibid.*, 100, 1695 (1978); E.A. Cuellar und T.J. Marks: *Inorg. Chem.*, 20, 3766 (1981).
- 9 H. Rexhausen und A. Gossauer: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1983, 275.

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

Multiple exotherme Reaktionen in gekühlten Rohrreaktoren*

K.R. Westerterp, K.J. Ptasinsky und R.R.M. Overtoom
Laboratorium für chemische Reaktionstechnik, Abteilung für chemische Technologie,
Technische Universität Twente, Postfach 217, NL-7500 AE Enschede

Abstract

Available criteria for the prevention of runaway have been derived for single reactions only. In this paper results are presented for multiple reactions. For multiple reactions not only runaway has to be prevented, but also selectivity or yield have to be maintained. By carefully separating dimensionless groups describing the operating or design conditions, criteria could be developed to maintain the selectivity or the yield of the cooled, tubular reactor. These criteria require more strict operating conditions than the prevention of runaway and always lead to safely operating reactors.

Einleitung

Beim Betrieb gekühlter Rohrreaktoren für exotherme Reaktionen soll man immer auf zu hohe Reaktionstemperaturen achten, besonders um äusserst starken Temperaturanstiegen («Runaway») vorzubeugen. In der Vergangenheit haben verschiedene Autoren Kriterien für den Entwurf und den Betrieb sicherer, gekühlter Rohrreaktoren entwickelt. Sämtlichen Kriterien, die für eine *einzig*e Reaktion entwickelt wurden, liegt das Phänomen der *parametrischen Empfindlichkeit* zugrunde: in einem bestimmten Bereich der Entwurfs- oder Betriebsparameter wie des Rohrdiameters d_t , der Kühlmitteltemperatur T_c , der Eintrittstemperatur T_0 oder der Konzentration der Reaktanden C_{A0} ist, wie bekannt, der Rohrreaktor äusserst empfindlich auf eine kleine Änderung einer dieser Parameter. Eine kleine Änderung eines Parameters im kritischen Bereich verschiebt die Reaktionstemperatur zu sehr hohen Werten — «Runaway» — oder «entzündet» den Reaktor. Alle bisher entwickelten Kriterien befassen sich mit dieser parametrischen Empfindlichkeit: erstens wird eine maximal zulässige Temperatur T_{ma} festgestellt und sodann mit den Kriterien

die Prozessbedingungen, bei denen die Grenze zwischen niedriger und hoher parametrischer Empfindlichkeit nicht überschritten wird. Die Prozessbedingungen können darauf so gewählt werden, dass T_{ma} nicht überschritten wird und auch ein Runaway verhütet werden kann. Dennoch sind die Kriterien mangelhaft. Erstens muss festgestellt werden, dass, wenn wirklich nur eine einzige Reaktion auftritt, hohe Temperaturanstiege nicht schädlich sind: je höher die Temperatur, desto kürzer der Reaktor so lange natürlich die Werkstoffe und der Katalysator von den höheren Temperaturen nicht gefährdet werden. Zweitens ist die Annahme einer Maximaltemperatur T_{ma} öfters arbiträr, obwohl Laborversuche zugrunde liegen: die Massstabvergrößerungsprobleme sind bekannt. Die maximal zulässigen Temperaturen werden von vielen Randwerten beherrscht, wie z.B. der Lebensdauer des Katalysators, der Selektivität des Reaktors, den Werkstoffeigenschaften, dem Runaway-Phänomen oder der Explosionsgrenze. Sowohl bei Selektivitätsproblemen als auch beim Runaway werden auch die unerwünschten Nebenreaktionen wichtig sein. Deshalb werden wir jetzt multiple Reaktionen besprechen, wobei wir uns auf Selektivitäts- und Runaway-Aspekte und auf exotherme Reaktionen erster Ordnung in einem homogenen, gekühlten Rohrreaktor beschränken.

Literaturübersicht

Bilous und *Amundson* [1] waren die ersten, die die parametrische Empfindlichkeit, «hot spots» und Runaway in gekühlten Rohrreaktoren beschrieben. Die parametrische Empfindlichkeit wurde von *Barkleew* [2] benutzt, um Kriterien für eine sichere Reaktionsführung bei Reaktionen erster und zweiter Ordnung und bei produktinhibitierten Reaktionen abzuleiten. Aus-

* Nach einem Vortrag von Prof. Dr. Ing. K.R. Westerterp an der ETH-Zürich am 21. Januar 1983.

serdem stellte er Diagramme her, mit denen für einen bestimmten Reaktordiameter d_t eine gewünschte Kombination von C_{A0} und T_c festgestellt werden konnte. Später haben *van Welsenaere* und *Froment* [3] diese Kriterien für Reaktionen erster Ordnung ein wenig verbessert, wozu sie auch die möglichen Wendepunkte in Reaktionstrajektorien — die Beziehungen zwischen der lokalen Temperatur T und dem lokalen Umsatz X_A in einem Reaktor — verwendet haben. Neulich entwickelten *Morbidelli* und *Varma* [4] eine analoge Methode für Reaktionen erster Ordnung, die sich auf die Isoklinen in $T-X_A$ Diagrammen gründet, wie es von *Oroskar* und *Stern* [5] vorgeschlagen wurde. *Agnew* und *Potter* [6] erweiterten die Methode von *Barklelew* auf heterogene Reaktoren und präsentierten Diagramme für die Vermeidung eines Runaways mit Hilfe des zusätzlichen Parameters d_p/d_t , dem Verhältnis von Partikel- zu Rohrdiameter. Multiple Reaktionen wurden von *Burghardt* und *Warmuzinski* [7] untersucht, ohne eine Lösung zu finden. Mehrfache stationäre Zustände eines Katalysatorkorns wurden von *McGreavy* und *Adderley* [8] und von *Rajadhyaksha*, *Vasudeva* und *Doraiswamy* [9] analysiert. Dennoch hat sich herausgestellt, dass diese Multiplizität eines Katalysatorkornes in der industriellen Praxis bei normalen Betriebsbedingungen fast niemals in Erscheinung tritt [10, 11]. Andere Kriterien um einem Runaway vorzubeugen, wurden von *Dente* und *Collina* [12] und von *Hlavacek*, *Marek* und *John* [3] abgeleitet. *Emig*, *Hofmann*, *Hoffmann* und *Fiand* [14] haben experimentell bewiesen, dass die Kriterien von *Barklelew*, von *Agnew* und *Potter* und von *McGreavy* und *Adderley* einen Runaway für eine einzige Reaktion erster Ordnung in gekühlten Rohrreaktoren ohne Ausnahme sehr genau voraussagen. Bis jetzt hat nur *Westerterp* [5] auch die erforderliche Selektivität in eine Studie über die Reaktorstabilität einbezogen, jedoch nur für kontinuierliche Kesselreaktoren. Diese Studie diente uns als Ausgangspunkt für eine weitere Analyse von multiplen Reaktionen in einem gekühlten Rohrreaktor, worüber neulich Veröffentlichungen von *Westerterp*, *Ptasinsky* [16,17] und *Overtoom* [18,19] erschienen sind.

Kriterien für eine einzige Reaktion in Rohrreaktoren

Um einem Runaway vorzubeugen, soll zunächst die höchst zulässige Temperatur T_{ma} bekannt sein. *Barklelew* [2] hat für eine Reaktion erster Ordnung mit $k = A \exp(-E/RT)$ die folgende Beziehung für die Kühlmitteltemperatur abgeleitet:

$$\frac{E}{RT_c} * \frac{T_{ma}-T_c}{T_c} \leq 1 \quad (1)$$

Weiterhin hat er empirisch die Grenzlinie zwischen den Gebieten mit und ohne Runaway berechnet und

in einem Diagramm dargestellt, wo die Kühlleistung als Funktion des adiabatischen Temperaturanstieges gegeben ist. *Van Welsenaere* und *Froment* [3] bewiesen, dass auch die weniger strenge Bedingung:

$$\frac{E}{RT_c} * \frac{T_{ma}-T_c}{T_{ma}} \leq 1 \quad (2)$$

ausreicht. Überdies fanden sie auch eine empirische mathematische Beziehung für die Grenzlinie zwischen den obengenannten Gebieten:

$$\frac{\Delta T_{ad}}{T_{ma}-T_c} = 1 + \frac{1}{\sqrt{N}} + \frac{1}{N}, \text{ mit } N = \frac{4U}{\rho c_p d_t k_{ma}} \quad (3)$$

und $k_{ma} = A \exp(-E/RT_{ma})$. Ihre Ergebnisse kann man weiter ausarbeiten. Auf Grund der Gleichung (1) ist $k_{ma}/k_c = e$ und nach Einführung von $N_c = 4U/\rho_g d_t k_c c_p$ und $S = E\Delta T_{ad}/RT_c$ mit $k_c = A \exp(-E/RT_c)$ kann Gleichung (3) folgendermassen geschrieben werden:

$$\frac{N_c}{S} = \exp \left[\frac{S-1}{S} - \frac{N_c}{eS^2} \right] \quad (4)$$

Wobei $e = 2.718$. Man sieht, dass sich N_c/S bei sehr hohen Werten des adiabatischen Temperaturanstieges dem Grenzwert e nähert. Die Ergebnisse von *van Welsenaere* und *Froment* ermöglichen es, mit Gleichung (2) den Mindestwert von T_c zu berechnen, mit welchen man einen Runaway verhütet; nachher kann mit Gleichung (3) der zuverlässige Höchstwert für die Konzentration der Reaktanden — $\Delta T_{ad} = (-\Delta H_R)C_{A0}/\rho_g c_p$ — für einen bestimmten Wert von N oder umgekehrt errechnet werden. Weiter kann man aus Gleichung (3) ableiten, dass kein Runaway auftritt solange gilt:

$$\frac{U(T_{ma}-T_c)}{d_t C_{A0}} \geq \frac{(-\Delta H_r)}{4} k_{ma}(1 + \sqrt{N} + N) \quad (5)$$

Mathematisches Modell für einen Rohrreaktor bei zusammengesetzten Reaktionen

Verschiedene Autoren haben versucht, die Methode von *Barklelew* auch für multiple Reaktionen anzuwenden. Dass dies nicht gelungen ist, wird unserer Meinung nach dadurch verursacht, dass die verwendeten dimensionslosen Kennzahlen N_c und S stark von den Betriebsbedingungen — besonders von T_c mittels k_c (exponentiell!) — abhängig sind. Man sollte aber Kennzahlen suchen, die entweder ausschliesslich für das Reaktionssystem oder nur für die Entwurfs- und Betriebsbedingungen repräsentativ sind. Deswegen haben wir einen anderen Lösungsweg verfolgt. Wir betrachten einen Rohrreaktor, in dem zwei Parallel-

oder Folgereaktionen stattfinden:



In beiden Fällen ist A der Reaktand, P das gewünschte und X das unerwünschte Produkt. Beide Reaktionen sind irreversibel, erster Ordnung und exotherm; die Reaktionsgeschwindigkeiten werden gegeben durch:

$R_{wP} = k_P C_A$ resp. $R_{wP} = k_P C_A - k_X C_P$ (7)

$R_{wX} = k_X C_A$ resp. $R_{wX} = k_X C_P$

R_W wird ausgedrückt in kmol umgesetzter Reaktand pro kg Katalysator und Zeiteinheit. Das hier verwendete eindimensionale, pseudohomogene Modell beruht auf den folgenden Annahmen:

- Pfropfströmung im Reaktor; es gibt keine Gradienten in der radialen Richtung
 - die Temperatur des Kühlmittels T_c ist konstant
 - die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Systems $\rho_g, \rho_B, c_p, \Delta H$ und U sind konstant, also unabhängig von der Temperatur.
- Die Massen- und Wärmebilanzen für dieses Reaktormodell sind dann z.B. für Folgereaktionen:

$u \frac{dC_P}{dz} = R_{wP} \rho_B$ (8)

$u \frac{dC_X}{dz} = R_{wX} \rho_B$ (9)

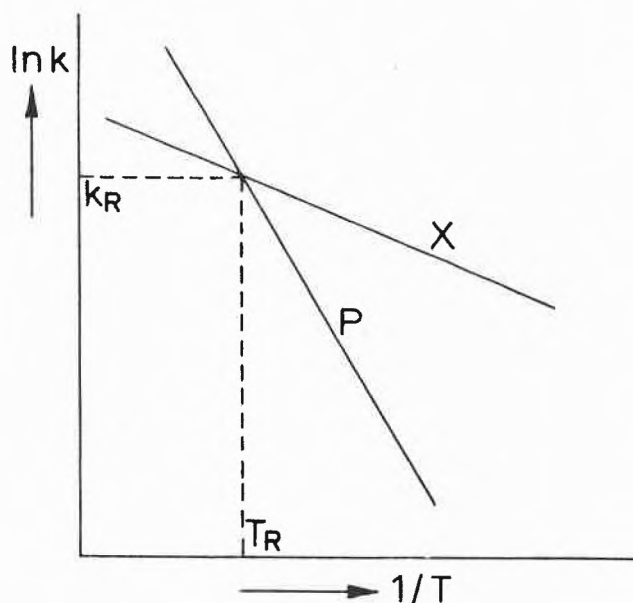


Abb. 1: Bestimmung der Referenztemperatur und der Referenzkinetikkonstante.

$u \frac{dT}{dz} = + (\Delta H_P R_{wP} + \Delta H_X R_{wX}) \frac{\rho_B}{\rho_g c_p} - \frac{4U}{d_t \rho_g c_p} (T - T_c)$ (10)

Um einen Vergleich zwischen den beiden konkurrierenden Reaktionen machen zu können, benutzen wir die Referenztemperatur T_R , die von Westerterp [15] eingeführt wurde. T_R ist die Temperatur, bei welcher beide kinetischen Konstanten k_P und k_X gleich gross sind, wie Abb. 1 zeigt. Bei dieser Temperatur gilt:

$k_R = k_P T_R = k_X T_R = A_P e^{-E_P/RT_R} = A_X e^{-E_X/RT_R}$ (11)

Man findet dann für die Referenztemperatur T_R und auch für die referenzkinetische Konstante:

$T_R = \frac{E_P(p-1)}{R \ln(A_X/A_P)}$ und $k_R = (A_P^p/A_X) \frac{1}{p-1}$ (12)

wobei $p = E_X/E_P$. Mit T_R und k_R werden die folgenden dimensionslosen Variablen eingeführt: $T = T/T_R$, die dimensionslose Temperatur und $\kappa = k_P/k_R$ oder $\kappa^p = k_X/k_R$, die dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Für die Abhängigkeit von k von der dimensionslosen Temperatur gilt:

$\kappa = e^{\gamma_p(1-\frac{1}{T})}$ mit $\gamma_p = E_P/RT_R$ (13)

Das Verhältnis zwischen den Aktivierungsenergien p ist ein Mass für die Temperaturempfindlichkeit der Selektivität des Reaktionssystems. Wenn $p > 1$ steigt die Selektivität mit abnehmender Temperatur. In diesem Fall soll der Reaktor auf einer Temperaturebene unterhalb der Referenztemperatur arbeiten, um eine hohe Ausbeute des gewünschten Produktes zu erreichen. Falls $p < 1$, soll der Reaktor bei der höchst möglichen Temperatur arbeiten; diese Situation werden wir nicht weiter untersuchen. Die Gleichungen (4) bis (6) können dimensionslos gemacht werden durch Einführung der dimensionslosen Variablen $X_A, X_X, Z, H, Da, \Delta T_{ad}$ und U^* . Die Definitionen werden in der Symbolliste erläutert. Die transformierten Gleichungen sind:

Für Parallelreaktionen:

$\frac{dX_A}{dZ} = Da(\kappa + \kappa^p)(1-X_A)$ (14a)

$\frac{dX_P}{dZ} = Da\kappa(1-X_A)$ (15a)

$\frac{dT}{dZ} = Da\Delta T_{ad}(\kappa + H\kappa^p)(1-X_A) - DaU^*(T-T_c)$ (16a)

und für Folgereaktionen:

$\frac{dX_A}{dZ} = Da\kappa(1-X_A)$ (14b)

$$\frac{dX_P}{dZ} = Da[\langle (1-X_A) \cdot \langle^p X_P] \quad (15b)$$

$$\frac{dT}{dZ} = Da\Delta T_{ad}[\langle (1-X_A) + H\langle^p X_P] - DaU^*(T-T_c) \quad (16b)$$

Diese Sätze von Gleichungen beschreiben das Verhalten zusammengesetzter Reaktionen in einem Rohrreaktor; die Eigenschaften des Reaktionssystems werden beschrieben mit den dimensionslosen Kennzahlen p , γ_p und H und die Entwurfs- und Betriebsparameter mit Da , ΔT_{ad} und U^* . Die Trajektorien, d.h., die Reaktortemperatur als Funktion des Umsatzes X_A , findet man, indem die Gleichungen (16) durch die Gleichungen (14) dividiert werden. Wenn die Zufuhr zum Reaktor keine Produkte P oder X enthält, ist die Reaktorausbeute gegeben durch $\theta_p = C_{PL}/C_{A0} = X_{PL}$, für die Reaktorselectivität gilt $S_p = C_{PL}/(C_{A0}-C_{AL}) = X_{PL}/X_{AL}$ und für die lokale oder differentielle Selectivität an jeder Stelle im Reaktor $S_p = -dC_P/dC_A = + dX_P/dX_A$. Weiter gilt für das Selectivitätsverhältnis $S_{PX} = X_P/X_X$ oder der reziproke Wert $S'_{XP} = X_X/X_P$ und für die differentiellen Verhältnisse $S'_{PX} = dX_P/dX_X$ oder $S'_{XP} = dX_X/dX_P$. Ausgehend von den Grundgleichungen (14)-(16) kann man für die differentielle Selectivität ableiten:

$$\text{für Parallelreaktionen: } S_p' = \frac{1}{1+\langle^p-1} \quad (17a)$$

$$\text{für Folgereaktionen: } S_p' = 1 - \frac{\langle^p-1 X_P}{1-X_A} \quad (17b)$$

Man sieht sofort den charakteristischen Unterschied für beide Reaktionstypen: während für Parallelreaktionen die Selectivität nur von der Temperatur abhängig ist, ist sie für Folgereaktionen auch noch abhängig von den schon erreichten Umsätzen X_A und X_P , das heisst, von der Vorgeschichte im Reaktor. Bei Folgereaktionen nimmt die lokale Selectivität also beim Fortschreiten des Umsatzes immer ab: man muss darum zwei Situationen unterscheiden:

- der Reaktand kann leicht aus dem Reaktionsprodukt zurückgewonnen werden. In diesem Falle soll der Reaktor bei niedrigen Umsätzen, wo die Selectivität noch hoch ist, betrieben und der zurückgewonnene Reaktand wieder zum Reaktoreingang zurückgeführt werden. Diese Möglichkeit wird hier nicht weiter betrachtet.
- der Reaktand kann nicht zurückgewonnen werden: in diesem Falle soll die Reaktion beendet werden, sobald die Ausbeute ihren Maximalwert erreicht, d.h., am Punkt, wo $S_p' = 0$ ist.

Ableitung von Kriterien für zusammengesetzte Reaktionen

Das Verhalten der Reaktionstrajektorien für multiple Reaktionen wie durch die Gleichungen (14) bis (16)

Tabelle 1: Kriterien für den sicheren Entwurf gekühlter Rohrreaktoren für mehrfache Reaktionen erster Ordnung

Parallelreaktionen	Folgereaktionen
Maximal zulässige Temperatur T_{ma}	
$T_{ma} = \frac{\gamma_p(p-1)}{\gamma_p(p-1) - \ln(S'_{XP})_{ma}}$	iterativ mit: $T_{ma} = \frac{\gamma_p(p-1)}{\gamma_p(p-1) - \frac{1-\kappa_{ma}^{p-1}}{\kappa_{ma}^{p-1}} \ln(\theta_p)}$
Entwurf- und Betriebsbedingungen: $U^*(T_{ma} - T_c)/\Delta T_{ad}$ soll:	
$\geq (S'_{XP})_{ma}^{\frac{1}{p-1}} [1 + H(S'_{XP})_{ma}] P_{1,2}$	$\geq \kappa_{ma} P_{1,2,3}$
$P_1 = 1$	$P_1 = 1$
$P_2 = \left[1 - \frac{T_{ma} - T_c}{\Delta T_{ad}} \cdot \frac{1 + \kappa_c^{p-1}}{1 + H\kappa_c^{p-1}} \right]$	$P_2 = \left[1 - (1 - H\kappa_{ma}^{p-1}) \cdot \frac{T_{ma} - T_c}{\Delta T_{ad}} \right]$
	$P_3 = \left[\frac{\kappa_{hs}}{T_{hs} - T_c} + \frac{H\kappa_{hs}^p - \kappa_{hs}}{\Delta T_{ad}} \right] \cdot \frac{T_{ma} - T_c}{\kappa_{ma}}$
	worin T_{hs} für gewählte T_c iterativ folgt aus:
	$\frac{H\kappa_{hs}^{p-1} - 1}{\Delta T_{ad}} (T_{hs} - T_c)^2 + (T_{hs} - T_c) - \frac{T_{hs}^2}{\gamma_p} = 0$
Die Kühlmitteltemperatur T_c soll $T_{ma} > T_c > T_{cmin}$ sein, wo:	
$T_{cmin} = \frac{\gamma_p}{\gamma_p - \ln \left[\frac{(S'_{XP})_{ma}^{\frac{1}{p-1}} (1 + (S'_{XP})_{ma})}{Da_c/Da_{min}} \right]}$	$T_{cmin} = \frac{\gamma_p}{\ln(Da_c/Da_{min}) + \gamma_p/T_{ma}}$
	wobei $Da_c/Da_{min} = 3 - 5$

definiert, wurde von uns ausführlich untersucht [16,17,18,19]; dieser Analyse liegt die sogenannte «hot spot» Temperatur im Zusammenhang mit der gewünschten Selektivität bei Parallelreaktionen bzw. mit der Ausbeute bei Folgereaktionen zugrunde. Die gewünschte Selektivität bzw. die Ausbeute führt zu einer höchst zulässigen Temperatur T_{ma} . Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Man sieht, dass um die gewünschte S_P oder θ_p nicht zu unterschreiten die dimensionslose, nur Betriebs- und Entwurfparameter enthaltende Kennzahl $U^*(T_{ma}-T_c)/\Delta T_{ad}$ grösser als oder gleich gross wie ein Ausdruck sein soll, der nur Parameter des Reaktionssystems zusammen mit den gewünschten Werten von S_P oder θ_p enthält. Die Kühlmitteltemperatur kann beliebig gewählt werden, aber man muss sich bewusst sein, dass niedrigere Werte von T_c niedrigere Mittelwerte für die Reaktionstemperaturen bedeuten, d.h., langsamere Reaktionen und grössere Rohrlängen. Das führt zu einer zusätzlichen Bedingung für einen Minimalwert von T_c um praktische Rohrlängen zu erreichen.

Die Ergebnisse von Tabelle 1 sind auf parametrische Empfindlichkeit und Runaway geprüft. Es wurde festgestellt [16,18], dass unter allen praktischen Bedingungen und für $S_P > 0.5$ oder $\theta_p > 0.5$ kein Runaway auftritt, solange die Selektivitäts- oder Ausbeutekriterien eingehalten werden. Das bedeutet, dass das Aufrechterhalten der Selektivität oder der Ausbeute strengere Betriebs- und Entwurfbedingungen fordert als die Vorbeugung eines Runaways. Mit anderen Worten: wenn man die Betriebs- und Entwurfbedin-

Tabelle 2: Entwurfprozedur

Will man einen Reaktor entwerfen, so kann die untenstehende Prozedur verwendet werden:

1. Entscheide auf Grund der experimentellen Ergebnisse, ob die Reaktionen als ein System von Parallel- oder Folgereaktionen betrachtet werden können.
2. Passe die experimentellen Reaktionsgeschwindigkeiten mit Geschwindigkeitsgleichungen des Typs $R_{wj} = k_j C_j$ im untersuchten Temperaturbereich an. Prüfe, ob die Approximation mit einer Kinetik erster Ordnung im Einklang ist.
3. Berechne die Reaktionsparameter k_R , T_R , p , γ_P und H .
4. Wähle mit wirtschaftlichen Kriterien einen Mindestwert für die Selektivität oder Ausbeute.
5. Berechne T_{ma} mit Hilfe von Tabelle 1.
6. Berechne anhand der Tabelle 1 den Wert der Kennzahl $U^*(T_{ma}-T_c)/\Delta T_{ad}$, vorzugsweise mit P_2 bei Parallelreaktionen oder P_3 bei Folgereaktionen.
7. Wähle einen Wert für Da_c/Da_{ma} in Übereinstimmung mit den Investitionskosten des Reaktors und bestimme den Mindestwert für die Kühlmitteltemperatur nach Tabelle 1.
8. Berechne aus 6. den Wert für $U(T_{ma}-T_c)/d_t C_{A_0}$ und wähle praktische Werte für d_t und C_{A_0} im erlaubten Bereich von T_c .
9. Falls d_t grösser ist als für den Prozess notwendig, kann man entweder eine höhere Selektivität oder eine höhere Ausbeute zu erreichen versuchen, oder einen höheren Wert für T_c nehmen, damit man eine kleinere Rohrlänge erhält. Falls d_t zu klein ist, muss man niedrigere Selektivitäten oder Ausbeuten akzeptieren oder niedrigere T_c -Werte und grössere Reaktorlängen.

gungen weniger streng wählt, ist eher die gewünschte Selektivität oder Ausbeute nicht mehr erreichbar, als dass es zu einem Runaway kommen würde. Die empfohlene Prozedur für den Entwurf und den sicheren Betrieb eines gekühlten Rohrreaktors für zusammengesetzte Reaktionen erster Ordnung ist in Tabelle 2 dargestellt. Ist ein Reaktor einmal gebaut, so liegt der Rohrdiameter d_t fest. Man kann dann aber mit denselben Kriterien bei geänderten Betriebsbedingungen neue Werte z.B. für die Kühlmitteltemperatur T_c usw. feststellen [17,19].

Es sei betont, dass die Methode für Reaktionen erster Ordnung entwickelt worden ist; bei Reaktionen anderer Ordnung und vor allem bei Reaktionen mit Langmuir-Hinshelwood- oder Eley-Rideal-Kinetik kann die Methode nicht verwendet werden.

Anwendung der Kriterien auf industrielle Prozesse

Abschliessend sei die Anwendung der Kriterien noch an zwei Beispielen erläutert. *Ethylenoxid* wird gross-technisch durch direkte Oxidation von Ethylen in der Gasphase an einem Silberkatalysator hergestellt. Dazu wird Ethylen im Überschuss mit Sauerstoff durch die gekühlten Rohre eines Reaktors geführt. Das Reaktionssystem lässt sich vereinfachen zu zwei Parallelreaktionen erster Ordnung in Sauerstoff:

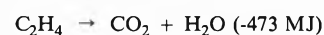
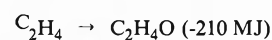


Tabelle 3: Die Ethylenoxidation [17]

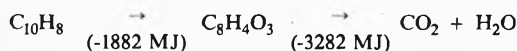
Reaktorkonfigurationen um eine Selektivität > 0.70 zu erreichen, berechnet mit Kriterium P_2 .

$C_{A_0} = 6 \text{ mol\%}$. $T_{ma} = 534 \text{ K}$. Sauerstoffumsatz 40%.

d_t	d_t	U	T_c	Da_c/Da_{min}	$L_{0.40}$	Selektivität
inch	(mm)	W/m ² K	K	—	m	—
1	24.3	298	516	1.82	5.7	0.72
1½	38.1	297	507	2.58	7.4	0.74
2	49.3	290	499	3.50	10.1	0.76
2½	59.0	282	491	4.68	13.6	0.78

Eine detaillierte Ausarbeitung der Kriterien ist in [17] gegeben, einige Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Wir sehen, dass Rohrdurchmesser von 1" bis 2.5" die erwünschte Selektivität ergeben können. Je grösser der Rohrdurchmesser, um so niedriger soll die Kühlmitteltemperatur sein und um so länger wird die Rohrlänge, sodass letzten Endes die endgültige Wahl nur aufgrund wirtschaftlicher Kriterien gemacht werden soll. Hätte man die Kriterien von *van Welsenaere* und *Froment* [3] angewendet und dazu nur die Hauptreaktion herangezogen, so hätte man bei einer $T_{ma} = 534 \text{ K}$ mit den Gleichungen (3) und (4) als Bedingungen $T_c \geq 494 \text{ K}$ und $d_t \leq 0.145 \text{ m}$ ge-

funden, während das Selektivitätskriterium zu $d_t \leq 0.074$ m führt. Wir sehen also, dass das Selektivitätskriterium strengere Einschränkungen ergibt als das Runawaykriterium. Bei der Gasphase *Oxidation von Naphthalin* mit überschüssiger Luft zu Phthalsäureanhydrid in einem gekühlten Rohrreaktor an einem V_2O_5 Katalysator lässt sich das Reaktionssystem vereinfachen [5] zu:



d.h. zu Folgereaktionen erster Ordnung bez. der Kohlenwasserstoffkonzentrationen. In Tabelle 4 sind einige Ergebnisse der Anwendung der Ausbeutekriterien [19] für dieses Reaktionssystem zusammengestellt.

Tabelle 4: Die Naphthalenoxidation [19]

Reaktorkonfigurationen um eine Ausbeute > 0.70 zu erreichen, berechnet mit Kriterium P_3

$C_{A0} = 0.8$ mol %. $T_{ma} = 693$ K.

d_t	U	T_c	Da^c/Da_{min}	L_{opt}	X_A	Ausbeute X_p
inch	W/m^2K	K	—	m	—	—
1/2	161	677	1.42	1.20	0.92	0.72
3/4	158	658	2.19	2.40	0.95	0.80
1	154	643	3.17	3.90	0.96	0.85

Verdankung

Die Hilfeleistung bei der deutschen Abfassung vor allem von Dr. P.H. Benders sowie von Ing. M. Kuczinsky unseres Institutes sei dankenswert anerkannt.

Liste von Symbolen, die nicht im Text erklärt sind

C	Konzentration, kmol/m ³
c_p	spezifische Wärme, J/kg K
H	H_X/H_P
ΔH	Reaktionswärme, J/kmol (exotherm)
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, m ³ Reaktor/kg Kat.s
L	Reaktionslänge, m
T	Temperatur, K
u	lineare Gasgeschwindigkeit, m/s
U	Gesamtwärmeübertragungskoeffizient, W/m ² K
U^*	$4U/k_R \rho_B \rho_g c_p d_t$
z	Längenkoordinat in der Strömungsrichtung, m
Z	z/L
Da	$k_R \rho_B L/u$
ρ_B	Katalysatordichte, kg Kat./m ³ Reaktor
ρ_g	Dichte des Reaktionsgemisches, kg/m ³
ΔT_{ad}	$\Delta H_P C_{A0} / T_R \rho_g c_p$, dimensionsloser Temperaturanstieg der erwünschten Reaktion

Indices

A	Reaktand
c	Kühlmittel
ma	maximal zulässig
P	erwünschtes Produkt



K.R. Westerterp

Prof. Dr. ing. K.R. Westerterp erhielt sein Ingenieurdiplom an der TU Delft im Jahre 1952. Von 1952 bis 1979 war er in der Öl-, petrochemischen- und Feinchemikalienindustrie in Holland und in Übersee tätig, erst als Verfahreningenieur und später in der Führung von kleineren und grösseren Gesellschaften. Dazwischen, von 1958-1962, war er Privat-Dozent an der TU Delft für technische Reaktionsführung. Seit 1979 ist er Ordinarius an der TU Twente für chemische Technologie. Seine Forschungsgebiete sind Chemiereaktoren unter Hochdruck, Prozesswirtschaft und Computeranwendungen. Er ist Mitglied des Direktionskomitees der *Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen* und der Redaktion von *Chemical Engineering Fundamentals*. Er hat über 100 wissenschaftliche Arbeiten in der Fachpresse publiziert.



K.J. Ptasinski

erwarb sein Diplom und den Dr.ing. an der TU Warszawa-P in 1969 und 1978, wo er als wissenschaftlicher Mitarbeiter bis 1981 tätig war. Seit 1981 ist er in der gleichen Stellung der TU Twente verbunden, wo er als Forschungsprojektleiter tätig ist. Er hat 18 wissenschaftliche Artikel über Reaktionsführung, Wärme- und Stoffübertragung und Trocknungsverfahren publiziert.



R.A.A. Overtoom

erwarb sein Diplom als Ingenieur an der TU Twente in 1983. Er war Assistent in der Forschungsgruppe von Prof. Westerterp und ist jetzt als Prozessentwicklungsingenieur tätig bei der Royal Dutch Shell Gruppe in Amsterdam. In seiner Freizeit ist er ein bekannter Ruderer in Holland.

X	unerwünschtes Produkt
o	am Reaktoreingang
R	Referenz
hs	«hot spot»

Literatur

- 1 Bilous O. and Amundson N.R.: *AIChE J* 1956, 2, 117.
- 2 Barkleew C.H.: *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.* 1959, 55, 37.
- 3 Van Welsenaere R.J. and Froment G.F.: *Chem. Eng. Sci.* 1970, 25, 1503.
- 4 Morbidelli M. and Varma A.: *AIChE J*, 1982, 28, 705.
- 5 Oroskar A. and Stern S.A.: *AIChE J*, 1979, 25, 903.
- 6 Agnew J.B. and Potter O.E.: *Trans. Instn. Chem. Engrs.* 1966, 44, T216.
- 7 Burghardt A. and Warmuzinski K.: *Proc. 5th Int. Congr. Chem. Engng., Chem. Equip., Des. Autom., K2.5, Prague 1975.*
- 8 McGreavy C. and Adderley C.I.: *Chem. Eng. Sci.* 1973, 28, 577.
- 9 Rajadhyaksha R.A., Vasudeva K. and Doraiswamy L.K.: *Chem. Engng. Sci.* 1975, 30, 1399.
- 10 Froment G.F.: *Proc. NATO Adv. Study Inst., Chem. Chem. Engng. Cat. Proc., Ser. E* 1980 (39) 535.
- 11 Westerterp K.R., van Swaaij W.P.M. and Beenackers A.A.C.M.: «Chemical Reactor Design and Operation», J. Wiley, London, 1984.
- 12 Dente M. and Collina A.: *Chim. Ind. (Milan)* 1964, 46, 752.
- 13 Hlavacek V., Marek M. and John T.M.: *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* 1969, 34, 3868.
- 14 Emig G., Hofmann H., Hoffmann V. and Fiand V.: *Chem. Eng. Sci.* 1980, 35, 249.
- 15 Westerterp K.R.: *Chem. Engng. Sci.* 1962, 17, 423.
- 16 Westerterp K.R. and Ptasinsky K.J.: «Safe design of cooled tubular reactors for exothermic, multiple reactions. Parallel reactions. Development of criteria». *Chem. Eng. Sci.* in print.
- 17 Westerterp K.R. and Ptasinsky K.J.: «The design and operation of an ethylene oxide reactor». *Chem. Eng. Sci.*, in print.
- 18 Westerterp K.R. and Overtoom R.R.M.: as [16], but for «Consecutive reactions», submitted to *Chem. Eng. Sci.*
- 19 Westerterp K.R. and Overtoom R.R.M.: «The design and operation of a naphthalene oxidation reactor», submitted to *Chem. Eng. Sci.*

Nachrichten aus Wissenschaft und Technik

IUPAC — The Secretary General's Column

For those of you who only have limited time to read about such matters, I have attempted to summarise the contents of this article in a series of 5 titles which run together to provide a one sentence summary.

(I) IUPAC Announces increased level of activity,

The limited income available to the Union has caused several problems including a reduction in the size of Division Committees and a 25% cut in the number of Titular Members of Commissions during the past two years, and for the next two. The amount of travelling expenses available to Commission and Division Committee members attending meetings has also had to be cut back during this period. The reduction in the number of their Titular members will undoubtedly slow down the work of the Commissions eventually though I am pleased to be able to report that during the past biennium Commissions have produced more reports than ever before. Somewhat more seriously, in some respects, the reduction must necessarily cut down not only the number of good scientists in IUPAC, but also the internationality of the Commissions. To some extent the Union has recently been able to cope with this trend by allowing Commissions to have up to 12 Associate members instead of 8 as formerly. Most Commissions, eager to achieve the maximum amount of work at the minimum cost to the Union, have availed themselves of this opportunity. This perhaps explains why there was an all-time record attendance of members of Commissions at the 1983 General Assembly in Lyngby and it may also explain the increased output. I also get the impression, though it is only a personal one, that there are now more younger chemists around the Commissions than previously.

(II) Worries about future,

This increased attendance at Assemblies, greater output and (probably) greater number of young chemists sounds very promising for the future of IUPAC. However, there are dangers ahead which should not be obscured by these welcome signs of increased activity. First of all, the Union is relying more and more heavily on Titular members and Division Committee members having to provide a

substantial contribution to their travelling and subsistence costs. These are the working scientists of the Union on whom it relies for scientific leadership. Most Titular members already give of their time freely and generously. Many will continue so to do, but it is not appropriate that, in addition, they should have to pay more and more out of their own pockets. This developing situation must also create special hardships for chemists from poorer countries and those which have currency conversion restrictions.

Yet again, the outlook for Associates is not as good as it was previously. In the normal course of events an Associate who becomes involved in the Union and works well can reasonably hope to become a Titular member of the Commission in due course. The emerging situation is that there are now many more Associates (ca. \pm 50%) competing for fewer Titular places (- 25%) with the knowledge that full travelling expenses and subsistence are less likely to be available to Titular members than in the past.

Little debate has taken place within the Union on these issues. Much has, however, been said at Council meetings about the cost of National Subscriptions to IUPAC and several countries appear to be seeking ways to reduce the amounts they pay. This is IUPAC's chief source of income and its level of activity will of necessity have to be reduced even further if there is no improvement. The sale of publications brings in some additional money, but the aim of the Union has consistently been to maximize dissemination of reports rather than to maximize income from publications. The Divisions in particular already feel that the sale of publications is limited by rather too high costs. Their aim is to ensure that their hard-won recommendations and reports get into as many hands as possible.

Obviously the limited funds available to IUPAC will be the subject of major debate within the Union and, I hope, amongst National Adhering Organizations in the next year or so.

(III) Axes it's executive,

Meanwhile the officers have had the difficult task of allocating budgets to the Division and Standing Committees of the Union. The budget for the biennium 1984 and 1985 — excluding the costs of the General Assembly (Lyon 1985) approved by the Council at

Lynby was \$222,000. The Divisions requested \$201,175 and the estimates for the Standing Committees come to \$161,460. Faced with these problems the officers decided to protect the scientific work of the Divisions as much as possible by funding the Divisions to the extent of 70% of their requests, viz. \$140,000 and the Standing Committees by only 50%. This necessarily involves some rather heavy cuts for the Standing Committees. It was fairly obvious that with a budget of only \$82,000 some Standing Committees would not be able to meet. The estimates for the Bureau Meeting in 1984 and the for two Executive Committee meetings in 1984 and 1985 were \$39,000 and \$30,400 respectively. Even with quite savage cuts to the other Standing Committees it soon became obvious to us that either the Bureau meeting in 1984 or the two Executive Committee meetings in 1984 and 1985 would have to be abandoned. It was decided that the cuts should be made right at the top, i.e. there will be no Executive Committee meetings in Spring 1984 and 1985. Instead a sum of \$5,000 was allocated for two essential officers meetings in 1984 and 1985. No provision was made for the CHEMRAWN Committee which will have to find funds from within its own resources for its 1984 meeting or for the Committee on Chemistry and Industry (COCI). The Editorial Board of Chemistry International, which has requested a meeting in 1984, and the Committee on Maximization of Participation of Chemists in IUPAC's Affairs (COMPAC) will have to act by correspondence meanwhile. Whilst, therefore, a very hard time lies ahead for many of the Standing Committees during the next Biennium, all of them should be able to meet and take stock of the new situation at the Assembly in Lyon in September 1985. Meantime by judicious use of cheap travel facilities and meeting in low cost venues, and/or at off-peak times, it is envisaged that the work of the Commissions in the inter-assembly year of 1984 will be able to proceed even if with some difficulty.

(IV) Maintains its divisional activity.

The budgets allocated to Divisions I, II, III, IV, V, VI and VII are \$(K) 18, 21, 22, 16, 24, 24 and 15 respectively. Each Division President has been notified of the allocation for his/her Division and has or will set up budgets for each Commission in due course. We hope that all Titular members of Commissions will seek cheap travel arrangements and endeavour to request less than the set subsistence level.

I should, however, remind Associates that there is no entitlement as far as they are concerned and Titular members may already be aware from their previous experience of Byelaw B 4.307.

«Only Titular Members of Commissions have the right to receive contributions towards travel and subsistence expenses from the Union as authorized by the Treasurer acting on behalf of the Union.»

(V) And hopes for affiliation.

You may remember from the previous SG column, that I promised to let you know by mid-1984 of the officers' decisions regarding what could, or might be, done about the future of the Affiliate Scheme; see Chemistry International 1983, No. 4, pp.17-21. Council approved the introduction of the Scheme, but in the budget vote subsequently decided that it could not afford to absorb the staff costs for 1984 and 1985 to set the Scheme up after which it would expect it to be self-financing. Having taken stock of the gloomy financial prospects within the 1984-85 biennium the officers decided at their meeting on 28-29 November 1983 to try and secure sufficient funding from outside bodies to provide the necessary pump-priming to launch a recruiting drive in 1985, with effective membership beginning on 1st January 1986. I should perhaps add here, for those who think that this is rather slow, that the complex nature of discussions with National Adhering Organizations, national Chemical Societies and non-IUPAC countries — which can only begin after funds have been secured from outside IUPAC necessarily make this a very slow process in most instances.

The International Committee of one Chemical Society of a member country of IUPAC has already offered to start raising funds and we hope that others will also help. Another member country had indi-

cated (notionally) at the Assembly that it might 'sponsor' some chemists from developing countries to become Affiliates if the Scheme comes into being. Meanwhile we ourselves have petitioned for funding from ICSU to enrol ca. 200 chemists from developing countries, contingent on our being able to collect the necessary funds to set the Scheme in motion in 1985.

Much hard work lies ahead. We can but hope for a successful outcome for our appeals and hope that those within the Union who can help or advise us will do so - urgently.

T.S. West

Produkteinformation und Qualitätssicherung für Entwicklungsländer

(IC) Die Industrie, vertreten durch den internationalen Pharmaverband IFPMA (International Federation of Pharmaceutical Manufacturers Associations), anerkennt das legitime Bedürfnis der Entwicklungsländer nach Information über importierte Medikamente. Sie respektiert dabei die entscheidende Rolle, die dem «WHO Certification Scheme» (Exportzertifikat der Weltgesundheitsorganisation [WHO], das für den für den internationalen Handel die einwandfreie Produktequalität bestätigt) in diesem Informationsaustausch zwischen Export- und Importländern zukommt.

Die Erfassung von Sicherheit, Qualität und Wirksamkeit eines modernen Arzneimittels im Hinblick auf eine Registrierung bedingt einen grossen personellen Aufwand. Die Regierungen in den meisten Industriestaaten und in vielen Entwicklungsländern haben zu diesem Zweck staatliche Büros eingerichtet; in den ärmeren Entwicklungsländern treten in diesem Zusammenhang infolge fehlender oder beschränkter Mittel jedoch häufig Schwierigkeiten auf.

Die IFPMA vertritt die Auffassung, dass es an sich Sache der Regierungen der Entwicklungsländer ist, die für das Registrierungsverfahren benötigte Dokumentation zu bezeichnen. Die Pharmaindustrie würde es jedoch begrüßen, wenn dabei häufiger auf das «WHO Certification Scheme» zurückgegriffen würde. Dies würde allerdings eine Erweiterung dieses Schemas bedingen.

Das WHO-Exportzertifikat

Gegenwärtig garantiert das WHO-Zertifikat, dass das exportierte Produkt unter geeigneten Bedingungen und in Übereinstimmung mit dem international anerkannten Standard der «Good Manufacturing Practices» (GMP) hergestellt wird. Die Produktionsstätten werden einer regelmässigen Inspektion unterzogen. Ferner enthält das Zertifikat auch Angaben darüber, ob das Produkt im Ursprungsland zum Verkauf zugelassen (registriert) ist.

Ausgehend von der hohen Verantwortung der exportierenden Firmen hat die IFPMA dem WHO-Regionalkomitee für Europa an seiner Sitzung vom September 1983 eine Reihe von Vorschlägen unterbreitet, wie dieses Schema modifiziert werden könnte. Die IFPMA vertritt die Ansicht, dass (unter Vorbehalt begründeter Ausnahmen) nur Produkte in Entwicklungsländer exportiert werden sollten, die bereits in einem Staat durch eine anerkannte Registrierungsbehörde registriert worden sind.

Behördliches Zertifikat und Herstellerzertifikat

Das «WHO Certification Scheme» soll nun so modifiziert werden, dass die Sicherheit für alle Arzneimittel vergrössert wird, wobei nach Möglichkeit medizinische Informationen aus dem Ursprungsland einbezogen werden sollen.

Das behördliche Zertifikat soll zudem sowohl Angaben über die Qualität wie auch medizinischer Art enthalten. Dadurch soll es der für die Registrierung zuständigen Behörde des Importstaates erleichtert werden, die zweckmässige Verwendung der Produkte festzulegen und dabei Faktoren wie Sicherheit, Wirksamkeit und lokale Bedingungen des betreffenden Landes angemessen zu berücksichtigen.

Gemäss Vorschlag der IFPMA soll das vorgeschlagene Muster-Zertifikat durch ein Hersteller-Zertifikat ergänzt werden, welches das von der Regierung ausgestellte Zertifikat begleitet. Das Hersteller-Zertifikat gibt zusätzliche Informationen über qualitati-

ve Aspekte wie z.B. Haltbarkeit und Lagerbedingungen; es bestätigt, dass der Hersteller die «Good Manufacturing Practices»-Anforderungen erfüllt hat. Medizinische Erläuterungen geben zudem Auskunft über Indikationsbereiche, Vorsichtsmassnahmen, die berücksichtigt werden müssen, allfällige Nebenwirkungen, etc.

Hersteller für Informationen verantwortlich

Mit den erwähnten Vorschlägen anerkennt die Pharmaindustrie die Verantwortung des Produzenten, die Registrierungsbehörde mit Informationen zu versorgen, die auf dem neuesten Stand ist. Sie ist infolgedessen der Ansicht, dass die Entwicklungsländer — trotz der Schwierigkeiten, die mit der Kommunikation über grosse Distanz verbunden sind — häufiger auf die Informationsdienste der Produzenten als primäre Quelle zurückgreifen sollten.

Informationen darüber, wie Produkte in anderen Ländern verkauft werden (Packungsprospekte, Registrierungsurkunden, etc.) können als Richtlinie für die Zulassung importierter Waren dienen, obwohl die Anforderungen von Land zu Land verschieden sind und die lokalen Umstände legitime Unterschiede in der Produkteinformation bewirken können.

Die Pharmaindustrie ist der Ansicht, dass das «WHO Certification Scheme» in diesem Sinne erweitert werden könnte und dass die Importstaaten infolgedessen vermehrt darauf zurückgreifen würden. Durch diese Vorschläge erklärt sie sich bereit, zum Nutzen des WHO-Schemas beizutragen und bei der Beschaffung geeigneter Informationen behilflich zu sein, obwohl die Entscheidung darüber, welche Produkte importiert werden können, letztlich bei der Registrierungsbehörde des Importlandes bleiben soll.

Chemie in der BRD gab auch 1982 mehr für die Umwelt aus

Trotz Rezession 7 Prozent mehr Investitionen und höhere Betriebskosten

(CN) Auch im Rezessionsjahr 1982 haben sich die Aufwendungen der deutschen chemischen Industrie für den Umweltschutz trotz

rückläufiger Produktion weiter deutlich erhöht. Nach einer soeben abgeschlossenen Erhebung des Verbandes der Chemischen Industrie wurden 671 Millionen DM in Umweltschutzeinrichtungen investiert; das waren 7 Prozent mehr als 1981. Die laufenden Kosten für den Betrieb der Umweltschutzeinrichtungen waren mit 2,8 Milliarden DM um 2 Prozent höher als 1981. Das entsprach einem Anteil von 2 Prozent am Umsatz der Branche und lag damit, wie in den Vorjahren, wieder beträchtlich über der Umsatzrendite.

Das Verhältnis der Investitionen zu den Betriebskosten hat sich 1982 mit 1:4,2 tendenziell etwas zu den Investitionen hin verlagert (1981: 1:4,4). Nach wie vor sind die Betriebskosten aber mehr als viermal so hoch wie die Investitionen.

Mit rund 10 Prozent von den Gesamtinvestitionen lagen die Umweltschutzinvestitionen im Rahmen des seit langem beobachteten Spielraums von 8 bis 12 Prozent. Der Löwenanteil von 304 Millionen DM gleich 45,3 Prozent entfiel auf den Gewässerschutz. 280 Millionen DM (gleich 41,7 Prozent) gingen in die Luftreinhaltung, deren Anteil in den letzten beiden Jahren zugenommen hat, der Rest in die Abfallbeseitigung (61 Mio = 9,1 Prozent) und Lärmbekämpfung (26 Mio = 3,9 Prozent).

Auch bei den Betriebskosten dominierte der Gewässerschutz mit 1,5 Milliarden DM = 53 Prozent. Es folgten die Luftreinhaltung (733 Mio = 26,3 Prozent), die Abfallbeseitigung (514 Mio = 18,4 Prozent) und der Lärmschutz (63 Mio = 2,3 Prozent).

Seit 1974 erhebt der Chemieverband jährlich die Aufwendungen seiner Mitglieder für den Umweltschutz. Von 1974 bis 1982 hat die chemische Industrie in der Bundesrepublik und West-Berlin rund 5,5 Milliarden DM in Umweltschutzeinrichtungen investiert, davon über die Hälfte (50,3 Prozent) in den Gewässerschutz, 38,1 Prozent in die Luftreinhaltung, 8,1 Prozent in die Abfallbeseitigung und 3,5 Prozent in den Lärmschutz.

Die Betriebskosten für Umweltschutzeinrichtungen aller Art haben sich seit 1974 auf über 18 Milliarden DM summiert; 9,1 Milliarden für den Gewässerschutz, 5,1 Milliarden für die Luftreinhaltung, 3,5 Milliarden für die Abfallbeseitigung und 357 Millionen für die Lärmbekämpfung.

1983 dürfte das Volumen der Umweltschutz-Investitionen und -Betriebskosten zumindest die Grössenordnung von 1982 erreichen, wahrscheinlich sogar überschritten haben.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Vertretungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in Organisationen und Öffentlichkeitsarbeit

Im Artikel drei der Statuten lesen wir, dass der Schweizerische Chemiker-Verband nicht nur die wissenschaftlichen Belange, sondern, in einem weiteren Sinne, auch die Interessen der Schweizer Chemiker allgemein wahrnimmt. Dazu gehört sicher, nebst anderen Aufgaben, die Vertretung in Organisationen und die gelegentliche Darstellung unserer Anliegen für eine breitere Öffentlichkeit.

Die in diesem Zusammenhang geleistete Arbeit bedeutet zu Zeiten eine erhebliche Belastung für die Mitglieder des Vorstandes. Ohne alle Delegationen im einzelnen aufzuzählen, soll nachfolgend versucht werden, die auf den verschiedenen Ebenen aufrechterhaltenen Verbindungen aufzuzeigen und die wichtigsten Tätigkeiten zu charakterisieren.

Verbindungen zu wissenschaftlichen Vereinigungen

Nebst den beiden mitgliederstarken Zusammenschlüssen der Schweizer Chemiker im *Schweizerischen Chemiker-Verband* und der *Schweizerischen chemischen Gesellschaft*, haben sich im Laufe der Zeit noch eine ganze Reihe von Vereinigungen, die bestimmte Fachbereiche der Chemie repräsentieren, gebildet (Analytik, Biochemie, Instrumentalanalytik, klinische Chemie u.a.). Alle diese Körperschaften sind vertreten im *Schweizerischen Komitee für Chemie* (CSC) zusammen mit Vertretern der SGCI (*Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie*).

Auf nationaler Ebene bestehen heute vier Akademien, deren Tätigkeit vom Bund unterstützt wird:

- *Schweizerische Naturforschende Gesellschaft*, gegr. 1815, mit dem Senat als oberstem Organ und sieben Fachsektionen.

Die Vertretung in der Sektion II. (Chemie) besteht aus Delegierten der Fachgesellschaften des CSC.

Die SNG koordiniert auch die Verbindungen zu internationalen wissenschaftlichen Unionen (z.B. IUPAC) und andern nationalen Akademien [siehe auch: CHIMIA, 34, 146 (1980)].

- *Schweizerische Akademie der technischen Wissenschaften*

- *Schweizerische geisteswissenschaftliche Gesellschaft* (SGG).

Der *Schweizerische Chemiker-Verband* ist in den erwähnten Körperschaften der SNG (inklusive Senat), des CSC und der SATW durch die folgenden Vorstandsmitglieder vertreten: Dr. P. Rhyner (Präsident), PD Dr. H.P. Pfander, Prof. Dr. W. Richarz und Dr. H.P. Stauffer.

Das Landeskomitee für die Vertretung der schweizerischen Chemie in der IUPAC besteht aus Mitgliedern des CSC.

Nationale und ausländische Fachgesellschaften und Kommissionen

Seit Jahren bestehen enge Verbindungen zur DECHEMA und andern Organisationen des Ingenieurwesens (Stoffumwandlungstechnik, Korrosion u.a.). Vertreter für den SchV sind die Vorstandsmitglieder Prof. Dr. W. Richarz und L. Scheck.

Ein neuer Bereich von grosser Aktualität bildet die Biotechnologie. Der Vorstand hat es als zweckmässig erachtet zu diesem interdisziplinären, in rascher Entwicklung begriffenen Gebiet, von Anbeginn Kontakte herzustellen. Im *Schweizerischen Koordinationsaus-*

schuss für Biotechnologie sind der Präsident, Dr. P. Rhyner und Dr. H. Leuenberger vertreten.

Schliesslich unterstützt der SchV auch Fachgesellschaften die im Bereich der Oekologie tätig sind durch die Delegation eines Vertreters aus dem Kreis der Mitglieder (Herr Jakopp): *Schweizerische Vereinigung für Gewässerschutz und Lufthygiene* sowie *Verband schweizerischer Abwasserfachleute*.



P. Müller

geb. 1939. Nach Abschluss des aargauischen Lehrerseminars in Wettingen und eidg. Maturität, Chemiestudium an der Abt. X der ETHZ. Dissertation 1966 bei Prof. E. Hardegger, anschliessend Studienaufenthalte bei Prof. J. Roček, University of Illinois at Chicago Circle, und Prof. E.T. Kaiser, University of Chicago. Seit 1969 Lehr- und Forschungstätigkeit an der Universität Genf. Beförderung

zum ausserordentlichen Professor für organische Chemie 1978 und zum ordentlichen Professor 1982. Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der physikalisch-organischen Chemie (Oxidationen, nichtbenzoide Aromaten, Kraftfeldberechnungen). Präsident der Chemieabteilung der Universität Genf 1979-85. Mitarbeit in IUPAC-Kommission III.2 (physikalisch-organische Chemie).



Hans P. Stauffer

trat vor 32 Jahren, als Student, dem SchV bei und ist seit 1977 im Vorstand tätig (u.a. als Delegierter im Senat und in der Sektion Chemie der SNG).

Geboren 1932 folgte nach der Schule eine Berufsausbildung und anschliessend der Besuch der Ingenieurschule Burgdorf mit einem Diplomabschluss als Chemiker. 1971 Rückkehr an dieselbe Institution als Dozent für chemische Analytik/Instrumentalanalyse.

Vorher jedoch war eine mehrjährige Tätigkeit in der Industrie als Chemiker HTL, unterbrochen von längeren Militärdiensten. Anschliessend Maturitätsprüfung und Studium der Naturwissenschaften (Chemie/Physik/Bakteriologie) an den Universitäten Bern und St. Andrews (Schottland). Dissertation bei Prof. H. Nitschmann am Theodor Kocher-Institut der Universität Bern, dann zwei Jahre als research-associate am Laboratorium für Biophysik der University of Pittsburgh und, nach der Rückkehr in die Schweiz, wieder Industrietätigkeit bis zum Übertritt in das Lehrfach.

Seit 1980 in der Redaktion der CHIMIA, mit Betreuung der Rubriken «Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen» und «Nachrichten aus Wissenschaft und Technik».

Öffentlichkeitsarbeit des SChV

Die Darstellung der Anliegen der Chemiker für die Öffentlichkeit und die Unterstützung orientierender Veranstaltungen mit dem Ziel der Nachwuchsförderung erfolgen vor allem durch Zusammenarbeit innerhalb des SATW sowie des Schweizerischen Komitees für Chemie. Dabei hat sich der SChV immer wieder durch den Einsatz einzelner Vorstandsmitglieder beträchtlich engagiert. Verwiesen sei in diesem Zusammenhang auf die Kommissionen für das Berufsbild des Chemikers, diejenige für das «Treffen für Chemie» im Zusammenhang mit der ILMAC, oder die Darstellung der Chemiker-Ausbildungsstätten an schweizerischen Hochschulen und Höheren Technischen Lehranstalten ebenfalls anlässlich der ILMAC. Auch die Arbeit der Kommissionen für die Verleihung der vom SChV ausgesetzten Preise für Nachwuchskemiker darf in diesem Zusammenhang noch einmal erwähnt werden.

H. Stauffer

Akronyme verschiedener Vereinigungen auf dem Gebiet der Wissenschaften und der Technik:

ACHEMA	Ausstellungstagungen der DECHEMA in Frankfurt/M
CSC	Schweizerisches Komitee für Chemie/ Comité Suisse de Chimie
DECHEMA	Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e.V.
EFB	Europäische Föderation für Biotechnologie
EFCE	European Federation of Chemical Engineering
EFCK	Europäische Föderation Chemie-Ingenieurwesen/Kristallisation
EFK	Europäische Föderation Korrosion
FECS	Federation of European Chemical Societies
FVC	Fachgruppe für Verfahrens- und Chemieingenieurtechnik
ILMAC	Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie (Basel)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
SAMW	Schweizerische Akademie der medizinischen Wissenschaften
SATW	Schweizerische Akademie der technischen Wissenschaften
SCG	Schweizerische chemische Gesellschaft
SGCI	Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie
SGG	Schweizerische geisteswissenschaftliche Gesellschaft
SIA	Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein
SKB	Schweizerischer Koordinationsausschuss für Biotechnologie
SKS	Ständige Kommission für Stoffumwandlungstechnik
SNG	Schweizerische Naturforschende Gesellschaft
SVA	Schweizerische Vereinigung für Atomenergie
SVCT	Schweizerische Vereinigung diplomierter Chemiker HTL
SVGL	Schweizerische Vereinigung für Gewässerschutz und Lufthygiene
VSA	Verband schweizerischer Abwasserfachleute

Schweizerischer Chemiker-Verband**Wintertagung und
Generalversammlung 1984**

Freitag, 30. März 1984

Besuch der Papierfabrik Balsthal, Werk Niederbipp

9.54 und 9.58 Ankunft der Züge aus Olten, resp. Solothurn in Oensingen. Anschliessend Fahrt (bei Café und Gipfeli) in den Speisewagen des Orient-Express zum Werk Niederbipp.

10.20 Uhr Begrüssung durch Dr. P. Rhyner
Präsident des SChV

Begrüssung durch Herrn T. Berg
Delegierter des Verwaltungsrates der
Papierfabrik Balsthal

Tonbildschau: Sauberkeit macht Geschichte

Kurzvorträge:

Vorstellung der Firma	J. Bugmann
Die Tissueherstellung	Dr. W. Isler
Recycling und Abwasser	Dr. W. Flucher
Marketing im Hygienebereich	Dr. F. Haller
Entwicklungsaktivitäten	Dr. M. Hodler

12.15 Uhr *Generalversammlung* des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Verleihung des Preises des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Verleihung des Max Lüthi-Preises.
Traktandenliste in der persönlichen Einladung an die Mitglieder des SChV.

13.00 Uhr Apéro, offeriert von der Papierfabrik Balsthal
Mittagessen in den Speisewagen des Orient-Express

14.15 Uhr Besichtigung des Werkes Niederbipp

ca. 16 Uhr Ende der Tagung
anschliessend Fahrt im Orient-Express nach Oensingen; Anschluss an die Schnellzüge in Richtung Solothurn, resp. Olten.

Mitglieder und Gäste willkommen!

Organisatorisches:

Für Teilnehmer, die mit dem Auto direkt in das Werk Niederbipp fahren, stehen Parkplätze zur Verfügung. Das Mittagessen inkl. Getränke kostet Fr. 20.—. Damit wir wissen, wieviele Mitglieder und Gäste an der Wintertagung teilnehmen möchten, bitten wir Sie, sich bis *15. März 1984* anzumelden. Die Anmeldung ist zu schicken an:

**Institut für organische Chemie
Wintertagung und GV des SChV
Freiestrasse 3, 3012 Bern**

Das Mittagessen muss vorausbestellt werden. Wir bitten Sie, die Kosten für das Mittagessen, Fr. 20.—, auf folgendes Konto einzuzahlen:

Schweiz. Bankgesellschaft, Bern-Länggasse (PC 30-35)
Kto No 855.675.01 H - Schweiz. Chemiker-Verband
Nach Erhalt des Betrages werden wir Ihnen die gewünschte Anzahl Mittagessen reservieren.

Jahresbericht 1983 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Das Jahr 1983 war für den Chemiker-Verband wiederum geprägt durch erfolgreiche Anlässe. Jedoch traten für den Vorstand auch unerwartete Probleme auf, welche die neue Organisation bereits der Bewährungsprobe aussetzten. Die klare Aufgabenteilung, über welche in der CHIMIA Vol. 37 (1983), S. 316, 359, 440, 471 berichtet wurde (Fortsetzung in den nächsten Heften), erlaubte eine termingerechte Erledigung.

Die Wintertagung und die Generalversammlung vom 25.3.1983 fanden grosses Interesse. Die ausgezeichneten Vorträge im Institut für Lebensmittelwissenschaft der ETH Zürich fanden grossen Beifall. Die anschliessende Besichtigung der Laboratorien dieses Instituts bildete eine sehr wertvolle Ergänzung zu den Vorträgen. Allen Referenten und den für die Organisation des Rundgangs verantwortlichen Herren sei hier nochmals der beste Dank ausgesprochen.

Generalversammlung

Aus der Generalversammlung (s. CHIMIA 37, S. 181 und 316) soll hier lediglich die Verleihung der Ehrenmitgliedschaft und der Dr. Max Lüthi-Medaille an Herrn Walter Burri noch erwähnt werden. Herr Burri hat während 41 Jahren im Vorstand des Chemiker-Verbandes das Amt des Kassiers innegehabt. Diese treuen Dienste sollen hiermit nochmals hervorgehoben und verdankt werden.

Symposien

Das Symposium «Modern Synthetic Methods» (s. CHIMIA 37 (1983), S. 316) hat sowohl bezüglich der Referate hervorragender Spitzenforscher und der grossen Beteiligung, wie auch der bewährten Organisation ein ausgezeichnetes Echo gefunden. Die bereits zum Symposium gedruckt vorliegenden Referate (Buch MSM 84, Verlag Sauerländer) haben international grosses Interesse erweckt. Das im Frühjahr 1983 neu eingeführte Weiterbildungsseminar «Projekte in der chemischen Fabrikation» hat vor allem bei den in der Produktion und Entwicklung tätigen Chemikern so grosses Interesse gefunden, dass im Oktober eine Wiederholung des Seminars notwendig war. Die Beschränkung der Teilnehmerzahl hat sich, insbesondere im Hinblick auf die z.T. in Gruppen durchgeführte Problemdiskussion, als vorteilhaft erwiesen. Der Erfolg dieser Seminare ist dem Initianten, L. Scheck, und den ausgezeichneten Referaten zuzuschreiben. Alle an der Realisierung Beteiligten verdienen Dank und Anerkennung. Erfreulicherweise laufen bereits Vorbereitungen für neue, auf den Praktiker ausgerichtete Seminare.

CHIMIA

Die CHIMIA hat der Zeitschriften-Kommission des Verbandes ein vollgerütteltes Mass an Problemen gebracht. Neben den anvisierten konzeptionellen (Leserumfrage) und wirtschaftlichen Fragen war kurzfristig eine Umstellung notwendig, weil der Brunner-Verlag auf Ende 1983 aufgelöst wurde. Fast über Nacht musste der Wechsel zur Firma Birkhäuser vorgenommen werden, welche alles unternahm, damit im Erscheinungsrhythmus der CHIMIA kein Unterbruch entstand. Die während nahezu 10 Jahren fruchtbare Zusammenarbeit mit der BAG Brunner Verlag AG und der Druckerei Sauerländer AG soll hier dankbar anerkannt werden.

Im Berichtsjahr waren von 480 Seiten 221 der Forschung und Wissenschaft, 128 Seiten der Rubrik Angewandte Chemie/Ingenieurwesen und der Rest der Chronik, Buchbesprechungen u.a. gewidmet. Hinter diesen nackten Zahlen verbirgt sich eine grosse Arbeit der Redaktoren, welche für die Beschaffung, Durchsicht und geeignete Einordnung geleistet werden muss. Dieses Wirken im Hintergrund verdient unseren besten Dank.

Der Entscheid, die CHIMIA neu bei Birkhäuser herauszugeben, wurde durch die Möglichkeit einer Zusammenarbeit zwischen den Redaktionen der HELVETICA CHIMICA ACTA und der CHIMIA beeinflusst. Eine inhaltliche Modifikation, wie sie sich aus der Leserumfrage und anderen Gegebenheiten ergeben kann, wird aber erst für 1985 vorgesehen. Solche Veränderungen stellen natürlich nebst dem Vorstand auch die Redaktoren vor nicht immer

einfache Probleme. Ich möchte deshalb den Herren der Redaktion nicht nur für die vertrauten unablässigen Bemühungen um die inhaltliche Gestaltung danken, sondern insbesondere für das Verständnis und die unbeirrte Weiterarbeit in turbulenten Phasen.

Zusammenarbeit Schweiz. Chemische Gesellschaft / Chemiker-Verband

Es wird immer wieder die Frage der Existenzberechtigung von zwei schweizerischen Fach- resp. Berufsverbänden aufgeworfen. Diese Frage wurde in einer gemeinsamen Sitzung von Vorstandsmitgliedern der Schweiz. Chemischen Gesellschaft und des Schweizerischen Chemiker-Verbandes behandelt. Dabei wurde festgestellt, dass sich diese beiden Gesellschaften in ihren Zielen und Aktivitäten ausgezeichnet ergänzen. Die 1901 gegründete Schweizerische Chemische Gesellschaft hat zum Ziel, mit der HELVETICA CHIMICA ACTA ein international anerkanntes, hochstehendes Publikationsorgan für Original-Mitteilungen aus der Chemie und angrenzenden Gebieten herauszugeben, und an einer Frühjahrs- und Herbstveranstaltung in wissenschaftlichen Vorträgen Arbeiten aus der chemischen Forschung an Hochschulen und in der Industrie, die neue Erkenntnisse vermitteln, darzulegen und die persönliche Begegnung der Forscher zu fördern.

Der Chemiker-Verband sieht sein Hauptziel in der immer bedeutender werdenden Fortbildung der praktisch tätigen Chemiker, was mit der Durchführung von Symposien seit vielen Jahren erfolgreich praktiziert wird. Bisher wurden durchgeführt: 8 Symposien für Farbenchemie (Start 1960), 3 Symposien für moderne synthetische Methoden (Start 1976), 7 Symposien für makromolekulare Chemie (Start 1974), 2 Seminare für Chemiker in der Produktion und Entwicklung (Start 1983); ein Symposium für Kolloid- und Grenzflächenchemie ist erstmals im Herbst 1984 vorgesehen. 6 Treffen für Chemie (Start 1975) und 8 ILMAC (Start 1959). In der Regel erfolgt die Durchführung in einem 3-jährigen Zyklus. Das Fachorgan CHIMIA steht klar neben der HELVETICA CHIMICA ACTA, indem der Akzent auf dem wissenschaftlichen Übersichts-Artikel und Beiträgen mehr technischer Richtung, sowie auf Industrie- und Verbandsinformation liegt.

Die Notwendigkeit und die Bedeutung der Aktivitäten der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und des Chemiker-Verbandes sind unbestritten.

Es wurde als gemeinsames Ziel eine intensivere Zusammenarbeit erkannt und entsprechende Aufgaben einer gemischten Kommission übertragen. So wird z.B. geprüft, in welcher Form eine redaktionelle Zusammenarbeit technische und wirtschaftliche Vorteile für die HELVETICA CHIMICA ACTA und die CHIMIA bringen könnte.

Ergebnisse und Vorschläge werden den Mitgliedern der beiden Gesellschaften an ihren respektiven Jahresversammlungen unterbreitet werden.

Mitglieder

Der Verband zählte am 31.12.83 1106 Mitglieder; 34 Austritten stehen 24 Eintritte gegenüber. Der Tod hat aus unserem Kreise abgerufen: Herr Dr. W. Marti, Visp

Die per 1.1.83 in Aussicht gestellte Ausgabe eines neuen Mitgliederverzeichnis hat sich leider verzögert. Ich hoffe, das nun mit der GV-Einladung zum Versand vorgesehene, per 1.1.84 bereinigte Verzeichnis finde gefällige Aufnahme. Die EDV-Technik sollte erlauben, ohne allzu grossen Aufwand jedes Jahr eine Ergänzung (Ein- und Austritte) und längstens alle fünf Jahre eine Neuausgabe des Verzeichnisses zu verteilen.

Mitgliederbeiträge

Über den Finanzstatus werden die Mitglieder mit der Einladung zur Generalversammlung eine nähere Information erhalten. Der Vorstand wird eine Beibehaltung der Jahresbeiträge beantragen (Ordentliche Mitglieder Fr. 60.—, Studenten Fr. 25.—, Senioren Fr. 25.— (ohne CHIMIA Fr. 15.—), Firmenmitglieder Fr. 150.—).

Ausblick

Das laufende Jahr bietet ein ausserordentlich grosses Programm. Am 30.3.84 wird die Wintertagung einen Einblick in die Problematik der Papierindustrie mit einem Besuch der Papierfabrik Balsthal verbinden.

Das 8. Makromolekulare Symposium findet vom 5.-7. September in Interlaken statt.

Am 12. September beginnt in Basel die 9. ILMAC und in diesem Zusammenhang am 14. September das 7. Treffen für Chemie. Das neue Element in unserer Fortbildungspalette «International Colloid and Surface Science Symposium» ist für den 17.-19.10.84 in Interlaken geplant. Daneben sind bereits die Vorbereitungen für andere Symposien im Anlaufen, wie z.B. das Farbensymposium 1985, das Modern Synthetic Methods Symposium 1986, das Seminar «Betrieb und Analytik» 1985 u.a.m.

Die Besucherzahlen an den Veranstaltungen, die Anregungen aus dem Kreise der Professoren von Hochschulen und Höheren Technischen Lehranstalten, sowie Anfragen aus dem Mitgliederkreis bilden für den Vorstand den Ansporn, das von den Vorgängern übernommene Erbe weiterzuentwickeln und damit bezüglich Fachfortbildung und Öffentlichkeitsinformation eine wichtige Aufgabe zu erfüllen. Die von der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft angebotene Unterstützung hat ebenfalls einen stimulierenden Einfluss.

Die in Kommissionen, der Redaktion inkl. Verlag und Druckerei sowie im Vorstand, z.T. mit Unterstützung der Kollegen aus den verschiedensten Bereichen, mit Begeisterung geleistete Arbeit sei hiermit anerkannt und bestens verdankt.

Dr. P. Rhyner, Präsident

SATW: Stipendium 1984/85

Dank der Hilfe des Schweizerischen Nationalfonds (SNF) ist die Schweizerische Akademie der Technischen Wissenschaften (SATW) in der Lage, 2 jungen praktizierenden Ingenieuren ein einjähriges Stipendium von 1984-85 im Ausland zu vermitteln.

Die Kandidaten müssen folgende Anforderungen erfüllen:

- Abgeschlossenes Ingenieur- oder Chemie-Studium
- Seit Beendigung des Studiums mindestens 2 Jahre Praxis in der Industrie
- Schweizer Nationalität oder in der Schweiz domiziliert
- Maximalalter 35 Jahre

Das Stipendium dient der Vervollständigung der technischen und wissenschaftlichen Kenntnisse des Kandidaten. Die bewilligten Beträge erlauben dem Stipendiaten die volle Zeit für Forschungszwecke zu verwenden und richten sich nach Familienstand und Gastland.

Gesuche sind auf entsprechenden Formularen vor dem 18. März 1984 zu richten an: SATW, Postfach, 8034 Zürich.

Chronik**Ehrungen****Eidgenössische Technische Hochschule Zürich**

Der Senat der Technischen Hochschule Tokyo hat am 30. November 1983 Prof. Dr. *Heinrich Zollinger* (Küsnacht/ZH), Professor für Textil- und Farbstoffchemie und ehemaliger Rektor der ETH Zürich den Titel eines Ehrendoktors der technischen Wissenschaften erteilt. Gemäss der Laudatio erhielt Prof. Zollinger die Ehrung in Anerkennung seiner wissenschaftlichen Arbeiten über Reaktionsmechanismen in der organischen und der Textilchemie sowie für seine Bemühungen um die Zusammenarbeit zwischen der ETH Zürich und der Technischen Hochschule Tokyo.

Hochschulschriften**Universität Basel**

PD Dr. *Manfred Mutter*, Bürger der Bundesrepublik Deutschland, bislang Professor der Universität Mainz, wurde per 1. Oktober 1983 zum ausserordentlichen Professor für organische Chemie der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät ernannt.

PD Dr. *Hansgeorg Schindler* ist zum ausserordentlichen Professor für Biophysik an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät ernannt worden. Seit 1979 arbeitet Professor Schindler als Projektleiter am Biozentrum der Universität Basel.

PD Dr. *Willem B. Stern* wurde zum Extraordinarius für Geochemie ernannt.

Universität Bern

Dr. *Thomas Burkhardt* wurde zum Privatdozenten für Biochemie an der Medizinischen Fakultät ernannt.

Veranstaltungen**Inland****Basler Chemische Gesellschaft**

1. März 1984: Prof. Dr. *J.R. Knowles* (Dept. of Chemistry, Harvard University), Molecular Biology as a Tool in Organic Chemistry?

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

Chemische Gesellschaft Fribourg

28. Februar 1984: Prof. Dr. *E. Baumgartner* (Institut für Lebensmittelchemie, Universität Bern), Wie giftig sind eigentlich unsere Lebensmittel?

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

**Schweizerische Chemische Gesellschaft
Société Suisse de Chimie**

Frühjahrsversammlung in Basel,

Freitag, 23. März 1984

Zentrum für Lehre und Forschung

Kantonsspital Basel (Hebelstrasse 20).

Geschäftlicher Teil: 09.30 Uhr (für Mitglieder der SCG) anschliessend

Werner Kuhn Symposium

09.55 Begrüssung

10.00 *H. Kuhn*, Max Planck Institut, Göttingen, BRD:
«Leben und Werk von Prof. Werner Kuhn»

11.00 Übergabe des Werner- und des Paracelsus-Preises

11.20 *P.G. De Gennes*, Collège de France, Paris:

«Cinquante ans de statistiques sur les chaînes flexibles»

12.20 *G. Wegner*, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i.Br., BRD:

«Vom Makromolekül zur makromolekularen Architektur: Zu Bau und Funktionsweise übermolekularer Strukturen»

13.30 Mittagspause

15.00 *F. Oosawa*, Nagoya University, Nagoya, Japan:

«Mobility of Actin Filaments and Muscle Contraction»

16.00 *W.F. Harrington*, John Hopkins University, Baltimore, USA:

«Crossbridge Movement and the Origin of Contractile Force in Muscle»

17.00 Schluss der Versammlung

Allfällige Anfragen bitten wir zu richten an:

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

ETH-Kurs über Zweiphasenströmung

26.-30. März 1984

ETH Zürich

Prof. G. Yadigaroglu, ETH-Zentrum, 8092 Zürich

Ausland**Abwasserbiologischer Einführungskurs**

20.-22. März 1984

München

Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung (BayL.WF),
Kaulbachstrasse 37, 8000 München 22, Deutschland**International Symposium on the Rational Use of Pesticides**

17.-20. September 1984

Bristol, England

9th Long Ashton Symposium, «Rational Pesticide Use»,

c/o Dr. R.K. Atkin, Scientific Liaison Officer,
Long Ashton Research Station, Bristol, England

Buchbesprechungen

Modern Synthetic Methods, 1983

Vol. 3: Transition Metals in Organic Chemistry.

Herausgeber: Prof. Dr. R. Scheffold, 1983, 440 Seiten.

Otto Salle Verlag, Frankfurt a.M. und Verlag Sauerländer, Aarau.
Broschiert: Fr. 48.—

Die von Rolf Scheffold betreuten, vom Schweizerischen Chemiker-Verband unterstützten «Werkstatt-Tagungen» in Interlaken genießen bereits weithin hohes und verdientes Ansehen. Die Thematik «Moderne Synthesemethoden» spricht einen viel stattlicheren Personenkreis an als aus Platzgründen zur Teilnahme zugelassen werden kann. Mit umso grösserer Spannung werden die ausführlichen Begleittexte erwartet, die bisher in Zusammenarbeit mit dem Verlag Sauerländer veröffentlicht wurden.

Die zur Veranstaltung 1983 gehörende Broschüre enthält fünf Vorlesungsmanuskripte, die — ausnahmslos in englischer Sprache — den Übergangselementen und ihrer Rolle in der organischen Synthese gewidmet sind: «Grundlagen und Regeln» (J.K. Stille), «Nickel-, Eisen- und Palladium-Verbindungen in der Synthese» (L.S. Hegehus), «Organokupfer- und Organomangan-Reagenzien» (J.F. Normant), «Titan- und Zirkonium-Derivate in der organischen Synthese» (D. Seebach) und «Vitamin B₁₂ und verwandte Cobalt-Komplexe als Katalysatoren» (R. Scheffold). Vier der genannten Beiträge umfassen durchschnittlich 75 Seiten; der vorletzte ist fast doppelt so lang. Die Literaturhinweise sind in einem Fall (R. Scheffold) reichlich, ansonsten ausreichend bemessen (durchschnittlich 3,3 bzw. 1,6 Zitate je Manuskriptseite).

Aus Platzgründen ist es nicht möglich, die Beiträge im einzelnen zu würdigen. Sie sind allesamt hervorragend abgefasst und stellen eine Fundgrube dar für jedermann, der sich über den Leistungsstand stöchiometrischer oder katalytischer Reaktionen unter Beteiligung von Übergangselementen unterrichten will. Der Leser bekommt, gut aufeinander abgestimmt, beides geboten: eine allgemeine Einführung in das Gebiet und einen Überblick über markante Fortschritte aus der jüngsten Zeit.

Hohe Auflagen senken die Stückkosten. Deshalb bemühen sich die Verantwortlichen im Zusammenwirken mit einem deutschen und einem amerikanischen Verlag (Salle bzw. Wiley), den Broschüren der Interlaken-Tagungen mehr als bisher einen Markt auch ausserhalb der Landesgrenzen zu erschliessen. Damit dieses Ziel in vollem Umfang verwirklicht wird, sollte man jedoch den Weg von dem, was einmal als Tagungsunterlagen begann, zur anspruchsvollen Fachliteratur folgerichtig zu Ende gehen. Künftig gehören an das Ende eines jeden Bandes ein vollständiges Inhalts- und Autorenverzeichnis. Und Firmenwerbung, die diesmal sogar besonders unsensibel ausgefallen ist, hat in einem Druckerzeugnis, das nicht zur Wegwerfliteratur zählt, nichts zu suchen. *Manfred Schlosser*

Organic Synthesis

Concepts, Methods, Starting Materials.

By J. Fuhrhop and G. Penzlin. 1983. XI + 355 pages with 21 tables.

Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida und Basel.

Price DM 78.—.

Gemäss den Autoren richtet sich das vorliegende Buch an fortgeschrittene Chemiestudenten und Forschungsleiter. Der Nutzen für die letzteren kann angezweifelt werden oder liegt nur in einzelnen Kapiteln, während die Studenten voll vom systematischen Aufbau profitieren können.

Der Leser gewinnt einen reichhaltigen Eindruck über moderne Konzepte, Methoden und Ausgangsmaterialien in der organischen Synthese. Er findet in übersichtlichem Aufbau eine Klassierung von Reaktionen und Reagenzien, eine Übersicht über Möglichkeiten der Einführung und selektiven Umwandlung von funktionellen Gruppen, sowie über den Gebrauch von Schutzgruppen und deren Eliminierung. In einem anderen Kapitel wird eine Auswahl von einfachen, meist billigen Startsubstanzen aufgelistet und nach Anzahl und Verbundenheit von funktionellen Gruppen geordnet. Anschliessend wird an mehreren Beispielen zunehmender Komplexität ein klares retro-synthetisches Konzept ausgearbeitet, bei dessen Anwendung auch stereo- bzw. regioselektive sowie thermodynamische und kinetische Fragestellungen diskutiert werden. Überblicksmässig werden im letzten Kapitel synthetische Aspekte komplexer Moleküle von allgemeinem Interesse wie von Alkaloiden, Antibiotika, Peptiden u.a. gestreift. Hier liegt eine reizvolle Möglichkeit zur Verbreiterung des Grundwissens, die jeden Chemiker ansprechen dürfte. Dank den zahlreichen Hinweisen auf die Originalliteratur kann das Buch auch als Einstieg in Spezialgebiete verwendet werden. An praktischer Bedeutung gewinnt es durch die Beschränkung der Auswahl an Methoden nach den Kriterien allgemeiner Anwendbarkeit, Einfachheit und didaktischer Anschaulichkeit. Die sehr saubere Darstellung von Strukturen und Reaktionen trägt viel dazu bei, dass das Werk als ein gutes Lehrbuch, sowie in kleinerem Rahmen als ein wertvolles Nachschlagewerk empfohlen werden kann.

*M. Luyten, J. Mani*Praktikumsassistenten am Institut für organische Chemie,
Universität Bern**Chemie im Laboratorium**

Einführung in die allgemeinen theoretischen Grundlagen mit Einblick in die klinische Chemie und Biochemie. 4. Auflage. Von K. Lauber, 1983, VIII + 376 Seiten, 103 Abbildungen, 44 Tabellen. Verlag S. Karger Basel/München/Paris/London/New York/Tokyo/Sydney. Preis sFr. 78.—.

Das in seiner 4. Auflage vollständig überarbeitete, den SI-Normen angepasste, Lehrbuch richtet sich in erster Linie an medizinisch-technische Laborantinnen und Laboranten. Es gliedert sich in die Teile «Allgemeine und anorganische Chemie» (181 S.), «Organische Chemie und Biochemie» (141 S.) und «Anhang» (17 S.). Verteilt auf die einzelnen Unterkapitel finden sich 360 Kontrollfragen mit den Lösungen am Schluss des Buches.

Der Autor verstand es, die Grundlagen der allgemeinen Chemie so

zu reduzieren, dass sie für einen medizinischen Laboranten noch «geniessbar» sind, ohne dabei Wesentliches auszulassen. Dies erschien dem Rezensenten speziell beim Kapitel XI.D. (Orbitalmodell) geglückt. In der anorganischen Chemie vermisst man dann allerdings Beispiele technischer Herstellungsprozesse: So werden die Prinzipien der Schwefelsäure- und Salpetersäureherstellung nur kurz erwähnt.

Der organische Teil legt das Hauptgewicht erwartungsgemäss auf die biologisch relevanten Stoffklassen (Fette, Kohlenhydrate, Aminosäuren, Proteine, Terpene, Porphyrine, Nucleinsäuren). Auf die Erläuterung von Reaktionsmechanismen wird — wohl zu Recht — verzichtet.

Im Anhang schliessen ausgewählte analytische Methoden an: Chromatografie, Fotometrie, Potentiometrie, Immunoassay.

Das Buch enthält im weiteren einige Hinweise zur Laborpraxis, z.B. Zentrifugieren, Elektrophorese, Lösen, Kristallisieren, Titrieren, Zubereiten von Lösungen usw.

Abschliessend seien dem Rezensenten noch einige kritische Bemerkungen erlaubt:

- Der im Buch verwendete Begriff «Wertigkeit» ist im Laufe der Zeit derart mehrdeutig geworden, dass man ihn besser durch «Oxidationszahl» ersetzen würde.
- Auf die historische Dimension der Chemie wird nicht eingegangen; ebenso fehlen Bilder der bedeutendsten Frauen und Männer der Chemie, wie *M. Curie*, *Bohr* usw. Diese scheinbaren Nebensächlichkeiten erscheinen aber dem Rezensenten als allgemeinbildende Beiträge gerade für den Chemieanfänger nicht unwichtig.
- Obwohl sich die 4. Auflage als stark verbessert gegenüber ihren Vorgängern abhebt, bleibt an ihr doch der Mangel einer veralteten Klassifikation der Kapitel (z.B. XVII.A.2.) haften.
- Für den sehr hohen Preis sollte man durch eine übersichtliche grafische Gestaltung und einige Fotografien anstelle der Skizzen entschädigt werden.

Trotzdem wird «Chemie im Laboratorium» weiterhin zu Recht eine dominierende Stellung in der Laborantenausbildung innehalten.

Th. Fuhrer

Kristallstruktur und chemische Bindung

Von *Alarich Weiss* und *Helmut Witte*.

1983. XI + 396 Seiten mit 200 Abbildungen und 58 Tabellen. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel. Preis DM 98.—.

Dieses Buch ist dem Festkörper und den zu seiner Untersuchung geeigneten Methoden gewidmet. Die Stoffauswahl ist sehr anregend und interdisziplinär. So werden nicht nur die Röntgenkristallographie und die Comptonstreuung, sondern auch die spektroskopischen Methoden NMR, NQR, EPR, Mössbauer, UV-VIS, IR, FIR und XPX behandelt und ausgewählte Anwendungen zitiert. Die Kapitel über Gitterenergie, Bändermodell, magnetische Ordnung und Gitterdynamik werden normalerweise zur Festkörperphysik gezählt. Der Abschnitt über Baufehler, Strahlenschäden, Hochpolymere und amorphe Festkörper gehört zum Rüstzeug der Materialforscher. Ein zusammenfassendes Verständnis dieser Gebiete ist für den Chemiker und den allgemein interessierten Naturwissenschaftler durchaus wertvoll.

Es ist klar, dass innerhalb des weit gespannten Rahmens eine sorgfältige Auswahl der zu behandelnden Tatsachen und Ideen getroffen werden muss. Diesbezüglich habe ich das Gefühl, dass die Autoren über an sich wohl interessanten Details manchmal das Wesentliche vergessen. Zum Beispiel braucht ein Chemiker heute nicht unbedingt über Präzessions- und Weissenbergmethoden informiert zu sein, wohl aber über die physikalische Bedeutung der Resultate einer Röntgenstrukturanalyse und die systematischen Fehler. Die entsprechenden Kapitel erinnern jedoch an Texte aus der Zeit vor 1960. Auch andere Kapitel samt zitierter Literatur machen stellenweise einen etwas antiquierten Eindruck. Schwerer wiegen diverse

sogar für den gebildeten Laien wohl schwer verständliche Textstellen, sowie ungenügend oder unsauber definierte Begriffe und Tatsachen. Einige Fehler sind so gravierend, dass ich sie auch Studenten im Vordiplom negativ verbuchen müsste (die Symmetrie \bar{X}/m , eine abwegige Diskussion der Bragg'schen Gleichung, eine ungenügende Definition eines Zwillingskristalls, u.a.m.).

Dieses Buch entspricht einem Bedürfnis. Es ist mir jedoch unverständlich, dass die beiden renommierten Autoren es in dieser Form abfassen konnten. Ich kann es leider nicht empfehlen.

D. Schwarzenbach

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie

Band 23: Textilhilfsmittel bis Vulkanfaser.

Herausgegeben von *E. Bartlomé* u.a. 1983. XV + 750 Seiten, 274 Abb. und 212 Tab. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel. Preis DM 545.—.

Der vorliegende zweitletzte Band der 4. Auflage dieses Standardwerks behandelt unter insgesamt 32 Stichworten sowohl sehr zentrale als auch periphere Gebiete der technischen Chemie. Ein Schwerpunkt liegt sicher beim Kapitel Vitamine, das mit über hundert Seiten und gegen 900 Literaturzitate nützlich eigene Buchdeckel beanspruchen könnte. Dass die Darstellung dem heutigen Wissensstand entspricht, dafür bürgt ein Autorenkollektiv aus den Firmen BASF, Hoffmann-La Roche, Lonza, Merck und Rhône-Poulenc.

Einen weiteren Schwerpunkt ähnlichen Umfangs bildet das Kapitel Textilhilfsmittel. Hier sind die 8 Autoren nicht international zusammengesetzt, sondern stammen alle aus der BASF. Als Einteilungsprinzip ihres Beitrags diente die Anwendung der Produkte (TEGEWA-Nomenklatur), wobei die einzelnen Abschnitte etwa dem Veredlungsgang des Fasermaterials folgen. Das Kapitel stützt sich — abgesehen von der grossen eigenen Erfahrung der Autoren — auf neuste Literatur (Zitate bis 1981, vereinzelte sogar von 1982) und berücksichtigt nicht nur Verfahren, Produkte und ihre Wirkungsweise, sondern geht z.B. auch auf Fragen der Toxizität, der Abwasserbelastung und auf Prüfmethoden ein.

Unter den übrigen Stichworten des Bandes befinden sich — ausser Randgebieten wie «Thermo- und Photoelektrizität», «Torf», «Vliesstoffe» und «Vulkanfaser» — noch viele «handfeste» chemische Themen: «Thiazole», «Thiocyanate», «Thioharnstoff»; oder «Thorium», «Titan», «Toluol», «Triarylmethanfarbstoffe», «Uran», «Vanadium» etc. Auch die Transurane mögen auf Interesse stossen, obschon die meisten von ihnen noch nicht in grosstechnischen Mengen verfügbar sind.

Dieser 23. Band ist in seiner makellosen Ausstattung sowohl bezüglich Druck (Der Rezensent fand nur ganz vereinzelte Druckfehler!) wie Einband (Goldschnitt und Goldprägung!) wiederum ganz der hohen Tradition des «Ullmann» verpflichtet — oder, um es einmal negativ zu sagen: fast zu schön und zu stabil, wenn man den raschen zeitlichen Wandel seines Inhalts berücksichtigt.

M. Brönnimann

Erratum

Die Biographie von Leopold Ruzicka, erschienen in der Zeitschrift *Helvetica Chimica Acta*, Vol. 66, Fasc. 5, p. 1307–1342 (1983), kann nicht, wie irrtümlich im Heft 1/1984 von CHIMIA mitgeteilt wurde, im Birkhäuser Verlag AG als Separatum bezogen werden.

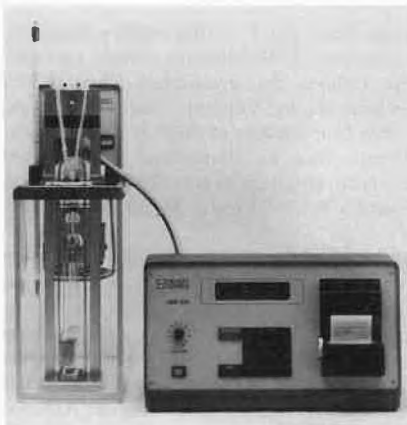
CHIMIA-Report

Berichte und Informationen aus Industrie und Wirtschaft

Laboratoriums- und Apparatechnik

Viskositätsmessgerät AVS 400

Das neue Viskositäts-Messgerät AVS 400 speichert die Anzahl der gewünschten Messungen und die Viskosimeter-Konstante, er-



rechnet sowohl den Mittelwert der Durchflusszeiten als auch die absolute oder relative Viskosität und druckt das Ergebnis aus. Das AVS 400 ist quarzgenauer Zeitnehmer, Rechner und Drucker in einem Gerät und spart wegen seines hohen Bedienungskomfortes Arbeitszeit für das Laborpersonal.

Leserdienst 50

Polyurethan-Schläuche für die Pneumatik

Nebst Polyamid- und Polyäthylen-Schläuchen werden in vermehrter Masse auch Polyurethan-Schläuche für pneumatische Steuerungen eingesetzt.

Der Vorteil: ausserordentlich gute Flexibilität, hohe Abrieb- und Ölfestigkeit, sowie gute Kältebeständigkeit.

Der zulässige Temperaturbereich beträgt -30°C bis $+80^{\circ}\text{C}$. Bei 20°C beträgt der Betriebsdruck 7bar. Dieser sinkt bei höheren Temperaturen entsprechend.

Polyurethan-Schläuche werden hauptsächlich



für bewegte Teile oder bei sehr engen Platzverhältnissen eingesetzt. Für die meisten verwendeten Dimensionen sind auch Verschraubungen lieferbar. Verkauf in der Schweiz durch Maag Technic AG, Sonnenalstrasse 8, 8600 Dübendorf 1.

Leserdienst 51

Ein neues Abbe-Refraktometer von Krüss

In dem neuen Abbe-Refraktometer von Krüss ist die Skala in Brechungsindex n_D und in % Saccharose ($^{\circ}$ Brix) geteilt. Der Abgleich erfolgt mit Hilfe eines Fadenkreuzes, das — wie auch die Meßskala — beleuchtet ist. Die Beleuchtungsintensität ist in 2 Stufen regelbar. Die Prismen sind temperierbar, ein Thermometer ist eingebaut. Das Messprisma kann bei Verschleiss leicht gewechselt werden. Die Meßskala ist justierbar. Schliesslich verfügt dieses Laborrefraktometer über eine Silicagelzelle zur Verhinderung von Kondenswasser. Die Zelle ist nachfüllbar.



Der Messbereich ist 1,300-1,700 Brechungsindex n_D resp. 0,0-95,0% Feststoffgehalt mit einer Ablesung von 0,0002 n_D resp. 0,1%. Bei diesem aussergewöhnlichen Abbe-Refraktometer sind sowohl die Spezifikationen als auch der Preis sehr interessant.

Leserdienst 52

Elektronisches Sekunden-Thermometer Modell 7200

Optimale Temperaturen sind in vielen Bereichen sehr wichtig. Eine sichere Kontrolle der Heizung und Raumluft in der Industrie usw.

spart Energie und Geld. In Schulen, Labors, in der Industrie, in Lagern etc. sind präzise Temperaturmessungen unerlässlich. Auch für Hobby und Freizeit werden Thermometer benötigt. (Fotographieren, Dunkelkammer, Aquarienbesitzer, Hobbyköche, Langläufer usw.).



Das Taschen-Thermometer Modell 7200 eignet sich in vielen Fällen. Das Instrument ist handlich, robust, präzise und spricht rasch an. Ein Messbereich von $-100,0$ bis $+199,0$ Grad C zeichnen dieses preisgünstige Instrument aus. Fordern Sie weitere Unterlagen oder ein Instrument zur Ansicht an! Sie werden selbst feststellen, dass das Krüger Taschen-Thermometer Modell 7200 den Flüssigkeitsthermometern überlegen ist. Auch Vergleiche mit andern, teureren elektronischen Thermometern sind bestimmt positiv.

Leserdienst 53

Überwachung toxischer Gase im ppm-Bereich

Die Überwachung hochtoxischer Gase stellt ein ernsthaftes Problem dar, da diese in einer Konzentration von 0,3-10 ppm (parts of million) erfasst werden müssen. Das Messen die-



ser Kleinstmengen stellt hohe Anforderungen an die Technik. Mit den Geräten aus der TG-Serie kann dieses Problem gelöst werden. Die hohe Selektivität der Sensoren resultiert durch die selektive Durchlässigkeit der Sensor-Membrane und durch die spezifische elektrochemische Reaktion. Die TG-Serie umfasst Einkanalgeräte und Mehrkanalsysteme. Die Steuergeräte sind durchwegs ausgerüstet mit Analoganzeige, 2 Alarmkreisen und Analogausgang.

Chlor, Blausäure, Fluor, Brom und Phosgen sind eine kleine Auswahl von Gasen, die mit der TG-Serie überwacht werden können.

Leserdienst 54

Untersuchung der Auflösungskinetik

Die Auflösungskinetik (beispielsweise von Tabletten) lässt sich mit neuen, automatischen Monitoren untersuchen, welche die Familie der Philips UV/VIS-Hochleistungsspektralphotometer PU 8800 erweitern. In Zusammenarbeit mit der Pharma-Industrie wurde sichergestellt, dass alle Vorschriften der englischen und amerikanischen Arznei-

bücher eingehalten werden. Die Einsatzmöglichkeiten sind jedoch nicht nur auf die Pharma-Industrie beschränkt. Überall dort lassen sich die Geräte einsetzen, wo bei Lösungsprozessen die Freisetzung von Wirkstoffen eine Rolle spielt: in der Nahrungsmittel- und Süßwaren- oder in der Agrarchemie. Ein wesentlicher Teil des neuen Systems ist ein Programmiergerät für sechs Messzellen, in denen automatisch sechs Proben gegen eine Referenzprobe gemessen werden. Die Messintervalle können bis zu 200 Minuten betragen. Das Gerät ist so programmierbar, dass Messungen bei 10 Wellenlängen automatisch durchgeführt werden, was Multikomponentenanalysen erleichtert. Der eingebaute Schreiber des PU 8800 druckt die Ergebnisse als Histogramme aus. Messbereiche für die Extinktion von 0,01A bis 4A sowie eine kontinuierlich veränderbare Nullpunktverschiebung ergeben genaue Ergebnisse, und zwar unabhängig von der Untergrundintensität und den Extinktionsniveaus bei vollständiger Auflösung.

Die Steuerung des Gerätes und die für die Auswertung notwendige Datenverarbeitung erfolgt mittels Spezialsoftware durch den Rechner HP 85. Einen schnellen Überblick über die Einhaltung der Spezifikationen verschafft der Grafikdisplay des HP 85. Sonst werden alle für den Auflösungsprozess relevanten Parameter und diejenige der Geräteeinstellung ausgedruckt.

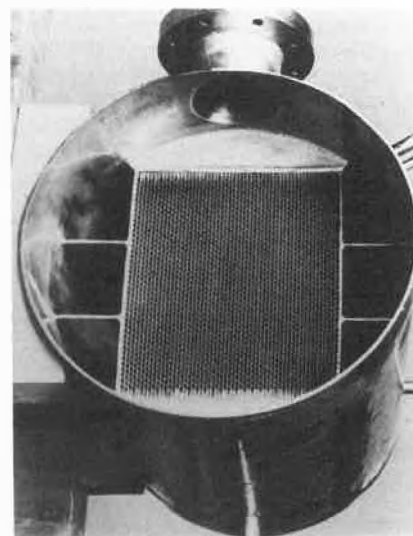
Bei Tabletten mit langdauernder Freisetzung des Wirkstoffes ist es nach frei wählbarer Zeit möglich, zu einem zweiten Standard überzugehen. Dadurch lässt sich beispielsweise der Einfluss einer Veränderung des pH-Wertes im Darmtrakt simulieren.

Leserdienst 55

Reinstdampf für Arzneimittel-Produktion

Sterilität und absolute Reinheit sind wichtige Voraussetzungen bei der Produktion von Arzneimitteln. Dies gilt für das Produkt ebenso wie für die Anlagen.

Produktberührte Anlagenteile werden meist sterilisiert. Hierzu sollte Wasserdampf eingesetzt werden, der frei sein muss von flüchtigen — in der Regel toxischen — Bestandteilen.



Der Betriebsdampf einer pharmazeutischen Fabrik ist dazu normalerweise nicht geeignet, da meist Korrosionsinhibitoren, Phosphate etc. zum Schutz des Dampfnetzes eingesetzt werden. Auch muss mit Verschmutzungen durch kleinste Partikel gerechnet werden.

Deshalb wurde auf der Basis der bewährten Komponenten der Wasserdestillationsanlage «Zyclodest», die nur ca. 30 W/Liter Destillat benötigt, der Dampfumformer «Zyclodampf» entwickelt. Der Reinigungsprozess läuft in einem Zyclon ab, in dem der noch mit Tröpfchen und Partikeln beladene Dampf mit ca. 500facher Erdbeschleunigung zentrifugiert wird. Bei diesem Vorgang lassen sich noch Partikel und Tröpfchen von ca. 0,7 µm abscheiden.

Die Anlage wird entsprechend den hohen Anforderungen an das Produkt mit völlig entsalztem oder entmineralisiertem Wasser gespeist. Es stehen wahlweise zwei Typen zur Verfügung, die bei 6 bar Heizdampf einen Reinstdampf von 5 bar bei einer maximalen Leistung von 650 kg/h bzw. 1800 kg/h erzeugen. Heizdampf niedrigeren Druckes kann bei entsprechend geringerer Leistung ebenfalls eingesetzt werden.

Die verwendeten Werkstoffe (Chromnickel-Molybdänstahl und PTFE) weisen gegenüber Reinstdampf eine hervorragende Beständigkeit auf, die Behälterinnenräume sind unter Argon-Schutzgas geschweisst und damit zunderfrei.

Qualität und Reinheit des Sterildampfes der



«Zyclodampf»-Anlage entsprechen dem neuesten Stand der Technik. Damit wird eine weitere Verbesserung des Qualitätsstandards von Arzneimitteln ermöglicht.

Leserdienst 56

Neue Vertretung

Die R.P. Glaser AG, Soodstrasse 57, 8134 Adliswil und Bionics Instrument Co. Ltd., Tokyo haben einen Vertretungsvertrag für die Schweiz und Liechtenstein abgeschlossen. Bionics ist ein bedeutender Hersteller von Geräten und Anlagen zur Überwachung von toxischen Gasen, wie z.B. Cl₂, HCN, pH₃, F₂, SO₂ etc. im ppm resp. MAK-Bereich. Die Sensoren arbeiten nach einem elektrochemischen Prinzip. Die R.P. Glaser AG übernimmt den Vertrieb und die technische Betreuung.

Leserdienst 57

Neue Firmenschriften

Waagen 1984 — ganz und gar Anwender-orientiert

Unter diesem Gesichtspunkt hat die Göttinger Sartorius GmbH ihren soeben erschienenen Waagen-Katalog von Grund auf neu gestaltet und anders als bisher angelegt. Auf 32 Seiten DIN A4 — mit einer Fülle von Farbfotos aus der täglichen Einsatzpraxis — findet der Interessent hier das umfassende Angebot elektronischer Wägetechnik aus Göttingen einschliesslich der jüngsten Neuentwicklungen (Interkama).

Nach einer detaillierten Einführung über die spezifische Mikroprozessor-Technik bei Sartorius-Waagen (MP 8: 8 Punkte, die entscheiden) und die sich daraus ergebenden Vorteile werden die Anwendungsmöglichkeiten der jeweiligen Modelle in 11 Bereiche aufgeschlüsselt:

- Wägetechnik im Labor
- bei der Mikroanalyse
- für die Forschung
- in der Routine
- bei der Rezeptur
- zur Feuchtebestimmung
- in der Ausbildung
- im Betrieb
- beim Ex-Schutz
- zur Füllmengen-Kontrolle
- in der Systemtechnik

Auf die Weise wird nicht nur gezielt Praxiswissen für einzelne Disziplinen vermittelt, sondern der Benutzer kann sich darüber hinaus grundlegend über das gesamte Spektrum moderner Wägetechnik informieren und dabei wertvolle Einblicke und Anregungen gewinnen.

Dass zu guter Letzt auch über das Service-Konzept des Göttinger-Herstellers unterrichtet

wird, ist nur konsequent, und für den ganz schnellen Überblick steckt zum Schluss — in einer Tasche — auch noch der Kurzprospekt «Das superbreite Waagen-Programm» mit den wichtigsten technischen Daten sämtlicher Waagen-Modelle.

Der neue Katalog «Wägetechnik 1984» wird auf Anfrage kostenlos zur Verfügung gestellt.

Leserdienst 58

ABS-Laboratorium

Die einundzwanzigste Ausgabe der ABS Hauszeitschrift beschreibt wiederum einige Laborneuheiten und kündigt vielversprechende Kurse an.

Das Familienphoto auf der Titelseite zeigt die bekannten Julabo-Thermostate, die jetzt auch mit einem quartzgesteuerten Programmgeber für beliebige temperatur- und zeitabhängige Programmierarbeiten erweitert wurden.

Eine neue Ultrazentrifuge von IEC, die M-60, wird nach der erfolgreichen Einführung in den USA nun für die Schweiz angekündigt. Unter dem Motto «Sicherheit mit ABS» lernt man die Ceran® Laborschutzplatte von Schott und das Drahtnetz mit Keramik-einlage als Ersatz für Asbestprodukte kennen. Für das medizinisch-chemische Labor ist der preiswerte Quarztimer KZM 100 ein echter Hit. Über Merck Lösungsmittel wird viel Wissenswertes berichtet.

ABS-Kurse über Mikrophotographie in der Durchlichtmikroskopie finden am 22. März 1984 in Zürich und am 27. März 1984 in Lausanne statt. Die ausgezeichnete gelungene «Einführung in die UV/VIS-Spektrophotometrie» wird am 30. März 1984 in Zürich wiederholt.

Die Hauszeitschrift mit den genauen Angaben über die erwähnten Kurse können bei der ABS Auer Bittmann Soulié AG angefordert werden.

Leserdienst 59

Neuer Ventilkatalog von Hamilton

Hamilton Bonaduz AG bietet einen neuen Katalog an, welcher auf 12 Seiten ausführlich das komplette Angebot an inertem Miniaturventilen, Anschlüssen und Ventilantrieben beschreibt.

Neben den bekannten 2,3, und 4-Weg-Ventilen finden Sie neu auch 6 und 8-Weg-Ventile, erhältlich mit kleinen oder grossen Bohrungen für Verteilfunktionen, Proben-aufgabe und viele andere Anwendungen. Ebenso anschaulich werden eine Vielfalt von Anschlüssen, Verbindungen und Ventilantriebe dargestellt, die für den Aufbau jeglicher Flüssigkeitssysteme eingesetzt werden können. Dieser ausführliche Katalog ist in englischer Sprache erhältlich. Bitte verlangen Sie noch heute Ihr persönliches Exemplar.

Leserdienst 60

Chemie-Wirtschaft

Sandoz im Jahre 1983

Der Sandoz-Konzern erzielte im Geschäftsjahr 1983 einen Umsatzanstieg von 8% auf 6,54 Milliarden Franken. In lokalen Währungen beträgt die Zuwachsrate 20%. Die Verkäufe der im Frühjahr erworbenen Gesellschaften Sodyeco (Farben) und Zocon (Agro) sind in diesen Zahlen eingeschlossen. Die einzelnen Departemente erreichten folgende Umsätze (s./Tabelle).

Die bessere Konjunktur in den Abnehmerindustrien führte zu einer spürbaren Belebung des Farbengeschäftes mit deutlichen Auftriebstendenzen in den USA.

Die Pharma-Verkäufe entwickelten sich in zahlreichen Absatzgebieten erfreulich; dies

gilt vor allem auch für die neuen Produkte. Das Immunsuppressivum Sandimmun® konnte in wichtigen Märkten eingeführt werden.

Mit den neu hinzugekommenen Verkäufen von Zocon verzeichnet Agro einen markanten Umsatzanstieg. Bei Saatgut liegt der Umsatz in Franken leicht höher als im Vorjahr. Das Geschäft beider Departemente wurde durch die schwierige Lage der nordamerikanischen Landwirtschaft nachhaltig beeinträchtigt.

Bei Ernährung blieb der Umsatz wechsellagerungsbedingt auf Vorjahresniveau, stieg dagegen in lokalen Währungen an.

Es kann mit einer Zunahme des Konzerngewinns gerechnet werden.

	1982	1983	Veränderung in	
			Fr.	lokalen
	Mrd Fr.	Mrd Fr.	%	Währungen
				%
Farben	1,35	1,52	+ 12	+ 33
Pharma	2,82	3,04	+ 8	+ 19
Agro	0,36	0,46	+ 27	+ 49
Saatgut	0,59	0,60	+ 1	- 2
Ernährung	0,93	0,92	0	+ 8
Total Konzern	6,05	6,54	+ 8	+ 20

Forschung, Wissenschaft

Alte und neue Wege in der Rheometrie der Polymer-Schmelzen

Joachim Meissner

Institut für Polymere, Eidgenössische Technische Hochschule, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

Teil II*

6. Dehnverhalten von Polymer-Schmelzen

Das Verhalten der Polymer-Schmelzen bei Dehnung ist für die Entwicklung der Rheologie wie für die Kunststofftechnik von ausserordentlich grosser Bedeutung. Im Gegensatz zu den niedrigviskosen Flüssigkeiten wie Wasser lassen sich Polymere im gelösten und geschmolzenen Zustand ganz erheblich dehnen, ohne dass sie zerreißen. Auf dieser Eigenschaft beruht ein ganzer Industriezweig, nämlich die Faserindustrie, aber auch bei anderen Verarbeitungsprozessen, wie Film- und Hohlkörperblasen, Hochgeschwindigkeitsbeschichten und selbst beim Spritzgiessen werden die Polymer-Schmelzen nicht nur auf Scherung, sondern ebenso auf Dehnung beansprucht. Sehr häufig ist die letzte Deformationsstufe der Schmelze vor dem Einfrieren bei der Verarbeitung ein Dehnprozess, so dass sich dessen Einfluss auf die Molekularorientierung im Fertigteil besonders bemerkbar macht, und zwar in der Anisotropie der technologischen und physikalischen Eigenschaften.

Die ersten Dehnuntersuchungen an Polymer-Schmelzen wurden bereits 1938 ausgeführt in Form von Kriechversuchen an Polystyrol-Schmelzen oberhalb der Glasübergangstemperatur mit dem Ziel, den Einfluss von Molekulargewicht und Temperatur auf das Dehnkriechen und die Kriecherholung zu ermitteln [52]. In den letzten 15 Jahren sind auf diesem Gebiet erhebliche experimentelle Fortschritte erzielt worden.** Einen Überblick über die verschiedenen Aspekte bei den Dehnströmungen mit einer nahezu lückenlosen Literaturzusammenstellung gibt die Monographie von Petrie [53].

Die folgenden Beiträge zur Entwicklung der Messtech-

nik haben zu dem heutigen Stand der Dehnungsrheometrie von Polymer-Schmelzen geführt:

(a) Verwendung einer Trägerflüssigkeit, die durch ihren Auftrieb die Wirkung der Schwerkraft der schmelzflüssigen Polymer-Probe kompensiert [52, 54, 55].

(b) Ankleben der Probenenden an Leichtmetall-Plättchen, die als Probenhalterungen dienen und die in der Materialprüfung üblichen Klemmen ersetzen [56, 57].

(c) Horizontale Anordnung der Messvorrichtung mit dem Vorteil, dass die Dichte der Polymer-Schmelze und die des als Trägerflüssigkeit verwendeten Silikonöls nicht mehr genau übereinstimmen müssen [58, 59].

(d) Zerschneiden der Probe am Ende der Dehnungsdeformation zum Zeitpunkt t_1 . Aus dem Schrumpf kann die bei t_1 erreichte Gesamtdehnung in einen viskosen Anteil ε_v und einen erholbaren, reversiblen Anteil ε_R aufgeteilt werden nach $\varepsilon(t_1) = \varepsilon_v + \varepsilon_R$. Ausserdem können mit der Masse der erhaltenen Strangabschnitte Parameter für die Qualität der Versuchsführung erstellt werden [60–62].

(e) Einführung rotierender Klemmen. Hier handelt es sich um eine neue Art der Klemmvorrichtung durch Paare von rotierenden Zahnrädern mit dem Vorteil, dass die Baulänge der Apparatur die erzielbare Gesamtdehnung nicht mehr begrenzt [60–62].

(f) Verwendung eines Servoantriebes anstelle von Synchronmotoren zur Deformation der Probe. Damit ist es möglich, anstelle einer konstanten Dehngeschwindigkeit allgemeinere Versuchsführungen vorzugeben, und zwar den Verlauf der Dehnung $\varepsilon(t)$ oder auch den Verlauf der Zugspannung $\sigma(t)$, natürlich mit der Einschränkung, dass im schmelzflüssigen Strang stets eine Zugspannung vorliegt, also $\sigma > 0$ gilt [63].

(g) Erreichen eines homogenen Temperaturfeldes, so dass die zeitlichen und örtlichen Temperaturschwankungen der Probe während der gesamten Messdauer unter 0.1°C bleiben [62, 64].

(h) Verwendung neuartiger rotierender Klemmen zur

*Teil I: Siehe CHIMIA 38, 35–45 (1984)

** Zur Untersuchung des Fadenziehvermögens von Polymer-Lösungen haben Hs. Nitschmann und J. Schrade 1947 mit einer Spinnwaage die Dehnviskositäten von Flüssigkeitsfäden gemessen, die kontinuierlich aus einer Spinnöse abgezogen wurden (Helv. Chim. Acta 31, 297 [1947]).

Durchführung beliebiger mehrachsiger Dehnversuche (einfach, äquibiaxial, planar, «beliebig») [62, 65]. Im folgenden sollen die für die verschiedenen Dehnungsmoden verwendeten Apparaturen und die damit erzielten neuen Ergebnisse vorgestellt werden.

7. Einfache Dehnung

Für Versuche mit einfacher Dehnung haben sich zwei verschiedenartige Apparaturen bewährt, deren Vor- und Nachteile sich gegenseitig ergänzen. Der erste Apparat beruht auf einer Entwicklung von *Cogswell* und *Münstedt* [55–57]. Im Gegensatz zu der dabei verwendeten senkrechten Anordnung bietet das von uns gebaute, horizontal angeordnete Rheometer den zusätzlichen Vorteil, dass durch Zerschneiden der Probe am Ende der Verformung Aussagen über die Homogenität der Deformation möglich sind. Das Kernstück unserer Apparatur ist in Abb. 14 gezeigt. Durch die Bewegung des Schlittens kann die Probe verschieden gedehnt werden. Der Servoantrieb kann auch so gesteuert werden, dass der Spannungsverlauf vorgegeben wird, z. B. eine konstante Zugspannung beim Kriechversuch. Die Kurven von Abb. 5 sind mit dieser Anordnung ermittelt worden [24, 25].

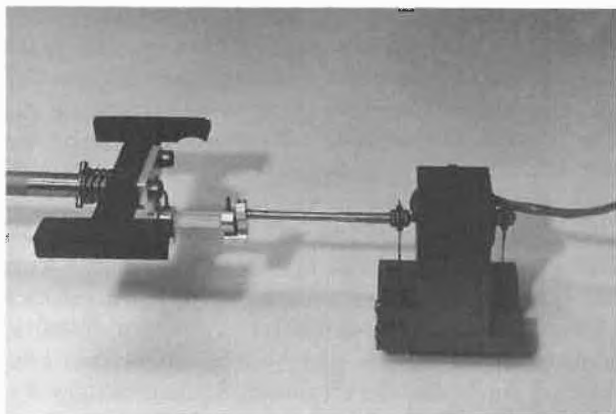
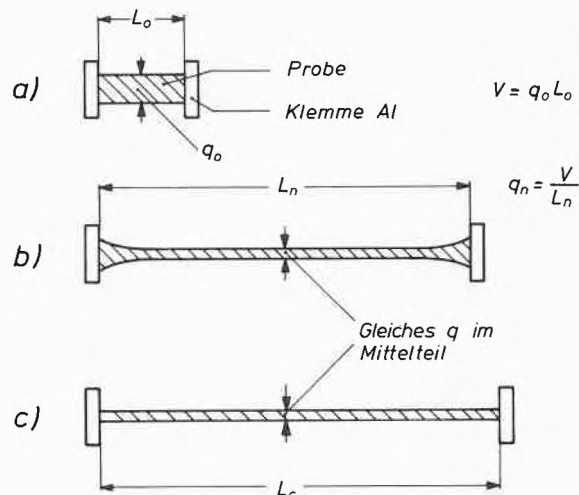


Abb. 14: Kernstück eines Dehnungsrheometers für Polymer-Schmelzen mit festgeklebten Halterungen. Rechts: Das aus zwei Blattfedern und einem elektrischen Wegaufnehmer bestehende Kraft-Mess-System, links: Der bewegliche Schlitten, der von einem Servoantrieb bewegt wird. In die beiden senkrecht angeordneten Stifte sind die Aluminium-Klemmen eingehängt, an die die gut sichtbare Probe angeklebt ist. Der Verlängerungsstab zwischen Probe und Kraftaufnehmer verbessert die Temperaturkonstanz in der sich verformenden Probe. Das gezeigte Kernstück sitzt bis oberhalb der Probenachse in Silikonöl, um die Wirkung der Schwerkraft auf die Probe durch die des Auftriebes zu kompensieren.

Der Vorteil dieser Anordnung liegt darin, dass mit sehr kleinen Probenmengen gearbeitet werden kann. Das ist besonders notwendig, wenn Untersuchungen mit chemisch wohldefinierten Substanzen auszuführen sind, von denen nur wenig Material zur Verfügung steht, z. B. bei dem Polystyrol enger Molekulargewichtsverteilung von Abb. 5, das durch anionische Polymerisation hergestellt wurde. Unter dem Gesichtspunkt der Polymer-

Analytik erscheint die Weiterentwicklung dieses Messverfahrens für noch geringere Probenmengen angezeigt. Gegenwärtig lässt sich ein derartiger Zugversuch mit einer Probenmasse von 300 mg noch ausführen. Allerdings ist es bei Miniaturisierung der Messgeräte erforderlich, dass die Genauigkeit und Empfindlichkeit des Messverfahrens entsprechend verbessert werden. Schwierigkeiten treten dadurch auf, dass die Bedingung der einfachen Dehnung und des einfachen Spannungszustandes mit nur einer Spannungskomponente in der Nähe der Klebestellen nicht eingehalten werden kann. Es liegt dort ein komplizierter Spannungszustand vor, der dazu führt, dass die in Abb. 15 in (a) eingeklebte Ausgangsprobe inhomogen verformt wird, so wie es (b) zeigt. Dabei ist die Ausgangslänge der Probe L_0 auf die Nominallänge L_n verlängert worden. L_n wird zur Steuerung des Servoantriebes verwendet. Schon rein visuell ist deutlich, dass hier Fehler auftreten müssen, da bei einer homogenen Verformung sich eine korrigierte Länge L_c ergeben müsste wie in Abb. 15 (c). Durch das Zerschneiden der Probe gelingt es, eine Korrekturfunktion zu ermitteln, mit der der Versuch so geführt werden kann, dass für den homogen verformten zentralen Bereich der Probe die vorgewählte Bedingung der zeitlich konstanten Zugspannung oder Dehngeschwindigkeit innerhalb enger Grenzen eingehalten werden kann



$$\text{Nominal: } \sigma_0 = F/q_0 = FL_n/V = \text{konst.}$$

$$\text{Ideal: } \sigma_0 = F/q = FL_c/V = FL_n(1 + \frac{\Delta L}{L_n})/V = \text{konst.}$$

Abb. 15: Inhomogene Verformung bei der einfachen Dehnung einer schmelzflüssigen Polymer-Probe, wobei die Enden der zylinderförmigen, relativ kurzen Probe an die Halterungen aus Leichtmetall geklebt sind.

- Ausgangsprobe (schraffiert) mit Ausgangslänge L_0 .
- Dehnung auf Nominal-Länge L_n mit inhomogener Deformation an den Halterungen.
- Korrigierte Länge L_c bei homogener Verformung. L_c lässt sich durch Zerschneiden der Probe am Ende des Versuches aus der Masse der Abschnitte im Zentralbereich der Probe berechnen und nach einer Vor-Untersuchung in die Servo-Regelung für den Versuchsablauf eingeben [24, 66]

[24, 66]. Auf diese Weise konnte bei den Versuchen nach Abb. 5 die in der Bildunterschrift angegebenen Zugspannungen während der ganzen Messdauer innerhalb 2% konstant gehalten werden.

Zu der vorbeschriebenen Apparatur mit fixen, d. h. an die Probenenden geklebten Halterungen gibt es eine komplementäre Anordnung, bei der rotierende Klemmen eingesetzt werden. Die Entwicklung dieser Klemmtechnik ist ausführlich vorbeschrieben [62, 64], so dass hier nicht auf Einzelheiten eingegangen werden muss. Das Rheometer besteht aus einem dickwandigen Kupfergehäuse CT, einem Kupferdeckel CC und einer dazwischenliegenden Glasplatte GC, wie in Abb. 16 gezeigt. Die rotierende Klemme RC_1 besteht aus zwei geriffelten Walzen (Zahnradpaar), in die der schmelzflüssige Strang S eingezogen wird. Der Strang selbst schwimmt auf Silikonöl (gestrichelt angedeutet). Zum Antrieb der rotierenden Klemme wird der Motor M verwendet, der an den freien Enden zweier Blattfedern LS zusammen mit den Achsen der rotierenden Klemme starr verbunden ist. Die Verbindung des Motors mit der Aussenwelt erfolgt über dünne, flexible Drähte, ohne dass dadurch die Rückstelleigenschaften der Blattfedern beeinflusst werden. Auf diese Weise wird das zum Einquetschen des Stranges notwendige Drehmoment durch das Drehmoment des Motors kompensiert, so dass sich die Auslenkung der Blattfedern nicht verändert. Die Blattfedern biegen sich lediglich infolge der Kraft F, die der Strang auf die rotierende Klemme ausübt. Diese

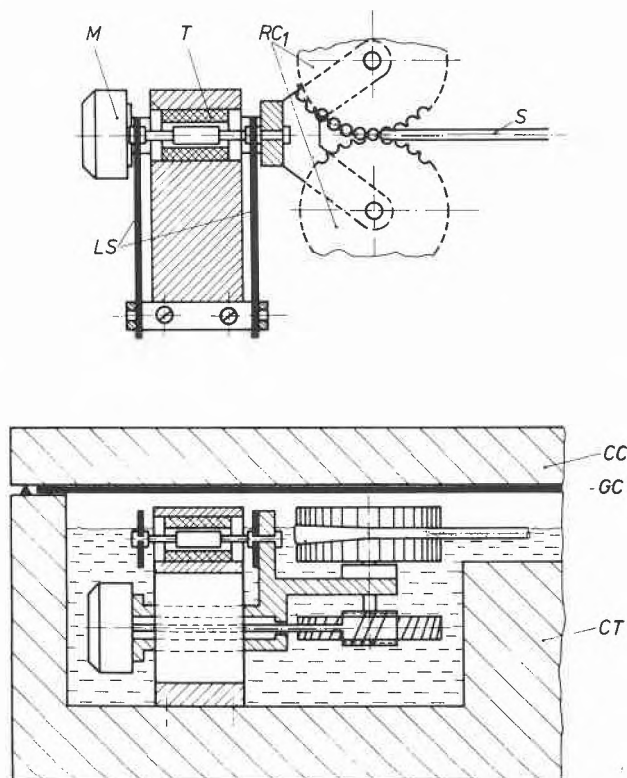


Abb. 16: Schnitt durch das Dehnungsrheometer für Polymer-Schmelzen mit der für die Kraftmessung ausgestatteten rotierenden Klemme. Erklärungen s. Text [62, 64].

Durchbiegung wird im Wegaufnehmer T sehr empfindlich erfasst und nach einer Eichung als Kraft registriert. Für die in dem Rheometer notwendige zweite Klemme ist ein wesentlich einfacherer Aufbau erforderlich, da nur auf einer Seite die Zugkraft gemessen werden muss. Die Gesamtansicht des Rheometers zeigt Abb. 17, wobei der Deckel geöffnet worden ist. Unterhalb der Oberfläche des Silikonöls sind 13 Scheren angeordnet, die den Strang am Ende der Deformationsdauer in kurze Abschnitte zerschneiden. Aus der Masse dieser Abschnitte folgen Aussagen über die wahre Dehnung und die Homogenität der Deformation. Es hat sich herausgestellt, dass bei sehr grossen Dehnungen nur mit zweckmässig gewählten Qualitätskriterien für die Versuchsführung zuverlässige Aussagen über das Dehnverhalten möglich sind. Es lässt sich auch die zeitabhängige Erholung der Strangdeformation erfassen, indem nach dem Zerschneiden der Kupferdeckel geöffnet und photographisch die relaxierenden Abschnittslängen in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt werden. Damit während dieser Zeitdauer die Temperatur im Bad nicht abnimmt, bleibt die in Abb. 16 angedeutete Glasabdeckung GC geschlossen.

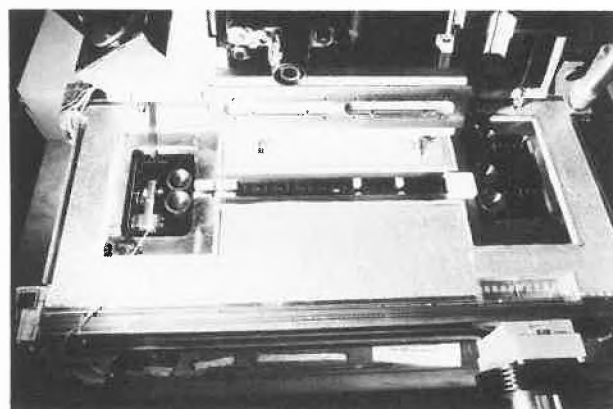


Abb. 17: Dehnungsrheometer für Polymer-Schmelzen mit rotierenden Klemmen zur Ausführung des einfachen Dehnversuches [62, 64]. Die Abdeckungen des aus drei Teilen gebildeten Rheometers sind geöffnet. Im linken Teil ist die in Abb. 16 skizzierte rotierende Klemme mit der Anordnung zur Messung der Zugkraft zu erkennen. Der Antrieb mit einem Servo-Motor (rechts unten im Bild) erlaubt nicht nur die Durchführung des einfachen Zugversuches, sondern auch anderer Versuchsführungen [63].

Die in das Rheometer eingesetzte Probe besteht aus einem sorgfältig extrudierten Rundstrang, dessen Querschnitt und innere Orientierung über die ganze Stranglänge homogen sein müssen. Nach dem Einlegen in das vorbeheizte Ölbad und dem Aufschmelzen schrumpft der Strang entsprechend seiner eingepprägten Orientierung. Sobald die Gleichgewichtslänge erreicht ist, wird der Strang in die Klemmen eingeklemmt, und durch Einschalten einer zeitlich konstanten Drehzahl der Zahnradpaare wird ein Versuch mit konstanter Dehn-

geschwindigkeit $\dot{\epsilon}_0$ begonnen. Dabei ist $\dot{\epsilon}_0$ die Zeitableitung der Hencky-Dehnung ϵ , die dadurch definiert ist, dass für ein während der ganzen Verformung zwischen beiden rotierenden Klemmen befindliches Volumenelement der Ausgangslänge l_0 und der Länge $l(t)$ zum Zeitpunkt t gilt

$$\epsilon(t) = \ln\{l(t)/l_0\} = \ln \lambda(t) \quad (7)$$

Die Vorteile der rotierenden Klemmen zeigen sich in der sehr grossen Gesamtdehnung bei genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen und in der homogenen Deformation. So war es möglich, bei verzweigtem Polyäthylen eine Gesamtdehnung von $\epsilon = 7$ zu erreichen, was einer Verstreckung von $\lambda \approx 1100$ entspricht. Wenn bei einer Ausgangs-Probenlänge (Abstand der rotierenden Klemmen) von 1 m dieselbe Gesamtdehnung mit fixierten Klemmen erzielt werden müsste, so wäre eine Apparatur von über 1 km Länge notwendig!

Die bei konstanter Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_0$ ermittelte Zugspannung wird durch $\dot{\epsilon}_0$ dividiert und liefert analog zur Scherviskosität die Dehnviskosität

$$\mu(t) = \sigma(t)/\dot{\epsilon}_0 \quad \text{bei} \quad \epsilon(t) = \dot{\epsilon}_0 h(t) \quad (8)$$

Die Ergebnisse derartiger Versuche sind ausserordentlich überraschend, insbesondere wenn man die Messungen an verzweigtem Polyäthylen ausführt und wie in Abb. 18 die Ergebnisse bei Dehnung mit denen bei Scherung vergleicht [36, 37].

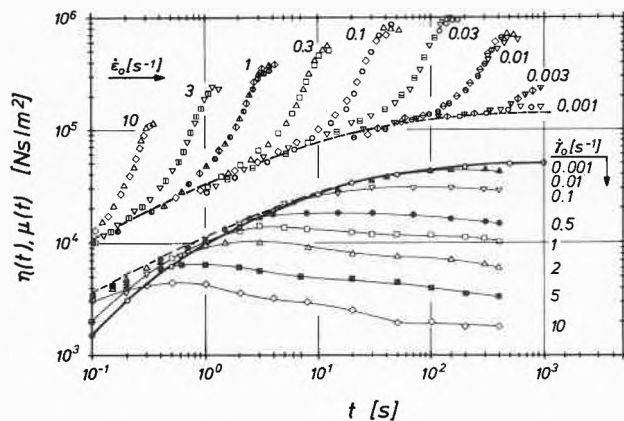


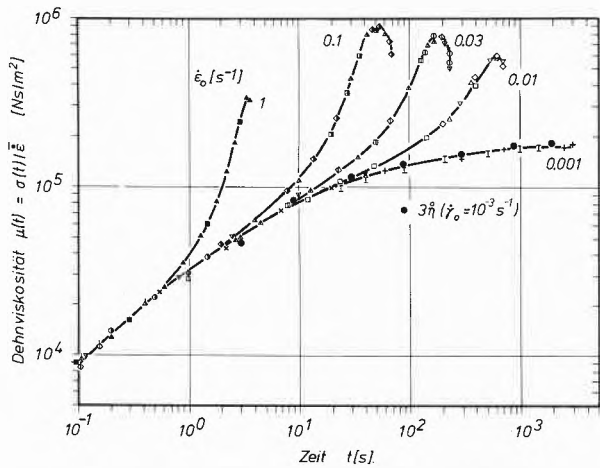
Abb. 18: Spannviskositäten für Scherung $\eta(t)$ und für Dehnung $\mu(t)$ einer Schmelze von verzweigtem Polyäthylen bei einer Temperatur von 150 °C. Dabei sind die älteren Ergebnisse nach [36] ergänzt durch neuere Ergebnisse nach [67]. Wegen der Materialspezifikationen siehe Probe IUPAC-A in [15].

In dieser doppelt logarithmischen Darstellung ist bei geringen Deformationsgeschwindigkeiten der linear-viskoelastische Anlauf für Scherung (gemessen bei einer Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_0 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) und für Dehnung (gemessen bei $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) zu erkennen. Beide linear-viskoelastischen Materialfunktionen $\dot{\mu}(t)$ und $\dot{\eta}(t)$ unterscheiden sich um den Faktor 3, der auch für inkompressible Newtonsche Flüssigkeiten gilt und bereits von

Trouton experimentell ermittelt wurde [68]. Wenn die Schergeschwindigkeit zunimmt, dann beginnen die Scherviskositäten stets mit dem linear-viskoelastischen Anlauf, biegen jedoch unter Ausbildung eines Maximums um so früher nach unten ab je grösser die Schergeschwindigkeit ist, so dass sich das bereits mit Abb. 8 dokumentierte zeitabhängige und strukturviskose Verhalten bestätigt. Wir können in diesem Zusammenhang von einer Scherentfestigung sprechen. Bei Dehnbeanspruchung verhält sich die Schmelze entgegengesetzt: Nach dem linear-viskoelastischen Anlauf nimmt die Dehnviskosität ab einer bestimmten Deformation ausserordentlich stark zu, und zwar um rund eine Zehnerpotenz, so dass eine Dehnverfestigung vorliegt. Obwohl in dieser Publikation nicht auf die theoretischen Aspekte eingegangen werden soll, sei angemerkt, dass wesentliche Züge dieses überraschenden Dehnverhaltens durch die Theorie der gummiartigen Flüssigkeit von Lodge erfasst werden [69]. Durch Einführen der bereits in Gleichung (6) erwähnten Abschwächungsfunktion, $h(\gamma)$ bei Scherung und entsprechend $h(\epsilon)$ bei Dehnung, konnte Wagner die Lodge-Theorie modifizieren, so dass das Verhalten bei einfacher Dehnung wie bei einfacher Scherung durch eine linear-viskoelastische Zeitabhängigkeit und die der Deformationsmode entsprechende Abschwächungsfunktion beschrieben werden kann [41]. Die Einflüsse von Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung und Verzweigungsgrad auf das Dehnverhalten von Polyäthylen sind ebenfalls untersucht worden [70], wobei lineares Polyäthylen besondere Schwierigkeiten bei der Probenherstellung und der Ausföhrung präziser Dehnversuche bereitet.

Bei sehr grossen Dehnungen erhält man selbst bei geringen Fehlern in der Dehngeschwindigkeit und der Homogenität der Verformung Ergebnisse, d. h. Spannungs-Dehnungs-Diagramme, die mitunter einen entgegengesetzten Charakter haben und zu Fehlinterpretationen föhren. Nur mit den in [62] abgeleiteten und ausführlich begründeten Qualitätsparametern für die Versuchsföhrung sind bei grossen Gesamtdehnungen die Aussagen zuverlässig. In Abb. 19 sind Ergebnisse zusammengestellt, die bei hervorragender Versuchsqualität bis zu den grössten, bisher erreichten Gesamtdehnungen von $\epsilon = 7$ reichen, was einer Verstreckung von $\lambda = 1100$ entspricht. Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass die Verfestigung der untersuchten Polyäthylen-Schmelze über ein Maximum geht und weiter, dass im gesamten Bereich trotz konstanter Dehngeschwindigkeit kein Gleichgewichtswert der Zugspannung erreicht wird [64, 71].

Als weiteres Ergebnis der Dehnuntersuchungen erhält man den reversiblen Dehnungsanteil ϵ_R , der jeweils am Ende eines Dehnversuches aus der Schrumpfung der Strangabschnitte bestimmt werden kann. Abb. 20 zeigt die Abhängigkeit des ϵ_R von der vorausgehenden Gesamtdehnung ϵ bei verschiedenen Dehngeschwindigkeiten. Es handelt sich um Messergebnisse, die für $\epsilon \leq 4$



Test	87	88	55	56	74	84	85	43	45	48	50	51	52	82	83	89	90	91	92	Strich	
$\dot{\epsilon}_0$ [s ⁻¹]	1		0.1					0.03								0.01				0.001	
$\dot{\epsilon}_0 t$	3.14	3.61	5.0	6.0	7.0	-0.3	-0.2	4.0	5.0	6.0	7.0	7.0	-0.6	-0.9	4.0	6.0	7.0	7.0	3.0	3.0	-0.4
$\Delta \dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0$ [%]	-2	+1	-1	+1	+2			-1	0	+1	+2	0	-2		-1	0	+2	0	-2	+2	
$\Delta q / q$ [%]	5	5	8	8	6			3	3	6	6	5	7		10	4	9	6	12	11	

Abb.19: Dehnviskositäten $\mu(t)$ für verschiedene Dehngeschwindigkeiten $\dot{\epsilon}_0$ und Vergleich mit der linear-viskoelastischen Scherviskosität $\eta(t)$ für eine Schmelze aus verzweigtem Polyäthylen (Dichte bei 20°C $\rho_{20} = 0.920$ g/cm³, Schmelzindex MFI = 1,37) bei einer Temperatur von 150°C nach Raible [64, 71]. Die Tabelle enthält Angaben über die Qualität der Versuchsführung. $\dot{\epsilon}_0$ ist die nominale Dehngeschwindigkeit, $\dot{\epsilon}_0 t$ die am Ende des Versuches erreichte Nominaldehnung. $\Delta \dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0$ ist der mittlere Fehler der Dehngeschwindigkeit, $\Delta q / q$ charakterisiert die Homogenität der Dehnung. Dabei ist Δq die Differenz zwischen den Querschnitten des dicksten und des dünnsten der insgesamt 13 Strangabschnitte, die durch Zerschneiden der Probe am Ende des Versuches erhalten wurden. Es ist zu beachten, dass bei einem Fehler $\Delta \dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0 = 2\%$ und einer Gesamtdehnung von $\epsilon = 7$ der Fehler in der Zugspannung mindestens 14% beträgt [62, 71].

nach der Ermittlung der Spannungs-Dehnungs-Diagramme bzw. Spanviskositäten gemäss Abb.18 ermittelt wurden; wegen der Werte für $\epsilon > 4$ vgl. [67] und [62]. Danach ist bei der kleinsten Dehngeschwindigkeit die reversible Dehnung sehr gering, während sie mit zunehmender Dehngeschwindigkeit grösser wird, bis schliesslich bei der grössten Dehngeschwindigkeit von $\dot{\epsilon}_0 = 1$ s⁻¹ der Verlauf der Kurve $\epsilon_R(\epsilon)$ an die 45°-Gerade herankommt. Das bedeutet, dass bei hohen Dehngeschwindigkeiten und nicht allzu grossen Dehnungen sich die Schmelze wie ein Gummi verhält, da der überwiegende Teil der Gesamtdehnung reversibel ist, während bei niedrigen Dehngeschwindigkeiten dieselbe Schmelze mehr wie eine viskose Flüssigkeit reagiert. Der Verlauf der Kurven von Abb.20 dokumentiert durch den starken Einfluss der Dehngeschwindigkeit nachhaltig, wie sehr bei Polymer-Schmelzen und allgemeiner bei gummiartigen Flüssigkeiten der Charakter der Deformation durch die Geschwindigkeit der äusseren Beanspruchung beeinflusst wird.

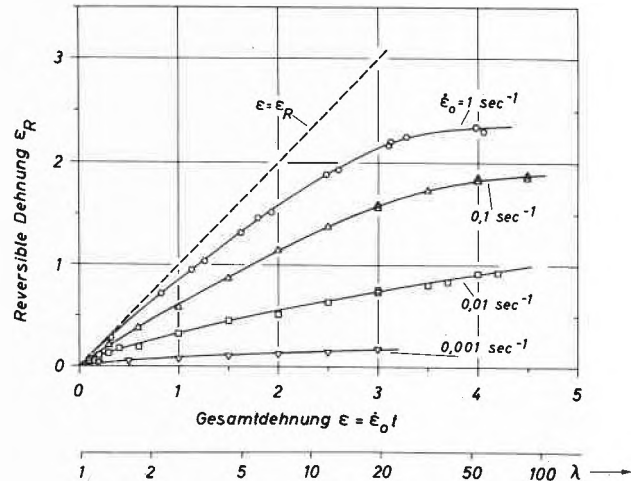


Abb.20: Reversibler Dehnungsanteil ϵ_R bei der Dehnung einer Polyäthylen-Schmelze mit konstanten Dehngeschwindigkeiten $\dot{\epsilon}_0$. Material und Messtemperatur wie in Abb.18. Die zweite Abszissenachse erlaubt das Ablesen der Verstreckung λ aus der Hencky-Dehnung ϵ nach $\lambda = \exp \epsilon$.

8. Äquibiaxiale Dehnung

So wie es ohne Kenntnis der richtigen Materialgleichung schwierig ist, das Scherverhalten der Schmelzen in das Verhalten bei einfacher Dehnung umzurechnen und umgekehrt, so schwierig ist der Schluss vom Verhalten bei einfacher Dehnung auf das Verhalten bei äquibiaxialer Dehnung. Derartige Dehnungen kommen bei industriellen Prozessen immer wieder vor, so dass schon lange das Fehlen einer geeigneten Messmethode beklagt worden ist. Während vieler Jahre war die «bubble-inflation-Technik» das einzige Messverfahren. Dabei wird eine kreisförmig ausgeschnittene Polymerplatte am Rand ringsum eingespannt, aufgeheizt und einseitig unter konstanten Luftdruck gesetzt. Unter dem Einfluss dieses Druckes wölbt sich die Platte aus in Form einer Blase, und das Wachsen dieser Blase wird photographisch von der Seite und von oben erfasst. Durch ein aufgezeichnetes Muster lassen sich dann rheologische Materialeigenschaften ableiten, wobei die Bedingung der äquibiaxialen Deformation nur für den Pol gültig ist. Abb.21 illustriert dieses Messverfahren [72]. Dabei kann durch eine besondere Regelung des Druckes eine Variation der Beanspruchungsgeschichte innerhalb gewisser Grenzen durchgeführt werden [73]. Die äquibiaxiale Dehnung entspricht einer einachsigen Kontraktion (also dem Negativen eines einfachen Dehnversuches). Und auf dieser Basis ist kürzlich ein Messverfahren vorgestellt worden, bei dem durch das Zusammendrücken zweier Stempel die dazwischen befindliche Schmelze äquibiaxial gedehnt wird. Dabei muss eine niedrigviskose Flüssigkeit zwischen Schmelze und Stempelflächen dafür sorgen, dass die Schmelze nicht an den Stempeln haftet, da sonst die äquibiaxiale Dehnströmung von einer Scherströmung überlagert wird [74].

Mit einem anderen Konzept ist es uns gelungen, ein

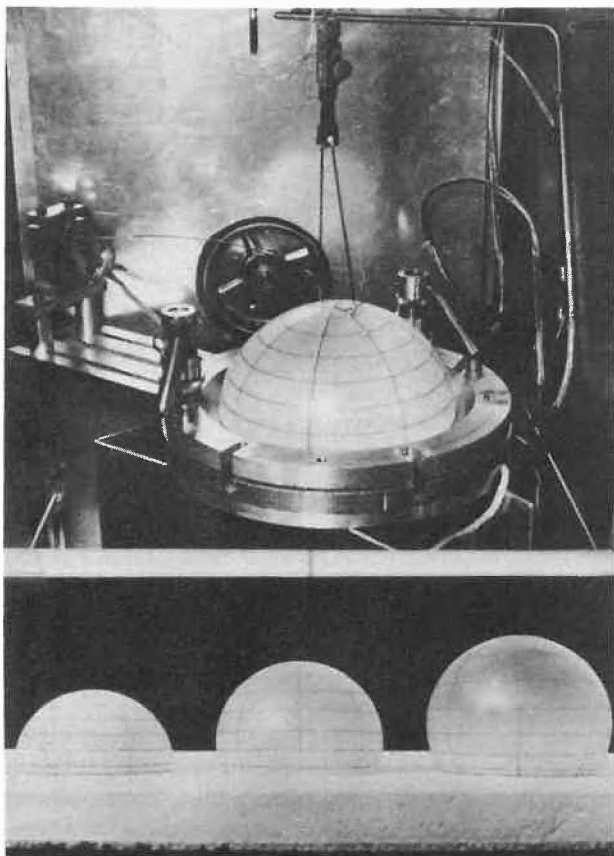


Abb. 21: Demonstration der bubble-inflation-Technik zur biaxialen Dehnung von Polymer-Schmelzen, angewendet von DeVries und Bonnebat bei Polystyrol und PVC [72].

Dehnungsrheometer zu entwickeln, das für verschiedenartige Dehnmoden eingesetzt werden kann. Das Kernstück der Apparatur ist dabei eine neu konstruierte rotierende Klemme, die in Abb. 22 abgebildet ist [65]. Die Klemme besteht im wesentlichen aus zwei mit Längsnuten versehenen Zylindern, die im Innern je einen Schritt-Motor und das notwendige Getriebe enthalten. Die Klemme ist elastisch so gelagert, dass sie in Richtung des Materialeinzuges, der zwischen den beiden rotierenden Walzen RC erfolgt, und dazu senkrecht proportional zu den wirkenden Kraftkomponenten ausgelenkt wird. Auf diese Weise werden die Kraftkomponenten messtechnisch erfasst. Das durch die beiden Walzen RC eingezogene Material wird auf die Walze WU aufgewickelt, ohne dass der Nullpunkt und die Eichkurven für die beiden Kraftkomponenten beeinflusst werden.

Wenn zwei derartige Klemmen einander gegenüber aufgestellt werden, so kann man mit einer bandförmigen Materialprobe den einfachen Zugversuch ausführen. Dabei ist die Drehzahl für alle Walzen in den beiden Klemmen gleich. Für die äquibiaxiale Dehnung verwenden wir acht rotierende Klemmen und ordnen sie zu einem Kreis an wie in Abb. 23. Die Probe besteht aus einer kreisförmigen Scheibe von zu Beginn 5 mm Dicke und 350 mm Durchmesser. Die ersten Untersuchungen

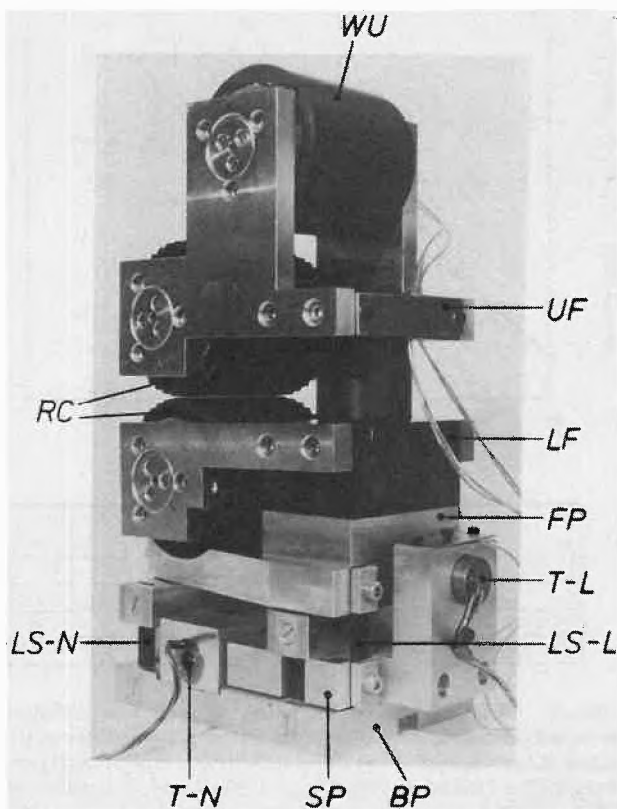


Abb. 22: Rotierende Klemme für multiaxiale Dehnungen von Polymer-Schmelzen. RC = rotierende Walzen, UF = oberer Rahmenteil, in dem die obere der beiden Walzen RC und eine weitere Aufwickelwalze WU gelagert ist, LF = unterer Rahmen, der auf einer Rahmenplatte FP sitzt, die mit vier Blattfedern LS-L an einer Zwischenplatte SP befestigt ist. Diese ist ihrerseits mit weiteren vier Blattfedern LS-N mit der Basisplatte BP verbunden. Bei Kraftausübung auf RC wird die gesamte Klemme elastisch ausgelenkt, und die Kraftkomponenten in Längs- und Querrichtung zum Probeneinzug werden durch die beiden Wegaufnehmer T-L und T-N als elektrische Signale erfasst.

sind mit Polyisobutylen ausgeführt worden, das bei Raumtemperatur als Schmelze vorliegt. Zunächst werden die Oberteile der rotierenden Klemmen abgenommen und die Probe eingelegt. Um das Durchhängen der Polyisobutylenscheibe durch den Einfluss der Schwerkraft zu verhindern, dient in der Mitte der Anordnung ein mit Talkum-Pulver bedeckter Tisch als Auflage. Wenn nach dem Zusammenbau der Klemmen die Apparatur eingeschaltet wird, wird die Probe radial gedehnt und an jeder Klemme wird die am Rand der Probe wirkende Kraft gemessen. Allerdings würde eine Schwierigkeit auftreten, da nach Durchgang durch die Berührungslinie der Walzen das Material aussen nicht mehr gedehnt wird. Deshalb sind zwischen den Klemmen pneumatisch betätigte Scheren C_i angebracht, die intermittierend in die Probe einschneiden und so außerhalb des Referenzkreises die Probe in acht Bänder zerschneiden. Diese werden auf die oberen Walzen der Klemmen aufgewickelt. Zu jedem Schnittzeitpunkt wird mit den acht Schnittpitzen ein neuer Referenzkreis de-

finiert. Der Kraftverlauf ist dann unstetig, es zeigen sich jeweils kleine Sprünge wegen der Reduktion des Referenzquerschnittes. Die berechnete Spannung hat jedoch den erwarteten stetigen Verlauf [62, 76].

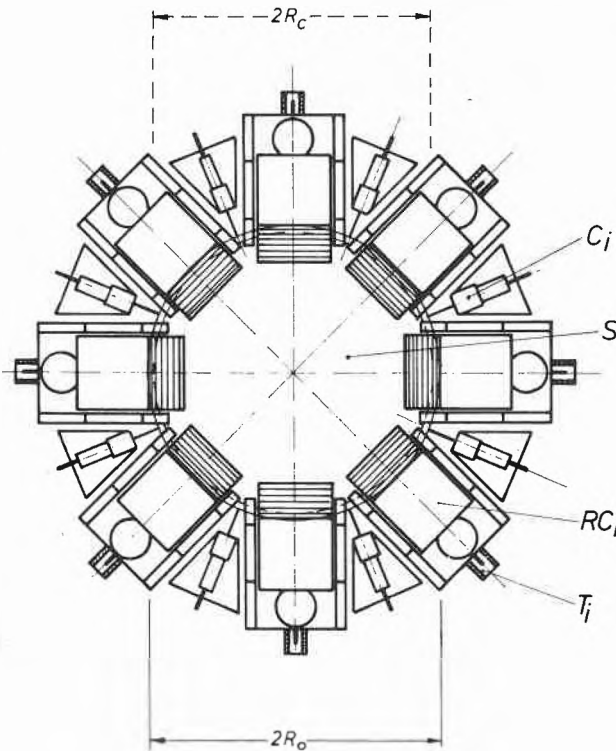
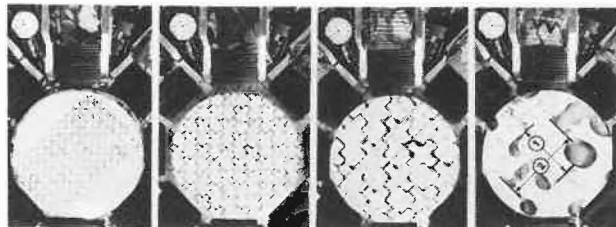


Abb. 23: Acht rotierende Klemmen nach Abb. 22 bilden in kreisförmiger Anordnung das Dehnungsrheometer für äquibiaxiale Dehnung. Die Scheren C_i zwischen den Klemmen RC_i schneiden diskontinuierlich die scheibenförmige Probe S ausserhalb der Berührungslinie der Walzenpaare in acht Bänder, die auf die Klemmen aufgewickelt werden und dadurch die Kraftmessung nicht stören.



t_w	47.4"	1'15.0"	1'42.6"	2'21.2"
t [s]	0	27.6	55.2	93.8
① L [mm]	3.7	6.7	12.8	32
λ	1	1.81	3.46	8.67
ϵ	0	0.59	1.24	2.16
② L [mm]	5.1	9.1	17.7	4.0
λ	1	1.78	3.43	7.84
ϵ	0	0.58	1.23	2.06

Abb. 24: Blick von oben auf das Rheometer nach Abb. 23 mit einer eingelegten Polyisobutylene-Probe, auf die ein Muster aufgedruckt ist. Links (Versuchszeit $t = 0$): die unverformte Probe vor dem Einschalten der Antriebsmotoren. Zunehmend nach rechts: die Probe in verschiedenen Stadien der Deformation. Man erkennt bereits visuell, dass die Dehnung gleichmässig äquibiaxial erfolgt. Die Probe (Anfangsdicke 5 mm) kann ohne zu reissen auf 10–12 μ m Dicke ausgezogen werden. Die Verstreckungsverhältnisse λ und die Dehnungen ϵ (im Hencky-Mass) sind für zwei verschiedene Richtungen ① und ② angegeben, deren Orientierung im rechten Bild eingetragen ist.

Obwohl bei dieser Anordnung ein Kreis durch ein Oktagon approximiert wird, ist die Deformation recht homogen. Das sieht man eindrucksvoll aus Abb. 24, bei der ein aufgedrucktes Muster zu verschiedenen Zeitpunkten der Deformation abphotographiert worden ist. t ist die Versuchsdauer. Eine genaue Ausmessung der Homogenität der Verformung umfasste 50 Messpunkte [75].

Bei einem guten äquibiaxialen Versuch stimmen die auf die acht Klemmen ausgeübten Kräfte überein, aus denen die radiale Zugspannung σ_r ermittelt wird. Der Dehnungsverlauf $\epsilon_r(t)$ folgt aus der Auswertung der photographischen Aufnahmen des auf die Probe aufgetragenen Musters. Als Gesamtergebnis erhält man schliesslich die für die äquibiaxiale Dehnung massgebende Dehnviskosität. Dieses Ergebnis wird zusammen mit den für andere Dehnmoden erzielten Ergebnissen im folgenden Abschnitt behandelt, wobei sich eine neue Definition der Dehnviskositäten als sehr effizient erwiesen hat.

9. Klassifikation und Durchführung allgemeiner Dehnversuche

Für allgemeinere Dehnversuche erscheint es zweckmässig, ein neues Klassifikationssystem einzuführen [65, 75]. Dabei soll noch die Einschränkung gelten, dass während eines Versuches die Hauptdehnungsgeschwindigkeiten zeitlich konstant bleiben. Solange die Polymer-Schmelzen als inkompressible Flüssigkeiten angesehen werden können, sind nur zwei der Hauptdehnungsgeschwindigkeiten voneinander unabhängig, da für derartige Dehnströmungen die Kontinuitätsgleichung lautet:

$$\nabla \cdot v = \dot{\epsilon}_{11} + \dot{\epsilon}_{22} + \dot{\epsilon}_{33} = 0 \tag{9}$$

Wir ordnen die Hauptdehnungsgeschwindigkeiten so, dass

$$\dot{\epsilon}_{11} \equiv \dot{\epsilon}_0 > \dot{\epsilon}_{22} > \dot{\epsilon}_{33} \tag{10}$$

Die maximale Hauptgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_0 = \dot{\epsilon}_{11}$ ist der erste Versuchsparameter, der zweite Versuchsparameter wird durch das Verhältnis

$$m = \dot{\epsilon}_{22}/\dot{\epsilon}_{11} = \dot{\epsilon}_{22}/\dot{\epsilon}_0 \tag{11}$$

gebildet.

Bei den hier betrachteten zeitlich konstanten Dehnungsgeschwindigkeiten, die zum Zeitpunkt $t = 0$ eingeschaltet werden, lautet mit den Versuchsparametern $\dot{\epsilon}_0$ und m der Tensor der Deformationsgeschwindigkeit

$$\mathbf{e}(t) = \dot{\epsilon}_0 h(t) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & -(1+m) \end{pmatrix} \tag{12}$$

Jeder Versuch lässt sich als Punkt in der $\dot{\epsilon}_{11}$ - $\dot{\epsilon}_{22}$ -Ebene darstellen, so wie das in Abb. 25 gezeigt ist. Als Spezialfälle sind die auf den eingezeichneten Geraden liegen-

den Versuchsführungen anzusehen mit $m = -0,5$ für die bereits behandelte einfache Dehnung, $m = 1$ für die äquibiaxiale Dehnung und $m = 0$ für die planare Dehnung. Die schraffierte Fläche von Abb. 25 gibt den Gültigkeitsbereich an, innerhalb der die Versuchsführungen mit zeitlich konstanten Dehngeschwindigkeiten liegen. Der Versuchsparameter $\dot{\epsilon}_0$ repräsentiert demnach die Intensität, d.h. die Geschwindigkeit der Deformationskomponenten, der Parameter m zeigt die Versuchsmode an.

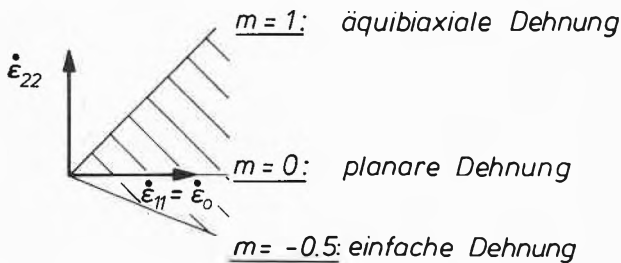


Abb. 25: Darstellung der Versuchsführung bei multiaxialer Dehnung mit zeitlich konstanten Dehngeschwindigkeiten in der $\dot{\epsilon}_{11}\dot{\epsilon}_{22}$ -Ebene und Lage der drei Spezialfälle: Einfache Dehnung ($m = -0,5$), äquibiaxiale Dehnung ($m = 1$) und planare Dehnung ($m = 0$).

Versuche der vorbeschriebenen Art können wieder mit den rotierenden Klemmen von Abb. 22 durchgeführt werden, wobei die geometrische Anordnung der Klemmen dem Versuchsparameter m entsprechen muss. Beispielsweise lässt sich die planare Dehnung mit $m = 0$, bei der in Richtung x_2 sich die Abmessungen der Probe während des Versuches nicht ändern dürfen, durch die rechteckige Anordnung nach Abb. 26 ausführen. Die Probe wird dabei in Richtung x_1 gedehnt, dadurch dass sich die Klemmen A–F mit konstanter Geschwindigkeit drehen, während die Klemmen H und G nur zum Einspannen der streifenförmigen Probe verwendet werden und zur Messung der wirkenden Zugkraft in Richtung x_2 , ohne dass diese beiden Klemmen in Rotation gesetzt werden. Wieder sind Schneidelemente (Scheren) C_i notwendig, um ausserhalb der Deformationszone den Rand der Probe in Bänder zu schneiden, damit das Restmaterial aufgewickelt werden kann. Als Referenzfläche ist bei dieser Versuchsführung nur die Fläche anzusehen, die zwischen den Klemmen A und B liegt, genauer die durch die Länge L_c zwischen gegenüberliegenden Scherenspitzen und die Breite W_c gebildet wird. Die Deformation in den Ecken der streifenförmigen Probe ist unübersichtlich, doch sind diese Ecken weit genug von der Referenzfläche entfernt, innerhalb der durch photographische Aufnahme eines Referenzmusters nachgewiesen werden konnte, dass dort die Deformation homogen ist und der Forderung $m = 0$ entspricht [65, 76].

Die planare Dehnungsmodi ist insofern interessant, weil zwei physikalisch unabhängige Materialinformationen zu erhalten sind, nämlich einmal die Spannung

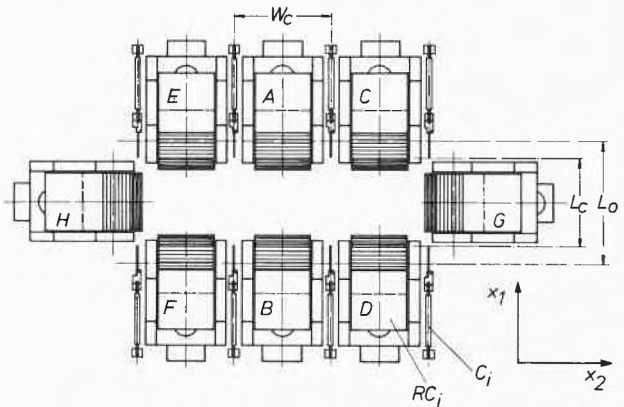


Abb. 26: Rechteckige Anordnung der rotierenden Klemmen von Abb. 22 zur Ausführung von planaren Dehnversuchen an einer Polyisobutyl-Schmelze. Weitere Erklärung siehe Text.

$\sigma_1 = p_{11} - p_{33}$ in Zugrichtung x_1 , wobei die auf Klemme A bzw. B wirkende Zugkraft in Richtung x_1 durch die jeweilige Probendicke und die Weite W_c zu dividieren ist, und in Richtung x_2 die Zugspannung $\sigma_2 = p_{22} - p_{33}$, die die Querkontraktion verhindert und die gebildet wird aus der Summe der in Richtung x_2 wirkenden Kräfte auf die Klemmen C, D und G, wobei die Summe dieser Kräfte durch die Probendicke und den Abstand L_c , bzw. seiner jeweiligen zeitlichen Zunahme bis zum nächsten Schnitt, zu dividieren ist.

Auf die Darstellung der einzelnen Spannungen bzw. auf die noch nicht ganz befriedigende Versuchsführung, insbesondere was das stufenförmige Einschalten der Deformationsgeschwindigkeit betrifft, soll hier nicht eingegangen werden [65, 76]. Vielmehr soll eine neue Definition des Viskositätsbegriffes bei diesen allgemeinen Dehnungsuntersuchungen vorgestellt werden, die sich für die Diskussion des Materialverhaltens und für den Vergleich mit dem Verhalten im einfachen Scherversuch als ausserordentlich zweckmässig erwiesen hat [65, 75]. Obwohl die «richtige» rheologische Materialgleichung für Polymer-Schmelzen noch nicht bekannt ist, gilt für infinitesimal kleine Verformungen der linear-viskoelastische Grenzfall. Für inkompressibles linear-viskoelastisches Material lautet die Materialgleichung

$$p(t) + p\mathbf{1} = 2 \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\epsilon}(t') dt' \quad (13)$$

Dabei ist p wieder der Spannungstensor, $\mathbf{1}$ der Einheits-tensor, p der hydrostatische Druck, G der linear-viskoelastische Relaxationsmodul und $\dot{\epsilon}$ der bereits mit Gleichung (3) eingeführte Tensor der Deformationsgeschwindigkeit. Für die einfache Scherströmung (Scher-Spannungsversuch) erhält man den Schubspannungsverlauf nach Gleichung (14), wobei das auftretende Integral zur Definition der linear-viskoelastischen Scher-Spannviskosität $\eta^0(t)$ dient:

$$p_{21}(t) = \gamma_0 \int_0^t G(t-t') dt' = \gamma_0^0 \eta^0(t) \quad (14)$$

Für die hier betrachteten Dehnströmungen gilt als Deformationsgeschwindigkeit der Ausdruck von Gleichung (12). Der Spannungstensor nimmt dabei die Form an

$$p = \begin{pmatrix} p_{11} & 0 & 0 \\ 0 & p_{22} & 0 \\ 0 & 0 & p_{33} \end{pmatrix} \quad (15)$$

Da wegen der Inkompressibilität nur Normalspannungsdifferenzen massgebend sind, betrachten wir hier die bereits oben eingeführten «Zugspannungen» $\sigma_1 = p_{11} - p_{33}$ und $\sigma_2 = p_{22} - p_{33}$. Die dritte Differenz ergibt sich aus σ_1 und σ_2 : zu $\sigma_3 = p_{11} - p_{22} = \sigma_1 - \sigma_2$. Mit der Materialgleichung (13) erhält man für linear-viskoelastisches Material

$$\sigma_1(t) = 2\dot{\epsilon}_0(2+m) \int_0^t G(t-t')dt' = 2\dot{\epsilon}_0(2+m)\overset{\circ}{\eta}(t) = \dot{\epsilon}_0\overset{\circ}{\eta}/A_1 \equiv \dot{\epsilon}_0\overset{\circ}{\mu}_1/A_1 \quad (16a)$$

$$\sigma_2(t) = 2\dot{\epsilon}_0(1+2m) \int_0^t G(t-t')dt' = 2\dot{\epsilon}_0(1+2m)\overset{\circ}{\eta}(t) = \dot{\epsilon}_0\overset{\circ}{\eta}/A_2 \equiv \dot{\epsilon}_0\overset{\circ}{\mu}_2/A_2 \quad (16b)$$

Dabei ist das bereits in Gleichung (14) auftretende Integral, das bei linearem Material dem $\overset{\circ}{\eta}(t)$ entspricht, durch die Bezeichnung $\overset{\circ}{\mu}_1$ und $\overset{\circ}{\mu}_2$ ersetzt worden, da es sich auf die gemessenen Grössen σ_1 und σ_2 bezieht. Ausserdem treten in den beiden Gleichungen Vorfaktoren A_1 und A_2 auf, die die Versuchsmode – ausgedrückt durch m – enthalten. Auf diese Weise werden zwei Dehnviskositäten $\overset{\circ}{\mu}_1$ und $\overset{\circ}{\mu}_2$ definiert, die für linear-viskoelastisches Material bzw. den linearen Grenzfall, unabhängig von der Versuchsmode, mit der linearen Spannviskosität für Scherung $\overset{\circ}{\eta}(t)$ übereinstimmen.

Eine entsprechende Beziehung lässt sich für die dritte Normalspannungsdifferenz $\sigma_3 = p_{11} - p_{22}$ aufstellen. Für die einfache und die äquibiaxiale Dehnung ist leicht zu zeigen, dass jeweils eine der zugehörigen drei Dehn-Spannviskositäten undefiniert ist und die Vorfaktoren der beiden übrigen übereinstimmen. Bei der planaren Dehnung dagegen sind alle drei Spannviskositäten definiert und es treten zwei verschiedene Vorfaktoren auf, nämlich $A_1 = 1/4$ und $A_2 = A_3 = 1/2$. Das liegt natürlich an der gegenüber der einfachen und äquibiaxialen Versuchsführung geringeren Symmetrie der Deformation. Die obigen Definitionen der linear-viskoelastischen Dehn-Spannviskositäten $\overset{\circ}{\mu}_i$ werden auch im nicht-linearen Fall beibehalten, wobei der obere Index (\circ) entfällt. Auf diese Weise ist es möglich, das nicht-lineare Verhalten effizient darzustellen, da als Referenz die linear-viskoelastische Scherviskosität $\overset{\circ}{\eta}(t)$ verwendet wird.

In Abb. 27 sind die Resultate für die einfache und die äquibiaxiale Dehnung einer Polyisobutylen-Schmelze abgebildet. Ausserdem ist die linear-viskoelastische Scherviskosität $\overset{\circ}{\eta}$ (gemessen bei $\dot{\gamma}_0 = 5 \times 10^{-4} s^{-1}$) eingetragen. Sehr deutlich ist die für den einfachen Zugversuch ($m = -0,5$) starke Zunahme der Spannviskosität gegenüber dem linearen Verhalten zu erkennen, wie das be-

reits vom Polyäthylen (Abb. 18) bekannt ist. Wie dort nehmen die Abweichungen mit zunehmender Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_0$ zu. Bei äquibiaxialer Dehnung ($m = 1$) liegen nach dem linear-viskoelastischen Anlauf die Kurven zunächst unterhalb der Scherviskosität und zwar um so mehr, je höher die Dehngeschwindigkeit ist. Bei längeren Zeiten ist eine Richtungsumkehr und sogar ein Überschneiden der Kurven von $\overset{\circ}{\mu}_1(t)$ und $\overset{\circ}{\eta}(t)$ zu erkennen.

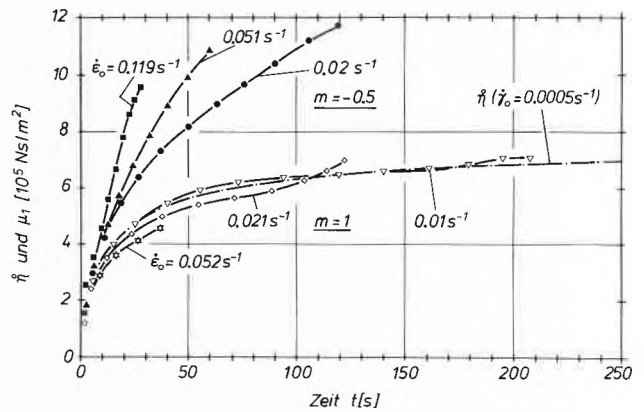


Abb. 27: Dehnviskositäten $\overset{\circ}{\mu}_1$ bei einfacher ($m = -0,5$) und äquibiaxialer ($m = 1$) Dehnung von Polyisobutylen (Oppanol B15 der BASF AG, Ludwigshafen a. Rhein) bei 23°C und Vergleich mit der linear-viskoelastischen Scher-Spannviskosität $\overset{\circ}{\eta}(t)$.

Für die planare Dehnung sind die Ergebnisse überraschend. Zunächst liegen die beiden Kurven $\overset{\circ}{\mu}_1$ und $\overset{\circ}{\mu}_2$ bei der geringsten Dehngeschwindigkeit recht gut beieinander und stimmen mit $\overset{\circ}{\eta}(t)$ befriedigend überein (die Abweichungen am Schluss gegenüber $\overset{\circ}{\eta}$ dürften auf messtechnische Schwierigkeiten zurückzuführen sein). Bei höheren Dehngeschwindigkeiten ist sehr deutlich zu erkennen, dass $\overset{\circ}{\mu}_1$ über $\overset{\circ}{\eta}$ ansteigt, wo hingegen $\overset{\circ}{\mu}_2$ unter $\overset{\circ}{\eta}$ zurückbleibt.

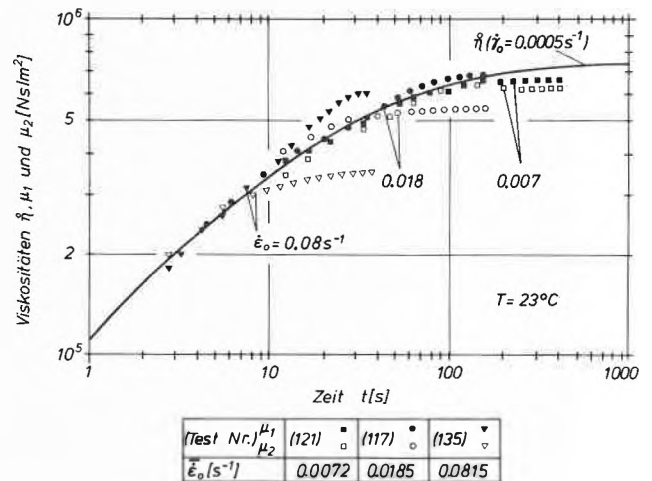


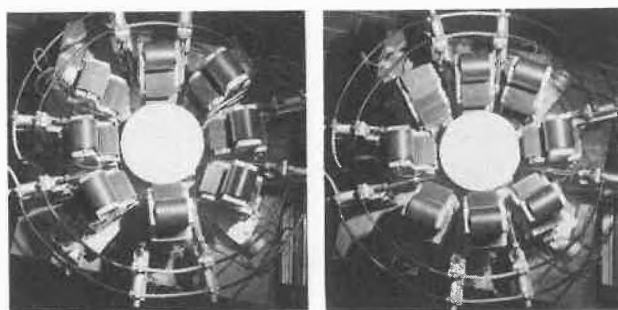
Abb. 28: Dehnviskositäten $\overset{\circ}{\mu}_1$ und $\overset{\circ}{\mu}_2$ für die planare Dehnung ($m = 0$) und zum Vergleich $\overset{\circ}{\eta}(t)$. Material und Messtemperatur wie bei Abb. 27.

Wir wollen darauf hinweisen, dass die korrekte Materialgleichung für Polymer-Schmelzen die hier beschriebenen neuen Ergebnisse beschreiben muss. Die in dieser Materialgleichung auftretenden Materialfunktionen können durchaus verschieden von den mannigfaltigen chemischen Strukturparametern abhängen. So können die Verfestigung (μ_1 in Abb. 27 und 28) in Dehnungsrichtung und die Entfestigung in Querrichtung (μ_2) durchaus mit verschiedenen Strukturparametern der Schmelze gekoppelt sein.

10. Weitere Versuchsführungen

Natürlich stellen die bisher behandelten Dehnströmungen noch keineswegs den allgemeinen Fall dar, einmal kann die Intensität der Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_0$ nicht als konstant, sondern als beliebige Zeitfunktion eingesetzt werden, zum zweiten aber ist die bisherige Betrachtung einschränkend, weil das Verhältnis der Hauptdehnungsgeschwindigkeiten sich zeitlich verändern kann, also m als Funktion von t anzusetzen ist. In diesem Fall ist dann wiederum der Einfluss einer bis zu einem gewissen Zeitpunkt t_1 erzielten Molekularorientierung auf die Anisotropie des Spannungszustandes zu erwarten, wenn bei t_1 sich die Hauptachsen des Deformationsgeschwindigkeitstensors drehen. Das würde bei Dehnung etwa der Thematik entsprechen, die für den Fall der Scherströmung in Abschnitt 5 behandelt worden ist.

In der Tat ist eine solche Drehung bis zu einem gewissen Grade mit der vorgeschriebenen Anordnung möglich. Die rotierenden Klemmen müssen zusätzlich auf Podeste aufmontiert werden, mit deren Hilfe jede Klemme um die Mitte der Berührungslinie der beiden rotierenden Walzen gedreht werden kann. Ein erster Vorversuch wurde mit der Anordnung nach Abb. 29 ausgeführt. Der linke Teil der Figur zeigt die Anord-



$$0 < t < t_1: \dot{\epsilon}_{11} = \dot{\epsilon}_0 = 0.04 \text{ s}^{-1} \\ \dot{\epsilon}_{22} = 0.02 \text{ s}^{-1} \\ m = 0.5$$

$$t > t_1: \dot{\epsilon}_{11} = 0.04 \text{ s}^{-1} \\ \dot{\epsilon}_{22} = 0.08 \text{ s}^{-1} \\ (m = 2)$$



Abb. 29: Dehnungsrheometer mit rotierenden Klemmen, geeignet zur Drehung der Hauptachsen der Deformationsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt t_1 . Mit dieser Anordnung konnte bei t_1 die Versuchsmode $m = 0,5$ in eine Versuchsmode $m = 2$ verändert werden. $\dot{\epsilon}_{11} = 0,04 \text{ s}^{-1}$ wird während der ganzen Versuchsdauer konstant gehalten, $\dot{\epsilon}_{22}$ ändert sich bei t_1 von $0,02 \text{ s}^{-1}$ auf $0,08 \text{ s}^{-1}$. Versuchsmaterial wie in Abb. 24 und 27 [76].

nung und die Messbedingungen für den ersten Teil der Versuchsführung ($t < t_1$). Die Komponenten der Dehnungsgeschwindigkeit waren dabei $0,04 \text{ s}^{-1}$ in Richtung x_1 und $0,02 \text{ s}^{-1}$ in Richtung x_2 . Bei $t = t_1$ wurden die Dehnungsgeschwindigkeit in Richtung x_2 erhöht auf $0,08 \text{ s}^{-1}$ und vier der acht Klemmen gedreht, so dass auch bei der geänderten Dehnungsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{22}$ die Geschwindigkeiten der Probe und die Umfangsgeschwindigkeiten der Walzen im Zentrum der Berührungslinie der Walzen die gleiche Richtung haben. Natürlich kann für diese Versuchsführung die Charakterisierung des Materials durch die oben eingeführten Viskositäten nicht mehr erfolgen, da mit $m \neq \text{const.}$ die notwendigen Voraussetzungen fehlen.

Wegen weiterer Einzelheiten und die Diskussion der Messergebnisse sei auf Ref. [76] verwiesen.

11. Schlussbemerkungen und Ausblick

Die vorstehenden Ausführungen zeigen, dass von den ersten Anfängen der Kapillarrheometrie bis zum heutigen Tag ständig Neu- und Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der Rheometrie der Polymer-Schmelzen stattgefunden haben. Die Motivation ging häufig von Problemen der Kunststoff-Technik und dementsprechend von Industrie-Laboratorien aus. Das jüngste Kind ist die Untersuchung des Dehnverhaltens, wofür erst in der allerletzten Zeit Weiterentwicklungen eingeleitet werden konnten, die von der einschränkenden Betrachtung der einfachen Dehnung wegführen. Dabei haben sich neuartige Bauelemente bewährt, die für weiterführende und schliesslich auch kommerzielle Geräte Verwendung finden sollen.

Dem in der Praxis tätigen Industriechemiker ist mit den hier vorgelegten Ausführungen nur dann geholfen, wenn er selbst mit kommerziell erhältlichen Messgeräten derartige Untersuchungen nachvollziehen kann, um die Konsequenzen einer Variation der Strukturparameter auf die der Messung zugänglichen rheologischen Grössen zu ermitteln. Hier treten Schwierigkeiten auf, die in Zukunft überwunden werden müssen, nämlich die Verringerung der apparativen Abmessungen, um mit kleinen Proben Untersuchungen durchführen zu können, weiterhin die Herstellung von Ausgangsproben für die Messungen mit einer wohldefinierten rheologischen und thermischen Vorgeschichte sowie mit präzisen geometrischen Abmessungen und schliesslich die Frage der Messung bei erheblich höheren Temperaturen. Wir sind der Meinung, dass es möglich sein sollte, diese hier gestellten Aufgaben zu lösen unter Zuhilfenahme der vorbeschriebenen Bauelemente, aber auch mit anderen Methoden, die hier nicht behandelt werden konnten, z. B. die Strömungsdoppelbrechung [28] zur Messung des Spannungszustandes.

Ein weiterer, hier nicht behandelte Aspekt der Rheometrie der Polymer-Schmelzen betrifft die Anwendung rheologischer Methoden zur on-line-Produktionskontrolle bei der Herstellung und Verarbeitung der Kunst-

stoff-Rohstoffe, insbesondere der Thermoplaste, aber auch zur Untersuchung der Aushärtungsreaktionen bei den Duromeren. Zusammen mit den hier vorgestellten

Methoden zeigen diese Aktivitäten, dass die Entwicklung der Rheometrie der Polymer-Schmelzen noch längst nicht zum Abschluss gekommen ist.

Literaturverzeichnis

- 52 E. Jenckel und K. Ueberreiter: *Z. physikal. Chemie A* 182, 361 (1938).
 53 C.J.S. Petrie: *Elongational Flows*, Pitman, London 1979.
 54 H.J. Karam und J.C. Bellinger: *Trans. Soc. Rheol.* 8, 61 (1964).
 55 F.N. Cogswell: *Plastics & Polymers* 36, 109 (April 1968).
 56 H. Münstedt: *Rheol. Acta* 14, 1077 (1975).
 57 H. Münstedt: *J. Rheol.* 23, 421 (1979).
 58 G.V. Vinogradov, B.V. Radushkevich und V.D. Fikhman: *J. Polymer Sci. A-2*, 8, 1 (1970).
 59 G.V. Vinogradov, V.D. Fikhman, B.V. Radushkevich und A. Ya. Malkin: *J. Polymer Sci. A-2*, 8, 657 (1970).
 60 J. Meissner: *Rheol. Acta* 8, 78 (1969).
 61 J. Meissner: *Rheol. Acta* 10, 230 (1971).
 62 J. Meissner, T. Raible und S.E. Stephenson: *J. Rheol.* 25, 1 (1981) und 25, 673 (1981).
 63 J. Meissner: *Trans. Soc. Rheol.* 16, 405 (1972).
 64 T. Raible: *Material und Technik* 10, 159 (1982).
 65 J. Meissner, S.E. Stephenson, A. Demarmels und P. Portmann: *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 11, 221 (1982).
 66 A. Franck, F. Rakoczi und J. Meissner: in Vorbereitung.
 67 H. Münstedt und H.M. Laun: *Rheol. Acta* 18, 492 (1979).
 68 F.T. Trouton: *Proc. Roy. Soc. A* 77, 426 (1906).
 69 H. Chang und A.S. Lodge: *Rheol. Acta* 11, 127 (1972).
 70 H. Münstedt und H.M. Laun: *Rheol. Acta* 20, 211 (1981).
 71 T. Raible: Dissertation Nr. 6751 ETH-Zürich 1981.
 72 A.J. DeVries, C. Bonnebat und J. Beautemps: *J. Polymer Sci: Polymer Symposia* 58, 109 (1977).
 73 D.D. Joye, G.W. Poehlein und C.D. Denson: *Trans. Soc. Rheol.* 16, 421 (1972).
 74 Sh. Chartraei, C.W. Macosco und H.H. Winter: *J. Rheol.* 25, 433 (1981).
 75 S.E. Stephenson: Dissertation Nr. 6664 ETH-Zürich 1980.
 76 A. Demarmels: Dissertation Nr. 7345 ETH-Zürich 1983.

Blooming and Decline of the Two-electron Bond 1916-1984*

Christian Klixbüll Jørgensen

Département de Chimie minérale, analytique et appliquée, Université de Genève, CH-1211 Geneva 4

Abstract

Coordination numbers N between 5 and 16 in inorganic and organo-metallic compounds are discussed, and special cases of the Lewis paradigm, such as the hybridization hypothesis and the Kimball model, are critically compared with the more recent cross-fertilization between quantum chemistry and experimental studies of optical and photoelectron spectra. The relation between acidity and oxidizing character is shortly analyzed.

Lewis [1] suggested that the typical chemical bond is effectuated by two electrons, that well-behaved elements have 8 outer electrons (either shared as electron pairs with adjacent atoms, or remaining on the atom as lone-pairs) and, if the coordination number N is at most 4, then $2N$ among the 8 electrons form single bonds (double and triple bonds being assigned 4 or 6 electrons). In view of this proposal being made eight years before Stoner rationalizing the Periodic Table by nI -shells accomodating at most $(4I + 2)$ electrons, it would be unfair to criticize the Periodic Table seen on the walls of American barber shops with electrons clustered two and two on four of the corners of a cube (selecting a regular tetrahedron). It must also be admitted that aliphatic organic compounds, and in particular the almost non-polar alkanes, are admirably described by this model. However, the problems ap-

pear at a very fundamental level. Children are indoctrinated that «all compounds consist of molecules». This is certainly true in the gaseous state at reasonable temperature and pressure (say, below 1000°C and 20 atm.) but the majority of inorganic compounds in condensed matter (liquids; vitreous, amorphous and crystalline solids) do not contain distinct molecules, and a large part are perceptibly non-stoichiometric. The modification of the Lewis electron-pair description by amendments and exceptional inorganic cases reminds one about the Ptolemaic epicycles attempting to save the geocentric system.

Quantum chemistry has the last 50 years divided in a rather difficult «vertical» area and an exceedingly difficult (and probably in part impossible) «adiabatic» area. The «vertical» area grew out of the major triumph of early quantum mechanics, the line-spectra of monatomic entities [2,3] and is concerned with optical excitations studied by absorption [4-6] and luminescence [7-9] spectra, and with photo-electron spectra [10-13]. The word «vertical» refers to the potential curves of a diatomic molecule. Both the experimental techniques of optical excitation and photoelectron ionization follow Franck and Condon's principle of nuclei staying immobile during the quantum jump between the electronic wave-functions, and both have provided strong and quite unexpected evidence for the

* Based on a lecture at the University of Zürich, 9. December 1983: Gibt es Zwei-Elektronenbindungen und gibt es Atome in Verbindungen? — 67 Jahre Kommentare über Lewis und Kossel.

utility of molecular orbital (M.O.) configurations in oligoatomic chromophores, involving both low-lying (partly filled or empty in the groundstate), highest filled (H.O.M.O.) and penultimate M.O. (previously considered as calculational artifacts). As far goes inner shells, condensation of atoms to metallic elements, or chemical bonding, typically modifies the ionization energies by some 5 to 10 eV (higher than usual bond dissociation energies). The relations between isoelectronic series with $K = (Z - z)$ electrons (Z being the atomic number and z the oxidation state) and X-ray spectra first emphasized by Kossel in 1916 [14-16] are not only determined by the fractional atomic charges and by the Madelung potential due to the surrounding ions [5,17] but to a comparable extent by relaxation effects [12,18] closely related to the idea of chemical polarizability [19]. Chemical reactions are «adiabatic» in the sense that the n nuclei move, and a major difficulty for quantum chemistry is that the motion takes place on $(3n-5)$ -dimensional potential surfaces (since six degrees of rotational and translational freedom are removed in the Born-Oppenheimer approximation, when n is at least 3).

Today, it is appropriate to say that chemistry is the mutual adaptation of the electronic density to a set of nuclei with charges Z_1, Z_2, \dots moved to (relative or absolute) minima of energy. The internal constitution of nuclei would have very little relevance for chemists, if it was not for the recent evidence [20] that niobium may contain unsaturated quarks to the extent of one per 10^{20} units of atomic weight (or 6000/g). Such carriers of fractional charge [21-25] intercalates new «elements» with $(Z \pm 1/3)$ in the Periodic Table, which are expected to undergo strong geochemical fractionation, because they cannot be fully neutralized by electrons.

In a static description of «chemical bonds» the preliminary proposition is that an ideal gas of geometrical points has a distribution of radial probability $P(r)$ relative to one point at origo proportional to $4\pi r^2 dr$. It is more informative to divide an observed $P(r)$ by this factor. X-ray diffraction studies of crystalline solids indicate very closely (or exactly) the nuclear equilibrium positions, which are also found by neutron diffraction. If these two techniques are applied to liquids and glasses (or electron diffraction to gaseous molecules) it is still possible to estimate $P(r)$ though the angular shape can no longer be determined. If we plot $P(r)$ for a large number of instances of two nuclei Z_1 and Z_2 it is well-known that there are no very short r occurring. A narrow, strong maximum occurs at $r = R$ which we take as a manifestation of a «chemical bond». The half-width of this maximum has the order of magnitude 0.1 Å, and it is not much broader than the mean dispersion at room temperature due to thermal vibrations. The peak at R is somewhat asymmetric, it is much more frequent for a «bond» to be $(R + 0.2)$ than $(R - 0.2)$ Å. Cases of exceptionally low r

(such as N_2 compared with hydrazine or azobenzene; and the two linear uranyl bonds [8] in $UO_2(O_2NO)_3$) frequently correspond to very low chemical reactivity. The maximum of $P(r)$ at R is followed by a broad valley with very few examples (weak sulphur-sulphur and iodine-iodine interactions may fall in this interval, and traditionally, short hydrogen bonds FHF⁻ and OHO are also included, because the hydrogen atoms are difficult to localize with X-rays) before a hilly landscape of «van der Waals contacts» starting at least 1 Å beyond R . Slater [26] reactivated the idea of Bragg's that atoms show a roughly constant radius in condensed matter. One smoke-screen around this question is that the ionic radius of a cation is said to be 0.8 Å smaller than the «covalent radius» of M with the result that the observed R typically scatter only some 0.1 Å from the two kinds of $M + X$ radii. It must be added in all fairness that the Goldschmidt ionic radii are fixed by assuming direct contact between spherical anions in NaCl-type LiI and in CaF₂-type CeO₂. It may also be noted that the Cs-Cs internuclear distance in NaCl-type CsF is much shorter than in metallic caesium, without any evidence for «intermetallic bonding» in the fluoride.

The coordination number N is not always well-defined. It is the number of «bonds» if all nearest neighbour atoms with the same Z show the same r . It is a matter of taste how much longer (say 1.10 to 1.15 R) non-equivalent bonds can be, and still be counted in N . Such cases were recently discussed [27] with emphasis on N larger than 4, providing the counterexamples to the Lewis paradigm. The most common stereochemistry for $N=5$ is the trigonal bipyramid, though such species (like gaseous PCl_5) frequently disrupt (to solid $PCl_4^+PCl_6^-$). Tetragonal pyramids occur in the $K=48$ isoelectronic TeF_5 , IF_5 , XeF_5^+ and $OXeF_4$, the vanadyl ion $OV(OH_2)_4^{+2}$, in $Cu(NH_3)_5^{+2}$, in orange $Ni(CN)_5^3$ (diamagnetic $3d^8$ with $S=0$) and green $Co(CN)_5^3$ ($S=1/2$) able to form a purple dimer isosteric and isoelectronic with $(OC)_5MnMn(CO)_5$ of two octahedra «glued together» whereas F_5SSF_5 is not known to monomerize to SF_5 . For $N=6$, octahedral symmetry is by far the most frequent, and as first pointed out by Werner, occurs in the majority of d-group complexes. An isoelectronic series of main-group complexes is AlF_6^3 , SiF_6^2 , PF_6^- , SF_6 and ClF_6^+ . Mg(II), Al(III), Zn(II) and Ga(III) are known to form octahedral aqua ions in solution. Exceptional cases of $N=6$ are the trigonal prism of sulphur-containing ligands [5] and the two low-symmetry sites of cubic C-type M_2O_3 (isotypic Be_3P_2 and Mg_3P_2). Starting with $N=7$, there is generally very little preference [28] for a given $N=8,9,10\dots$ nor for a definite stereochemistry for a given N . Crystalline neodymium (III) salts are known to contain $Nd(OH_2)_9^{+3}$ with the same trigonal symmetry as the rhenium (VII) complex ReH_9^2 but it is still not known [29] whether the aqueous Nd(III) solution contains a mixture of $N=9$ and

8. A comparable, very careful, neutron scattering study [30] of strong calcium chloride solutions indicates a mixture ranging from $N=10$ to 6. The six bidentate nitrate ligands are known to provide approximately icosahedral $N=12$ in salts containing $\text{Nd}(\text{O}_2\text{NO})_6^{3-}$, $\text{Ce}(\text{O}_2\text{NO})_6^{2-}$ and $\text{Th}(\text{O}_2\text{NO})_6^{2-}$.

Though only reluctantly admitted by text-books, organometallic compounds frequently show $N=9$ to 16. The sandwich complexes (with identical M-C distances) of cyclopentadienide, benzene and cyclooctatetraenide such as $3d^6 \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ and $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ have $N=10$, the $3d^6 \text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ and $3d^5(S=1/2) \text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$ (readily obtained by oxidation) $N=12$ (like the mixed $4d^6$ complex involving the tropylium cation $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{C}_7\text{H}_7)$), and $\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$, $\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$, $\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ and $\text{Am}(\text{C}_8\text{H}_8)_2^-$ all have $N=16$. The same high N value is known from many U(IV) complexes $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ with one unidentate X^- , and from the cyclohexylisonitrile adduct $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{YbCNC}_6\text{H}_{11}$.

The hybridization theory contains the Lewis paradigm as an essential assumption, as previously discussed [31,32]. At this point, the light elements from beryllium to fluorine are in a more favourable position than all the subsequent elements in the sense that the 2s and 2p radial functions to a much better approximation can be put outside a parenthesis (to be multiplied by a linear combination of angular functions belonging to $l=0$ and 1). The physical reason behind this result is the tiny atomic core of only two electrons almost coinciding with the nucleus. It is probably a question of relative atomic size that NF_4^+ and ONF_3 are known (but not NF_5) and it should not be neglected that oxygen and nitrogen have $N=6$ in NaCl-type MgO, MnO, NiO, CdO and LaN and carbon $N=6$ in the molecules $\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4$ and $\text{CRu}_6(\text{CO})_{17}$ and in NaCl-type carbides. The amber-yellow(non-metallic) CaF_2 -type Be_2C is an interesting case. Not only is $N=8$ for carbon, but one mole of beryllium carbide contains 6 moles of inner-shell 1s electrons and 8 moles of loosely bound electrons, to be compared with 16 moles required by the $2N$ paradigm.

There is another point where the two-digit Z values form their own category. The sodium atom and all subsequent atoms have the correlation energy (relative to the well-defined configuration optimized in the Hartree-Fock wave-function) greater than the first ionization energy, removing the back-bone of the variation principle. The undisputed utility of electron configurations [5] (also in trans-neon elements) ramifies to classificatory K -values in compounds [16]. Positive S values are also implicitly rendered unlikely by the Lewis paradigm, though $S=5/2$ is particularly stable [11,31] in manganese (II) and iron (III), and $S=7/2$ in europium (II), gadolinium (III) and terbium (IV) [7,33]. In more recent times, «ligand field» theory is frequently used in the reverse, number of electrons in the partly filled d-shell (and the S value) being evalua-

ted from the observed absorption spectrum, assuming plausible N and symmetry.

The thesis defended [27] that N is mainly determined by relative atomic sizes can, obviously, not be the whole truth. When the amphoteric species in alkaline solution is $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$ but $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ or when tetrahedral TiCl_4 is found in strong hydrochloric acid (where $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] [\text{TiCl}_6]$ can be precipitated at once) other effects influence N . It might still be argued that $N=3$ in BF_3 and NO_3^- because of the small central atom, but $N=2$ must be enhanced by specific covalent bonding. Au(I), Hg(II) and Tl(III) show linear $N=2$ like iodine (I) and xenon (II) in the isoelectronic series BrAuBr^- , BrHgBr^- ; NCAuCN^- , NCHgCN^- ; H_3CHgCH_3 , $\text{H}_3\text{CTlCH}_3^+$, $\text{H}_3\text{NAuNH}_3^+$ and $\text{H}_3\text{NHgNH}_3^{+2}$.

Similar coordination can be due to steric hindrance as in $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CBeC}(\text{CH}_3)_3$ (when compared with $N=4$ for beryllium in Be_2C) but it cannot be neglected that the CaF_2 -type HgF_2 has $N=8$. Earlier $K=78$ have $N=4$ in Os $(\text{PF}_3)_4^2$ and Ir $(\text{PF}_3)_4$.

A further complication is that $N=2$ may be bent rather than linear. It may be noted that the loss of Madelung stabilization [5] going from tetrahedral to quadratic $N=4$ is quite marginal, though the latter symmetry (excepting stereochemical constraint from macrocyclic ligands) is concentrated on a few K -values, such as the p^2 systems bromine (III), iodine (III) and xenon (IV) and the diamagnetic d^8 systems. Contrary to linear CO_2 , the monomeric species NO_2 , NO_2^- , O_3 , O_3^- , SO_2 and S_3 (known to provide the blue colour [34] of lapis lazuli) are bent. This may have something to do with lone-pairs, but Lewis does not explain why O_3^- does not dimerize (as do neither O_2^+ , O_2^- nor ClO_2). A tantalizing result [35] is that gaseous CaCl_2 , CaBr_2 , SrBr_2 and SrI_2 are linear (as one would expect from electrovalent bonding or almost any other hypothesis) but gaseous CaF_2 , SrF_2 , SrCl_2 and all four barium halides are bent. The armchair chemist may start talking about 4d and 5d orbitals being involved, but an alternative anti-climax is that when the ratio between the Goldschmidt ionic radii of the alkaline-earth cation and of the halide anion is above 0.648, the molecule is bent. But why?

The central hydrogen(I) in symmetric FHF^- was a pain in the neck for the $2N$ paradigm. However, hydride bridges [27,36] are quite fascinating too. Recently, the hydride bridge in $(\text{OC})_5\text{CrHCr}(\text{CO})_5^-$ was shown to be bent [37]. This chromium (0) complex is closely analogous to an iodide-bridged species. Diborane $\text{H}_2\text{BH}_2\text{BH}_2$ and $\text{Zr}(\text{H}_3\text{BH})_4$ (having $N=12$ like $\text{U}(\text{H}_3\text{BH})_4$ syncrystallized [38] in the hafnium (IV) boranate) also show bent hydride bridges. On the other hand, the NaCl-type(non-metallic) hydrides LiH , NaH , KH , RbH and CsH have octahedral $N=6$. The perovskites BaLiH_3 and EuLiH_3 also show $N=6$ for hydride being bound to two Li(I) on one Cartesian axis and to four M(II) on the two other axes.

The paradigm of $2N$ electrons is farther away from universality than ever since 1916. As many unreliable explanations, it makes correct predictions in about a third of the cases. Actually, it is worthwhile to ask the opposite question: why does the paradigm work for alkanes, tetra(alkyl)ammonium ions, diamond, gallium arsenide and H_2 ? Is there a specific correspondence between the M.O. (of more general scope) and the basis set of (orthogonalized?) bond electron-pair functions in these cases without lone-pairs? Besides the rather collapsing hybridization theory, another off-spring of the Lewis paradigm is the Kimball model [39] of electron pairs confined in individual non-overlapping spheres. Also in this case, the importance of the kinetic energy operator [17] for chemical bonding has been underestimated. It seems that in 1916, the energetic difference between two electrons (or more strictly speaking, between their M.O.) in a given compound was not evident, though *Kossel* [14] certainly considered quantitative energy values derived from atomic spectra [5,40] and X-ray spectra, which in this situation were the precursors of photo-electron spectra.

There is a close connection between the theory of oxidizing character (i.e. the electron affinity in the chemical species) and the theory of acidic behaviour [36,41] though we should not overlook the (quite rare) cases of non-oxidizing strong anti-bases (Lewis acids) such as boron(III) and aluminium(III) serving as useful traffic signs and indicia. Though H_3O^+ can (reversibly at $pH = 7$) oxidize $Mn(CO)_5^-$ to the manganese(I) hydride complex $HMn(CO)_5$, and H_3O^+ violently oxidizes H^- to H_2 , a single counter-example suffices to show that not all anti-bases are perceptibly oxidizing. There is, however, a weak doubt [5] whether $H_3BMn(CO)_5^-$ is a Mn(I) complex of a previously not recognized ligand BH_3^{2-} isoelectronic with CH_3^- and NH_3 . On the other hand, it is an experimental fact [27] that aqua ions of Fe(III), Cu(II), Pd(II), Hg(II), Tl(III) and most extremely Au(III) are much stronger Brønsted acids than ions with the same z and similar radii.

The idea of *Lavoisier* that all acids contain oxygen, encountered multiple exceptions, and finally vanished. The paradigm of $2N$ electrons in N bonds is not in a much better shape.

References

- 1 G.N. Lewis: *J. Am. Chem. Soc.* 38, 762 (1916).
- 2 C.K. Jørgensen: *Israel J. Chem.* 19, 174 (1980).
- 3 C.K. Jørgensen: *Int. Rev. Phys. Chem.* 1, 225 (1981).
- 4 C.K. Jørgensen: *Adv. Chem. Phys.* 5, 33 (1963).
- 5 C.K. Jørgensen: *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer-Verlag, Berlin (1969).
- 6 C.K. Jørgensen: *Progress Inorg. Chem.* 12, 101 (1970).
- 7 R. Reisfeld und C.K. Jørgensen: *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Springer-Verlag, Berlin (1977).
- 8 C.K. Jørgensen and R. Reisfeld: *Structure and Bonding* 50, 121 (1982).
- 9 C.K. Jørgensen and R. Reisfeld: *J. Electrochem. Soc.* 130, 681 (1983).
- 10 C.K. Jørgensen and H. Berthou: *Mat. fys. Medd. Dan. Vid. Selskab (Copenhagen)* 38, no. 15 (1972).
- 11 C.K. Jørgensen: *Chimia* 28, 6 (1974) and 29, 53 (1975).
- 12 C.K. Jørgensen: *Structure and Bonding* 22, 49 (1975) and 30, 141 (1976).
- 13 C.K. Jørgensen: *Fresenius Z. analyt. Chem.* 288, 161 (1977).
- 14 W. Kossel: *Ann. Physik* 49, 229 (1916).
- 15 C.K. Jørgensen: *Chimia* 30, 490 (1976).
- 16 C.K. Jørgensen: *Adv. Quantum Chem.* 11, 51 (1978).
- 17 C.K. Jørgensen: *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1971).
- 18 C.K. Jørgensen: *Adv. Quantum Chem.* 8, 137 (1974).
- 19 C.K. Jørgensen: *Topics Current Chem.* 56, 1 (1975).
- 20 G.S. LaRue, J.D. Phillips and W.M. Fairbank: *Phys. Rev. Lett.* 46, 967 (1981).
- 21 C.K. Jørgensen: *Structure and Bonding* 34, 19 (1978) and 43, 1 (1981).
- 22 C.K. Jørgensen: *Naturwiss.* 69, 420 (1982), and in press.
- 23 C.K. Jørgensen: *Nature* 305, 787 (1983).
- 24 K.S. Lackner and G. Zweig: *Phys. Rev. D* 28, 1671 (1983).
- 25 C.K. Jørgensen: *J. Phys. Chem.*, to be submitted.
- 26 J.C. Slater: *J. Chem. Phys.* 41, 3199 (1964).
- 27 C.K. Jørgensen: *Revue chimie min. (Paris)* 20, 533 (1983).
- 28 C.K. Jørgensen and R. Reisfeld: *Topics Current Chem.* 100, 127 (1982).
- 29 A.H. Narten and R.L. Hahn: *J. Phys. Chem.* 87, 3193 (1983).
- 30 N.A. Hewish, G.W. Neilson and J.E. Enderby: *Nature* 297, 138 (1982).
- 31 C.K. Jørgensen: *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, Oxford (1962).
- 32 C.K. Jørgensen: *Chimia* 25, 109 (1971).
- 33 C.K. Jørgensen: *Chimia* 34, 381 (1980).
- 34 R.J.H. Clark, T.J. Dines and M. Kurmoo: *Inorg. Chem.* 22, 2766 (1983).
- 35 L. Wharton, R.A. Berg and W. Klemperer: *J. Chem. Phys.* 39, 2023 (1963).
- 36 C.K. Jørgensen: *Chimia* 28, 605 (1974).
- 37 J. Rozière, P. Teulon and M.D. Grillone: *Inorg. Chem.* 22, 557 (1983).
- 38 E.R. Bernstein and T.A. Keiderling: *J. Chem. Phys.* 59, 2105 (1973).
- 39 C.K. Jørgensen: *Chimia* 37, 445 (1977).
- 40 C.K. Jørgensen: *Comments Inorg. Chem.* 1, 123 (1981).
- 41 C.K. Jørgensen: *Naturwiss.* 67, 188 (1980).

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Synthesis of [9.10-b]-Phenanthrofurane *via* Ring Expansion of a Dichlorocyclopropane*

Paul Müller and Jean Pfyffer

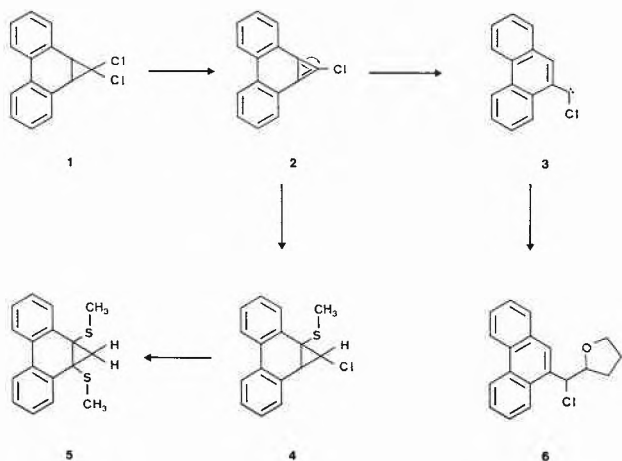
Département de Chimie Organique, Université de Genève, CH-1211 Genève 4, Switzerland

Abstract

Base-induced elimination of the dichlorocarbene adduct **8** of 9-methoxyphenanthrene (**7**) give rise to the formation of the phenanthrofurane **9**. A mechanism involving a cyclopropene-vinylcarbene rearrangement (*10-11*) followed by intramolecular insertion into the C-H bond of **11** is proposed for the transformation.

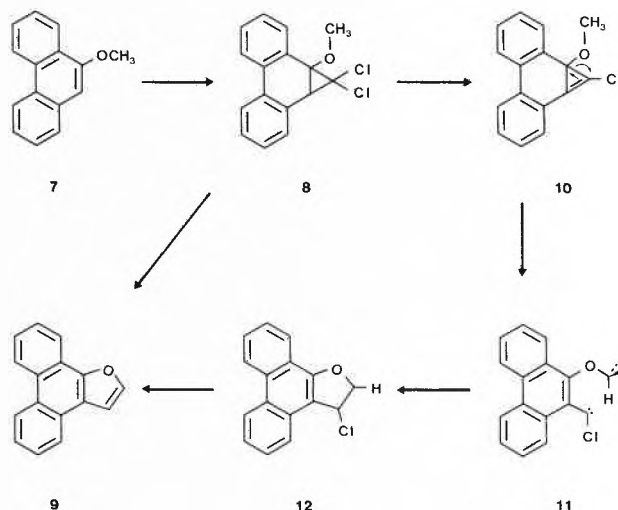
The dehydrohalogenation of the dichlorocarbene adduct **1** of phenanthrene has been investigated by *Billups* [1] and *Halton* [2] (Scheme 1). Reaction of **1** with *t*-BuOK leads to the chlorocyclopropene **2** which can be trapped if the reaction is carried out in the presence of methylmercaptide. The addition product **4** undergoes a second elimination of hydrogen chloride and subsequently a further addition of mercaptide to yield **5**. In the absence of mercaptide the chlorocyclopropene **2** rearranges to the vinylcarbene **3**. The latter is efficiently trapped giving the insertion product **6** by reaction with the solvent. The observation that rearrangement **2-3** occurs at 0°C has been explained by release of steric strain and gain in resonance energy upon cyclopropene ring opening [1,3].

Scheme 1:



We wish to report that the cyclopropene-carbene rearrangement **2-3** can be exploited for a synthesis of [9,10-*b*]-phenanthrofurane. When the known dichlorocarbene adduct **8** (200 mg) [4] of 9-methoxyphenanthrene **7** [5] (Scheme 2) is reacted with 2 eq. of *t*-BuOK in tetrahydrofuran (30 min. at -50°, then slow warm-up to RT) in presence of crown ether (dicyclohexyl-18-crown 6, 20 mg) the furane **9** is formed in 80% yield. The structure of **9** follows from elemental analysis and spectral data, and is confirmed by comparison with the properties of **9** reported in the literature [6].

Scheme 2:



The formation of **9** from **7** is readily rationalized in terms of the mechanism of *Billups* and *Halton* [2] for the comportment of **1**. The intermediate methoxy-substituted chlorocarbene **11** is derived from the cyclopropene **10**. The key step consists in intramolecular carbene insertion of **11** into the C-H bond of the methoxy group to yield **12**, whereas the intermolecular insertion with the solvent does no longer occur. Finally, the furane **9** is formed by loss of HCl. An analogous furan formation *via* carbene insertion in the gas phase has recently been reported by *Engler* and

* Received January 31, 1984

** Prof. Dr. Paul Müller, author to whom correspondence may be addressed.

Shechter [7]. Although the intermediacy of **2** and **3** during transformation of **1** is unequivocally established, the presence of the methoxy group could in principle favour other pathways in the case of **8**; conceivably, the carbene **11** could be formed directly from **8** rather than from **10** [1].

The transformation **7-9** represents a furan synthesis from a vinyl ether *via* carbene addition and ring expansion. We are investigating the generality of this sequence in the light of the recent observation [8] that even simple chlorocyclopropenes open to chlorocarbenes when appropriate conditions are found.

Financial support by the *Swiss National Science Foundation* (grant No 2.236-0.81) is gratefully acknowledged.

References

- 1 W.E. Billups, L.P. Lin and W.Y. Chow: *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4026 (1974); W.E. Billups, L.E. Reed, E.W. Casserly and P. Lin: *J. Org. Chem.* **46**, 1326 (1981).
- 2 B. Halton and D.L. Officer: *Aust. J. Chem.* **36**, 1167 (1983); B. Halton and D.L. Officer: *Tetrahedron Lett.* **22**, 3687 (1981).
- 3 T.T. Coburn and W.M. Jones: *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5218 (1974).
- 4 R.G.R. Bacon and S.C. Rennison: *Chem. & Ind.* **1966**, 812.
- 5 W.E. Parham, D.A. Bolon and E.E. Schweizer: *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 603 (1961).
- 6 A. Padwa and R. Hartmann: *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3759 (1966).
- 7 T.A. Engler and H. Shechter: *Tetrahedron Lett.* **23**, 2715 (1982).
- 8 J. Arct and B. Migaj: *Tetrahedron* **37**, 953 (1981).

Vortragsreferate

Structure and Function of Carbohydrate Chains of Glycoproteins

Prof. Dr. J.F.G. Vliegthart, Dept. of Bio-Organic Chemistry, State University of Utrecht, Croesestraat 79, NL-3522 AD Utrecht.

Chemische Gesellschaft Zürich

25. Januar 1984

Glycoproteins are defined as proteins bearing one or more covalently linked carbohydrate chains. The type of linkage can be either O-glycosidically to serine or threonine, or N-glycosidically to asparagine [1]. These biomolecules are widely distributed in nature occurring in soluble and membrane bound forms, intra- as well as extracellularly. For individual glycoproteins much is known about the biological function of the protein part of these biopolymers. Accordingly, these compounds can be conceived as enzymes, hormones, toxins, immunoglobulins, structural proteins etc. Much less accurate information is available about the role of the carbohydrate moieties. It is reasonable that just like for the protein parts, a variety of functions can be associated with the glycan chains. It may even be speculated that one and the same type of carbohydrate chain, present in different glycoproteins serves different purposes. The carbohydrate chains have a distinct influence on the physico-chemical properties of the biopolymer, which is largely dependent on the total carbohydrate content. In comparison to the non-glycosylated compound there are changes in the outer surface of the molecule, which comes *i.a.* to expression in changes in mass, size, charge, hydrophobicity, elasto-viscous properties. The contact with the environment has more or less changed; this can become apparent from the behaviour towards proteases due to protection of specific peptide bonds and/or to altered protein folding.

As to the biological roles of the carbohydrate chains several hypotheses have been put forward. Several of them have in common that carbohydrates are considered to be carriers of specific biological information. For some vital processes the recognition of carbohydrate structures by complementary binding proteins has been described. Receptor mediated endocytosis based on carbohydrate recognition systems has been reported for a variety of animal cell systems. The cell surface carbohydrates are important in the social behaviour of cells. They are involved in interactions of cells with biomolecules, other cells, viruses and bacteria. In essential features like cell growth, differentiation, adhesion and life span the surface carbohydrate chains play a definite role.

For the understanding at the molecular level of the biological functioning of carbohydrate chains of glycoproteins detailed knowledge of the architecture of these biopolymers is indispensable. This im-

plies that the primary structure has to be elucidated as well as the three dimensional structure. The latter is essential to establish which part of the carbohydrate chain is exposed and is directly or after cleavage of one or more terminal sugar residues available for interaction with complementary molecules. To define the primary structure of carbohydrate chains of glycoproteins, the nature, number, ring size and sequence of the constituting monosaccharides has to be established as well as position and configuration of the glycosidic linkages, and finally type and location of the carbohydrate-peptide bonds.

In the past 10 years enormous progress has been made in the methodology for the structure elucidation of carbohydrate chains. This is due to a sophistication of chemical and enzymic techniques and in particular to spectacular developments in the potencies of mass spectrometry and NMR spectroscopy.

Intact glycoproteins are so far not suitable as starting materials for direct determination of the structures of their carbohydrate chains. Main reasons are the occurrence of more than one carbohydrate chain and (micro)heterogeneity in the carbohydrate portion. Therefore, degradation to glycopeptides, oligosaccharides or oligosaccharide alditols is necessary. Subsequent fractionation to homogeneity of formed mixtures of compounds is necessary. In particular the structure analysis of mixtures consisting of N- and O-type of carbohydrate chains may lead to erroneous results.

500 MHz ¹H-NMR spectroscopy in conjunction with methylation analysis has proved to be an adequate approach for the characterisation of N- as well as O-type of carbohydrate chains [2]. For the interpretation of the ¹H-NMR spectra recorded in D₂O of glycans in terms of primary structures, the concept of structural reporter groups was developed. Structural reporters are for example: anomeric protons, protons adjacent to substitution positions in a saccharide, protons linked to deoxy carbon atoms (sialic acids, fucose), N-acetyl and N-glycolyl group protons. A large variety of carbohydrate structures have been determined along this route. This approach is also suitable for the analysis of microheterogeneity *i.e.* in fact the study of mixtures of closely related compounds.

The recently developed mass spectrometric technique which makes use of fast atom bombardment as ionisation method has shown to be successful for the analysis of underived saccharides of considerable chain length.

The determination of the spatial structure of the carbohydrate chains of glycoproteins has not yet attained its final stage. Significant progress has been made for the free glycan chains on the basis of NMR analysis, theoretical calculations and model building [3]. However, for the biological function it is essential to know the situation in the intact biopolymer. Some important X-ray crystallo-

graphic data on N-glycosidic type of carbohydrate chains in e.g. immunoglobulins have become available [4,5]. Further studies are necessary to make clear if such carbohydrate chains may have a unique conformation or that their structure is more or less influenced by the protein to which they are attached.

Summarized by the author

References

- 1 E. Berger, E. Buddecke, J.P. Kamerling, A. Kobata, J.C. Paulson and J.F.G. Vliegthart: *Experientia* 38, 1129-1162 (1982).
- 2 J.F.G. Vliegthart, L. Dorland and H. van Halbeek: *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 41, 209-374 (1983).
- 3 K. Bock: *Pure and Applied Chem.* 55, 605-622 (1983).
- 4 J. Deisenhofer: *Biochemistry* 20, 2361-2370 (1981).
- 5 B.J. Sutton and D.C. Philips: *Biochem. Soc. Trans.* 11, 130-132 (1983).

Cibachrome® Farbmikrofilme

Dr. A. Meyer, Ilford AG, Postfach, 1700 Fribourg

Kolloquium für Photographie und Bildverarbeitung ETH, Zürich 26. Januar 1984

Das Silberfarbbleich-Verfahren, auf dem die CIBACHROME Produkte basieren, führt zu Material-Eigenschaften, die dessen Einsatz für Farbmikrofilme nahegelegt haben. Die in den Emulsionsschichten diffusionsfest eingelagerten Azofarbstoffe absorbieren das an den Silberhalogenidkörnern gestreute Licht, wodurch sich eine hohe Bildschärfe ergibt. Es ist eine einfache, tolerante Dreibad-Verarbeitung möglich. Die aus Azofarbstoffen aufgebauten Bilder sind im Dunkeln sehr haltbar, da diese Farbstoffe gegen Oxidation und Hydrolyse eine gute Resistenz aufweisen. Auch die Lichtbeständigkeit ist deutlich besser als bei den chromogenen Farbfilmen, bei denen die Bildfarbstoffe im Farbentwickler gebildet werden (Azomethine).

Die Verarbeitungsschritte sind: Silberentwicklung, Farbbleichung, Fixierung. Der Nassprozess P-5 dauert für die nachstehend beschriebenen Farbmikrofilme inkl. Wässerungsschritte 9 2/3 Minuten bei 30° C. Das im ersten Bad entwickelte negative Silberbild bleicht im Bleichbad die Azofarbstoffe bildmässig aus, es entsteht ein positives Farbbild. Dabei bildet sich um jedes Silberkorn ein farbloser Bleichhof. Um günstige Werte für die Körnigkeit und Bildschärfe zu erzielen, ist deshalb eine feinkörnige Silberhalogenid-Emulsion erforderlich.

Da spektral sensibilisierte Emulsionen ihre blaue Eigenempfindlichkeit beibehalten, muss die oberste Schicht blauempfindlich und blau absorbierend, also gelb gefärbt sein. Deshalb kann nur grünes und rotes Licht in die unteren Schichten gelangen. Die mittlere Schicht ist purpurgefärbt und grünempfindlich und die unterste enthält einen blaugrünen Farbstoff, sie ist rotempfindlich. Das grüne und rote Licht wird aber schon an den Emulsionskörnern der obersten Schicht gestreut. Um eine hohe Bildschärfe zu erreichen, müssen deshalb alle Schichten so dünn wie möglich sein.

In einem ersten Modell wurde dieser Schichtaufbau gewählt, allerdings ergänzt mit einem Gelatine-Unterguss (verbessert die Schichthaftung), einer im Bleichbad ausbleichbaren Gelbfilterschicht unter der Gelbschicht (verbessert die Farbwiedergabe) und einer Schutzschicht; der Filmträger ist Polyester. Die Schichtdicke der aktiven

Schichten (ohne Unterguss und Schutzschicht) beträgt 5.8 Mikron. Es wurde ein Auflösungsvermögen von 340 Linienpaaren (LP)/mm erreicht (Hochkonstrastmire).

Mit diesem Film wurde die Lichtstreuung innerhalb der Schichten mit Kantenbelichtungen untersucht. Nach der Silberentwicklung wurden mikroskopische Dünnschnitte quer zu dem Uebergang «belichtet/unbelichtet» hergestellt. Dabei zeigte sich, dass das Streulicht z.T. unter einem sehr kleinen Winkel zur Schichtebene in die unteren Schichten eindringt.

Um die Bildschärfe weiter zu verbessern, wurde deshalb in einem zweiten Modell eine neue Schichtstruktur gewählt. Die blaugrüne und die gelbe Schicht wurden in Doppelschichten aufgeteilt und die Purpurschicht dreigeteilt. Eine sehr feinkörnige Emulsion (kubisch monodisperse AgBr-Kristalle, Kantenlänge 0.2 Mikron) ist in der unteren Blaugrünschicht, in der mittleren Purpurschicht und in der oberen Gelbschicht enthalten. Die Dicke der aktiven Schichten blieb unverändert. Die silberfreien Schichten werden durch Nachbarbleicheffekte ausgebleicht. Sie absorbieren bei der Belichtung einen wesentlichen Teil des Streulichtes und verbessern zudem die Farbwiedergabe (weniger unerwünschte Bleichung der anders gefärbten Nachbarschichten). Im Vergleich zu Modell 1 wurden folgende Daten erhalten (Dichtemass: visuelle Dichte):

Kriterium	Modell 1	Modell 2
Maximaldichte	2.14	2.25
Gamma (Kontrast)	1.4	2.0
Auflösung (Lp/mm)	340	380
Modulation bei 100 Lp/mm	57%	68%
RMS Körnigkeit, D = 1 (50 Mikron Messfeld)	10	6

Häufig wird von einem ersten Mikrofilm (Master) eine Kopie (2. Generation) gezogen. Bei dieser Kontaktkopie liegen die Schutzschichten zwischen den aktiven Schichten. Die Dicke dieser Schutzschichten wurde von früher 1.2 auf 0.6-0.8 Mikron reduziert, was zu einem signifikanten Schärfegewinn für die zweite Generation führte. - Die Farbmikrofilme können auf CIBACHROME Print oder CIBACHROME Copy Materialien rückvergrössert werden. Beschleunigte Dunkelbeständigkeitsversuche zeigten z.B. bei 77°C und 40% RF nach 300 Tagen eine Dichteabnahme von nur 0.02 (ausgehend von Dichte 1). Damit sind die CIBACHROME Mikrofilme den chromogenen Filmen sehr weit überlegen. Es ist durchaus möglich, dass sie ebenso beständig sind wie schwarz-weiße Silberfilme.

Die Lichtbeständigkeitstests, ausgeführt mit Halogenlicht und Xenonlicht, ergaben erwartungsgemäss ebenfalls bessere Resultate als bei vergleichbaren chromogenen Filmen. Dies ist besonders für mikroverfilmte Landkarten, die für navigatorische Anwendungen gebraucht werden, wichtig.

Die realisierbaren Verkleinerungsfaktoren sind von der Art der farbigen Dokumente, z.B. der Grösse der kleinsten Schriften, abhängig. Praktisch wurden lineare Verkleinerungsfaktoren von 24 - 48-fach erreicht. Die Anwendungen sind vielseitig, sie betreffen z.B. die Archivierung von Ingenieur-Zeichnungen und Schaltplänen oder Katalogen, auch Mikrofilm für Instruktionen- und Trainingszwecke sowie die Dokumentation in Museen, beispielsweise von Sammlungen von Briefmarken und Münzen. Autoreferat

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

A New Flame Ionization Detector (FID) for Liquid Chromatography*

Jack B. Dixon

Tracor Instruments, 6500 Tracor Lane, Austin, Texas 78721, USA

Abstract

Liquid chromatography has seen a tremendous change over the last several years. Most developments have been in fast chromatography with more sensitive and specific detectors. The introduction of a new LC/FID, a flame ionization detector (FID) for liquid chromatography (LC) has been met with overwhelming response from liquid chromatographers around the world.

This paper describes the new detector for LC, its operation and several applications. The detector is based upon a recent development — quartz thread. This thread is fabricated into an endless quartz belt which is the «heart» of the detector. The operation of the detector is illustrated with applications of sugar, steroid, mineral oil and prostaglandin analysis. These are only a few of the many analyses which can now be attained by the «universal» detection of compounds with gradient elution, many of which were previously impossible due to the incompatibility of the refractive index detector with gradient elution.

The device is the closest detector to a universal detector today.

Introduction

During the past several years liquid chromatography has been the object of keen interest to the erudite chromatographer. The state of the art has been in continuous change. There has been a development of better and more efficient pumps, injectors, columns and detectors. The change in LC has been directed toward more sensitive and faster detection to improve the quality of analyses.

Most of the work in detectors has been directed toward selective detectors — those which rely upon some specific physical or chemical property of the solutes. This has resulted in several very good detectors for LC, however, due to the selective nature of the detectors, the general detection problem has been effectively ignored.

The general detection problem often demands that the analyst detect and quantitate everything in a sample instead of limited types of compounds, such as those compounds which: absorb UV light, fluorescence or are electro-chemically active or conductive. This together with the appropriate solvent restrictions of the specific detectors leaves a tremendous number of compounds which are routinely detectable with only the refractive index (RI) detector.

Due to the limitations of the RI detector, Tracor

Instruments* has developed a novel flame ionization detector (FID) for liquid chromatography which has overcome the general limitations of prior «universal» LC detectors. Previous LC FID's were limited by the solvent capacity of a transport mechanism, which limited sensitivity or speed of analysis. This limitation has been overcome by this unique and innovative approach which allows the FID to detect solutes from the total effluent of standard analytical columns.

Experimental

The LC detector consists of two modules, a detector module and a vacuum module. The detector module contains the detector equipment with the gas flow unit in the upper portion of the module and the electronics located below. The gas flow unit is used to regulate and monitor the detector hydrogen and air as well as the cleaning flame hydrogen and oxygen. The electronics include an electrometer, baseline correction, temperature control, ignition control and various safety controls with appropriate sensors and logic.

The detector hardware, Fig. 1, consists of a fibrous quartz belt at the periphery of a rotating disc enclosed in a heated, air-swept housing. The heated housing al-

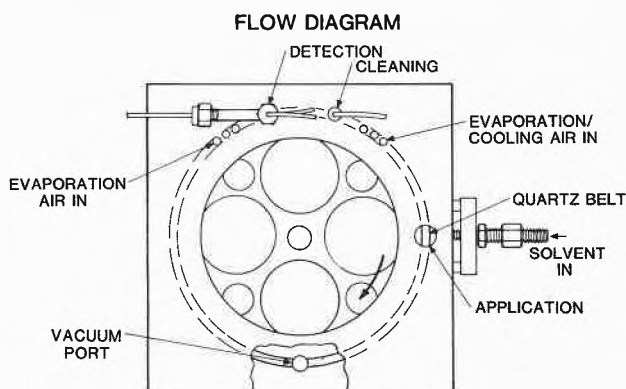


Fig. 1: Flow diagram

* Tracor Instruments, 6500 Tracor Lane, Austin, Texas 78721, USA

Representative in Switzerland: INFOCHROMA AG,
Baarerstr. 57, 6300 Zug, Tel. (042) 212288

* Presented at 1983 Pittsburgh Conference, Papier No. 43

so provides mounting of a dual-flame ionization detector, two hydrogen/oxygen cleaning flames and the solvent applicator.

In operation, the total column effluent is applied into a rotating fibrous quartz belt by the solvent applicator. Then as the disc rotates in the heated housing, the volatile solvent is vaporized and removed from the housing in the vacuum module. Non-volatile solutes remain in the fibrous belt and are carried into the two flames of the FID. There they are combusted in an electronic filed. The ion current produced by the combustion of the organic solutes is amplified by an electrometer and is output to a recorder or integrator. Any residual sample that remains in the belt after detection is later removed by much hotter, dual hydrogen/oxygen cleaning flames.

A typical example of detector response is shown in Fig. 2. This figure shows a comparison of the series

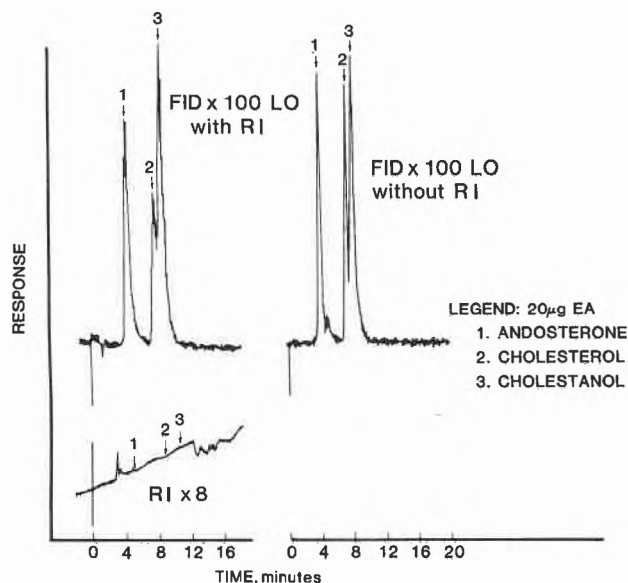


Fig. 2: Comparison of FID and RI Detector Response

operation with the FID on top to a refractive index detector below for $20 \mu\text{g}$ ea. of the steroids androstosterone, cholesterol and cholestanol on an ODS column with .9 ml/min of 50/50 acetonitrile/isopropyl alcohol /ACN/IPA). The chromatogram of the FID with RI indicates that the RI caused some loss in peak resolution when compared to the FID alone on the right. Note the periodic nature of the baseline noise, shown without baseline correction *and* minimum filter. This noise which has limited the utility of previous LC FID's can be reduced by applying baseline correction. This process is illustrated in Fig. 3.

The detector current is fed into the electrometer in the lower left portion of the figure. The electrometer output is summed by the summing amplifier with the autozero/bucking signal and the baseline correction signal (when present) from the D/A. This signal is attenuated by the active attenuator and then filtered be-

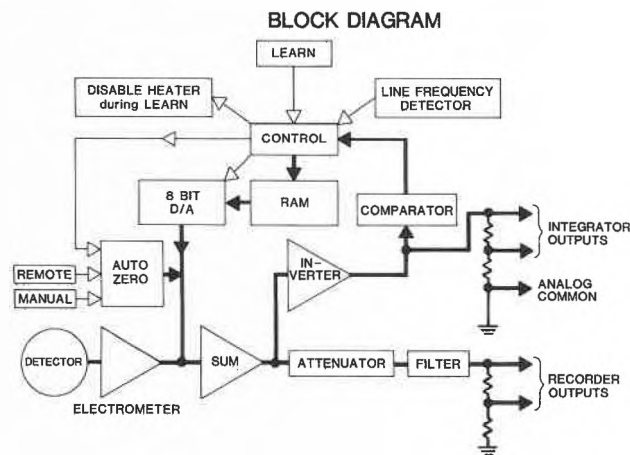


Fig. 3: Block diagram

fore being output to the 1 mV recorder output. The summed signal is inverted to the correct polarity by the inverter and output to the 1 and 10V integrator outputs.

Baseline correction is activated by initializing the «Learn» sequence. This is accomplished by a front panel switch or remotely to terminals on the rear panel. Once initialized the control logic first accomplishes an autozero (by monitoring the line frequency) for two belt revolutions (24 sec.).

During the following two belt revolutions, the control, RAM, D/A, summing amp, inverter and comparator function in a loop. During this time information is stored in RAM so that the D/A output is a «close» complement of the periodic detector noise and the sum of the electrometer, autozero and D/A is near zero. During this «Learn» cycle the block heaters are disabled to prevent incorporating noise generated in the heater circuitry.

Following the «Learn» cycle, the control initializes another autozero for the next two belt revolutions. Baseline correction has then been accomplished by synchronously outputting the digital values stored in RAM to the D/A such that the periodic noise is eliminated.

An example of baseline correction is illustrated in Fig. 4. The uncorrected noise is depicted to the left of

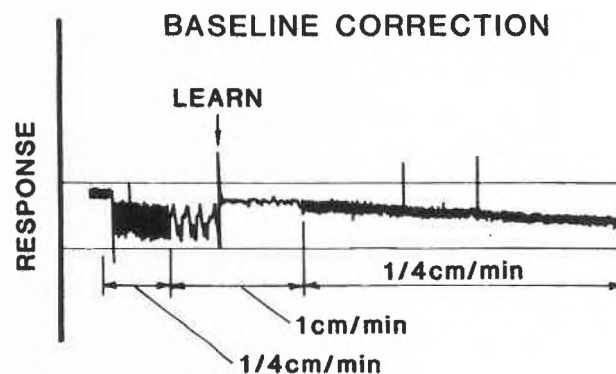


Fig. 4: Baseline correction

«Learn». The periodicity of the noise is more discernible at 1 cm/min. The corrected baseline is shown to the right of «Learn». The sharp spikes illustrate the lack of filtering which would further reduce baseline noise. Reduction of baseline noise by a factor of 3 or 4 is attainable. This provides a significant improvement over previous technology.

Typical operating conditions are listed in Fig. 5.

Fig. 5: Typical operating conditions

Detector:	Hydrogen	120mL/min
	Air	300 mL/min
Cleaning:	Hydrogen	600mL/min
	Oxygen	300mL/min
Belt speed		2.6cm/sec(5rpm)
Evaporating air		0.5L/min
Solvent flow rate		1-2mL/min
Block temperature		LO 150°C HI 180°C
Response		3-5 × 10 ⁻⁵ coul/gr
Sensitivity		> 10pA F.S.
Short term noise		0.1pA/min
Long term noise		0.1pA/15min
Drift		<10nA/hr

Fig. 6: Usable solvents

Solvent	Boiling point °C	Residue ppm
Hexane	69	0.6-3
Ethyl Ether*	35	100
Chloroform	61	NA
Methylene Chloride	41	< 5
Tetrahydrofuran*	67	6
Acetone	57	1
Acetonitrile	82	0.1-.3
i-propanol	82	5
Methanol	65	4
Water	100	< .3
NH ₄ OH		
HCl		

*Unstabilized

A list of usable solvents is shown in Fig. 6 along with their boiling points. Also listed is the residue after evaporation in parts per million taken from the labels on the bottles used for this work. Keep in mind that 1 ppm is about equal to 1 µg solute per milliliter solvent and that typical LC peaks are eluted in milliliters or fractions thereof. Thus this residue which is often organic is one of, if not the limiting factor in detection, depending of course on the chromatography employed and the chromatographic characteristics of the residue if detected. Therefore, acetonitrile and acetone are by far the best solvents tested thus far. These are closely followed by hexane and methanol. Isopropanol, THF and ethyl ether sometimes vary and their usability is often dependent upon the chromatography. Sometimes the column will retain the impurities and performance will be better than

when the solvent strength is such that the column does not retain the impurities.

Water, on the other hand (where the residue after evaporation is often organic as well as inorganic) is in a class by itself. It may require further purification or conditioning. The inorganic residues are critical when they contain sodium or alkaline metals. These metals kill or drastically reduce the FID sensitivity to organic compounds. Ammonium hydroxide and hydrochloric acid are often beneficial to adjust the solvent pH to suppress or enhance solute ionization to change solute retention.

Solvents which are considered unusable as of March 1983 are listed in Fig. 7.

Fig. 7: Unusable solvents

Solvent	Reason
Stabilized THF	Non Volatile Stabilizer
Acetic Acid	Boiling Point
Trifluoro Acetic Acid	
Toluene	Thiophene Impurity &/or Boiling Point
n-propanol	Boiling Point
Phosphoric Acid	Noise
Sodium Salts	Reduced Response

Results and Discussion

Fig. 8 is again a comparison of the new FID and a refractive index detector for 10 µg ea. of the sugars fructose and sucrose. This was obtained using a Whatman PAC column with 75/25 ACN/H₂O at 1.00 ml/min. Under these conditions the FID has a signal to noise ratio six times that of the RI.

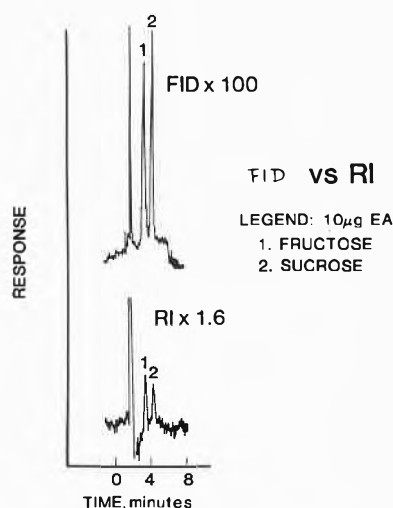


Fig. 8: FID VS RI

Fig. 9 illustrates a reproducibility study of 11 injections containing 20 µg testosterone on an ODS column at 1.3 ml/min with 80/120 methanol/water. The relative standard deviation of the response is 1.5% for n = 11 using area counts from an HP 3390 integrator.

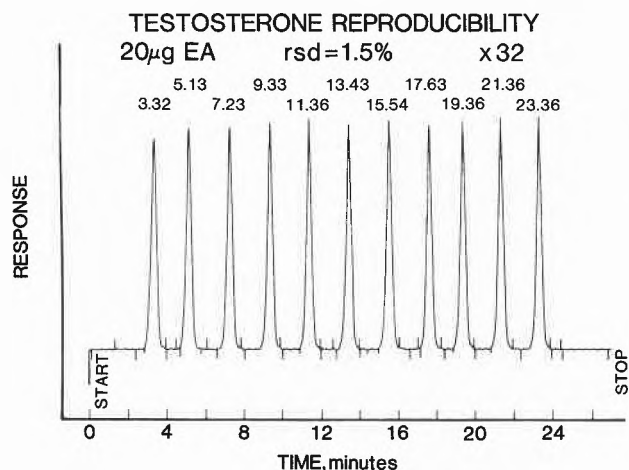


Fig. 9: Testosterone reproducibility

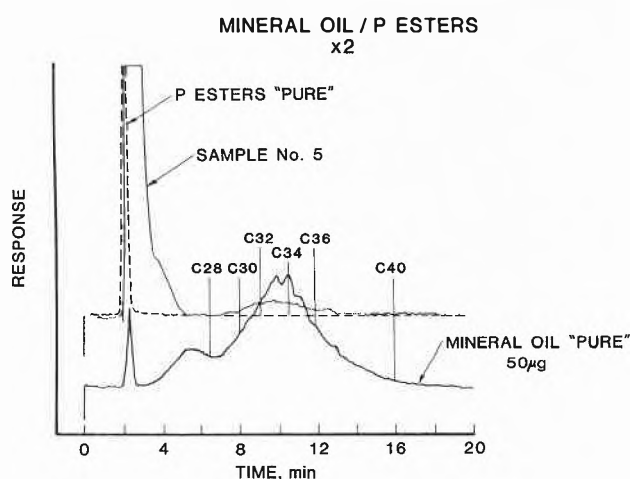


Fig. 10: Mineral oil / P Esters

A stack plot of three chromatograms obtained with the 945 utilizing baseline correction at X 2 is presented in Fig. 10. The dotted line is the chromatograph of the «pure» polar ester. The bottom line is the chromatogram of «pure» mineral oil and the top solid line is a real sample of supposedly a mixture of pure ester and mineral oil. The retention times of C₂₈₋₄₀ normal hydrocarbon standards are as indicated. These chromatograms were run on an ODS column with 1.5 ml/min of 90% acetone/acetonitrile which gives baseline separation of the C₂₈₋₄₀ normal hydrocarbons indicated. As you can see, Sample No. 5 is not a mixture of the pure ester and mineral oil. It is, however, a sample greatly enriched in the earlier eluting peaks probably mono- and di-olefins.

A chromatogram utilizing baseline correction of a mixture of seven prostaglandins at slightly less than 2.8 µg ea. is shown in Fig. 11. This separation was obtained with 68% water and acetonitrile containing .01% hydrochloric acid at 1 ml/min on an ODS column. The peaks labeled with i indicate percent level impurities in the respective standard. The peaks at 30 min are a result of mixing the individual standards together.

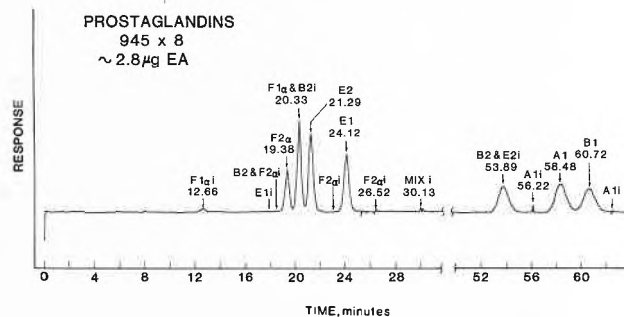


Fig. 11: Prostaglandins 945 x 8, ~2.8µg EA



Fig. 12: Tracer LC detector

Conclusion

The Tracor LC detector is most certainly the solution to a number of problems that troubled previous LC FID's. Baseline correction allows universal detection of solutes at levels previously unobtainable with other universal detectors.

References

- 1 Whatman, Inc., «Analysis of Pesticides by High Performance Liquid Chromatography,» Bulletin No. 122, (1978).
- 2 E. Haahit and T. Nikkari: Acta. Chem. Scand. 17, 2565 (1963).
- 3 J.E. Stouffer, T.E. Kersten and P.M. Krueger: Biochem. Biophys. Acta. 93, 191 (1964).
- 4 A. Kraman: Anal. Chem. 38, 286 (1966).
- 5 E. Haahit, T. Nikkari and J. Karkkained: J. Gas Chromatog. 4, 12 (1966).
- 6 J.E. Stouffer, P.L. Oakes and J.E. Schlatter: J. Gas Chromatog. 4, 89 (1966).
- 7 A. Karmen: Separation Sci. 2, 387 (1967).
- 8 R.H. Stevens: J. Gas Chromatog. 6, 375 (1968).
- 9 E. Foster and A.H. Weiss: J. Chromatog. Sci. 9, 266 (1971).
- 10 S. Kieberman: U.S. Patent 3128619 (1964).
- 11 H.W. Johnson Jr., E.E. Seibert and F.H. Stross: Anal. Chem. 40, 403 (1968).
- 12 A. Karmen, L.D. Kane, M. Karasek and B. Lapidus: J. Chromatog. Sci. 8, 439 (1970).
- 13 A.A. Balaukin, B.V. Vtorov, V.I. Kalmanovskii and V.P. Chernokozhin: U.S.S.R. Patent 370520 (1973); C. A. 79, (2), 603 (1973).
- 14 N.P. Burnev, A.A. Balaukin, B.V. Vtorov, V.I. Kalmanovskii, I.S. Katashin, G.K. Klimeshov, I.I. Frolov, A.V. Chernov, V.P. Chernokozhin and Y.I. Yashin: U.S.S.R. Patent 368542 (1973); C. A. 79 (1), (1973).

- 15 *W.H. McFadden, H.L. Schwartz and S. Evans*: J. Chromatogr. 122, 389 (1976).
- 16 *I.M. Savinov, Y.I. Yashin, V.I. Zhigalev and V.G. Berezkin*: U.S.S.R. Patent 366410 (1973); C. A. 78 (12), 606 (1973).
- 17 *A. Stolywo, O.S. Privell and W.L. Erdahl*: J. Chromatogr. Sci. 11 263 (1973).
- 18 *N.G. Anderson and R.H. Stevens*: U.S. Patent 3419359 (1965).
- 19 *R.P.W. Scott*: U.S. Patent 3292420 (1966).
- 20 *A.T. James, J.R. Ravenhill and R.P.W. Scott*: Chem. Ind. (London), 746 (1964).
- 21 *A. Karmen*: Anal. Chem. 36, 1416 (1964).
- 22 *A. Karmen*: J. Gas Chromatog. 3, 336 (1965).
- 23 *T.E. Young and R.J. Maggs*: Anal. Chem. Acta. 38, 105 (1967).
- 24 *R.P.W. Scott*: J. Chromatog. Sci. 8, 65 (1970).
- 25 *G. Nota and R. Palombari*: J. Chromatog. 62, 153 (1971).
- 26 *B.M. Lapidus and A. Karmen*: J. Chromatog. Sci. 10, 103 (1972).
- 27 *M.H. Pattison*: Amer. Lab. 4, 55 (1972).
- 28 *J.H. van Dijk*: J. Chromatog. Sci. 10, 31 (1972).
- 29 *V. Pretorius and J.F. J. van Rensburg*: J. Chromatog. Sci. 11, 355 (1973).
- 30 *H. Dubsky, J. Pajurek and M. Krejci*: Chem. Listy 67, 93 (1973).
- 31 *K. Slais and M. Krejci*: J. Chromatog. 91, 181 (1974).
- 32 *R.P.W. Scott, C.G. Scott, M. Munroe and J. Hess*: J. Chromatog. 99, 395 (1974).
- 33 *K.R. Hill*: Proceedings of the Substitute Chemical Program Symposium, Chemical Methods Workshop, Vol. IV, Office of Pesticide Programs and Office of Research and Development, Washington, D.C., pp. 127-37.
- 34 *K. Aitzemüller*: J. Chromatog. Sci. 13, 454 (1975).
- 35 *T. Cotgrave*: Chem. Ind. (London), 689 (1966).
- 36 *H. Dubsky*: Chem. Listy 67, 533 (1973).
- 37 *E.G. Owend II, H.H. Gill, W.E. Hatton and J.G. Cobler*: U.S. Patent 3376694 (1968).
- 38 *H. Dubsky*: U.S. Patent 3744973 (1973).
- 39 *H. Dubsky*: J. Chromatog. 71, 395 (1972).
- 40 *J.J. Szakasits*: U.S. Patent 3788479 (1974).
- 41 *J.J. Szakasits*: Anal. Chem. 46, 1648 (1974).
- 42 *D. Fisher and E.G. Kohl*: Ger. Offen 2424985 (1975); C. A. 84 (13), 630 (1976).
- 43 *S.S. Brody and J.E. Chaney*: J. Gas Chromatog. 4, 42 (1966).
- 44 *Perkin Elmer Corporation*, Nitrogen-Phosphorous Detector for Gas Chromatography. No. L-394, September 1974.
- 45 *B. Kolk and J. Bischoff*: J. Chromatog. Sci. 12, 625 (1974).



Jack B. Dixon

Education:

University of Nebraska-Lincoln, B.S. in Chemistry 1973.
Purdue University, Ph.D., in Entomology 1978.

Professional Experience:

Research Assistant, Department of Plant Pathology — University of Nebraska-Lincoln, 1969-1973.
LC Engineering Project Manager, Tracor Instruments Austin, Inc., 1978-1982.

Professional Societies:

American Chemical Society.
CENTEX Analytical Instruments Discussion Group.
American Society of Testing and Materials.

Problematik von Risikoschätzungen: Beispiel kleine Strahlendosen*

Hedi Fritz-Niggli

Strahlenbiologisches Institut der Universität Zürich, August Forel-Strasse 7, 8008 Zürich

Abstract

The risk estimates for low doses of radiation exposure for an individual are complicated or even impossible because of the fluctuations of the normal radiation exposure, the large variations of the natural rate of damage, and the different responsiveness of each individual. The same difficulties are true for every other noxe.

Nevertheless, the intensive endeavour of radiation biology allows to determine mean values within a certain limit which may render information about possible increase of the natural rate of damage. In comparison, risk estimates for other noxes introduced by modern civilization are not nearly as exact. Some risk estimates for cancer induction and mutation induction have been presented which, however, have hardly changed during the last 10 years.

Das Problem, die schädliche oder nützliche Wirkung kleiner Dosen oder Mengen von Agenzien zu bestimmen, ist schwierig. Es beschäftigt die Pharmakologie,

* Vortrag anlässlich der SVA-Informationstagung «Sicherheits- und Risikodenken im Zeitalter der Kernenergie» vom 22./23. November 1982 in Zürich-Oerlikon.

die Präventivmedizin und die Therapie. Die Problematik der Risikoschätzungen steht auch im Mittelpunkt der Diskussionen über Umweltökologie, das heisst über die Risiken, denen der heutige Mensch durch seine künstliche Veränderung der Umwelt ausgesetzt ist.

Die Problematik um Risikoschätzungen lässt sich am besten an Hand der Bemühungen über die Bestimmung der Wirkung kleiner Strahlendosen auf den Menschen darstellen. Nicht nur sind die ionisierenden energiereichen Strahlen weitaus der am besten untersuchte Faktor einer künstlich geschaffenen Umwelt, sondern auch das am häufigsten diskutierte und vielfach missverstandene Risiko.

Seit 80 Jahren sind biomedizinische Strahlenwirkungen bekannt. Sie wurden zunächst registriert, dann analysiert, weiterverfolgt und ermöglichten sogar, wie die Strahlengenetik, die Entwicklung anderer biomedizinischer

dizinischen Wissenschaften, der Humangenetik beispielsweise. Die Analysen der Wirkung kleiner Strahlendosen sind Vorbild für die Studien über andere toxische, chemische Umweltfaktoren geworden, deren Risiken teilweise noch völlig unbekannt sind.

Was wäre für den Wissenschaftler, den Experimentator oder den Epidemiologen das Ideale einer aussagekräftigen Dosis-Wirkungs-Studie?

- Zunächst eine sog. 0- oder Kontrollgruppe, die dem Agens nicht ausgesetzt ist,
- eine zuverlässige Bestimmung der Dosis des Agens,
- eine besondere Wirkung des Agens, die ihm allein zukommt,
- gleiche Reaktionsbereitschaft der Kontroll- und der Test-Gruppe,
- Repetierbarkeit der Analysen und Direktbestimmung der Wirkung kleiner Dosen.

Leider erfüllen die Strahlenrisikostudien diese Wünsche nicht ganz.

- Es existiert kein Mensch, der nicht natürlicherweise Strahlen ausgesetzt wäre. Also gibt es keine 0-Gruppe.
- Die Strahlendosis kann wohl im Experiment genau bestimmt werden, die zusätzliche lässt sich auch teilweise für das Individuum messen, aber meist nur mitteln und (oder) nachrechnen wie im Falle der Ueberlebenden von Hiroshima und Nagasaki.
- Ionisierende Strahlen können vieles. Sie produzieren aber nichts Neues, was sich nicht auch sog. spontaner (natürlicherweise) oder durch andere Agenzien ereignen könnte. Eine Strahlenmutation kann nicht von einer sog. spontanen Mutation unterschieden werden. Das gleiche gilt auch für den Strahlenkrebs und die Entwicklungsstörung.
- Die Reaktionsbereitschaft von Individuen kann durchaus unterschiedlich sein, und gleichwertig homogene Versuchs- und Kontrollgruppen sind kaum möglich.
- Somatische Risiken lassen sich für den Menschen nur in epidemiologischen Studien schätzen. Für genetische und embryonale Risiken müssen tierexp. Studien herangezogen werden.
- Die Wirkung kleiner Strahlendosen kann nie direkt bestimmt werden. Stets muss sie aus Werten, gewonnen mit höheren Dosen, interpoliert werden.

Die gesundheitlichen Risiken durch ionisierende Strahlung im niedrigen Dosisbereich sind demnach stets eingebettet in der Schwankungsbreite der natürlichen Strahlenbelastung, im Streuungsbereich der natürlichen (spontanen) Schädigungsrate und dem Einfluss zusätzlicher Noxen.

Natürliche und künstliche Strahlenexposition

Natürliche Strahlenexposition

Seit jeher ist der Mensch ionisierender Strahlung ausgesetzt. Aus dem Weltall dringen kosmische Strahlen, von der Erde durch die Radioaktivität der Gesteine

Gammastrahlen auf ihn ein, und in seinem Körper werden kosmogene und irdische Radionuklide inkorporiert. Je nach der geographischen Lage des Wohnortes, den Wohngewohnheiten, variieren die terrestrischen und kosmischen Komponenten für das Individuum stark.

Tabelle 1: Mittlere Strahlenexposition im Jahr in mrem (10^{-2} mSv) pro Kopf der erwachsenen Schweizerbevölkerung (effektive Äquivalentdosen)

<i>Natürliche Strahlenexposition</i>			
Terrestrische Strahlung ¹⁾ (Gammastrahlen, Boden, Häuser)	(30-210)*	65	= 16.10%
Kosmische Strahlung ¹⁾	(28-66)	32	= 7.90%
Körperinnere Bestrahlung ²⁾ (Inkorporation mit Nahrung, Trinkwasser)		30	= 7.40%
Radon und Zerfallsprodukte ³⁾ (Inhalation, zu 95% zivilisationsbedingt; Leben in Häusern)	(80-160)	120	= 29.80%
	(138-436)	247	= 61.20%
<i>Künstliche Strahlenexposition</i>			
Medizin (Diagnostik, Therapie, Nuklearmedizin) ⁴⁾	(100-200)	150	= 37.20%
Fallout ⁵⁾		4	= 1.00%
Beruflich mit Strahlen Beschäftigte ⁵⁾	(47)**	0.3	= 0.07%
Technik, Forschung, Kernkraftwerke ⁵⁾		< 1	= 0.25%
Kleinquellen (Leuchtzifferblätter, Fernsehgeräte, Flüge, Rauchen ⁵⁾)		1	= 0.25%
		156.3	= 38.80%
		Total	403.3 mrem

¹⁾ Zahlen nach Poretti (1978) und Halm et al. (1962) inkl. «housing factor» - housing factor für terrestrische Komponente = 1.13 (Poretti) - housing factor für kosmische Komponente = 0.9 (BEIR 80)

²⁾ Zahl nach UNSCEAR (1982)

³⁾ Zahlen nach Jacobi (1982) und pers. Mitteilung

⁴⁾ Zahl in Anlehnung an Jacobi (1982)

⁵⁾ Zahlen nach KUER (1981)

* Organdosen (Knochenmark)

** Mittelwert für beruflich strahlenexponierte Personen

Der Tabelle 1 entnehmen wir, dass für den Schweizer die externe Strahlung zwischen 58 und 276 mrem* schwankt. Die körperinnere Bestrahlung durch Inkorporation von Radionukliden mit Nahrung, Trinkwasser, dürfte nicht so grossen Schwankungen unterworfen sein. Sie beträgt im Mittel 30 mrem/Jahr.

Zur körperinneren Bestrahlung gesellen sich noch Radon und seine Zerfallprodukte hinzu, die durch Inhalation in die Lunge des Menschen gelangen. Radon ist ein natürliches radioaktives Edelgas, das aus den Gesteinen des Erdbodens aber auch aus den meisten

* Dosisbegriffe siehe Anhang

Baumaterialien (wie Beton, Phosphatgips) austreten kann und daher überall in der bodennahen Luft zu finden ist. Nach Messungen von Brunner et al. 1982 ergab sich in Häusern (Schweiz) eine relativ hohe Konzentration dieses radioaktiven Edelgases. Es wurden deutliche Unterschiede in einzelnen Wohnregionen gefunden und für jede Region eine Abnahme der Konzentration vom Keller zu den höheren Stockwerken. Im Mittel beträgt nach den vorläufigen Untersuchungen in der Schweiz die durchschnittliche Konzentration in der Atemluft etwa 1 bis 2 pCi/l** in Räumen, während der mittlere Radonpegel in der Atemluft im Freien etwa 10 mal geringer ist. Diesen 1 bis 2 pCi/l entsprechen nach Umrechnungen von Jacobi etwa 80 bis 160 mrem effektive Aequivalentdosis. Die örtliche Strahlendosis in Teilen der Lunge dürfte bis 8 mal höher sein.

künstliche Strahlenexposition

Bei der künstlichen Strahlenexposition dominiert der Anteil, der durch die medizinische Anwendung der energiereichen Strahlen verursacht wird (Diagnostik, Therapie, Nuklearmedizin). Nach Jacobi beträgt das Mittel der medizinischen Strahlenexposition (bezogen auf den ganzen Körper) in Deutschland etwa 100 bis 200 mrem. Für einzelne Organe, wie Gonaden und rotes Knochenmark, sind nach Poretti folgende Werte für den Schweizer gefunden worden (Tabelle 2).

Tabelle 2: Gonadendosen und rote Knochenmarkdosen durch die medizinische Anwendung von Strahlen (Röntgendiagnostik) nach Poretti et al. (1982) in mrad: Einige Einzelwerte und Mittelwerte. lat. = seitlich; p.a. = von hinten nach vorn; a.p. = von vorne nach hinten

a) Einige Einzelwerte (für Erwachsene) in Klammer Werte mit Gonadenschutz

Untersuchung	Knochenmarkdosis pro Aufnahme	Gonadendosis pro Aufnahme				
		Testes	Ovarien			
Schädel	33	0.06	(0.06)	0.03	(0.01)	
Abdomen	p.a.	114	6	(6)	55	(22)
	lat.	52	18	(6)	92	(25)
Hüftgelenk	a.p.	14	289		73	
	lat.	13	660		56	

b) Durchschnittswerte (Schweizerbevölkerung)

mittlere jährliche Knochenmarkdosis	mittlere jährliche genetisch signifikante Dosis
63 mrad	23 mrad

Wie den Abb. 1 bis 3 zu entnehmen ist, beansprucht die Strahlenexposition durch Radon und seine Zerfallprodukte etwa 1/3 der gesamten Strahlenexposition des Schweizers im Jahr. Mehr als 1 Drittel wird durch die Anwendung von Strahlen in der Medizin hauptsächlich Röntgendiagnostik verursacht, wobei die Strahlenexposition für den einzelnen Menschen ausserordentlich schwanken kann.

Für den erwachsenen Schweizer ergibt sich eine mittlere jährliche Dosis von $1 \text{ pCi} = 10^{-12} \text{ Ci}$

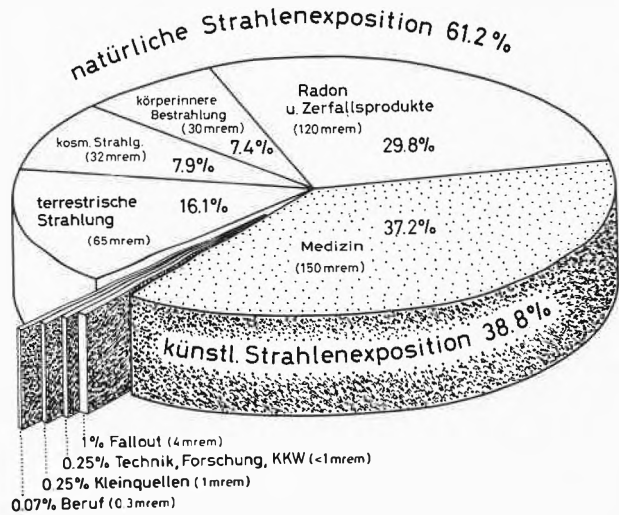


Abb. 1: Jährliche mittlere Strahlenexposition des Schweizers

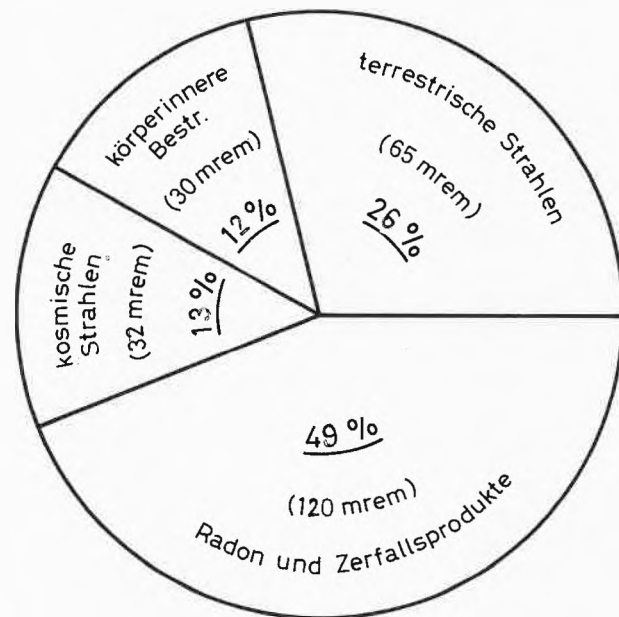


Abb. 2: Jährliche natürliche mittlere Strahlenexposition des Schweizers

lere Strahlenexposition von etwa 400 mrem/Jahr, wobei die Schwankungsbreite sehr gross ist. (Abb. 4). Für das ganze Leben (70 a) akkumuliert sich demnach im Mittel eine Dosis von 28 rem, wobei etwa 10.5 rem auf die medizinische Strahlenbenützung entfallen würde.

Mögliche gesundheitliche Risiken für den Menschen durch eine Exposition mit kleinen Strahlendosen

Die biomedizinischen Folgen einer Bestrahlung lassen sich nach dem Angriffspunkt in somatischen Änderungen (Modifikationen) und genetische Änderungen (Mutationen, Änderung der DNS) einteilen, nach der Zeit ihres Auftretens in akute und Spätschäden, wobei die Latenzzeit zwischen Strahlenabsorption und Auftreten des manifesten Strahlenschadens unter Umständen sehr lange sein kann.

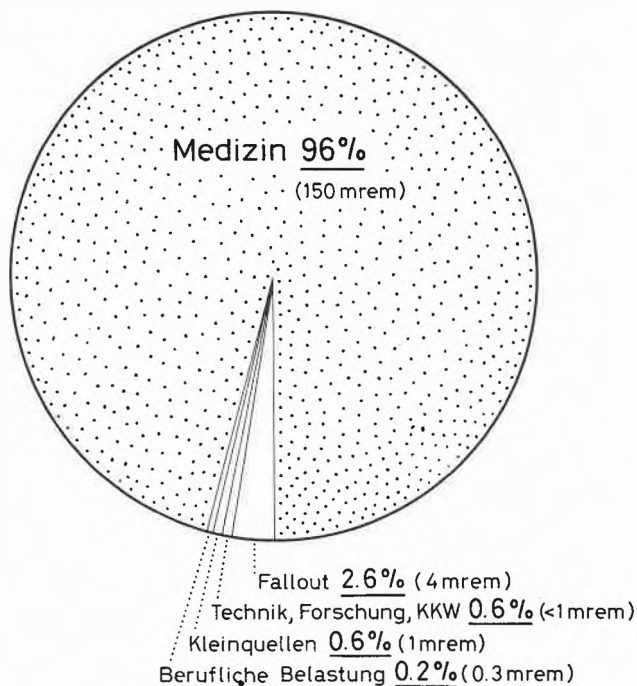


Abb. 3: Jährliche künstliche Strahlenbelastung des Schweizer

Unterschiedliche Strahlenexposition von Individuen

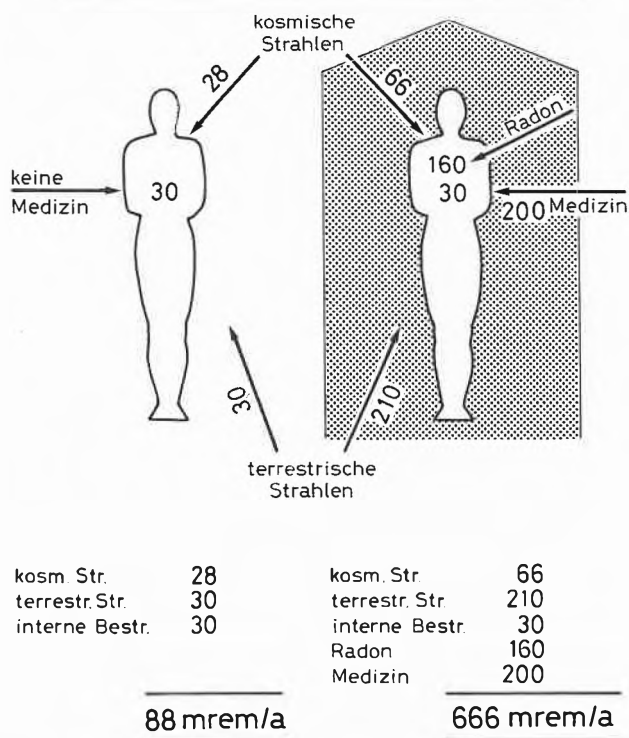


Abb. 4: Dargestellt sind links ein Individuum mit geringer Strahlenexposition (lebend hauptsächlich im Freien, auf Gestein ohne hohe Radioaktivität, 200-300 m.ü.M.), rechts: ein Individuum mit hoher Strahlenexposition (lebend im Hause, Boden und Wand mit hoher Radioaktivität, 1800 m.ü.M. und zusätzlicher medizinischer Belastung).

Nach der Abhängigkeit der Wirkung von der Dosis unterscheidet man eine stochastische und eine nicht-stochastische Wirkungsweise. Dabei werden unter stochastischen (zufälligen) Wirkungen diejenigen verstanden, die keine Schwellendosis (unschädliche Dosis) aufweisen und die nach statistischen Regeln auftreten. Die Wahrscheinlichkeit der Wirkung ist eine Funktion der Dosis. Bei der nichtstochastischen Wirkung ist eine Schwellendosis, eine unschädliche Dosis, möglich, und das Ausmass des Schadens ist eine Funktion der Dosis (Abb. 5).

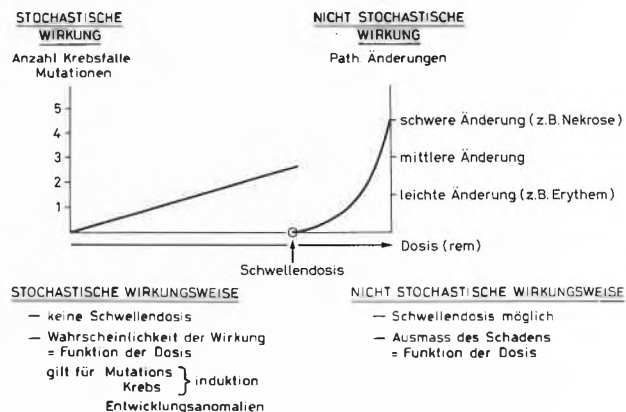


Abb. 5: Wirkungsweisen

Nichtstochastische Wirkungen bestimmen das sogenannte Strahlensyndrom, das nach einer Ganzkörper- oder beinahe Ganzkörperbestrahlung des adulten Menschen auftreten kann. Je nach Dosis kann diese Ganzkörperbestrahlung früher oder später zum Tode führen. Die Strahlensensibilität der verschiedenen Organe variiert entsprechend ihrer Zellzusammensetzung und ihrem Stoffwechsel.

Während eine einmalige Ganzkörperbestrahlung des Adulten mit 400 bis 600 rem in 50% zum Tode führt, können einzelne Körperteile mit sehr viel grösseren Strahlenmengen lokal bestrahlt werden, ohne eine letale Schädigung zu verursachen.

Für die Fragen des Strahlenschutzes und für die medizinische Praxis interessieren aber hauptsächlich die Strahlenwirkungen mit stochastischer Wirkungsweise. Zu ihnen gehören

- genetische Änderung
- Krebsinduktion
- Entwicklungsstörungen

Allgemeine Probleme bei der Schätzung der Risiken durch kleine Strahlendosen

1. LET-Abhängigkeit der Strahlenwirkungen

Die Strahlenwirkung hängt von der räumlichen Energieverteilung (Lineare Energieübertragung = LET) ab. Die Qualität der Strahlen sollte für die zu testende Strahlenexposition berücksichtigt werden.

2. Zeitfaktor

Da die Erholungsmöglichkeit (Repair) letztendlich

den Strahlenschaden bestimmt, ist die zeitliche Dosisverteilung für den Schaden bestimmend. Für niedrige LET-Strahlung vermindert protrahierte und (oder) fraktionierte Bestrahlung die Wirkung. Aus Daten, die mit konzentrierter Bestrahlung gewonnen wurden, darf nur mit Vorbehalt auf den Effekt verdünnter, chronischer Bestrahlung geschlossen werden (z.B. natürliche Strahlenexposition, Umweltexposition durch KKW).

3. Milieufaktoren

Die Strahlenwirkung ist nicht im Augenblick der Exposition fixiert. Unter Umständen resultiert eine lange Strahlenwirkungskette (Abb. 6), die an beliebigen Stellen unterbrochen werden kann. Die Strahlenreaktion des einzelnen Menschen ist demnach je nach physiologischen Bedingungen unterschiedlich.

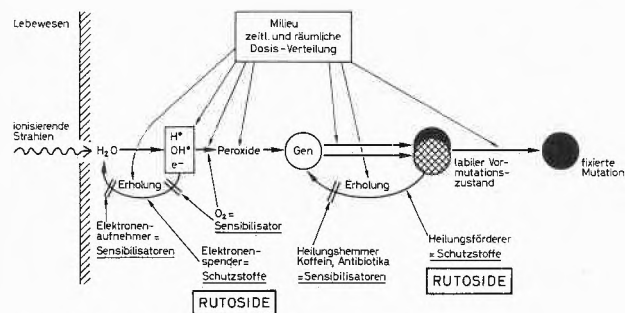


Abb. 6: Strahlenbiologische Wirkungskette

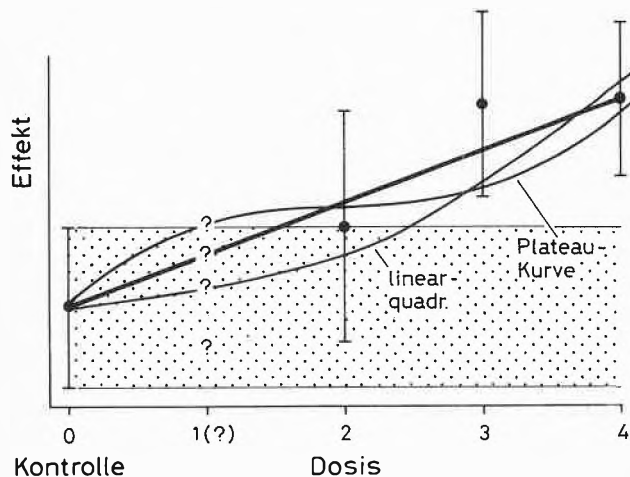


Abb. 7: Hypothetische Dosis-Wirkungskurven

4. Interpolationen

Die Wirkung kleiner und kleinster Strahlendosen (z.B. von 0.1-10 rad) wird nach den Ergebnissen von Experimenten mit höheren Strahlendosen errechnet. Es sind demnach Interpolationswerte, die der Willkür der Wahl der Dosis-Effekt-Kurve obliegen (Abb. 7). Sowohl für die Belange des Strahlenschutzes als auch aus wissenschaftlichen Gründen scheint eine lineare Dosis-Wirkungs-Beziehung der Realität am ehesten zu entsprechen.

Mutationsinduktion

Die Gefährdung des menschlichen Erbmaterials durch Strahlen wird als der gefährlichste Strahlenschaden eingestuft, da kleinste Strahlenmengen grösste Wirkung erzeugen können (z.B. Tod durch Induktion von Letalfaktoren), und da der Strahlenschaden nicht mit dem Tode des Bestrahlten erlischt, sondern auf die Nachkommen weitergegeben wird (wenn sich die genetischen Änderungen in den Keimzellen ereignen). Die Risikoschätzungen nach UNSCEAR 1977, ICRP 26, 27 und BEIR III, 1980 (Tabelle 3) beruhen auf tierexperimentellen Befunden (hauptsächlich Maus). Da die Erbmasse höherer Lebewesen nicht artspezifisch auf Strahlen reagieren dürfte, ist die Übertragung von Experimenten an Kleinnagetieren auf den Menschen durchaus gerechtfertigt.

Tabelle 3: Genetische Wirkung einer zusätzlichen Bestrahlung mit 1rad (UNSCEAR 1977), 1 rem (BEIR 1980) pro Generation in einer Million Lebendgeborener

	Zahl der genetisch bedingten manifesten Leiden			
	UNSCEAR 1977		BEIR 1980	
	Fälle/Mio	% des nat. Vork.	Fälle/Mio	% des nat. Vork.
Natürliches Vorkommen	105'100	—	107'100	—
Bestrahlung der Eltern zusätzl. Fälle 1. Generation	63	0.06	5-75	0.005-0.07
Bestrahlung über mehrere Generationen zusätzl. Fälle bei Erreichen des Gleichgewichtes	185	0.18	60-1'100	0.06-1.03
Verdoppelungsdosis für Mutationsrate	100 rad		50-250 rem	

«Natürliche Mutabilität»

Bei der Beurteilung des genetischen Strahlenrisikos muss selbstverständlich die natürliche Schädigungsrate berücksichtigt werden, deren Schätzung beim Menschen auf etwelche Schwierigkeiten stösst. Das natürliche Vorkommen manifester genetischer Leiden kann lediglich für einige Mutationstypen mit Sicherheit erfasst werden. Zudem ist das natürliche Vorkommen genetisch bedingter Anomalien niemals identisch mit der Rate neuauftretender Mutationen. Die natürliche Schädigungsrate ist sehr hoch, so werden auf 1 Million Lebendgeborener über 100'000 genetische Anomalien geschätzt.

Die Variationsbreite der natürlichen Mutationsrate und der Strahlenreaktion

Die natürliche Mutationsbereitschaft des Menschen dürfte stark variieren. So gibt es Gene, welche das Erholungsvermögen genetischer Schäden bestimmen. Repairdefekte Mutanten bei Drosophila zeichnen sich durch eine erhöhte Mutabilität (Tabelle 4) aus. Dabei ist nicht nur die natürliche Mutabilität erhöht, sondern auch die strahleninduzierte Mutabilität.

Tabelle 4: Natürliche Mutationsraten bei verschiedenen Mutanten von Drosophila.

	Somatische Mutationen: Chromosomenbrüche/ Zelle in % *	Keimzellenmutationen: Dominante Letalfaktoren in %
Wild (normal)	0.7	4.0
mei-9 ^{L1} (repairdefekt)	3.8	61.7
mus-302 (repairdefekt)	5.99	8.9
X ^{C2} (Ring-X-Chromosom)		50.5
w (weiss-äugig)		3.0

Strahleninduzierte Erhöhung der Mutationsrate

Nach einer Exposition einer Generation durch 1 rem (1000 mrem) manifestieren sich nur einige wenige Mutationstypen, die durch Strahlen induziert worden sind. Rezessive Mutationen in den Autosomen werden nicht bemerkt. Die natürliche Zahl der genetisch bedingten manifesten Leiden dürfte durch 1 rem in der ersten Generation um 0.005 bis 0.07 % erhöht werden. Wird jede Generation mit 1 rem (d.h 33 mrem pro Jahr) belastet, dann wird sich im Gleichgewicht ein Wert von 0.06 bis 1.03 % des natürlichen Vorkommens einstellen. Den Schätzungen wird eine lineare Dosis-Wirkungs-Beziehung zugrunde gelegt. Man nimmt an, dass etwa 1-6 % der sogenannten natürlichen Mutationen durch die natürliche Strahlenexposition des Menschen entstanden sind.

Krebs-Induktion

Im Gegensatz zur Mutationsinduktion sind die Mechanismen der Strahlenkanzerogenese nicht genau bekannt, so dass sich tierexperimentelle Befunde nicht ohne weiteres auf den Menschen übertragen lassen. Zur Risikoeinschätzung ist man deshalb auf epidemiologische Studien angewiesen. Mit diesen Studien lassen sich allerdings nur für Dosen von 50 bis zu einigen 100 rem einigermaßen gültige Risikowerte berechnen. Für kleine und kleinste Dosen von 0.1-10 rem müssen die Werte interpoliert werden. Eine direkte Bestimmung der Wirkung kleiner Dosen dürfte aus statistischen Gründen (der hohen «natürlichen» Schädigungsrate und der Backgroundstrahlung wegen) kaum je möglich sein. So wäre nach Land 1980 eine Studie an 100 Millionen Frauen notwendig, um eine mögliche Erhöhung des Auftretens von Brustkrebs durch 1 rem festzustellen.

Die Interpolation kann nach verschiedenen Modellen und Dosis-Wirkungs-Beziehungen geschehen, wobei die Wahl der Dosis-Wirkungs-Kurven dem Gutdünken des Beobachters anheim gestellt ist. Da genetisches Risiko und Krebsrisiko eng miteinander verbunden sind, scheint die Wahl einer linearen Dosis-Wirkungs-Beziehung angebracht zu sein, dies umso mehr als für den Strahlenschutz eine vorsichtiger Variante zu wählen ist.

Tabelle 5: Schätzungen des Risikos (auf Lebenszeit) für mit niedriger LET-Strahlung induzierte Krebsmortalität: zusätzliche Todesfälle pro Million, pro rad nach verschiedenen Modellen (nach BEIR III). In Klammer sind Werte in % der natürlichen Krebsmortalität angegeben. Die Werte für 1 rad sind in den BEIR-Berichten nach 2 Projektions-Modellen linear extrapoliert worden.

Schätzungen	Modell (Dosis-Wirkungs-Beziehung)	Einzelne Bestrahlung mit 10 rad		Kontinuierliche lebenslängliche Bestrahlung mit 1 rad/a	
		absolutes Modell	relatives Modell	absolutes Modell	relatives Modell
1972 BEIR	Linear	117	621	115	568
1977 UNSCEAR	Linear	75-175			
1977 ICRP	Linear	100-125			
1980 BEIR III	Linear	167 (0.1%)	501 (0.31%)	158 (0.1%)	430 (0.25%)
	Quadratisch	10 (0.006%)	28 (0.02%)	—	—
	Linear-quadratisch	77 (0.05%)	226 (0.14%)	67 (0.04%)	182 (0.11%)

Nach der linearen Dosis-Wirkungs-Beziehungen ermittelt beispielsweise BEIR 1980 (Tabelle 5) ein zusätzliches Risiko auf Lebenszeit für eine mit niedriger LET-Strahlung (locker ionisierende Strahlung) induzierte Krebsmortalität pro rem von 1.7×10^{-4} bis 5×10^{-4} . Das heisst, im Mittel sind 1.7 bis 5 zusätzliche Krebstodesfälle unter 10'000 mit je 1 rem bestrahlten Personen = 0.1 bis 0.3 % der natürlichen Krebstodesrate zu erwarten. Die Schätzungen der letzten 10 Jahre weichen kaum voneinander ab. Wiederum ist die natürliche Krebsinzidenz je nach Individuum, je nach Alter, je nach Geschlecht und genetischen Faktoren durchaus unterschiedlich (Abb. 8). Ebenso

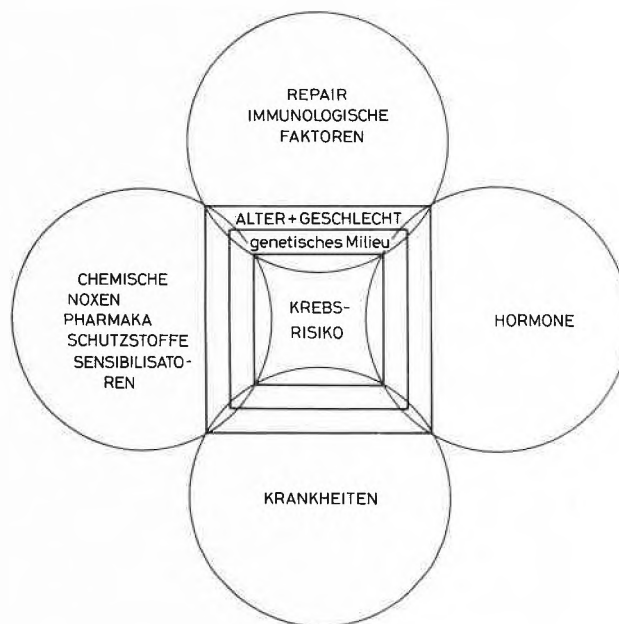


Abb. 8: Faktoren, welche das Krebsrisiko beeinflussen

ist das Krebsrisiko für einzelne Organe unterschiedlich (Abb. 9). Dazu gesellen sich die Wirkung, die mögliche Aktivierung der natürlichen Schädigungsrate durch andere Noxen. Möglich sind ferner ein Zusammenwirken von chemischen Noxen mit der strahlenbedingten Kanzerogenese. So fördert beispielsweise Rauchen das strahleninduzierte Lungenkarzinom. Die mögliche strahlensensibilisierende oder vielleicht auch strahlenschützende Wirkung durch andere Umweltfaktoren dürfte für jede Risikoschätzung von

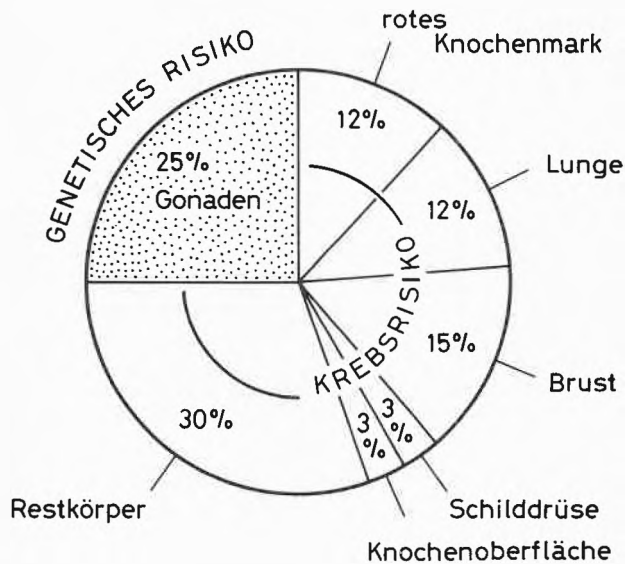


Abb. 9: Wichtungsfaktoren (ICRP 26)

grösstem Werte sein. Leider sind Untersuchungen auf diesem Gebiete vorläufig spärlich.

Die natürliche Strahlenexposition des Schweizers könnte für etwa 2-5% der sogenannten «natürlichen» Krebsinzidenz verantwortlich sein. Interessanterweise liegen diese Werte in der gleichen Grössenordnung der Schätzung der Mutationen, die durch die natürliche Strahlenbelastung entstehen könnte.

Entwicklungsstörungen

Das Lebewesen in Entwicklung ist strahlenempfindlicher als adulte Stadien. Dies gilt in hohem Masse für den Menschen. Nach tierexperimentellen Befunden an Ratten und Mäusen ist das Stadium der Organogenese in Bezug auf die Induktion von Anomalien am empfindlichsten. Bereits eine Dosis von 1'000 mrem (einmalige Applikation während der Organogenese) (Michel und Fritz-Niggli, 1977) führt zu einer Erhöhung von Entwicklungsanomalien.

Zusammenfassung

1. Die Schwankungen der normalen Strahlenexposition, der ein Mensch nicht entweichen kann, die grosse Streuung der natürlichen Schädigungsrate sowie die unterschiedliche Reaktionsbereitschaft des einzelnen Menschen komplizieren und verunmöglichen eine ge-

naue Risikoeinschätzung, die einem Einzelnen durch kleine Strahlenexpositionen entstehen könnten. Für jede andere Noxe stellt sich die gleiche Schwierigkeit ein.

2. Immerhin erlauben die intensiven Bemühungen der Strahlenbiologie Bestimmungen von Mittelwerten innerhalb eines bestimmten Bereiches, die Auskunft über mögliche Erhöhungen der natürlichen Schädigungsrate geben. Für andere Noxen der vom Mensch veränderten Umwelt sind bis anhin keine nur annähernd so genaue Risikoschätzungen bekannt.

3. Es ist vernünftig, auf reale Bestimmungen zusätzlicher Schadensfälle zu verzichten und lediglich die prozentuale Erhöhung der natürlichen Schädigungsrate zu berücksichtigen.

4. Krebs und Mutation können mit kleinsten Dosen induziert werden (stochastisches Prinzip). Nähert sich die Dosis aber dem Nullpunkt (einige millirem), dann nähert sich auch die Wahrscheinlichkeit des Auftretens dem Nullpunkt.

5. Zur künstlichen Strahlenexposition liefert vorläufig die medizinische Belastung den grössten Anteil. Für Einzelindividuen können dabei die Belastungen erheblich höher sein als die Durchschnittswerte. Zur Vermeidung möglicher Schäden sollte neben der Optimierung der Technik, stets das Prinzip angewendet werden, jede unnötige Belastung zu vermeiden, die nicht vom gesundheitlichen Standpunkt gerechtfertigt ist.

6. Es versteht sich von selbst, dass die bis anhin durchgeführten Strahlenschutz-Massnahmen in Industrie und Forschung eingehalten werden sollten, um die Strahlenexposition der Umwelt und des Personals so niedrig wie möglich zu halten.

7. Die hauptsächlichste Wirkung zur Vermeidung und Verminderung von Strahlenschädigungen dürfte aber durch ein besseres Wissen erreicht werden. Nur die Erkenntnis der Gefahr schützt, und es ist deshalb dringend zu fordern, die Anliegen der Strahlenbiologie zu unterstützen. Allein Analysen der Strahlenwirkungen, Untersuchungen über ein mögliches Zusammenwirken von verschiedenen Agenzien mit kleinen Strahlenmengen, von Strahlenmodifikatoren und Strahlenschutzstoffen, wird zu Erkenntnissen führen, die definitiv das Strahlenrisiko vermindern. Strahlenbiologische Erkenntnisse dürften letztendlich auch biomedizinische Grundphänomene klären helfen.

Herrn Prof. Dr. W. Jacobi sei für seine Beratungen herzlich gedankt. Herrn Prof. Dr. G.G. Poretti danke ich für die Überlassung neuer Daten, sowie Dr. W. Burkart, Dr. B. Michaud und dipl. phys. K. Schächli für ihre Mithilfe.

Literatur

BEIR III: National Research Council, Committee on the Biological Effects of Ionizing Radiations. The Effects on Populations of Exposure to Low Levels of Ionizing Radiation. Washington, D.C.: National Academy of Sciences (1980).

Bericht der Eidg. Expertengruppe «Dosis-Wirkung»: Wirkungen kleiner Dosen ionisierender Strahlen auf die Bevölkerung. Juni 1981.

Bericht der Eidg. Kommission zur Überwachung der Radioaktivität für das Jahr 1981. Prof. Dr. O. Huber. (KUER 1981).

Brunner, H.H., Burkart, W., Nagel, E. and Ch. Wernli: Radiation Exposure from Indoor Radon: Preliminary Results from a Swiss Survey. In: Tagungsberichte der «Schweizerischen Gesellschaft für Strahlenbiologie und Strahlenphysik», Oktober 1982.

Burkart, W.: Assessment of Radiation Dose and Effects from Radon and its Progeny in Energy-Efficient Homes. Nuclear Technology, in press.

EIR-Pressenotizen: Radon in Wohnräumen in der Schweiz. Ergebnisse der Vorstudie 1981/82.

Halm, Ed., Herbst, W. and A. Mastrocola: Messungen des natürlichen Strahlenpegels in der Schweiz. In: Bulletin des Eidgenössischen Gesundheitsamtes, Beil. B Nr. 6/1962. S. 133-166.

ICRP Publication 26: Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. Pergamon Press (1977).

ICRP Publication 27: Problems involved in Developing an Index of Harm. Pergamon Press (1977).

Jacobi, W.: Strahlenexposition und Strahlenrisiko der Bevölkerung. Phys.Bl. 38 (1982) Nr. 5 und Nr. 6. Teil I S. 122-126, Teil II S. 140-145.

Land, C.E.: Estimating Cancer Risks from Low Doses of Ionizing Radiation. Science 209, 1197-1203 (1980).

Michel, Ch. and Hedi Fritz-Niggli: Radiation Damage in Mouse Embryos Exposed to 1 rad X-rays or Negative Pions. RöFo 127, Nr. 3, 276-280 (1977).

NRPB Assessment of Radiation Exposure. The work of the NRPB 1977/80 and a Review of the First 10 Years.

Poretti, G.G.: Natürlich bedingte Strahlenbelastung der Schweizer Bevölkerung. Schweiz.med.Wschr. 108, Nr. 7, S. 235-243 (1978).

Poretti, G.G., Ionesco, F. und W. Lanz: Die Strahlenbelastung der Schweizer Bevölkerung infolge röntgendiagnostischer Untersuchungen. Schweiz.med.Wschr. 106, 1682 (1976).

Poretti, G.G., Garavaglia, G., Ionesco, F., Mini, R., Ott, P. und J. Feuz: Die Bestimmung der Knochenmarkdosis infolge von diagnostischen Röntgenuntersuchungen. In: Tagungsberichte der «Schweizerischen Gesellschaft für Strahlenbiologie und Strahlenphysik», November 1980.



Hedi Fritz-Niggli

befasste sich nach dem Studium der Naturwissenschaften mit dem noch recht neuen Gebiet der Strahlenbiologie um anschliessend, als Vertreterin dieser Disziplin, alle Stufen der akademischen Tätigkeit an der Universität Zürich zu durchlaufen. Sie ist heute Ordinarius und Direktor des Strahlenbiologischen Instituts in Zürich.

Nebst ihrer Tätigkeit in verschiedenen Fachgesellschaften ist die Autorin Gründerin und

ehemalige Präsidentin der Schweizerischen Gesellschaft für Strahlenbiologie. Zu den vielen akademischen Ehrungen gehört auch die Mitgliedschaft der Deutschen Akademie der Naturforscher *Leopoldina*. Frau Prof. Fritz-Niggli stellte sich immer wieder der Öffentlichkeit zur Verfügung, so als Mitglied des Schweizerischen Wissenschaftsrates und der Eidgenössischen Kommission für Strahlenschutz. Sie ist Autorin von 4 Lehr- und Sachbüchern, verfasste ca. 200 Publikationen in Fachzeitschriften und wurde 1967 mit dem Literaturpreis des Kantons Zürich ausgezeichnet.

Schweizer, P.: Neuroblasten von Drosophila als empfindliche Indikatoren strahleninduzierter Chromosomenschäden. In: Tagungsberichte der «Schweizerischen Gesellschaft für Strahlenbiologie und Strahlenphysik», Oktober 1982.

UNSCEAR 1977: United Nations Committee on the Effects of Atomic Radiation. Report A/32/40 General Assembly Official Records. 32nd Sess. Suppl. No. 40. New York: United Nations (1977).

Anhang

Symbole und Einheiten

1 Watt (W) = 1 Joule (J)s⁻¹; 1 Ampere (A) = 1 Coulomb (C)s⁻¹

Name deutsch englisch	Symbole	Spezial-Einheiten		Umrechnung
		alte, bis 1985 verwendbar	neu	
Energiedosis Absorbed dose	D	Rad(rad,rd): 1 rad = 0.01 J kg ⁻¹	Gray (Gy): 1 Gy = 1 J kg ⁻¹	1 Gy = 100 rad
Energiedosisleistung (Energiedosisrate) Absorbed dose rate	\dot{D}	Rad s ⁻¹	Gy s ⁻¹ = W kg ⁻¹	
Ionendosis Exposure	X	R (Röntgen): 1 R = 2,58.10 ⁻⁴ C kg ⁻¹	C kg ⁻¹	1 C kg ⁻¹ = 3876 R
Ionendosisleistung (Ionendosisrate) Exposure rate	\dot{X}	R s ⁻¹	A kg ⁻¹	
Lineare Energieübertragung Linear energy transfer	L ₂	LET: keV μm ⁻¹	J m ⁻¹	1 keV/μm = 1.6.10 ⁻¹⁰ J m ⁻¹
Aktivität Activity	A	Ci(Curie): 1 Ci = 3.7.10 ¹⁰ Zerfälle s ⁻¹	Becquerel (Bq) 1 Bq = 1 s ⁻¹	1 Bq = 2.703.10 ⁻¹¹ Ci
* Aequivalentdosis * Dose equivalent	H D = in rad für rem in Gy für Sv Q = Qualitätsfaktor N = Modifikationsfaktor	rem = 0.01 J kg ⁻¹	Sievert (Sv) 1 Sv = 1 J kg ⁻¹	1 Sv = 100 rem

Nachrichten aus Wissenschaft und Technik

Fotochemischer Abbau von Chemikalien

(CN) Neben anderen Reaktionen, die zum Abbau gasförmiger und ausreichend flüchtiger Chemikalien in der Atmosphäre führen, kann auch die sogenannte Fototransformation, eine chemische Reaktion unter Einfluss von Lichtenergie, eine Rolle spielen. Das Ökologie- und Toxikologiezentrum der Europäischen Chemischen Industrie (ECETOC) in Brüssel hat jetzt in Fortsetzung eines technischen Berichtes von 1981 eine neue Arbeit herausgebracht, die sich mit der experimentellen Bewertung der Fototransformation von Chemikalien in der Atmosphäre befasst.

Die Wissenschaftler von ECETOC empfehlen, bei der Bewertung schrittweise vorzugehen: Zunächst werden die Geschwindigkeitskonstanten - und damit die Bedeutung der verschiedenen Wege des Abbaus, geschätzt. Die Konstante der dominierenden Reaktion wird alsdann experimentell ermittelt und die Halbwertszeit des betreffenden Stoffes errechnet. Nach dem derzeitigen Stand der Erkenntnisse erfolgt fotochemischer Abbau hauptsächlich durch die Reaktion mit Hydroxylgruppen und - in geringem Umfang - mit Ozon sowie durch direkte Fotodissoziation der Moleküle.

Während zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante bei Reaktion mit Hydroxylgruppen und Ozon einige Methoden die erforderlichen Kriterien erfüllen und für den vorgesehenen Zweck geeignet sind, fehlt zur Zeit ein geeignetes experimentelles Verfahren im Hinblick auf die direkte Fotodissoziation. Der ECETOC-Bericht legt die Grundzüge der Bestimmung dar. Er wendet sich an Wissenschaftler und Techniker in Industrie und Behörde, die sich mit der Regelung und Prüfung von Chemikalien befassen.

(«Experimental Assessment of Phototransformations of chemicals in the Atmosphere», Technical Report No 7, kostenlos erhältlich bei ECETOC, att. Dr. W.J. Bontinck, 250 Avenue Louise, Bte 63, B-1050 Brüssel)

Using Waste Plant Material Economically

(LPS): Researchers in Britain have successfully completed laboratory tests to turn waste plant material into chemical feedstock.

A joint project on biotechnology by ICI, Britain's largest chemical company, and the University of Birmingham, in the English midlands, set out to find an economically viable way of using waste organic material such as straw, newsprint and wood shavings.

The project's findings that straw and wood can be recycled economically have implications for all food producing areas where the waste products from farming are currently destroyed. In Britain, for example, six million tonnes of potentially usable straw is destroyed by farmers every year by stubble burning.

Helped by a grant from the European Economic Community, ICI researchers working at Billingham, north eastern England, have developed fast-working catalysts which speed the breakdown of lignocellulose, the structural material in plants.

Laboratory tests have succeeded in extracting around 90 per cent of lignocellulose in straw and wood waste. The advance has been in overcoming by-products, which in past tests have delayed the process of breaking down the waste material.

Three components of lignocellulose have been obtained by the ICI scientists and all are known to be potentially valuable in the production of chemicals or as a source of fuel.

The components are cellulose, hemicellulose and lignin. They produce glucose and other sugars which serve as feedstock for the production of chemicals such as ethanol and acetic acids. Lignin can be used as a fuel.

The researchers believe that this type of biotechnology can pay its way because earlier studies have shown that collection and transport costs for gathering waste from fields are not prohibitive.

Dr. Peter Fields, one of the ICI research team, said that they would soon go on to the second stage of research - the establishment of a technical unit at Billingham.

If all goes well a small industrial plant will be built to process waste organic material on a larger scale. The ultimate aim of the project

is to have a full-scale plant by the late 1980s able to handle between 20,000 and 50,000 tonnes of straw waste a year.

Toxikologie und Fortpflanzung

(CN) Bestimmte Wirkstoffe können die menschliche Fortpflanzung in ihren verschiedenen Stadien negativ beeinflussen. Eine bedeutende Rolle spielt dabei die genetische Disposition. Zusätzliche Ursache kann die Einwirkung von natürlichen und synthetischen Chemikalien, Arzneimitteln und Strahlen sein, aber auch Alkoholkonsum und Virusinfektionen. Die genauen Zusammenhänge zwischen Einzelfaktoren und Gesamtwirkung sind nicht bekannt. Unabhängig davon, wie gross der Anteil einzelner synthetischer Chemikalien an einer Gesamtwirkung auch sein mag, sind Industrie und Behörden gleichermaßen zur Identifizierung, Beurteilung und Kontrolle derjenigen Stoffe verpflichtet, von denen eine schädliche Wirkung bekannt ist oder angenommen werden muss.

Zur Orientierung der Wissenschaftler, die damit befasst, aber keine Experten auf diesem Gebiet sind, hat das Ökologie- und Toxikologiezentrum der Europäischen Chemischen Industrie (ECETOC) in Brüssel soeben eine Monografie zur «Identifizierung und Bewertung der Wirkungen von Chemikalien auf die Reproduktion und Entwicklung von Säugern» herausgebracht. Sie richtet sich an Behörden und Industrie sowie an Institutionen, die zwischen diesen beiden Verantwortlichkeitsbereichen tätig sind.

Nach einer kurzen Erläuterung der verschiedenen Stadien des Reproduktions-Zyklus von Säugern wird der derzeitige Stand der Laborstudie zur Beurteilung der Auswirkungen von Chemikalien auf Reproduktion und Entwicklung behandelt. Der Schwerpunkt liegt auf Methoden, die im Hinblick auf bestimmte gesetzliche Anforderungen zur Zeit empfohlen werden; darüberhinaus stellt die Monografie aber auch neue und in der Entwicklung befindliche Verfahren vor. Es folgt ein Abschnitt über die Bedeutung von Versuchsdaten und ihre Relevanz für den Menschen. Die Monografie schliesst mit Hinweisen auf solche Bereiche, die in Zukunft eingehender Untersuchungen bedürfen.

(The Identification and Assessment of the Effects of chemicals on Mammalian Reproduction and Development, monograph no. 5, kostenlos erhältlich bei: ECETOC, att. W.J. Bontinck, 250 Avenue Louise, Bte 63, B-1050 Brüssel)

Kommerzielle Klärschlammbestrahlung mit Cäsium-137

(SVA) Am 22. Dezember 1983 ist im bayrischen Geiselbullach in der Nähe von München eine spezielle Bestrahlungsanlage zur Hygienisierung von Klärschlamm mit Strahlenquellen aus Cäsium-137 beladen worden. Die von der Gebrüder Sulzer AG, Winterthur, im Jahre 1973 gebaute und seit drei Jahren von einem Abwasserverband auf rein kommerzieller Basis mit anderen Strahlenquellen betriebene Anlage weist ermutigende Betriebsresultate aus.

Rund 150 Kubikmeter Klärschlamm werden in der Bestrahlungsanlage Geiselbullach pro Tag während kurzer Zeit einer harten Gammastrahlung ausgesetzt und so die im Schlamm enthaltenen Krankheitskeime zerstört. Die Klärschlammhygienisierung auf der Basis der radioaktiven Bestrahlung liefert als Endprodukt einen Landwirtschaftsdünger, der gegenüber herkömmlichen Kompostier- und Pasteurisierverfahren verschiedene Vorteile aufweist. Dieser Dünger wird deshalb in der Landwirtschaft sehr geschätzt.

Mit dem erstmaligen Einsatz von Cäsium-137-Isotopen anstelle der bisher verwendeten Kobalt-60-Quellen beschreitet die Anlage Geiselbullach Neuland. Die jetzt in die bayrische Anlage eingesetzten Cäsium-Quellen stammen aus den USA, wo man sich ebenfalls mit Grundlagenversuchen bei der Schlammbehandlung befasst. So baut die Stadt Albuquerque momentan mit einem Kostenaufwand von 18 Millionen Dollar eine Pilotanlage zur Schlammbestrahlung, die 1985 mit einer Tageskapazität von 35 Tonnen Klärschlamm-trockendünger in Betrieb gehen soll. Der gewonnene Dünger wird dann in der Wüstenstadt Albuquerque unter anderem in neugewonnenen Grünanlagen eingesetzt.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Mitgliederwerbung in der Zukunft

Seit Jahren stagniert der Mitgliederbestand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes. Im Vergleich zur Mitgliederwerbung in anderen Organisationen scheint dies nicht weiter tragisch, sind dort doch eher schwindende Bestände zu beobachten.

Wenn sich somit im Schweizerischen Chemiker-Verband die Aus-



Paul Koller

wurde im Jahre 1956 die Charge des Aktuars des Schweizerischen Chemiker-Verbandes übertragen. Neben den statutarisch festgelegten Aufgaben sind die wichtigsten Aktivitäten seit gut 15 Jahren auf die Werbung neuer Mitglieder und zwischendurch auf die Vorbereitung von Mitgliederverzeichnissen konzentriert.

P. Koller wurde 1920 in St. Gallen geboren und begann seine Tätigkeit nach der Diplomierung

zum Chemiker am Technikum Winterthur (1943) an der Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA) in St. Gallen. All' die vergangenen Jahre bearbeitete er die vielschichtigen Probleme der Leder- und Schuhindustrie und ist heute Adjunkt.

Er bekleidet das Amt des Vicepräsidenten des Vereins Schweiz. Lederindustrie-Chemiker (VESLIC) und ist als Obmann der Arbeitsgruppen zuständig für die Redaktion und Herausgabe der auch international anerkannten VESLIC-Prüfvorschriften. Er ist Mitglied der von den EG-Lederinstituten eingesetzten Guidelines-Kommission für die Erarbeitung von Mindestanforderungen auf dem Ledergebiet. Als Vorsitzender der Farbcheitskommission des VESLIC wird er oft mit prüftechnischen Fragen konfrontiert, welche je länger je mehr modische Leder mit sich bringen. Im Rahmen der seinerzeitigen PR- und Technischen-Kommission des Verbandes Schweiz. Gerbereien (VSG) war er massgeblich an der Schaffung einer aktuellen Lederdokumentation und am gestalterischen Aufbau der VSG-Tonbildschau beteiligt.

Ein besonderes Anliegen von P. Koller ist die Ausbildung von Laborantenlehrlingen. So ist ihm an der EMPA das Lehrlingswesen anvertraut und in der Region Ostschweiz (Kt. SG und AR und Fürstentum Liechtenstein) übt er das Amt des Expertenobmannes für die Laborantenberufe und die Laboristen aus. In dieser Funktion arbeitet er auch in verschiedenen Revisionskommissionen für Ausbildungs- und Prüfungsreglemente mit.



Benno Zigerlig

dipl. Chemiker HTL, geb. 1939 in Wittenbach bei St. Gallen. 1955 bis 1958 Lehre als Chemielaborant bei der EMPA, Hauptabteilung C, St. Gallen. 1959 bis 1962 Chemiestudium an der HTL Winterthur. 1962 bis 1964 Leiter des chem. Laboratoriums der Metrohm AG, Herisau. Seit 1964 bei BBC, Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden, in der Entwicklungsabteilung für Elektronenröhren tätig, wo er seit 1970 als Chef

der Gruppe für Chemie, Werkstoffe und Technologie der Abteilung für Entwicklung, Fabrikation und Verkauf von Elektronenröhren vorsteht.

Mitglied des Technischen Ausschusses für Metall-Keramik-Technologie des Deutschen Verbandes für Schweisstechik (DVS). Seit 1972 Vorstandsmitglied der Schweizerischen Vereinigung dipl. Chemiker HTL (SVCT), wobei 1972 bis 1979 als Präsident. In den Jahren 1974, 78 und 81 Mitglied des Patronatskomitees für Schweizerisches Treffen für Chemie.

Im Vorstand des Schweiz. Chemiker-Verbandes seit 1982.

tritte und die Eintritte im Schnitt der letzten Jahre ungefähr die Waage halten, muss dies trotzdem nachdenklich stimmen. Denn vor mehreren Jahren wurde die Kategorie der Seniorenmitglieder geschaffen für Kollegen, die in den Ruhestand getreten sind und welche die Verbandszeitschrift CHIMIA ausdrücklich nicht mehr zu erhalten wünschen, jedoch mit unserem Verband weiterhin verbunden bleiben möchten. Dadurch nimmt der Bestand an Bezügeren der CHIMIA wenn auch nicht alarmierend, so doch stetig etwas ab. Zum anderen ist zu konstatieren, dass vermehrt jüngere Kollegen nach kürzerer oder längerer Zeit ihre Mitgliedschaft in unserem Verbands wegen anders gelagerten beruflichen Interessen wieder kündigen, was sich auf die Altersstruktur des Mitgliederbestandes ungünstig auswirkt.

Für die zukünftige Entwicklung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes ist nicht nur der Bestand an ordentlichen Mitgliedern zu halten, sondern möglichst zu vergrössern. Dies bedingt grössere Anstrengungen zur Werbung neuer Mitglieder. Eine günstige Voraussetzung hiezu dürfte u.a. die im Stadium des Abschlusses stehende Neuordnung im Verband (siehe CHIMIA 37, 1983, No.8, p. 359) sein, welche eine teilweise Überarbeitung des praktisch vergriffenen Werbematerials erforderlich macht. Es ist vorgesehen, dass die Werbemassnahmen mit neuen Unterlagen ab der zweiten Jahreshälfte aktiviert werden.

Erfolg für die zukünftigen Werbemassnahmen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes verspricht nicht zuletzt der Wechsel von Verlag und Druck der CHIMIA an die Firma Birkhäuser AG in Basel. Der Aktuar hofft, dass sich mit dieser Änderung der bisherige Schwerpunkt «Mitgliederbewirtschaftung» auf einen solchen der persönlicheren Mitgliederbetreuung zu verlagern vermöge.

Paul Koller

Chronik

Ehrungen

Der Vorstand der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (SCG) hat für 1984 die nachfolgenden Preise verliehen. Ihre öffentliche Uebergabe an die Preisgewinner erfolgt am 23. März 1984 an der Frühjahrsversammlung der SCG in Basel.

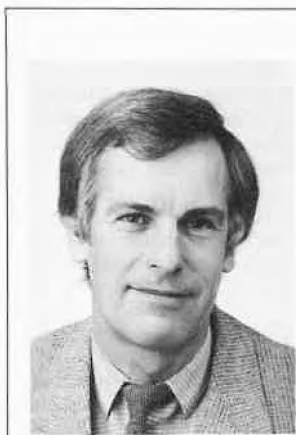
Paracelsus-Preis 1984

Den Paracelsus-Preis mit Medaille erhält Professor Dr. *Elias J. Corey*, Harvard University, Cambridge, Mass., USA. Elias J. Corey ist einer der bedeutendsten Wissenschaftler der heute aktiven Generation organischer Chemiker. Sein Werk ist nach wissenschaftlichem Rang, thematischer Breite und Bedeutung für die organische Chemie überragend. Die in rund 500 Publikationen belegten wissenschaftlichen Beiträge des heute erst 55-jährigen Corey reichen von Untersuchungen zur Strukturermittlung und Biosynthese organischer Naturstoffe über Arbeiten zum Mechanismus und der Stereochemie organischer Reaktionen, der systematischen Erfindung neuer synthetischer Methoden und Reagentien, der Totalsynthese einer grossen Zahl organischer Naturstoffe und der erstmaligen synthetischen Erschliessung biologisch bedeutender Naturstoffklassen bis zu grundlegenden konzeptuellen Analysen der organisch-chemischen Syntheseplanung und erstmaligen Ansätzen zu deren Computerisierung. Die Corey'schen Pionierarbeiten zur Synthese von Hormonen der Prostaglandin-, Thromboxan- und Leucotrien-Gruppe sind von unmittelbar medizinischer Bedeutung. Das Gesamtwerk von Corey zeugt von einem überragenden Forschungstalent und von einer der Wissenschaft zutiefst ergebenen Persönlichkeit.

Der Paracelsus-Preis wird alle zwei Jahre Gelehrten zuerkannt, die im internationalen Vergleich Hervorragendes in der wissenschaftlichen Forschung auf dem Gebiet der Chemie geleistet haben.

Werner-Preise 1984

Den Werner-Preis mit Medaille erhalten PD Dr. *Max Dobler*, Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule in Zürich, und PD Dr. *Albrecht Salzer*, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich.



Dr. *Max Dobler* (47) hat durch die Röntgen-Strukturanalyse einer Reihe von Antibiotica, ihrer Abbauprodukte und Analogen einen wesentlichen Beitrag zur Aufklärung des Zusammenhangs zwischen Struktur und Wirkung dieser biologisch und medizinisch wichtigen Verbindungsklasse geliefert. Sein 1982 in den Vereinigten Staaten erschienenes Buch «Ionophores and their Structures» ist ein unentbehrliches Nachschlagewerk für die Bearbeitung dieses höchst aktuellen Gebietes.



Dr. *Albrecht Salzer* (39) wurde der Preis in Würdigung seiner Beiträge zur Chemie metallorganischer Verbindungen, insbesondere von Uebergangsmetall-Cycloolefin-Komplexen, zuerkannt. Hierbei wurden neue Synthesewege und Strukturtypen erschlossen, sowie Einblicke in die Mechanismen dieser Reaktionen gewonnen.

Hochschulnachrichten

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Prof. Dr. *Urs Wild* (geb. 1936) wurde zum ordentlichen Professor für physikalische Chemie befördert.

Dr. *Hans Rudolf Christen*, der bekannte Autor von zahlreichen Lehrbüchern, Kantonsschullehrer in Winterthur, ist zum Titularprofessor für Didaktik der Chemie ernannt worden.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft

22. März 1984: Prof. Dr. *E.J. Corey* (Harvard University, Cambridge, 02138 Mass.) Recent Studies in the Eicosanoid Field. (Um 16.45 Uhr im grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

11. April 1984: Prof. Dr. *E. Wolfram* (Universität Lorand Eötvös, Budapest), Small particles, large surfaces, giant molecules: theory and applications. (Um 17.15 Uhr im Amphithéâtre du Bâtiment de Biologie, Université de Lausanne, Dorigny).

Xth IUPAC Symposium on Photochemistry

July 22 - 27, 1984, Congress-Center Casino, Interlaken, Switzerland.

Deadline for registration: April 30, 1984.

For program and registration forms write to PD Dr. André M. Braun, Institut de chimie physique, EPFL, Ecublens, CH-1015 Lausanne.

Jahresversammlung der SNG 1984

Thema «Gehirn und Verhalten» 4.-7. Oktober 1984
Redner: *Gerald Edelmann* / *John Nicholls* / *Jean-Pierre Raynauld* / *Werner Heiligenberg* / *Mike Land* / *John Krebs* / *Bert Hölldobler*
Tagungsort die neue Universität Zürich-Irchel

Ausland

IUPAC / 8th International Congress on Catalysis

July 2-6. Berlin, Germany
DECHEMA, P.O.Box 970146, D-6000 Frankfurt am Main 97, Federal Republic of Germany.

Solids/Liquids Separation Practice and the Influence of New Techniques

3-5 April 1984

Houldsworth School of Applied Science
University of Leeds, Yorkshire, England.

Dr. P. Preece, Department of Chemical Engineering, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, England.

IUPAC/26th Prague Microsymposium on Macromolecules: Polymers in Medicine and Biology

July 9-12.

Prague, Czechoslovakia.

26th Microsymposium, PMM Secretariat, c/o Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, 162 06 Prague 616, Czechoslovakia

The EUROPEX SYMPOSIUM '84

Gas Explosion Protection 16th/17th April 1984

Dust Explosion Protection 18th/19th April 1984

Eurotel, Antwerp, Belgium

European Information Centre for Explosion Protection (Europex) and Oyez Scientific and Technical Services Ltd
Miss Francine Van der Wilt, Europex Sympo 84
Secretariat, P.O. Box 2, B-2540 Hove, Antwerp, Belgium**The Center for Professional Advancement Short Short Technical Courses for Engineers, Scientists and Technical Managers**

January - July 1984

General Information/Prospectus: The Center for Professional Advancement. Department NR, Palestrinastraat 1, 1071 LC Amsterdam, The Netherlands.

ACHEMA 8521. Ausstellung — Internationales Treffen für Chemische Technik
9.-15. Juni 1985

Frankfurt am Main

DECHEMA, Organisation ACHEMA, Postfach 970146,
D-6000 Frankfurt 97

Buchbesprechungen

Bioelektrochemische Membran-ElektrodenVon *J.G. Schindler* und *M.M. Schindler*. 1983. XII + 340 Seiten, 198 Abbildungen und zahlreiche Tabellen. Walter de Gruyter Berlin/New York. Preis DM 180.—.

Die Potentiometrie mit ionenselektiven Membranelektroden hat ganz besonders breit in der klinischen Routineanalytik und bei kontinuierlichen Messungen in der Chirurgie oder Intensivmedizin Anwendung gefunden. Im vorliegenden Buch wird ein umfassender Eindruck vom heutigen Angebot und den Einsatzmöglichkeiten von bioelektrochemischen Membranelektroden gegeben.

Es wird versucht, diese weitgefaste Thematik in übergeordnetem Zusammenhang einerseits aus dem Gesichtswinkel der Bioanalogie der Messsysteme und andererseits aus dem interdisziplinären Charakter der Materie zu beschreiben. Der Anspruch, biologische Konzepte in die Technik zu transferieren, wird besonders eindringlich im Geleitwort betont, aber auch durch Beispiele im Text und durch die in dieses Buch aufgenommene Besprechung des Entwurfs und der Funktionsweise von Ionophoren aufgezeigt. Teilweise werden die zahlreich aufgeführten bioanalogen Prinzipien als eindruckliche Beispiele empfunden, andererseits aber eher als übermässige Bewertung der heutigen Technologie gegenüber den Möglichkeiten der Natur. Der interessante Versuch, den interdisziplinären Charakter dieser Methodik im Aufbau des Buches selbst zu berücksichtigen, hat zu einer gewissen Ueberbewertung einzelner Gesichtspunkte geführt. Ein krasses Beispiel ist die breit angelegte Herleitung der Debye-Hückel Gleichung. Es wäre der Thematik des Buches angepasster gewesen, den Leser darüber zu informieren, dass bei potentiometrischen Aktivitätsbestimmungen nicht mittlere Aktivitätskoeffizienten, sondern Einzelionenaktivitätskoeffizienten massgebend sind.

In den ersten zwei Kapiteln wird eine Einführung in die Potentiometrie mit ionenselektiven Elektroden gegeben. Für den Benutzer dieser Sensoren, namentlich für den Mediziner, wäre eine zusätzliche kritische Diskussion der Anforderungen im Hinblick auf klinisch relevante EMK Messungen nützlich gewesen. Die folgenden zwei Kapitel diskutieren Eigenschaften von natürlichen und synthetischen Carriern und behandeln deren Einsatz und Leistungsfähigkeit in Membranelektroden. Es folgt ein Kapitel über den Aufbau von Elektrodenmesssystemen, wie sie für die Medizin relevant sein können. Sehr stark gewichtet sind dabei Membranelektroden mit festkontakterter Innenableitung. Das Buch schliesst mit zwei umfassenden Kapiteln über gassensitive Elektroden bzw. über Enzym-

Gewebe-, Immun- oder Hormonelektroden. Der mit dieser Messtechnik nicht vertraute Leser könnte durch die sehr ausführlichen Tabellen von sensibilisierten Membranelektroden über die Relevanz dieser Systeme für die Praxis etwas getäuscht werden.

Das Erscheinen dieses Buches ist gerade im jetzigen Zeitpunkt besonders wertvoll. Manche der beschriebenen Elektroden-systeme haben sich erst kürzlich endgültig als nützlich und vertrauenswürdig für die klinische Analytik erwiesen. Die sorgfältige Zusammenstellung und kompetente Diskussion der Messeinrichtungen ergibt einen klaren Ueberblick dieser Technik. Dies wird noch unterstützt durch die umfassend aufgeführte Literatur bis etwa Ende 1981 und durch das sehr detaillierte Sachregister. Das Buch ist namentlich für den klinischen Analytiker, den Elektrophysiologen, aber auch für den Elektrochemiker sehr zu empfehlen. *D. Ammann***Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie.**8. Auflage. Sc, Y, La-Lu-Rare Earth Elements, Part D 6: Ion Exchange and Solvent Extraction Reactions. Organometallic Compounds. Editors: *T. Moeller, U. Krücker, E. Schleizer-Rust*. 1983. 49 ills., XII + 304 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 1012.—.Der erste Teil des vorliegenden Gmelin Bandes enthält in den zwei Kapiteln «Ion Exchange» und «Solvent Extraction» die Information zu den beiden Prozessoren, welche in der Auftrennung der Seltenen Erden Verwendung finden, beispielsweise in der Aufarbeitung von Brennstoffelementen von Kernreaktoren. Die am häufigsten verwendeten Ionenaustauschermaterialien sind einerseits Harze mit Sulfonat-, Phosphat- oder Carboxylgruppen, andererseits Zeolithe und Zirkoniumphosphate. Im Bereich der Extraktionsverfahren sind vor allem Komplexe mit Diketonen und Organophosphor-Verbindungen von Bedeutung. Die wichtigsten Angaben — Zusammensetzung des Trenngutes, Handelsform des Ionenaustauschharzes bzw. Lösungsmittelzusammensetzung, Temperatur — sind in übersichtlichen Tabellen zusammengefasst. Der zweite Teil «Organometallic Compounds» behandelt im ersten Drittel Verbindungen mit Alkyl- und Arylgruppen sowie die nur unter extremen Bedingungen existenzfähigen Carbonyle. Anschliessend wird die Literatur über Cyclopentadiene, Cyclooctatetraene und analoge Verbindungen zusammengestellt. Neben der Angabe von Strukturdaten sind viele spektroskopische Resultate verarbeitet. Der in sich abgeschlossene Band erfasst die Literatur bis 1981. *A. Ludi*

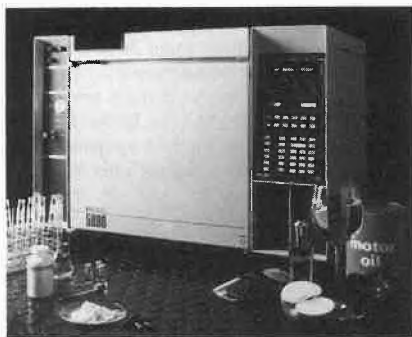
CHIMIA-Report

Berichte und Informationen aus Industrie und Wirtschaft

Laboratoriums- und Apparatechnik

Neuer Gas-Chromatograph HP 5890A

Der neue HP 5890A ist ein Gas-Chromatograph mit hoher Leistung und günstigem Preis. Sein Einsatz ist primär die chemische Routineanalyse, an deren Ergebnisse hohe Anforderungen gestellt werden. Der Anwendungsbereich umfasst die Qualitätskontrolle, die Chargenprüfung, die Entwicklung von Analysemethoden, Forschungsaufgaben im Unterrichtswesen, die Analytik in der pharmazeutischen, chemischen, petrochemischen, Lebensmittel- und Aromen-Industrie, sowie biotechnische und Umweltuntersuchungen.



Das technische Konzept und die ständige Verbesserung elektronischer Schaltungen, der Werkstoffe und der Produktionsverfahren tragen dazu bei, dass der HP 5890A ein sehr günstiges Preis/Leistungsverhältnis aufweist. Leistungsmerkmale, die sonst nur bei Gas-Chromatographen höherer Preisklassen genannt werden, sind elektronische Gasflussmessung, Einsäulenkompensation, digitale Zweiwegkommunikation, Schutzschaltung bei Stromausfall, Service-Diagnostik und ein vorgegebenes Test-Chromatogramm.

Zu den Ausrüstungsmöglichkeiten zählen ein Einspritzblock für gepackte Säulen, Kapillarsäulen-Aufgabesysteme für Split/Splitless-, Split- und On-Column-Technik und die Auswahl an Detektoren: Flammen-Ionisationsdetektor (FID), Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), Stickstoff-Phosphor-Detektor (NP-FID), und der Elektroneneinfangdetektor (ECD).

Mit dem neuen Einsäulen-Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) wird eine weitere Verbesserung der Leistungsfähigkeit dieses Gas-Chromatographen erreicht. Die Verwendung nur eines Hitzedrahtes in Kombination mit einer pneumatischen Gasflussschaltung wur-

de zum Einsäulen-Wärmeleitfähigkeitsdetektor weiterentwickelt.

Der Analytiker kann zwischen gepackten und Kapillarsäulen oder den neuen, 530 Mikro-Dickfilm-Kapillaren wählen. Diese Säulen bieten die Vorteile der Fused-Silica Kapillarsäulen: Inertheit, hohe Lebensdauer und Reproduzierbarkeit neben hoher Belastbarkeit, vergleichbar mit gepackten Säulen der Phasenbelegung 3% bis 5%. Säulen der Serie 530 können auch mit einem Einspritzblock für gepackte Säulen benutzt und mit Flussraten von 10 bis 40 ml/min. betrieben werden, wobei die Notwendigkeit eines komplexen Kapillareinlass-Systems entfällt. Bei dem HP 5890A können für die On-Column-Injektion mit diesem Säulentyp sogar normale Spritzen verwendet werden.

Die Kombination des Gas-Chromatographen HP 5890A mit dem neuen Integrator HP 3392A ermöglicht einen Verbund von automatischer Integration, Methodenspeicherung und Ausdruck. Sowohl Detektordaten als auch Integratorfunktion werden durch dieses Verbundsystem über ein Interface zwischen GC und Integrator übertragen. Mit einem automatischen Flüssigkeitsprobegeber der Serie HP 7670 kann dieses System die Dosierung von maximal 99 Proben übernehmen. Der Integrator HP 3392A kann auch für die Datenspeicherung, Interpretation und Integration an einen Laborrechner angeschlossen werden.

Eines der Hauptanliegen in der Gerätekonzeption des HP 5890A ist die Bedienungsfreundlichkeit. Ein funktionell angeordnetes Tastenfeld erlaubt die schnelle Eingabe der wichtigsten Funktionen wie Ofenprogrammparameter und Heizzonen Temperaturen. Das alpha-numerische Display bietet die kontinuierliche Darstellung des Gerätestatus.

Bei der Entwicklung des HP 5890A wurden signifikante Vorteile in der Zuverlässigkeit des Gerätes erreicht. Der Einsatz von Fehlererkennungssystemen, die Reduzierung der Bauteile auf einen Drittel und ein für dieses Gerät dezidiertes Produktionsverfahren tragen zur Erhöhung der Zuverlässigkeit bei. Ein Stresstest, der extreme Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnisse, Schock und Vibration, Sicherheits- und elektromagnetische Prüfungen umfasst, gewährt, dass der HP 5890A in Bezug auf Leistungsfähigkeit und Haltbarkeit die gesetzten Spezifikationen einhält.

Ein Hauptziel der Gerätekonzeption ist, die Wartungs- und Ausfallzeit zu minimieren, Kosteneffektive Wartung und Reparatur

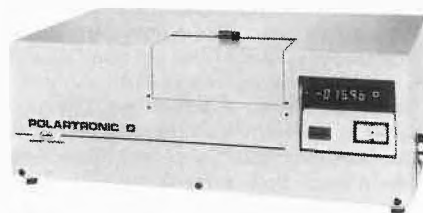
werden durch folgende Gerätecharakteristika erreicht:

- Automatischer Test zur Prüfung der Funktion der Kontrollschaltkreise (die Ergebnisse erscheinen automatisch auf dem alpha-numerischen Display)
- Diagnostik der Einzelbauteile über Tastenfeldeingabe zur Erleichterung der Fehlererkennung
- Identifizierung der elektronischen Bauteile auf den Leiterplatten, individueller Austausch auf Komponentenebene
- Vorprogrammiertes Testprogramm, um den HP 5890A von der angeschlossenen Datenverarbeitung zu isolieren und die Fehlererkennung zu ermöglichen.

Leserdienst 50

Polartronic®-D ein preiswertes Kreispolarimeter

Das Polartronic®-D von Schmidt & Haensch ist ein einfach und schnell zu bedienendes, universell verwendbares Kreispolarimeter.



Die Anzeige der Messwerte erfolgt digital durch grosse 7-Segment Leuchtdioden, die auch aus grösserer Entfernung und bei ungünstigen Raumbelichtungsverhältnissen noch gut lesbar sind. Linksdrehende Untersuchungslösungen werden durch ein Minuszeichen angezeigt. Der Polartronic-D verfügt über einen für die Praxis ausreichend grossen Messbereich von $\pm 85^\circ$. Analysator und Decoder bilden eine Einheit und schliessen Übertragungsfehler, wie sie z.B. bei Verwendung eines Getriebes möglich wären, von vornherein aus. Hieraus resultiert die hohe Messgenauigkeit von $\pm 0,01^\circ$.

Leserdienst 51

Safematic: Kontrollgerät für Sperrflüssigkeiten an Wellenabdichtungen

Mit dem neuen Safematic-Kontrollgerät kann die Sperrflüssigkeit an Wellenabdichtungen von Pumpen und Rührwerken exakt

WIR MESSEN SAUERSTOFF



programmelectronic

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

Leserdienst 19

Unser Buch-Service ist kostenlos!

- Wir liefern die in der BRD verlegten Titel zum Original-DM-Inlandspreis
- ab Bestellwert von DM 45,- versenden wir portofrei in die Schweiz
- Sie erhalten von uns Bücher und Zeitschriften aus allen Gebieten der Chemie (und aus allen anderen Fachgebieten), von allen Verlagen, aus allen Ländern.

W & P
Buchversand
für Wissenschaft
und Praxis

Postfach 1808
D-6940 Weinheim
Telefon 0 6201/606-0
Telex 4 65516

Leserdienst 20

SCHAUGLÄSER

flach und zylindrisch

aus ACRYLGLAS (PLEXIGLAS usw.) und
aus hitzebeständigem PYREX-GLAS



GLAS & SPIEGEL AG
4002 Basel
Telefon 061 22 60 55

Leserdienst 21

BMW 323i viertürig. Die Summe aller BMW Erfahrungen in kompakter Form.

Schon eine erste unverbindliche Probefahrt mit dem viertürigen BMW 323i macht deutlich, welch exklusives Niveau bei Leistung, Technologie und Qualität BMW in der Kompaktklasse erreicht hat. Dazu gehören das 2,3 l 6-Zylinder Triebwerk mit L-Jetronic Benzineinspritzung, eine aufwendige Fahrwerkstechnik, intelligente Informationselektronik, die aktive und passive Sicherheitssystematik ebenso wie die beispielhafte Qualität bei Verarbeitung und Ausstattung (auf Wunsch auch mit ABS Anti-Blockier-System und 4-Gang-Automatik-Getriebe). Entscheiden Sie sich jetzt für die Leistungsfähigkeit und Spitzenklasse-Qualitäten eines BMW 323i und sichern Sie sich das Beste an BMW in bisher unbekannter Grösse.



Touring-Garage, Kleinbasel AG, Basel

Offizielle BMW-Vertretung
Riehenstrasse 163, Tel. 061 / 26 51 00



Leserdienst 22



reguliert werden. Durchflussmenge und Druck sind unabhängig voneinander einstellbar. Mit einer elektrischen Zusatzausrüstung können die eingestellten Werte auf Distanz überwacht werden.

Die Kosten für das Abdichten an rotierenden Wellen werden heute noch oft vernachlässigt. Dieses neue Gerät ermöglicht wesentliche Einsparungen von Wasser, weniger Abwasser und weniger Energiekosten. Die Lebensdauer von Wellenabdichtungen werden um ein Vielfaches verlängert. Kostspielige Reparaturen können vermieden werden. Erfahrungen haben bestätigt, dass dieses Gerät in den meisten Fällen in weniger als 6 Monaten durch Einsparungen amortisiert ist.

Leserdienst 52

Neue Hochdruck-Testanlage zur Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit von Werkstoffen in H₂S-haltigen Medien

Bei der Gas- und Erdölförderung tritt häufig Schwefelwasserstoff auf. Dieses äusserst giftige Gas kann bei zahlreichen Stählen zu Spannungskorrosionen führen sowie die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen und Polymeren entscheidend beeinflussen. Die damit verbundenen Sicherheitsprobleme erfordern eine genaue Kosten-Zuverlässigkeits-Analyse für die einzelnen, unter den jeweiligen sauren Förderbedingungen eingesetzten Werkstoffe.

Herkömmliche Labortests unter Atmosphärendruck erweisen sich für eine präzise Bestimmung des Materialverhaltens als unzureichend; die tatsächlichen Arbeitsbedingungen (H₂S-Konzentration, Temperatur, Druck, Fließgeschwindigkeit) sollten deshalb im Labor möglichst wirklichkeitsgetreu nachgebildet werden.

Ausgehend von diesem Bedürfnis der Industrie hat Battelle-Genf seine Aktivitäten auf dem Gebiet der Korrosionsuntersuchung unter extremen Bedingungen verstärkt und ein Hochdrucklabor bestehend aus vier Testkammern speziell für Versuche mit H₂S installiert, und zwar:

- Testkammer 1 dient für Standardversuche unter Atmosphärendruck zur Untersu-

chung von Wasserstoff-induzierter Spannungsrisskorrosion (HIC und SSC);

- Testkammer 2 umfasst 6 Hastelloy C-Autoklaven zu je 0,3 l sowie einen zu 2 l, mit Arbeitsdrücken bis zu 300 Bar und -temperaturen bis 300°C. Die zu prüfenden Materialien können mit konstanter oder zyklischer Belastung beaufschlagt werden;

- Testkammer 3 ist ein druckfester Raum von 3 × 3 × 4 m und dient zum Testen von Leitungsrohren, Krümmern, Ventilen usw. in voller Grösse unter hydrostatischem Innendruck;

- Kammer 4 ist der Kontrollraum mit Gasversorgung, -aufbereitung und -neutralisation und den entsprechenden Sicherheitseinrichtungen.

Diese speziell für Versuche mit Schwefelwasserstoff gebaute Anlage ist gleichermassen für die Sektoren Chemie, Kernkraft und Energieerzeugung interessant, wo ebenfalls Korrosionstests unter Betriebsbedingungen durchzuführen sind. Für weitere Auskünfte

Leserdienst 53

Rechner-Integrator LCI-100

Der jetzt von Perkin-Elmer vorgestellte Rechner-Integrator LCI-100 ist ein modernes Einkanal-Gerät zur Auswertung von Gas- und Flüssig-Chromatogrammen. Er unterscheidet sich von bereits am Markt befindlichen Integratoren in erster Linie durch seine besondere Bedienungsfreundlichkeit.

Der LCI-100 ist mit einem Thermo-Printer/Plotter mit 284 mm Papierbreite ausgerüstet. Das Papier ist perforiert und daher leicht faltbar und einfach abzuheften.

Ein Speicherbereich von 128 kByte RAM erlaubt das Abspeichern von vielen Methoden und Datensätzen (files).

Die Bedienung erfolgt über ein alphanumerisches Tastfeld mit zusätzlichen «Softkeys», die während der Eingabe unterschiedliche Funktionen übernehmen. Ganz wesentlich wird die Bedienung durch eine zweizeilige Flüssigkristall-Anzeige erleichtert. In der

oberen Zeile wird der jeweils benötigte Wert erfragt und gleichzeitig der Eingabebereich vorgegeben. In der unteren Zeile sieht der Benutzer den von ihm vorgegebenen Wert. Auf diese Weise wird bei der Erstellung von Methoden Papier des Printer/Plotters gespart. Die Ausgabe der Ergebnisse und Anordnung der Überschriften auf dem Papier ist übersichtlich und platzsparend.

Der LCI-100 ermöglicht Replot und Rückintegration. Das jeweils letzte Chromatogramm bleibt in den Rohdaten gespeichert und kann mit geänderten Integrationsparametern erneut ausgewertet werden. Dadurch kann in vielen Fällen eine erneute Probenaufgabe gespart werden.

Für die Integration werden die vom SIGMA 15 bekannten Algorithmen verwendet. Natürlich wurde besonderer Wert auf die richtige Erfassung von schnellen Kapillarpeaks gelegt. Hierzu wurde die Sampling Rate bis auf 100 Messpunkte pro Sekunde erhöht und die Ausgabe der Retentionszeiten auf 1/1000 min gesteigert. Das Datensystem arbeitet mit einem integrierenden Peakdetektor und nachträglicher Bestätigung des Peakbeginns. Dadurch wird die hohe Empfindlichkeit von 10 Flächeneinheiten/μV-sec ermöglicht, ohne dass Störpegel versehentlich als Peaks registriert werden. Zur optimalen Anpassung an den Störpegel wird die Nulllinie vom Integrator untersucht und daraus eine Vorgabe für den Flächen- und Basislinien-Schwellenwert abgeleitet. Der LCI-100 hat kleine Abmessungen (Breite nur 46 cm) und besitzt einen leistungsfähigen 16-Bit Mikroprozessor (Motorola 68000). Alle Standardauswertungen der Chromatographie können über Peakfläche oder Peakhöhe durchgeführt werden. Selbstverständlich kann dieser Integrator in einen automatischen Messplatz einbezogen werden, so dass die Ready-Signale schaltbar sind und Kommunikationsmöglichkeiten über eine RS232C- und IEEE-Schnittstelle als Option verfügbar sein werden.

Leserdienst 54



Sparsame Filterkerzen aus Polypropylen

In vielen Bereichen wie der Wasseraufbereitung, Galvanik, Photographie und der Produktfiltration in Chemie und Kosmetik, ist dieser Filtertyp nicht wegzudenken. Ganz aus Polypropylen aufgebaut, ermöglicht das gewundene Element insbesondere auch die Filtration aggressiver Medien. Die Filterkerzen besitzen eine hohe Schmutzaufnahmekapazität und weisen die typische Tiefenfiltercharakteristik auf. Abscheidegrade von 1 μm bis 100 μm sind lieferbar.



Die preisgünstigen Filterkerzen können zu längeren Elementen gestapelt werden. Geeignete Filtergehäuse, aus Kunststoff oder Stahl, für 1 bis 164 Kerzen runden das Programm ab.

Leserdienst 55

Ein neues Kaltdampfb Zubehör für die vollautomatische Mehrelementbestimmung von Quecksilber und hydridbildenden Metallen

Das neue Varian VGA-76, ein Zubehörgerät für die Kaltdampftechnik, macht die Bestimmung



von Quecksilber und hydridbildenden Elementen (Arsen, Selen, Wismut, Antimon, Zinn und Tellur) im Ultraspurenbereich so einfach und präzise wie normale Flammen-AAS-Messungen.

Das VGA-76 arbeitet mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe im kontinuierlichen Durchfluss. Es benötigt wesentlich weniger Probenvorbereitung bei deutlich besserer Präzision als herkömmliche Kaltdampfzusätze. Der Probedurchsatz liegt mit 60 Proben pro Stunde ausserordentlich hoch.

Über eine Ansaugkapillare wird die Probelösung in ein Mischventil gepumpt, wo sie angesäuert und mit Natriumborhydrid versetzt wird. Das entstehende Metallhydrid wird aus der Lösung abgetrennt und in eine Quarz-Atomisierungszelle im Spektrometer geleitet. Da auf diese Weise ein kontinuierliches Signal erzeugt wird, ist die Präzision wesentlich besser als bei der konventionellen Peakhöhenbestimmung.

Einzigartig ist die Möglichkeit, durch Anschluss das VGA-76 an einen programmierbaren Probenwechsler eine automatische Analyse von mehr als 60 Proben durchzuführen. Darüber hinaus kann im Betrieb mit einem automatischen Mehrelement-AAS-Gerät, wie dem Varian AA 975, eine vollautomatische Mehrelementbestimmung nach der Hydridmethode erreicht werden.

Leserdienst 56

Fluoreszenz-Spektrophotometer MPF 66

Ein neues hochauflösendes Forschungs-Fluoreszenz-Spektrophotometer MPF 66 rundet die Palette der Fluoreszenzgeräte nach oben hin ab.

Das MPF 66 geht in der Entwicklung aus der MPF-Familie hervor, die vor ca. 16 Jahren mit dem MPF-24 ihren Anfang nahm.

Das Grundgerät besteht aus zwei Teilen: dem Optikmodul, das ausser dem Probenraum keine Bedienelemente aufweist und dem 7500 Professional Computer mit Farbgraphik und Winchester-Diskette.

Die Optikeinheit ist mit geblazet holographischen Gittern (1400 Linien/mm) in Czerny-Turner-Anordnung und einer 150 W EIMAC-Lampe ausgerüstet. Die Spalteinstellung von 0,25; 0,3 bis 20,0 nm ist in 0,1-nm-Inkrementen möglich. Der Wellenlängenbereich von 200-900 nm kann in beiden Richtungen mit einer Registriereschwindigkeit

von 7,5-489 nm/min abgefahren werden.

Die Empfindlichkeit ist bei einer Anregungswellenlänge von 250 nm für die Rahmenbande mit Spaltbreiten von 5 nm besser als 90:1. Die Optikeinheit wird vollständig vom Professional Computer 7500 gesteuert. Alle Einstellungen werden im Dialogverkehr durch das benutzerfreundliche «Soft Key»-Konzept vorgenommen.

Die Spektren können auf der Winchester-Diskette abgespeichert und jederzeit wieder auf dem Bildschirm dargestellt werden.

Als weitere Software ist das PECLS-3M-Programm erhältlich, das die weitere Manipulation der Spektren gestattet, wie mathematische Funktionen, Spektrenspeicherung und Cursorfunktionen. Mit dem im PECLS-3M enthaltenen OBEY-Programm sind automatische Abläufe programmierbar. Ein 4fach Hochintensitäts-Küvettenwechsler ist im Lieferumfang enthalten.

Weiterhin sind als Zubehör lieferbar:

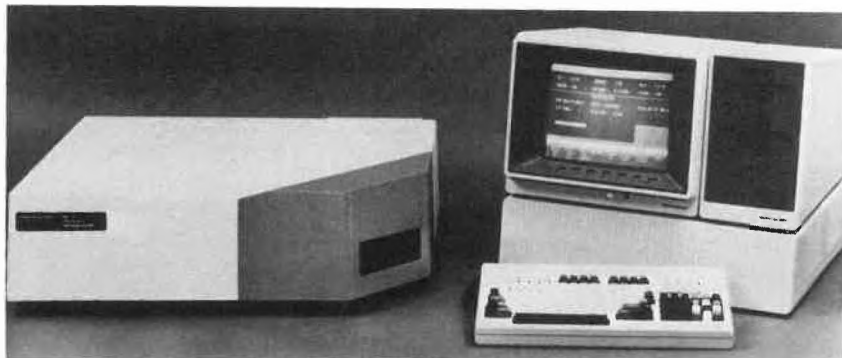
Thermostatisierbare 4fach Küvettenwechsler
Automatischer thermostatisierbarer 4fach Küvettenwechsler
Hochempfindlichkeits-Durchflussküvette
Halbmikroküvette 100 μl
Festprobenhalter
Autosampler-System
Mikroküvette

Leserdienst 57

Kratos Spectroflow 400 HPLC-Pumpe mit 2 Jahren Garantie

Kratos, bekannt durch seine herausragenden Detektoren, bereichert sein HPLC-Programm durch die neue Pumpe Spectroflow 400.

Die Förderleistung beträgt 10 $\mu\text{l}/\text{min.}$ bis 5 ml/min., daher eignet sich die Pumpe hervorragend für Microbore, schnelle und konventionelle HPLC. Im Gegensatz zu vielen anderen Pumpen ist für den Microbore-Betrieb keine Modifikation von Pumpenkopf, Kolben oder Elektronik notwendig. Die Flussraten-Genauigkeit von $\pm 0,1\%$ vom Einstellwert wird ermöglicht durch die einzigartige, miniaturisierte Kugelventil-Konstruktion und die quarz-stabilisierte, frequenz-synchronisierte Pumpensteuerung. Die komplette Vorrichtung zur Fernsteuerung ermöglicht automatischen Betrieb mit





fast jedem Steuergerät oder Computer, ohne dass ein kostspieliges Interface benötigt wird.

Spectroflow 400 arbeitet mit einem max. Förderdruck von 490 bar, der Arbeitsdruck wird digital angezeigt.

Am Frontpanel werden Min./Max.-Druck digital eingestellt sowie die System-Entlüftung geschaltet.

Um den Wartungsaufwand möglichst gering zu halten, enthält Spectroflow 400 nur ein Paar Kugelventile.

Ein binärer oder ternärer Niederdruck-Gradientenformer kann als Option jederzeit angefügt werden, ohne dass zusätzliche Pumpen benötigt werden. **Leserdienst 58**

Schnelle Erfassung spezifischer Oberflächen durch Stickstoff-Adsorption

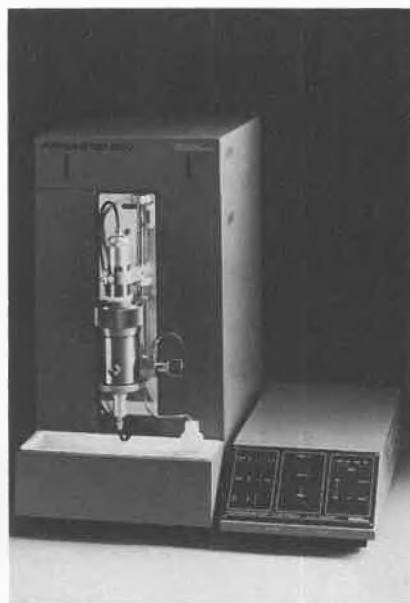
Herkömmliche Feststoffanalysen waren und sind in vielen Laboratorien nur mit grossem Aufwand und mit einer Vielzahl von Messmethoden möglich. Die hohen Gerätekosten und der Zeitaufwand erschweren in vielen Fällen die routinemässige Erfassung und Beurteilung des Gefüges von Festkörpern. Die Methode der Stickstoff-Adsorption bei niedrigen Temperaturen findet Anwendung zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche (Sorpty 1750), der Porengrössen und deren Verteilung im Bereich von 1-25 nm Porenradius (Sorpromatic 1800). Der Sorpty 1750 arbeitet auf einem statisch-volumetrischen



Prinzip. Das Volumen des adsorbierten Gases wird erfasst durch Messen der Druckveränderung, resultierend aus der Adsorption eines bekannten Gasvolumens durch die Probe. Der Sorpty 1750 erfasst Oberflächen von $1 \text{ m}^2/\text{gr.}$ an aufwärts und die Reproduzierbarkeit liegt zwischen 1 und 2% (abhängig von der Art der Probe). Durch seine einfache Bedienungsart und die kurzen Analysenzeiten kann der Sorpty 1750 in vielen Qualitätskontroll-Laboratorien die Arbeiten wesentlich erleichtern. **Leserdienst 59**

Die neue Generation der Quecksilber-Druck-Pososimeter von Carlo Erba

Die Oberflächenstrukturaufklärung ist heute voll programmierbar. Bei der Quecksilberpenetration nutzt man die Eigenschaft des Quecksilbers als nicht benetzende Flüssigkeit zur Bestimmung der Porengrössen und Porenverteilung. Quecksilber kann in grössere Makroporen aufgrund des hydrostatischen Druckes zwar eindringen, in kleineren Poren aber nur durch erhöhten Druck, der indirekt proportional dem Porenradius ist. Im Pososimeter wird der Druck bei Kontrolle des Gleichgewichts der einzelnen Penetration diskontinuierlich bis 2000 bar erhöht. Dabei fallen bis zu 640 Messwerte (Druck = Porenradius, eingedrungene Quecksilbermenge = Porenvolumen) pro Analyse an. Da eine manuelle Auswertung und graphische Darstellung dieser hohen Anzahl von Messwerten sehr zeitintensiv ist, konnte bisher nur eine geringe Auswahl der Daten genutzt werden.

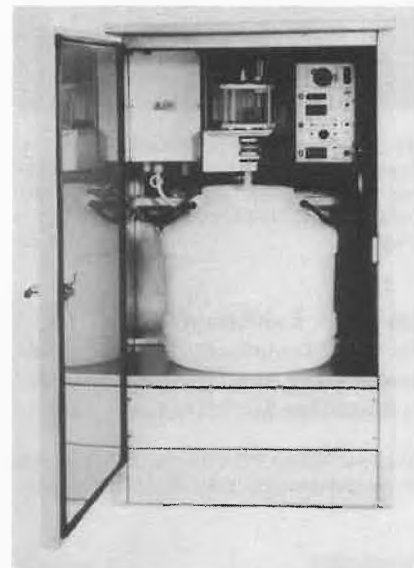


Erst durch die Kopplung mit dem neuen Computersystem und Verarbeitung aller gespeicherten Messwerte ist es möglich, ein hochauflösendes «Porenspektrum» aufzuzeichnen, was nicht nur eine quantitative, sondern auch eine zur Charakterisierung wesentliche qualitative Aussage zulässt. Das Pososimeter 2000 verbindet die Vorteile der

«schrittweisen» Methode (Auflösung und korrekter Ausgleich) und der «Kapazitäten» Methode (Programmierbarkeit) zu einem voll programmierbaren Gerät. In Verbindung mit dem Computersystem ist das Pososimeter 2000 eine wertvolle Hilfe in der Oberflächenstrukturaufklärung, wie Porengrössenverteilung, spez. Oberfläche, Gesamtdichte, totale Porosität in % und Partikelgrössenverteilung. **Leserdienst 60**

Kontinuierliche Probenahmen, automatisch gesteuert

Das durchflusskontinuierliche Verfahren entspricht dem Idealfall einer Probenahme an der Kontrollstation für kommunale und industrielle Abwassereinleiter. Zu jedem Zeitpunkt gelangt ein einstellbarer Teilstrom in ml/m^3 über die Dosiereinrichtung in die Probenflaschen. Der kontinuierliche Probensammler erfasst Spitzenwerte der Schmutzfracht, zum Beispiel den CSB-Wert, im richtigen Verhältnis und schliesst so eine Verfälschung der Bewertungsgrundlage aus.



Die Ansteuerung des Probensammlers erfolgt über ein durchflussproportionales 0...20-mA-Signal. Daneben ist eine zeitkontinuierliche Probenahme in ml/h möglich. Bei manuellem und ereignisgesteuertem Betrieb kann zusätzlich ein Einzelprobenvolumen vorgewählt werden.

Über eine Förderpumpe oder direkt aus einer Druckleitung wird der Dosiereinrichtung eine konstante Abwassermenge zugeführt. Durch die Förderwendel gelangt das Abwasser in das darüberstehende Vorlagengefäss und von dort zu der pneumatischen Dosiereinrichtung. Das überschüssige Wasser fliesst nach unten ab. Zwei abgeschlossene Schlauchkammern bilden die Dosiereinrichtung.

Eine eingebaute Membranpumpe erzeugt den Steuerdruck, um die Schlauchabschnitte verschleissfrei abzusperrern. Das dazwischenliegende konstante Volumen von wenigen

Millilitern wird je nach Grösse des anliegenden, durchflussproportionalen Signals in kurzen Zeitabständen gefüllt und ergibt so einen kontinuierlichen Probenstrom. Grosse Leistungsquerschnitte gewährleisten einen verschmutzungsfreien Betrieb.

Leserdienst 61

Waters HPLC-Säulen — eine komplette Produktlinie an Packungsmaterialien

Zum Beispiel Reversed Phase Materialien. Waters bietet drei RP-Materialien mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften an: *u-Bondapak*, *Resolve* und *Nova-Pak*. Die Materialien unterscheiden sich in Kohlenstoffbelegung, spezifischer Oberfläche, Porengrößenverteilung und Partikeldurchmesser. Dadurch lässt sich für jedes Trennproblem die am besten geeignete Säule finden.



Die *Nova-Pak* Säule bietet Selektivität und Auflösung, die bisher nicht für möglich gehalten wurde. Es ist ein sphärisches Material mit 5 μ Partikeldurchmesser, das aufgrund seiner chemischen Oberflächenmodifikation saure, neutrale und basische Verbindungen, inklusive Amine ohne Zusatz von speziellen Modifikationen zur mobilen Phase «tailing-frei» trennt. *Nova-Pak* wird in einem neu entwickelten Prozess hergestellt, daraus resultiert eine stabile, sehr reproduzierbare Phase. *Nova-Pak* - C18 gibt es in 15 cm Stahlsäulen (ID 4mm) und in 10 cm Radial-PAK-Kartuschen für die radial komprimierenden Trennsysteme RCM-100 und Z-Module.

Leserdienst 62

Farbmessungen mit einem UV/VIS-Spektralphotometer

Das UV/VIS-Hochleistungsspektralphotometer PU 8800 von Philips kann durch einen Zusatz sekundenschnell in ein Farbmesssystem umgewandelt werden. Ebenso schnell lässt es sich wieder auf den normalen UV/VIS-Betrieb umstellen. Als Farbmesssystem entspricht es den Anforderungen der Internationalen Beleuchtungskommission CIE. Alle für die Farbmessung erforderlichen Komponenten, darunter der Remissionszusatz, finden im grossen Probenraum des PU 8000 Platz. Die Software für Farbmessung ist auf den Tischrechner HP 85 zugeschnitten, welcher über eine bidirektionale Schnittstelle RS232C an das Spektralphotome-

ter angeschlossen ist. Drei Betriebsarten gestattet die Software: diffuse oder total Remission sowie Transmission. Messungen werden nach den beiden international gültigen Standards ausgewertet: CIE Farbwerte und Farbkoordinaten (X, Y, Z, x, y) sowie CIE LAB 76 (L, a, b, C, H). Berechnung der Delta-Werte ergibt die Farbdifferenzen. Remissionsdaten von maximal 99 Proben oder Standard können gespeichert werden. Die Ergebnisse werden zusammen mit den Messbedingungen in Tabellenform oder als Grafik ausgegeben.

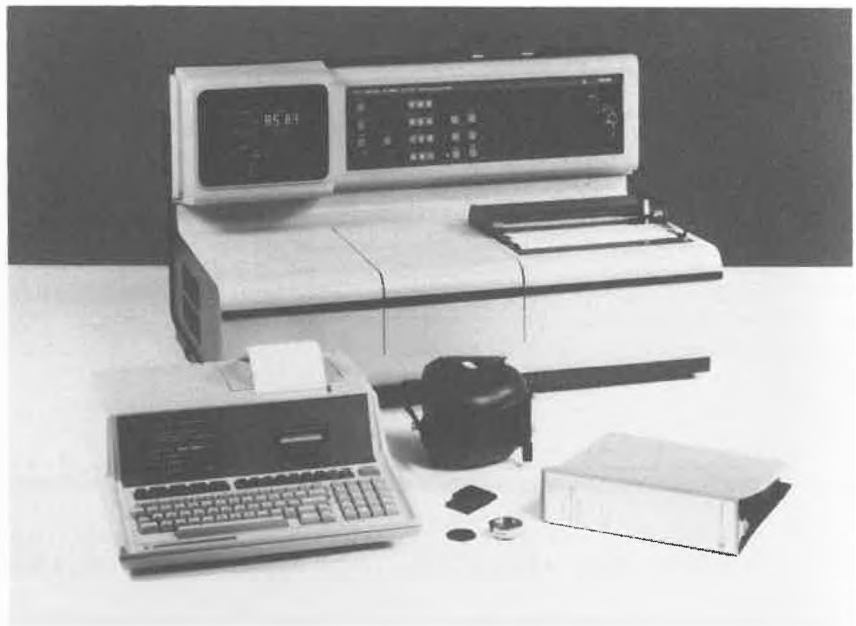
Bis zu 10 eigene Programme lassen sich im System speichern. Nach einem Programmaufrufen laufen sowohl Messvorgang wie Ausgabe des Protokolls auf dem HP 85 automatisch ab. Dies erleichtert nicht nur den Betrieb, sondern ist auch ein nicht zu unterschätzender Vorteil, wenn Messungen schnell durchgeführt werden müssen.

Leserdienst 63

Scan-Bedingungen und Betriebsparameter für eine Analysenaufgabe lassen sich in einem Permanentspeicher ablegen und bei Bedarf wieder aufrufen. Der Speicher bietet Platz für 15 Analysenprogramme. Mit einer RS232C-Schnittstelle kann das Gerät an einen Computer angeschlossen werden. Zahlreiche zusätzliche DV-Möglichkeiten inklusive Programme für quantitative Analyse, Ausdruck der Peakpositionen und Untergrundkorrektur sind verfügbar. An jedes Spektralphotometer mit RS232C-Schnittstelle anschliessbar ist die Data-Control-Konsole SP3-080 mit ihren umfangreichen Auswertprogrammen, einschliesslich der Library-Search-Programme zur Identifizierung unbekannter Spektren.

Die Serie besteht aus drei Instrumenten für verschiedene Wellenzahlenbereiche: PU 9512 (4000...200 cm^{-1}), PU 9514 (4000...400 cm^{-1}), PU 9516 (4000...600 cm^{-1}).

Leserdienst 64



Neue Infrarotspektralphotometer

Eine neue Serie mikroprozessorgesteuerter, programmierbarer, schneller, dispersiver Infrarotspektrometer ist die Antwort von Philips auf das ständig steigende Analysenvolumen in den Laboratorien. In den Geräten werden neueste optische Techniken und Datenverarbeitungsmethoden angewendet, so dass mehr Analysen in kürzerer Zeit ausgeführt werden können. Beispielsweise lassen sich mit der leistungsfähigen Optik in einer Minute sehr gute Spektren von Mikroproben mit 1 mm Durchmesser aufnehmen. Der geschulte Benutzer kann die Flexibilität der Spektralphotometer durch die freie Wahl der Scan-Bedingungen über das Tastenfeld und die Möglichkeiten der Datenverarbeitung voll ausnutzen. Dem weniger ausgebildeten Benutzer ermöglicht es das «Spectra-set»-Betriebssystem, mittels Einknopfbedienung die Scan-Bedingungen für spezielle Probenotypen zu wählen und damit beispielsweise Routineanalysen durchzuführen.

Neue Firmenschriften

Regloplas schliesst eine Lücke in der Fachliteratur

Bisher bestand kaum Fachliteratur über das Thema «Temperaturregelung mittels flüssiger Medien». Eine Lücke, welche die spezialisierte Firma Regloplas mit viel Kompetenz geschlossen hat.

14 unabhängige Autoren haben auf 250 Seiten alles Wesentliche zu diesem Thema zusammengetragen. Die theoretischen Grundlagen werden erschöpfend behandelt. Für den Ingenieur aber auch für den Werkmeister besonders interessant sind die Bezüge zur Praxis. Eine Reihe von Fallbeispielen, Checklists, Datablättern und Kennziffern vermitteln all das, was im Alltag von Nutzen ist.

Bei aller Fülle der Daten und Fakten ist das

Taschenbuch, dank straffer Gliederung, übersichtlich geblieben.

Schon kurz nach seinem Erscheinen entwickelte sich das Buch übrigens zu einem kleinen Bestseller und der Weg zum «Steady-seller» scheint vorgezeichnet.

Zwar ist die Temperaturregelung mittels flüssiger Medien in den Randbereichen der Druck- und Spritzguss-Technologie anzudehnen. Doch mag sie auch in ihrem technologi-

REGLOPLAS CH-8006 ST. GALLEN / SWITZERLAND



Handbuch der Temperaturregelung
Manuel du réglage de température
Manual for temperature control

schon Anspruch bescheiden sein, ihr wirtschaftlicher Nutzen wird von immer mehr Anwendern erkannt. Mit einer minimalen Investition können die Leistungen kapitalintensiver Produktionsmaschinen entscheidend gesteigert werden. Die vermehrte und systematische Anwendung dieser Technik aus wirtschaftlichen Gründen, führt denn auch zu einem vertieften Interesse des Spezialisten. Bestellung mit: **Leserdienst 65**

Handbuch über die Anwendungstechnik mit ionenselektiven Elektroden

Über 1000 Publikationen beschreiben die Anwendung von ionenselektiven Elektroden. Davon wurden im Handbuch 500 Publikationen sorgfältig von Orion ausgewählt, die sich vor allem in praktischen Anwendungen bewährt haben. Das Buch ist wie ein Lexikon gestaltet und dient auch als Nachschlagewerk bei Problemen und Erarbeitung neuer Analysenmethoden. In einem speziellen Kapitel werden die Analysenmethoden und Eliminierung von Störioneneinflüssen beschrieben. Zur allgemeinen Übersicht der heutigen Möglichkeiten verschafft das «Handbook of Electrode Technology» auf 115 Seiten einen umfassenden Überblick. Preis: sFr. 20.—, in englischer Sprache, zu beziehen bei Orion Research AG, Föhnlibrunnenstr. 5, 8700 Küsnacht, Tel. (01)91078 58. **Leserdienst 66**

Chemie-Wirtschaft

Der Chemie-Aussenhandel im Jahre 1983

IC. Im Jahre 1983 konnte im Chemie-Aussenhandel sowohl bei den Importen wie bei den Exporten eine nominelle Erhöhung verzeichnet werden, wobei diese bei der Ausfuhr (+ 5,8%) und bei der Einfuhr (+ 5,6%) fast gleich stark ausfiel. In derselben Zeitspanne sind die schweizerischen Gesamteinfuhren um 5,2% und die Gesamtexporte um 2,0% angestiegen.

Der Anteil der Chemie an den gesamtschweizerischen Exporten betrug 1983 21,4% (1982: 20,7%). Der entsprechende Prozentsatz bei den Importen belief sich wie im Vorjahr auf 11,4%

Die chemische Industrie der Schweiz steigerte ihre Exporte 1983 um 5,8% auf 11'507,7 Mio. Fr. Diese Zuwachsrate liegt über der letztjährigen von 2,3%. Im gleichen Zeitraum nahmen die Importe um 5,6% auf 6'972,5 Mio. Fr. zu (Vorjahr: + 1,4%). Leider musste bei den Exporten eine relativ grosse Einbusse bei den Mittelwerten verzeichnet werden. Der Index der Mittelwerte bei den Importen sank zwar ebenfalls, aber in geringerem Umfang als bei den Exporten. Der traditionelle Aktivsaldo im Chemie-Aussenhandel verzeichnete 1983 einen An-

Für den Geschäftszweig Kunststoffe innerhalb unserer Division Kunststoffe und Additive suchen wir als Leiter eines dynamischen Teams einen

Chemiker

für die Entwicklung von Klebstoffen für die Automobilindustrie. Hauptaufgabe ist es, in enger Zusammenarbeit mit Forschung, Fabrikation und Marketing, marktreife Produkte zu formulieren.

Für Bewerber mit einem abgeschlossenen Hochschulstudium sind Kenntnisse über Polymere und Werkstoffkunde wie auch Industrieerfahrung von Vorteil. Kontaktfreudigkeit, Führungsqualitäten und Sprachkenntnisse (D, E, F) sind erforderlich.

Interessenten sind gebeten, ihre Bewerbungsunterlagen unter Kennwort «CHIMIA 288» an Herrn H. Gerber, CIBA-GEIGY AG, Personaldienst, Postfach, 4002 Basel, zu senden.

CIBA-GEIGY

stieg von 4'276,6 Mio. Fr. auf 4'535,2 Mio. Fr. (+ 6,0%).

Die Chemie konnte im Jahre 1983 ihre traditionelle Position als wichtige Stütze des schweizerischen Aussenhandels ausbauen. Die Zukunftsaussichten werden als gedämpft optimistisch beurteilt. Wichtige Rahmenbedingungen in einzelnen Ländern, wie rigorose Preiskontrollen, erschweren eine aufgrund wirtschaftlicher Faktoren durchaus mögliche zusätzliche Geschäftsausweitung.

Der Aussenhandel nach Sektoren

Chemie-Exporte: + 5,8%

Die einzelnen Sparten der schweizerischen chemischen Industrie wiesen 1983 unterschiedliche Ergebnisse auf. Nur die organischen Erzeugnisse mussten einen Rückgang um 1,8% (auf 2'177,0 Mio. Fr.) hinnehmen. Alle andern Gruppen konnten eine Exportzunahme verzeichnen. Am stärksten ins Gewicht fiel dabei die Exportsteigerung bei den chemischen Düngemitteln (+ 36,3% auf 23,8 Mio. Fr.), gefolgt von den Eiweiss- und Klebstoffen (+ 21,4% auf 83,5 Mio. Fr.), den fotochemischen Erzeugnissen (+ 15,5% auf 181,8 Mio. Fr.) sowie den Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln (+ 15,5% auf 734,0 Mio. Fr.). Die Ausfuhr der ungeformten Kunststoffe ohne Halbzeuge konnte um 12,7% auf 600,5 Mio. Fr., jene der Reinigungsmittel um 11,7% auf 221,4 Mio. Fr. und die Farbstoffe, Lacke, Farben, Kitte um 10,3% auf 243,3 Mio. Fr. gesteigert werden. Bei den Hilfsmitteln und anderen Chemikalien betrug die Zunahme 7,6% (auf 305,1 Mio. Fr.), bei den anorganischen Erzeugnissen 7,5% (auf 218,5 Mio. Fr.), bei den Farbstoffen 6,8% (auf 1'428,2 Mio. Fr.), bei den aetherischen Ölen, Riech- und Aromastoffen 6,2% (auf 576,8 Mio. Fr.), bei der anteilsmässig bedeutendsten Gruppe Pharmazeutika 5,9% (auf 4'484,2 Mio. Fr.), bei den Sprengstoffen und pyrotechnischen Waren 5,7% (auf 20,9 Mio. Fr.) und schliesslich bei den Kosmetika und Parfümerien 1,0% (auf 208,6 Mio. Fr.).

Importe: + 5,6%

Auch bei den Importen verzeichneten einzig die organischen Erzeugnisse einen Rückgang von 3,4% auf 1'962,6 Mio. Fr. Alle andern Sparten konnten eine Importzunahme verzeichnen. Die stärksten Zuwachsraten erwiesen sich bei den Sprengstoffen und pyrotechnischen Waren (+ 85,4% auf 45,2 Mio. Fr.), den Pharmazeutika (+ 13,3% auf 1'216,0 Mio. Fr.), den anorganischen Erzeugnissen (+ 12,4% auf 458,4 Mio. Fr.) sowie den Farbstoffen (+ 12,1% auf 482,2 Mio. Fr.). Bei den ungeformten Kunststoffen (ohne Halbzeuge) belief sich die Zunahme von 10,3% auf 980,1 Mio. Fr., bei den chemischen Düngemitteln von 9,8% auf 135,6 Mio. Fr., bei den fotochemischen Erzeugnissen von 5,9% auf 322,2 Mio. Fr. und bei den Gerbstoffen, Lacken, Farben, Kittungen um 5,9% auf 240,5 Mio. Fr. Ebenfalls eine Zunahme verzeichneten die Eiweiss- und

Klebstoffe (+ 5,8% auf 73,9 Mio. Fr.), die Hilfsmittel und andere Chemikalien (+ 4,5% auf 368,7 Mio. Fr.), die Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel (+ 4,1% auf 77,1 Mio. Fr.), die Kosmetika und Parfümerien (+ 4,0% auf 218,5 Mio. Fr.), die Reinigungsmittel (+ 3,2% auf 138,7 Mio. Fr.) sowie die aetherischen Öle, Riech- und Aromastoffe (+ 2,1% auf 252,8 Mio. Fr.).

Der Aussenhandel nach Regionen

Europa / EWG bleiben weiterhin die wichtigsten Handelspartner

Sowohl bezüglich der Exporte (62,3% der Gesamtausfuhr; Vorjahr 62,1%) als auch der Importe (85,7%; 1982: 84,5%) bleibt Europa der wichtigste Handelspartner der Schweizer Chemie. Allein in die EWG-

Länder gingen 46,7% (Vorjahr 46,2%) aller Exporte, während die entsprechenden Anteile für Osteuropa (inkl. Jugoslawien) 6,0% (Vorjahr 6,6%) und für die EFTA 6,5% (gegenüber 6,3% 1982) betragen. Bei den Chemie-Importen stammten 78,2% (Vorjahr 77,2%) aller Waren aus dem EWG-Raum und 3,3% bzw. 2,9% aus den EFTA- und den osteuropäischen Ländern (Vorjahr 3,0% bzw. 3,2%).

Asien und Amerika nehmen als Handelspartner der Schweizer Chemie nach wie vor eine relativ wichtige Stellung ein: 16,4% (Vorjahr 16,6%) der Chemie-Exporte gingen nach Asien und 14,6% (1982: 14,5%) nach Amerika. Während Asien als Lieferant weniger bedeutend ist (3,5% der Chemie-Einfuhr; 1982: 3,6%), stammten immerhin 9,7% (Vorjahr 10,5%) aller Chemie-Importe aus Amerika (8,8% allein aus den USA).

Sektoren	Ausfuhr			Einfuhr		
	Mio. Fr.	%- Anteil	Zuwachs in % gegenüber 1982	Mio. Fr.	%- Anteil	Zuwachs in % gegenüber 1982
Farbstoffe	1'428,2	12,4	+ 6,8	482,2	6,9	+ 12,1
Pharmazeutika	4'484,2	39,0	+ 5,9	1'216,0	17,4	+ 13,3
Ungeformte Kunststoffe*	600,5	5,2	+ 12,7	980,1	14,1	+ 10,3
Aetherische Öle, Riech- u. Aromastoffe	576,8	5,0	+ 6,2	252,7	3,6	+ 2,1
Kosmetika und Parfümerien	208,6	1,8	+ 1,0	218,5	3,1	+ 4,0
Pflanzenschutz- u. Schädlingsbekämpfungsmittel	734,0	6,4	+ 15,5	77,1	1,1	+ 4,1
Andere chem. Erzeugnisse davon:	3'475,4	30,2	+ 2,6	3'745,9	53,8	+ 1,9
Anorganische Erzeugnisse	218,5	1,9	- 1,8	1'962,6	28,1	- 3,4
Organische Erzeugnisse	2'177,0	18,9	- 1,8	1'962,6	28,1	- 3,4
Total	11'507,7 *	100,0	+ 5,8	6'972,5 *	100,0	+ 5,6
Aktivsaldo	4'535,2		+ 6,0			

* Ohne Halbzeuge

Sektoren	Ausfuhr			Einfuhr		
	Mio. Fr.	%- Anteil	Zuwachs in % gegenüber 1982	Mio. Fr.	%- Anteil	Zuwachs in % gegenüber 1982
Europa:	7'171,0	62,3	+ 6,2	5'975,7	85,7	+ 7,1
davon:						
EWG	5'375,9	46,7	+ 7,0	5'455,0	78,2	+ 7,0
EFTA	757,9	6,5	+ 11,0	229,7	3,3	+ 16,1
Osteuropa	689,5	6,0	- 4,3	200,3	2,9	- 3,7
Afrika	626,3	5,4	+ 3,1	10,2	0,1	- 72,0
Asien	1'886,7	16,4	+ 4,5	246,5	3,5	+ 3,5
Amerika	1'675,1	14,6	+ 6,2	679,7	9,7	- 1,6
davon:						
USA	728,8	6,3	+ 8,8	615,5	8,8	+ 1,0
Lateinamerika	748,9	6,5	+ 1,4	50,3	0,7	- 18,5
Ozeanien	147,8	1,3	+ 11,5	60,4	1,0	+ 9,8
Ganze Welt	11'506,8 *	100,0	+ 5,8	6'972,4 *	100,0	+ 5,6
OPEC-Staaten	760,3	6,6	- 8,0	10,6	0,2	- 61,3
Aktivsaldo	4'535,2		+ 6,0			

* Die leicht unterschiedlichen Zahlen ergeben sich aus Rundungsdifferenzen in der Aussenhandelsstatistik

RCC

Wir sind ein junges international tätiges Auftragsforschungsinstitut für Toxikologie, Ökologie und Chemie in Itingen/BL.

Für die Qualitätssicherung unserer vielfältigen Studien nach den

Good Laboratory Practices (GLP)

suchen wir auf April 1984 oder nach Vereinbarung eine(n)

Laboranten(in)

(Fachrichtung Biologie, evtl. Medizin oder Chemie)

mit abgeschlossener Ausbildung, Berufserfahrung, guten Englischkenntnissen und der Bereitschaft, sich in eine anspruchsvolle administrative Aufgabe einzuarbeiten.

Für diese interessante und vielseitige Inspektoren-tätigkeit, bei der Sie nicht mehr praktisch im Labor arbeiten, brauchen Sie Kontaktfähigkeit, Beharrlichkeit, Genauigkeit und analytisches Denken.

Wir bieten Ihnen dafür fortschrittliche Anstellungsbedingungen und gut ausgebaute Sozialleistungen.

Interessiert Sie diese verantwortungsvolle und selbständige Aufgabe? Dann erwarten wir gerne Ihre Bewerbung mit Lebenslauf und Zeugniskopien oder Ihren Anruf an Frau Pfister. Tel. 061/985252

RESEARCH AND CONSULTING COMPANY

Postfach CH-4452 Itingen/Basel

Das organisch-chemische Institut der Universität sucht per Herbst 1984 oder Januar 1985

Oberassistent

zur Praktikumsleitung. Gelegenheit zu unabhängiger Forschung.

Auskunft und Bewerbung:

Prof. H. Dahn
Institut de chimie organique
Rue de la Barre 2
CH-1005 Lausanne

Plastikmappen

zum schnellen Ein- und Ausheften der einzelnen CHIMIA-Hefte sowie zur geschlossenen Aufbewahrung ganzer Jahrgänge sind zum Preis von Fr. 13.- inkl. Porto lieferbar.

Bestellungen an:

CHIMIA-Leserdienst
Postfach 2027
4001 Basel

Leserdienst 22

An der Quelle ist Suchen am einfachsten!

Und das ist auch der Grund wieso wir im offiziellen Organ des Schweizerischen Chemiker-Verbandes neu eine Rubrik für Stelleninserate einführen.

Somit können verdiente Chemiker und junge Nachwuchsleute ein genaues Bild vom aktuellen Stellenmarkt bekommen.

Auch wenn Sie sich zu verändern versuchen, sind Sie mit einem Inserat in der CHIMIA, wie schon am Anfang erwähnt, an der Quelle.

assa

Auskünfte erteilt Ihnen gerne

Assa Schweizer Annoncen AG
Steinenvorstadt 79
4001 Basel
Telefon 061 23 66 06

Forschung, Wissenschaft

Spuren von Asteroideneinschlägen auf der Erde. Neue Erkenntnisse aus chemischen Analysen alter Sedimentgesteine.*

Urs Krähenbühl

Anorganisch-chemisches Institut, Universität Bern, Freiestrasse 3, 3000 Bern 9

Abstract

The observation of a large enrichment of platinum metals in sediments at the Cretaceous/Tertiary boundary together with the fossils of many extinct species, e.g. dinosaurs, led to a world wide search for this anomaly. We analysed by neutron activation analysis samples from three locations containing the Cretaceous/Tertiary boundary. Results for Os, Ir and Au as well as other trace and major elements are presented. We investigated also very old sediments from the People's Republic of China enclosing the Cambrium/Precambrium boundary. Our results are compared with the ones obtained by other groups for different geological boundaries. Mechanisms leading to the observed enrichments are discussed and their consequences revealed. It is tempting to speculate on possible connections of the coinciding extinctions of fauna and flora with the enrichments of noble metals for several geological boundaries.

Einleitung

Nicht nur die von gut sichtbaren Kratern übersäte Oberfläche des Mondes, sondern auch die Erde wurde in ihrer Vergangenheit von Meteoriten und Asteroiden verschiedener Grösse und Zusammensetzung bombardiert. Die kleinsten Partikel verglühen vollständig in der Erdatmosphäre, und Objekte mit Durchmessern von km treffen praktisch ungebremst auf der Oberfläche auf. Auf der Erde werden und wurden die Spuren dieses Bombardements fortwährend durch Verwitterung und Gebirgsbildungen ausgelöscht. Die Untersuchung von Mondproben wie von terrestrischen Einschlagkratern ergab, dass nach Einschlagereignissen nicht nur morphologische Veränderungen hinterlassen werden, sondern auch in der Spurenelementverteilung im Auswurfmaterial sind Hinweise über das Auftreffen von Himmelskörpern zu finden [1]. Bei geeigneten Proben lässt sich auch die Zusammensetzung des Projektils ermitteln [2].

Alvarez und Mitarbeiter berichteten 1980 als erste [3], dass sie in Sedimenten, welche während des Über-

gangs von der Kreidezeit zum Tertiär abgelagert wurden, Material mit ausserordentlich hohen Gehalten an Iridium gefunden hatten. Dieses Element kommt in der Erdkruste nur in geringen Konzentrationen vor, denn die Hauptmenge wurde bei der Erdkernbildung durch das flüssige Eisen ins Erdzentrum verfrachtet. Die beobachtete Anreicherung in den Sedimenten kann daher nicht durch magmatische Aktivität erklärt werden. Die Autoren aus Berkeley argumentierten überzeugend, dass die Ir-Anomalie am einfachsten durch das Zumischen von extra-terrestrischem Material erklärt werden kann, besitzt doch Material mit kosmischer Zusammensetzung 100 bis 10'000 mal höhere Gehalte an Edelmetallen (Ir, Os, Au, Pt, Re, Pd oder Ni und Co) als die Erdkruste. Viele Arbeitsgruppen bestätigten inzwischen die weltweite Verbreitung dieser Anreicherung von Edelmetallen in zeitgleich abgelagerten Sedimenten. Das eigentliche Szenario des Einschlages mit den unmittelbaren Folgen wird von den verschiedenen Autoren auf unterschiedliche Art und Weise interpretiert [4,5]. Es ist naheliegend, dass schon sehr rasch das zeitgleiche Aussterben vieler Tier- und Pflanzenarten am Übergang von der Kreidezeit zum Tertiär zu vielen Spekulationen anregte. Sicher scheint zu sein, dass das Aussterben z.B. der Dinosaurier nur in geologischen Zeiträumen gemessen rasch erfolgte. Die Bestimmung der stabilen Isotope von Sauerstoff und Kohlenstoff liefert Informationen über die Änderungen von Temperaturen und der biologischen Produktivität [6]. In der letzten Zeit wendeten verschiedene Arbeitsgruppen ihr Interesse anderen Zeitgrenzen zu. Es wurden vor allem Sedimente untersucht, welche während des Übergangs von geologischen Zeitepochen abgelagert wurden, bei denen die Paläontologen schon lange bedeutende Extinktionen von Tier- und Pflanzenarten festgestellt hatten [7]. Vorerst fanden die Grenzen Eozän/Oligozän und Perm/Trias neue Beachtung [8].

In unseren Untersuchungen analysierten wir etwa 95 Millionen Jahre alte Ablagerungen aus der Kreide/

* Erweitert nach einem am 24. Februar 1982 vor der Berner Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag.
Eingang des Manuskriptes: 2. Februar 1984.

Tertiärgrenze mit drei verschiedenen Herkunftsorten. Die letzten Proben, mit einem Alter von etwa 570 Millionen Jahren, stammen aus der Volksrepublik China und umfassen die Präkambrium/Kambriumgrenze.

Experimentelles

Alle von uns analysierten Proben wurden nach paläontologischen Untersuchungen am Geologischen Institut der ETHZ (Prof. Hsü) ausgelesen. Die mikroskopische Beurteilung der Proben ermöglicht ein rasches Auffinden der Kreide/Tertiärgrenze auf Grund der beobachteten Mikrofossilien in den Sedimentschichten (Abb. 1).

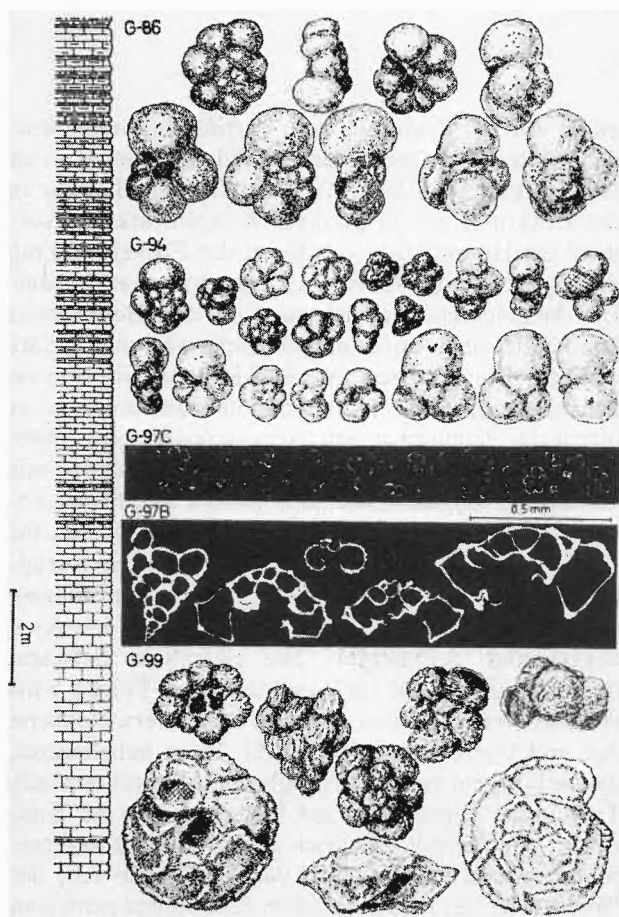


Abb. 1: Änderung der foraminiferen Fauna beim Übergang von der Kreidezeit zum Tertiär (erkennbar im Lichtmikroskop). Die Kreidezeit (unten) zeigt grosse, kräftige Formen. Darstellung nach H.P. Luterbacher und I. Premoli-Silva [9].

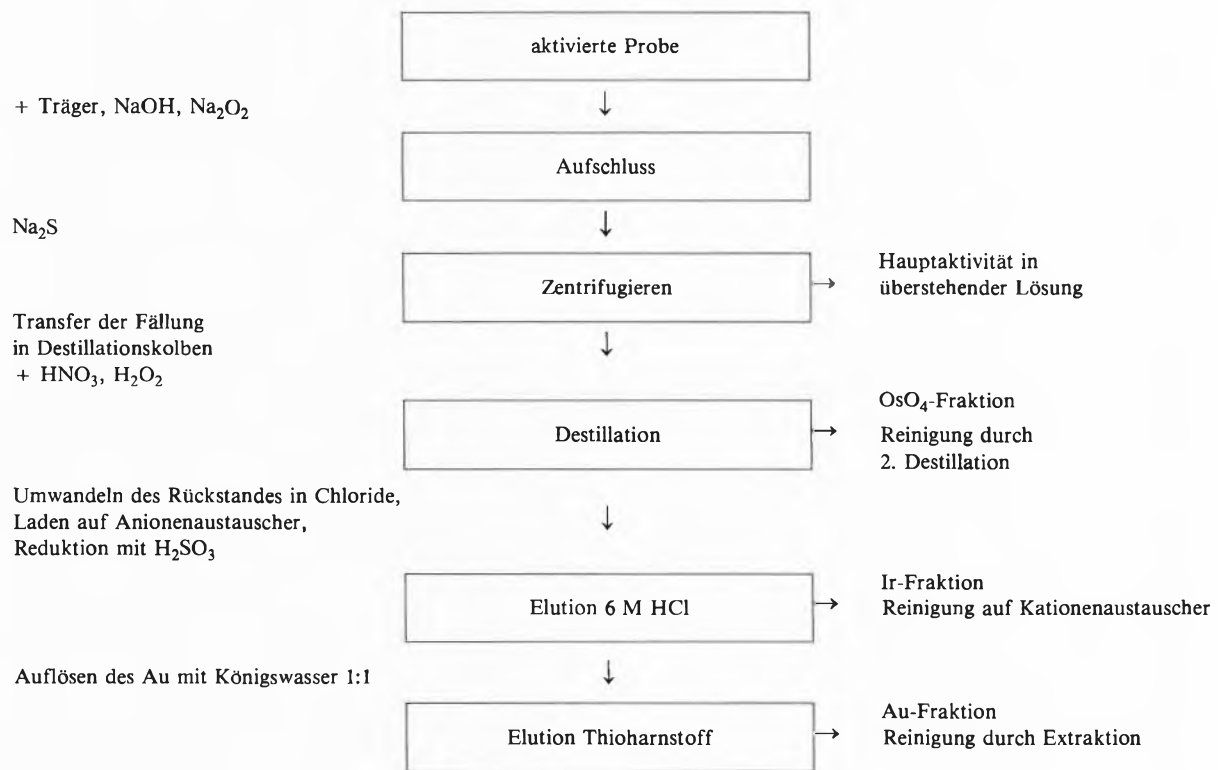
Der untersuchte Tiefseebohrkern stammt von einer Fahrt des Bohrschiffes Glomar Challenger in den Südatlantik und wurde aus 4800 m Wassertiefe bei 29° geographischer Breite und 3° östlicher Länge gewonnen. Als zweite Kreide/Tertiärgrenze wurden Proben aus dem Aufschluss von El Kef, Tunesien, untersucht. Es standen uns zudem Proben aus Dänemark mit dem Stevns Fish Clay zur Untersuchung der Edelmetallanreicherung zur Verfügung. Nachdem verschiedene Ar-

beitsgruppen Proben von anderen geologischen Zeitgrenzen untersucht und an mehreren Stellen Horizonte mit Anreicherungen von Platinelementen gefunden hatten, analysierten wir als nächstes Proben, welche am Übergang vom Präkambrium zum Kambrium vor 570 Millionen Jahren abgelagert worden waren. Die Proben wurden in der Yangtze Gorge Region, China, durch Prof. Hsü gesammelt. Hauptelemente können mit vielen Analysenmethoden bestimmt werden. Für Spurenelemente im ppb und sub ppb Bereich muss die notwendige Empfindlichkeit gewährleistet sein. Von Vorteil ist es zudem, wenn die eingesetzte Technik mehrere Elemente gleichzeitig erfassen kann. Die Neutronenaktivierungsanalyse erfüllt die geforderten Bedingungen in idealer Weise. Zudem sind aktivierte Proben nach dem Bestrahlen auf Kontaminationen unempfindlich.

Etwa 200 mg der zu untersuchenden Sedimente werden unter kontaminationsarmen Bedingungen in hochreine Quarzampullen eingeschmolzen und 2 bis 10 Tage im Reaktor SAPHIR des Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung mit thermischen Neutronen (Flux etwa $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) bestrahlt. Nach dem Zerfall der gebildeten Nuklide mit kurzen Halbwertszeiten wird die Gammastrahlung der Proben direkt in den Ampullen in grosser Entfernung vom Detektor gemessen. Die Messung erfolgt relativ zu den gleichzeitig mit den Proben bestrahlten Standards mit bekannten Elementgehalten. Mit den Ge(Li) Halbleiterspektrometern können die Konzentrationen folgender Elemente bestimmt werden: Ce, Co, Eu, Fe, Hf, Ba, Rb, Sc und Cs. Nach diesen instrumentellen Messungen werden die Proben zum Erzielen besserer Nachweisempfindlichkeit mit einer Alkalischmelze in Zirkontiegeln aufgeschlossen und die interessierenden Elemente entsprechend dem in Tabelle 1 dargestellten Schema abgetrennt.

Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser stehengelassen. Die Suspension wird in Bechergläser transferiert und mit Na_2S versetzt. Der Niederschlag wird abentrüpfelt und die überstehende Lösung mit den Hauptaktivitäten der Alkalielemente verworfen. Der Niederschlag wird mit 20 ml HNO_3 in eine Destillationsapparatur überführt. Während der anschliessenden Destillation wird kontinuierlich H_2O_2 zugetropft. Das Kondensat, das OsO_4 enthält, wird in 6 M NaOH aufgefangen. Der Rückstand wird durch mehrmaliges Erhitzen mit konz. HCl in die Chloride übergeführt und auf eine Anionenaustauschersäule (Dowex 1 \times 10, 100-200 mesh, Durchmesser 1 cm, Länge 7 cm) geladen. Die Säulen werden mit je 50 ml 6 M HCl, 2 M HCl und 0.1 M HCl gewaschen. Mit 50 ml 0.1 M H_2SO_3 wird anschliessend reduziert und Ir mit 50 ml 6 M HCl eluiert. Das nun metallische Au wird mit 10 ml Königswasser 1:1 aufgelöst. Nach dem Waschen der Säulen mit Wasser wird das Au mit 50 ml einer 10% Thioharnstofflösung eluiert. Das verwendete Trennverfahren basiert auf einer Anleitung von Keays und Mitar-

Tabelle 1: Schema der chemischen Trennung der Edelmetalle



beiter [10]. Die notwendige radiochemische Reinheit der 3 Elemente wird durch nachstehende Behandlung erzielt:

- Gold mit der kürzesten Halbwertszeit (2.7 Tage) wird als erstes Element weiter gereinigt. Die Au-Lösung wird mit NH₃ alkalisch gemacht. Die Zersetzung des Thioharnstoffes beim Einengen fällt Au₂S₃, welches mit wenig Königswasser gelöst und ins Chlorid übergeführt wird. Anschliessend wird das Au mit Essigsäureaethylester extrahiert und zuletzt als Sulfid gefällt. Auf Grund der bekannten zugegebenen Trägermenge und der gewogenen Schlussfällung wird die Ausbeute der chemischen Abtrennung für jede Probe berechnet. Sie liegt zwischen 65 und 85 %.
- Osmium wird durch eine zweite Destillation als OsO₄ gereinigt und als Harnstoffkomplex aufgefangen. Als Schlussfällung wird Os(NH₂CSNH₂)₆Cr(SCN)₆ gewählt. Für Os liegen die chemischen Ausbeuten zwischen 50 und 70 %.
- Die Lösung mit dem Ir wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingengt und in 0.03 M HCl aufgenommen. Diese Lösung wird auf eine Kationenaustauschersäule gegeben (Dowex 50W × 8, 200-400 mesh). Iridium fliesst unter diesen Bedingungen durch die Säule und wird als Lösung in einem mit einem Loch versehenen Detektor gemessen. Die chemische Ausbeute wird mit Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt und liegt zwischen 50 und 60 %.

Resultate

Die Analyse des Tiefseebohrkerns ergibt einen 25 mal höheren Gehalt an Ir in der Grenzschicht Kreide/Tertiär verglichen mit den Konzentrationen in den jüngeren und älteren Sedimenten. Gleichzeitig ändert sich der Ca-Gehalt und erreicht ein Minimum an der Kreide/Tertiärgrenze. In Abb. 2 sind zudem die Resultate der Bestimmung der stabilen Isotope, gemessen im Geologischen Institut der ETHZ, in der üblichen δ -Notierung dargestellt.

Die δ -Notierung ist die Abkürzung für folgende Formulierung:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Probe}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Standard}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Standard}}} \times 1000\text{‰}$$

Der $\delta^{13}\text{C}$ Wert ist die Promille-Abweichung zwischen dem $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Verhältnis der Probe und demjenigen des Standards. Als Standard wird CO₂, gewonnen aus der Peedee Formation aus South Carolina, USA, bekannt als PDB, verwendet. Der gleiche Standard dient auch für die Sauerstoffisotopen-Normierung. Für den Sauerstoff wird die analoge Schreibweise verwendet. Die Fehler der δ -Werte betragen für Kohlenstoff 0.02‰ und für Sauerstoff 0.04‰.

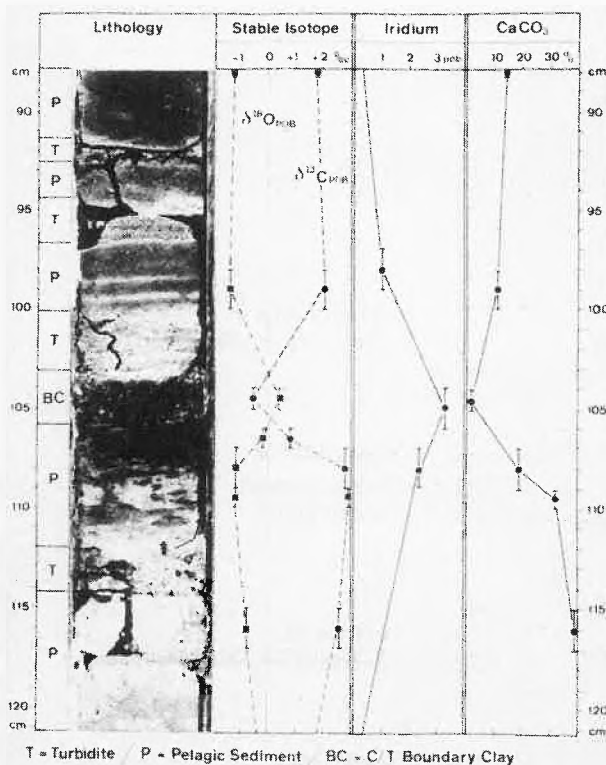


Abb. 2: Photographie des Bohrkerns 20, Teil 3 88-120 cm des DSDP (Deep Sea Drilling Project, Fahrt 73, Probestation 524 im Südatlantik) und Resultate der Messungen von stabilen Isotopen und von Ca und Ir. BC = Grenzschicht zwischen Kreide und Tertiär, p = Tiefseesediment, T = gestörte Zone. δ -Notierung siehe Text.

Neben Ir wurden in den Proben von El Kef, Tunesien, die Elemente Os und Au bestimmt. Alle drei Elemente weisen in der Kreide/Tertiär-Grenzschicht deutliche Anreicherungen gegenüber den Grundgehalten auf. Die Anreicherungsfaktoren liegen zwischen 10 und 20. Die Resultate sind in Abb. 3 als Histogramm dargestellt. Dreissig Zentimeter oberhalb der eigentlichen Grenze scheint sich ein zweiter Horizont von Edelmetallen anzudeuten.

Tabelle 2: Radiochemisch ermittelte Edelmetallgehalte, instrumentell bestimmte Gehalte an Ca, Fe, Cr und Co, sowie Resultate der Messungen der stabilen Isotope von O und C in Sedimentproben aus der Kambrium/Präkambriumgrenze, Yangtze Gorge Aufschluss, Volksrepublik China. Die Bestimmungen von Ca, Fe, Cr und Co erfolgten relativ zu den Gehalten der IAEA Referenzprobe soil-5. Fehler der Gehaltsbestimmungen: Os 10%, Ir 12%, Au 3%, Ca 20%, Fe 5%, Cr 12% und Co 5%. δ -Notierung siehe Text.

Probe	Probenbeschreibung	Lage im Aufschluss	Osmium ppb	Iridium ppb	Gold ppb	Calcium %	Eisen %	Chrom ppm	Kobalt ppm	$\delta^{18}\text{O}$ (PDP) ^a	$\delta^{13}\text{C}$ (PDP) ^a
KH 6	Kalkschiefer	10 m oberhalb Grenze	0.030	0.015	-	3.3	0.77	7.5	1.95	- 8.70	+ 0.28
KH 5	Kalkschiefer	3 m oberhalb Grenze	0.050	0.015	0.20	2.0	0.50	4.2	1.75	- 5.41	- 2.47
KH 4	Phosphathaltiger Kalk	2 m oberhalb Grenze	0.250	0.025	0.065	1.8	0.61	9.0	2.25	- 4.89	- 3.14
KH 3	Phosphathaltiger Schiefer	1 m oberhalb Grenze	0.40	0.050	0.12	0.26	1.0	50	6.40	-10.16	- 3.69
KH 2	Phosphathaltiger Schiefer	Grenzschicht	2.10	0.10	0.37	0.69	0.80	60	7.65	- 8.39	- 5.34
KH 1	Phosphathaltige Karbonate	0.5 m unterhalb Grenze	1.90	0.010	0.035	2.4	0.15	4.9	0.65	- 4.96	- 2.13
Soil-5	Vergleichsstandard IAEA		0.025	0.005	0.47	2.2	4.45	28.9	14.8		

^a) Messungen von H. Oberhänsli (unveröffentlicht).

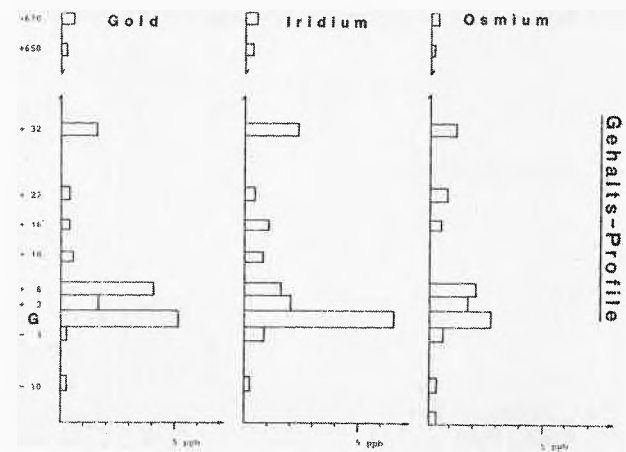


Abb. 3: Histogramm der Gehalte an Os, Ir und Au in Sedimenten von El Kef, Tunesien, aus der Kreide/Tertiär-Grenze. Alle Elemente zeigen eine deutliche Anreicherung an der Grenze. Dreissig Zentimeter oberhalb der eigentlichen Grenze finden sich Anzeichen eines weiteren Horizontes, der nicht näher untersucht wurde. G = Grenzschicht; + bedeutet oberhalb, - unterhalb der Grenzschicht (Angaben in cm).

Nach dem Bestrahlen der chinesischen Proben mit thermischen Neutronen wurde vorerst die Gammastrahlung instrumentell gemessen. Erst nach erfolgter Messung wurden die Proben für die chemische Abtrennung der Edelmetalle aufgelöst. Die Tabelle 2 enthält neben der Probenbeschreibung, der Angabe der Entfernung von der Grenzschicht, die δ -Werte für Kohlenstoff und Sauerstoff, die Gehalte einiger der bestimmten Haupt- und Spurenelemente, wie auch die Resultate für Os, Ir und Au. Wir erkennen, dass die Grenzschicht Präkambrium/Kambrium, die vor 570 Millionen Jahren abgelagert wurde, für alle aufgeführten Elemente eine deutlich andere Zusammensetzung aufweist als wenig ältere oder jüngere Sedimente. Mit Ausnahme von Ca nimmt der Gehalt der Elemente an der Grenzschicht zu. Die Edelmetallge-

halte liegen in der Präkambrium/Kambrium Grenze etwa 10 mal höher als in der obersten oder untersten Referenzprobe.

Diskussion

Bereits in der ersten Arbeit über die Anreicherung von Ir in Sedimentproben der Kreide/Tertiärgrenze wird das Phänomen mit dem Zumischen von extraterrestrischem Material erklärt [3]. Für unsere Tiefseeprobe DSDP 524 beträgt die Anreicherung an Ir 30 ng/cm^2 , wenn zwischen den Messwerten linear interpoliert und eine Dichte von 2 g/cm^3 für die Sedimente angenommen wird. Für die afrikanische Probe ergibt eine analoge Rechnung einen Ir-Wert von 66 ng/cm^2 . Die beobachteten Effekte können erzielt werden, wenn 68 respektive 128 mg/cm^2 von meteoritischem Material des Types C 1 beigemischt werden. Für diese Erklärung spricht zusätzlich, dass die Anreicherung ein vergleichbares Elementverhältnis Os/Ir und Au/Ir wie extraterrestrisches Material aufweist. Die Anreicherungen an Ir wie auch von Os und Au für die tunesischen Proben sind so hoch, dass es ausserordentlich schwierig ist, mit einem anderen Mechanismus als durch Addition von Material mit kosmischer Zusammensetzung ähnliche Werte zu erzielen:

- Vulkanismus, wie er von *Rampino* und *Reynolds* [11] postuliert wird, kann auch mit basischen Laven, welche die höchsten Gehalte an Platinelementen aufweisen, schwerlich zu so bedeutenden Anreicherungen führen. Zudem sind basische Laven hoch viskos, und eine weiträumige Verteilung ist undenkbar im Gegensatz zum weltweiten Auftreten des Phänomens an der Kreide/Tertiärgrenze. *Zoller* und Mitarbeiter [12] berichteten zwar über hohe Ir-Gehalte in Vulkanwolken auf Hawaii. In der gleichen Arbeit wird aber betont, dass das gemessene Au/Ir-Verhältnis in diesen Wolken 40 mal höher ist als das kosmische.
- Der ständige Fluss von kosmischem Staub auf die Erde findet seinen Niederschlag ebenfalls in den Sedimenten. Bei konstantem Fluss ergibt eine verringerte Sedimentationsrate höhere Gehalte. Die Anomalie an der Kreide/Tertiärgrenze kann nicht dadurch erklärt werden, weil die höchsten in Sedimenten des pazifischen Ozeans bestimmten Ir-Werte bei 0.3 ppb liegen [13] und wir z.B. für die Proben aus El Kef, Tunesien, über 6 ppb Ir gemessen haben.
- Die Möglichkeit, die gefundene Anreicherung an Edelmetallen mit biologischer Aktivität zu interpretieren, wird dadurch entkräftet, dass auch Sedimente aus Süswasserablagerungen die gleiche Signatur enthalten [14].

Auf Grund der Verteilung der Gehalte entlang eines Bohrkerns können auch Angaben über die Mobilität der einzelnen Elemente in aquatischer Umgebung während langen Zeiträumen gemacht werden. Gold

und Osmium bilden deutlich weniger gut definierte «Peaks» als Iridium (Abb. 3). Diese Tatsache beeinflusst die Elementverhältnisse. Daher ist es ausserordentlich schwierig, aus den gemessenen Daten auf die genaue Zusammensetzung des Projektils zu schliessen. Erschwerend ist zudem der Umstand, dass auch die Targetkomposition unbekannt ist. Nach wie vor fehlt nämlich der Einschlagsort des Ereignisses, welches zur Anomalie an der Kreide/Tertiärgrenze führte. Der Einschlag kann nicht auf dem Festland erfolgt sein, da die Grenzschicht entgegen den Erwartungen kein Auswurfmaterial enthält. Denn bei einem Einschlag eines Meteoriten mit einer Geschwindigkeit von $20\text{-}50 \text{ km/s}$ werden Krater mit einem Durchmesser gebildet, welcher etwa 10 mal grösser ist als derjenige des einfallenden Objektes. Dabei werden riesige Mengen an Material ausgeschleudert. Wenn nun eine Grenzschicht bis zu 1% an meteoritischem Material enthält, dann sind darin bis zu 10% vom Targetmaterial zu erwarten. Dies kann aber für die Kreide/Tertiärgrenze nicht beobachtet werden. Obige Überlegungen sind nur für einen Einschlag auf dem Festland zutreffend, zwei Drittel der Erdoberfläche sind aber von Ozeanen bedeckt. *DePaolo* und Mitarbeiter veröffentlichten kürzlich eine Arbeit, in welcher neue Hinweise auf einen Einschlag des die Anomalie bewirkenden Körpers in die Tiefsee aufgeführt werden [15].

Nach den eben diskutierten Aspekten ist es nicht verwunderlich, dass die Elementverhältnisse für die vielen Proben aus der Kreide/Tertiärgrenze mit unterschiedlicher Herkunft eine grosse Variation in bezug auf die Anreicherung und die Elementverhältnisse aufweisen. Bis heute wurden weltweit Sedimentproben von über 30 Orten in beiden Hemisphären untersucht. Aus der mittleren weltweiten Beimischung von 62 ng Ir/cm^2 [16] kann unter der Annahme, dass es sich um einen Meteoriten vom Typ C 1 handle, die Grösse des aufgeschlagenen Himmelskörpers ermittelt werden. Die Rechnung ergibt eine Masse von $\leq 10^{18} \text{ g}$, was bei einer Dichte von 2 g/cm^3 einem Körper mit einem Durchmesser von 9800 m entspricht. Die direkten Folgen eines Einschlages von einem solchen Himmelskörper können nicht aus den Spurenelementen abgelesen werden. Die Messung der Sauerstoffisotope ermöglicht aber, die Temperaturänderung an der Grenze als Zeitfunktion zu ermitteln. Ins Detail gehende Diskussionen der stabilen Isotope des von uns untersuchten Tiefseebohrkerns finden sich in [6]. Ein Absinken des $\delta^{18}\text{O}$ Wertes von Karbonaten entspricht einer Temperaturerhöhung und das Ansteigen einem Absinken der Temperatur und zwar um 1°C pro 0.2 Promille Änderung. Das Tiefenwasser im Ozean hat seine Temperatur im Gegensatz zum Oberflächenwasser nur wenig verändert [6]. Die Temperatur sank an der Kreide/Tertiärgrenze kurze Zeit ab (während etwa 1000 Jahren bis zu 8°C), um dann während einer längeren Zeitperiode wesentlich über dem Durchschnitt

Tabelle 3: Zusammenstellung einiger wichtiger Grössen für Sedimentproben aus verschiedenen geologischen Zeitgrenzen. Anreicherungsfaktor = Gehalt an einem Element in der Grenze dividiert durch den mittleren Gehalt oberhalb und unterhalb der anomalen Häufigkeit.

Grenze	Alter × 10 ⁶	Faktor Anreicherung Os, Ir, Au	Verhältnis		Faktor Anreicherung		Ausdehnung Anomalie*	Bedeutende Ver- änderungen in Flora, Fauna (a)	Autoren
			Os/Ir	Au/Ir	Co	Cr			
Pliozän/ Pleistozän	2.3	20	-	0.34-1.5	-	-	lokal	nein	(b)
Eozän/ Oligozän	34	2-20	-	-	1.7	1.1	regional	ja	(c), (d)
Kreide/ Tertiär	65	10-160	0.4-0.6	0.8	6-36	8	weltweit	ja	(e)
Perm/ Trias	230	~ 1	-	-	0.3	0.03	unbekannt	ja	(d)
Kambrium/ Präkambrium	570	10	21	3.7	5	10	unbekannt	ja	(f)
Meteoriten C1			0.93	0.3					
Erdkruste: Soil-5 IAEA			5	94					
BCR-1 USGS			7.5	160					

*) soweit heute bekannt.

(a) *Newell* [18]; (b) *Kyte et al.* [19]; (c) *Ganapathy* [20]; (d) *Asaro* und Mitarbeiter [8]; (e) *Alvarez* und Mitarbeiter [16]; (f) diese Arbeit.

zu liegen (etwa 50'000 Jahre 2 bis 10°C) [6]. Parallel zur Temperatur fällt der $\delta^{13}\text{C}$ Wert voererst ab, gefolgt von einem lang andauernden Anstieg (Abb. 2). Dieses Verhalten kann mit dem Absterben grosser Mengen an ozeanischem Plankton und gleichzeitig verringerter biogener Produktion erklärt werden, was zu einem Transfer von CO_2 in die Atmosphäre und dadurch bedingt zu einem Treibhauseffekt führt. Erst nach mehr als 50'000 Jahren herrschten wieder die ursprünglichen Isotopenverhältnisse.

Ähnliche Verhältnisse in bezug auf die Isotopensignale zeigen die Proben von El Kef [17], wenn man berücksichtigt, dass die Temperatur zusätzlich durch die geographische Lage beeinflusst wird.

Wir wollen uns nun der Diskussion der Resultate der chinesischen Proben aus dem Kambrium/Präkambrium zuwenden. Die Anreicherung aller drei Edelmetalle in der Grenzschicht ist ausgeprägt. Die Gehalte sind aber wesentlich tiefer als an der Kreide/Tertiärgrenze. Dadurch werden Elementverhältnisse durch geringe Beimischung von terrestrischem Os, Ir oder Au stark beeinflusst. Die gemessenen Verhältnisse liegen ausserhalb von eindeutig kosmischen Werten (siehe Tabelle 3). Deshalb ist es schwierig, für die gefundene Anomalie in der Edelmetallverteilung eine extraterrestrische Ursache zu postulieren. Auf der anderen Seite können die beobachteten Elementgehalte nicht durch unterschiedliche Sedimentationsraten erklärt werden: Die höchsten Edelmetallkonzentrationen sind nicht genau mit den niedrigsten Gehalten an Ca verknüpft, was bei sich ändernder Sedimentation zu erwarten wäre. Die ausgeprägten Anreicherungen an Co und Cr könnten aber auf extraterrestrisches Material mit vom Typ C 1 abweichender Zusammensetzung hindeuten. Es ist zu erwarten, dass weitere Untersuchungen zusätzliche Informationen liefern, wel-

che die Beantwortung der offenen Fragen ermöglichen.

Wenn wir die bis heute analysierten geologischen Zeitgrenzen und deren Edelmetallgehaltsignaturen betrachten, so besteht kein Zweifel, dass die Horizonte der Pliozän/Pleistozän-, der Eozän/Oligozän - und der Kreide/Tertiär-Grenze durch extraterrestrische Körper bedingt sind (Tabelle 3). Nicht so eindeutig sind die Resultate für die Perm/Triasgrenze. *Asaro* und Mitarbeiter [8] kommen ebenfalls zum Schluss, dass diese Anreicherung wohl durch rekristallisiertes vulkanisches Material bedingt sei. Für die drei ersten Grenzen gibt es noch zusätzliche Indizien, welche für eine extraterrestrische Ursache der Anomalie sprechen. In den beiden ersten Grenzsichten wurden Mikrotektite, kleine bis zu einem Millimeter grosse Glaskügelchen, gefunden, die nur durch einen Einschlag gebildet werden [21]. Aus der Kreide/Tertiärschicht aus Spanien wurden Kaliumfeldspatkügelchen in der Hochdruckmodifikation des Sanidins isoliert [22]. Auch diese Hochdruckform von Silikaten kann in Einschlagsereignissen gebildet werden. Wir erkennen, dass die beiden Edelmetallverteilungshorizonte an der Eozän/Oligozän- und an der Kreide/Tertiär-Grenze mit bedeutenden Veränderungen in Art und Zahl der Gattungen in der Tier- und Pflanzenwelt einhergehen. Aber nicht jede Anomalie der Spurenelementverteilung ist mit einer Extinktion gekoppelt. Für die Pliozän/Pleistozän-Grenze ist möglicherweise die Ausdehnung der Anomalie zu klein, was auf einen kleineren Einschlag (bis zu 1 km Durchmesser) zurückgeführt werden kann. Es gibt jedoch geologische Zeitgrenzen, bei denen bis heute keine exotische Spurenelementverteilung bestimmt werden konnte. Heute sind über 1000 Asteroiden mit Durchmessern von mehr als 1 km bekannt. Auf Grund der beobachteten Bah-

nen und von Störungsrechnungen kann ermittelt werden, dass im Mittel alle 3 Millionen Jahre ein Einschlag eines Asteroiden auf der Erde zu erwarten ist. Weil es bedeutend mehr kleine Körper gibt, ist ein Einschlag eines 10 km Objektes weniger häufig. Dennoch ist mit dem Auftreffen eines Himmelskörpers, wie er für die Kreide/Tertiärgrenze abgeschätzt wurde, einmal pro 40 Millionen Jahre zu rechnen [23]. Das Aufschlagen grosser Himmelskörper kann wichtige Evolutionsschritte beeinflussen, ist aber sicher nicht die einzige Triebkraft der Evolution.

Schlussfolgerungen

- An der Pliozän/Pleistozän-, Eozän/Oligozän-, Kreide/Tertiär-, Perm/Trias- und Kambrium/Präkambrium-Grenze sind Anomalien in den Edelmetallgehalten der Sedimente festgestellt worden.
- Einschläge von grossen extraterrestrischen Körpern können zu bedeutenden, oftmals weiträumigen Anreicherungen an in der Erdkruste seltenen Elementen führen.
- Auf Grund der nicht bekannten Elementfraktionierungen während und nach dem Einschlag ist es schwierig, auf die Zusammensetzung des ursprünglichen Körpers zu schliessen. Die Ermittlung der Fraktionierungsprozesse muss das Ziel künftiger Untersuchungen sein.
- Nicht alle Anreicherungen von Edelmetallen entlang geologischer Zeitgrenzen sind durch Zumischung von extraterrestrischem Material erfolgt.
- Die unmittelbaren Folgen des Auftreffens eines grossen Himmelskörpers auf der Erde für Fauna und Flora können nicht aus Spurenelementdaten ermittelt werden. Die Bestimmung der stabilen Isotope weist auf Temperaturänderungen hin. Die Veränderungen sind nur verglichen mit geologischen Zeiträumen von kurzer Dauer. Sicher werden Stressreaktionen die Aussterberate gewisser Arten stark beeinflussen (Stress bedingt durch Temperaturänderungen, Veränderungen der Nahrungskette, Vergiftungen).
- Es ist verlockend, Zusammenhänge zwischen dem Einfall von extraterrestrischem Material in Katastrophen-Ereignissen und den vielfach parallel verlaufenden Sprüngen in der Evolution zu suchen.

Verdankungen

Dem Geologischen Institut der ETHZ (Prof. Hsü) danke ich für das Überlassen der Proben. H. Oberhänsli stellte uns noch nicht publizierte Daten zur Verfügung. K. Perch-Nielsen besorgte die paläontologischen Untersuchungen. J. McKenzie bestimmte die stabilen Isotope von C und O. Ich danke zudem M. Kuslys und E. Krähenbühl für die Mithilfe bei den chemischen Arbeiten. Ich profitierte von vielen fruchtbaren Diskussionen mit Prof. von Gunten. Die zitierten Untersuchungen des Autors wurden durch Beiträge des Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

Literatur

- 1 R. Ganapathy, J.W. Morgan, U. Krähenbühl and E. Anders: Proc. 14th Lunar Sci. Conf. (Suppl. 4, Geochim. Cosmochim. Acta), Vol. 2, 1239-1261 (1973).
- 2 H. Palme: Geol. Soc. Am., Special Paper 190, 223-233 (1982).
- 3 L.W. Alvarez, W. Alvarez, F. Asaro and H.V. Michel: Science 208, 1095 (1980).
- 4 K.J. Hsü: Nature 285, 201 (1980).
- 5 C. Emiliani, E.B. Kraus and E.M. Shoemaker: Earth Planet. Sci. Lett. 55, 317 (1981).
- 6 K.J. Hsü, Q. He, J.A. McKenzie, H. Weissert, K. Perch-Nielsen, H. Oberhänsli, K. Kelts, J. LaBrecque, L. Tauxe, U. Krähenbühl, S.F. Percival, Jr., R. Wright, A.M. Karpoff, N. Petersen, P. Tucker, R.Z. Poore, A.M. Gombos, K. Pisciotto, M.F. Carman, Jr., E. Schreiber: Science 216, 249 (1982).
- 7 D.M. Raup and J.J. Sepkoski, Jr.: Science 215, 1501 (1982).
- 8 F. Asaro, L.W. Alvarez, W. Alvarez and H.V. Michel: Geol. Soc. Am., Special Paper 190, 517 (1982).
- 9 H.P. Luterbacher and I. Premoli-Silva: Riv. Ital. Paleontol. Stratigr. 68, 253 (1962).
- 10 R.R. Keays, R. Ganapathy, J.C. Laul, U. Krähenbühl and J.W. Morgan: Anal. Chim. Acta 72, 1 (1974).
- 11 M.R. Rampino and R.C. Reynolds: Science 219, 495 (1983).
- 12 W.H. Zoller, J.R. Parrington, J.M. Phelan-Kotra: Science 222, 1118 (1983).
- 13 J.L. Barker, Jr., and E. Anders: Geochim. Cosmochim. Acta 32, 627 (1968).
- 14 C.J. Orth, J.S. Gilmore, J.D. Knight, C.L. Pillmore, R.H. Tschudy and J.E. Fassett: Geol. Soc. Am., Special Paper 190, 423 (1982).
- 15 D.J. DePaolo, F.T. Kyte, B.D. Marshall, J.R. O'Neil and J. Smit: Earth Planet. Sci. Lett. 64, 356 (1983).
- 16 W. Alvarez, L.W. Alvarez, F. Asaro and H.V. Michel: Geol. Soc. Am., Special Paper 190, 305 (1982).
- 17 K. Perch-Nielsen, J. McKenzie and Q. He: Geol. Soc. Am., Special Paper 190, 353 (1982).
- 18 N.D. Newell: Geol. Soc. Am., Special Paper 190, 257 (1982).
- 19 F.T. Kyte, Z. Zhou and J.T. Wasson: Nature 292, 417-420 (1982).
- 20 R. Ganapathy: Science 216, 885 (1982).
- 21 B.P. Glass, D.L. Dubois and R. Ganapathy: Proc. 13th Lunar Planet. Sci. Conf., J. Geophys. Res. 87, Suppl. A 425 (1982).
- 22 J. Smit and G. Klaver: Nature 292, 47 (1981).
- 23 G.W. Wetherill and E.M. Shoemaker: Geol. Soc. Am., Special Paper 190, 1 (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.

Phosphoranaloga von Aminosäuren und Peptiden: β -Lactam-Grundgerüst mit Aminomethylphosphonsäure*

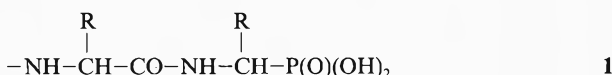
Janusz Rachoń**

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, 80-952 Gdąńsk, Polen

Abstract

Syntheses of β -lactams containing aminomethylphosphonate involving the Ugi-reaction of diethylisocyanmethylphosphonate 4 with carbonyl compounds 3 and β -alanine are reported.

Zahlreiche neuere Veröffentlichungen kennzeichnen das zunehmende Interesse an Phosphonanaloga von Peptiden. Diese heterodeten Peptide des Typs 1 aus Aminocarbonsäuren und 1-Aminoalkylphosphonsäuren können die Aktivität von Antibiotika steigern, z. B. von Penicilin- und Cephalosporin-Antibiotika sowie von D-Cycloserin [2].



Sie besitzen ausserdem antibakterielle Wirksamkeit gegenüber Gram-positiven und Gram-negativen Mikroorganismen [2].

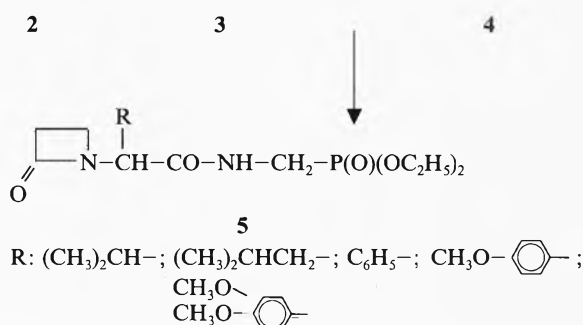
In der Fortführung unserer Untersuchungen über die präparative Bedeutung von Isocyanalkylphosphonsäuren untersuche ich zurzeit die Verwendbarkeit von Isocyanmethylphosphonsäure-diethylester bei der Synthese von β -Lactamen nach der Ugi-Vierkomponenten-Kondensation [3].

Ich habe festgestellt, dass sich zur Synthese von β -Lactamen, die Aminoalkylphosphonsäuren enthalten, auch das Ugi-Syntheseprinzip heranziehen lässt.

* Eingegangen am 14. Februar 1984.

XI. Mitteilung über Phosphoranaloga von Aminosäuren und Peptiden. X. Mitteilung [1].

** Dr. J. Rachoń, Instytut Chemii i Technologii Organicznej oraz Żywnościowej Politechniki Gdańskiej, ul. Maja-kowskiego 11/12 80-952 Gdąńsk, Polen.



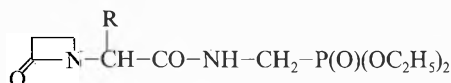
So reagieren β -Alanin 3 mit Carbonylverbindungen 2 und Isocyanmethylphosphonsäure-diethylester 4 unter Bildung von β -Lactamen 5. Hierbei spielt β -Alanin gleichzeitig die Rolle der Amin- und Carbonsäurekomponente.




Die so zugänglichen Verbindungen 5 verdienen Beachtung im Hinblick auf die mögliche biologische Wirkung oder als Synthesezwischenstufen bei Pharmaca oder Pflanzenschutzmitteln.

Experimenteller Teil

Isocyanmethylphosphonsäure-diethylester 4 wurde nach [4] hergestellt. (R,S) N-[α -(2-Oxo-1-azetidiny)-acyl]-aminomethylphosphonsäure-diethylester 5. Allgemeine Vorschrift.

Die Suspension von 1,78 g (20 mMol) feingepulvertem β -Alanin in 30 ml Methanol wird mit 20 mMol Aldehyd (Isobutyraldehyd, Isovalerylaldehyd, Benzaldehyd, p-Anisaldehyd, Veratrumaldehyd) und 3,54 g (20 mMol) Isocyanmethylphosphonsäure-diethylester versetzt und 1 Stunde bei Raumtemperatur und 30 Stunden bei 50°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird auf eine Säule (60 x 2 cm) mit Kieselgel (MN-Kieselgel 60; 35-70 mesh ASTM)

Tabelle 1: (R,S)N-[α -(2-Oxo-1-azetidiny)-acyl]-aminomethylphosphonsäure-diethylester 5

R	Ausbeute % d.Th.	Smp. °C	H-NMR (CDCl ₃ /TMS) δ [ppm]
(CH ₃) ₂ CH-	86	69-70	0,9 (d, 6H, J _{H-H} = 7 Hz, CH ₃ -C-CH ₃); 1,25 (t, 6H, J _{H-H} = 7 Hz, P-O-C-CH ₃); 1,85-2,55 (m, 1H, C-CH-C); 2,70-3,75 (m, 4H, CH ₂ CH ₂); 3,80 (d-d, 2H, J _{H-H} = 6 Hz, J _{P-C-H} = 16 Hz, CH ₂ P); 3,95-4,50 (m, 5H, CH-CO, P-O-CH ₂); 8,50 (t, 1H, J _{H-H} = 6 Hz, NH)
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -	48	62-63	0,9 (d, 6H, J _{H-H} = 7 Hz, CH ₃ -C-CH ₃); 1,25 (t, 6H, J _{H-H} = 7 Hz, P-O-C-CH ₃); 1,35-2,50 (m, 3H, CH-CH ₂); 2,70-3,60 (m, 4H, CH ₂ CH ₂); 3,70 (d-d, 2H, J _{H-H} = 6 Hz, J _{P-C-H} = 16 Hz, CH ₂ P); 3,90-4,70 (m, 5H, CH-CO, P-O-CH ₂); 7,75 (t, 1H, J _{H-H} = 6 Hz, NH)
C ₆ H ₅ -	62	107-108	1,15 (t, 3H, J _{H-H} = 6 Hz, P-O-C-CH ₃); 1,25 (t, 3H, J _{H-H} = 6 Hz, P-O-C-CH ₃); 2,65-3,45 (m, 4H, CH ₂ CH ₂); 3,50-4,35 (m, 6H, CH ₂ P, P-O-CH ₂); 5,55 (s, 1H, CH-CO); 7,20-7,65 (m, 6H, C ₆ H ₅ , NH)
CH ₃ O- 	60	Öl	1,15 (t, 3H, J _{H-H} = 6 Hz, P-O-C-CH ₃); 1,25 (t, 3H, J _{H-H} = 6 Hz, P-O-C-CH ₃); 2,65-3,40 (m, 4H, CH ₂ CH ₂); 3,45-4,50 (m, 6H, CH ₂ P, P-O-CH ₂); 3,72 (s, 3H, CH ₃ O); 5,55 (s, 1H, CH-CO); 6,60-7,50 (m, 4H, C ₆ H ₄); 7,80 (bs, 1H, NH)
CH ₃ O-  CH ₃ O- 	56	Öl	0,95-1,50 (m, 6H, P-O-C-CH ₃); 2,65-3,40 (m, 4H, CH ₂ CH ₂); 3,45-4,50 (m, 6H, CH ₂ P, P-O-CH ₂); 3,75 (s, 6H, CH ₃ O); 5,50 (s, 1H, CH-CO); 6,60-7,00 (m, 3H, C ₆ H ₃); 8,25 (bs, 1H, NH)

Die gefundenen C-, H-, N-Analysenwerte stimmen innerhalb der Fehlergrenze ($\pm 0,3\%$) mit den berechneten Werten überein. Die aufgenommenen IR-Spektren zeigen charakteristische Banden: C=O 1760-1750; CO-NH 1680, 1580-1520; P=O 1260-1250; P-O-C 1040-1030 cm⁻¹.

gegeben. Mit Benzol eluiert man zunächst Verunreinigungen und dann mit Benzol/Aceton (5/1) das Produkt 5. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Ich danke der Polnische Akademie der Wissenschaften (Projekt MR. I 12) für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 J. Rachoń: *Synthesis* 1984.
- 2 a) F.R. Atherton et al.: German Patent (DBP) 2602193 (1976), Hoffmann-La Roche; C.A. 85, 143525 (1976).
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).
- 3 c) Y. Okada, S. Iguchi, M. Mimura und M. Yagyū: *Chem. Pharm. Bull.* 28, 1320 (1980).
d) M.M. Campbell, N.I. Carruthers und S.J. Mickel: *Tetrahedron* 38, 2513 (1982).
e) F.R. Atherton, M.J. Hall, C.H. Hassall, R.W. Lambert, W.J. Lloyd, A.V. Lord, P.S. Ringrose und D. Westmacott: *Antimicrob. Agents Chemother.* 24, 522 (1983).
- 4 I. Ugi: *Angew. Chem.* 94, 826 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21, 810 (1982).
5 J. Rachoń, U. Schöllkopf und T. Wintel: *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 709.

Vortragsreferat

Bioorganic Chemistry: Models and Facts

Prof. Dr. Th. Kaden, Institut für Anorganische Chemie, Spitalstrasse 51, 4056 Basel

Société Vaudoise des Sciences Naturelles 30. November 1983

Bioinorganic chemistry [1] is a border-line field in which the inorganic chemist and the biochemist interact with each other and try to solve common problems, such as the role of metal ions in biological systems.

One main technique in bioinorganic chemistry is the use of model compounds to obtain results which then can be applied to the more complicated biological systems. Models are chemical compounds

which are simple enough to be studied and modified if necessary, but describe at least one salient feature of the natural system. So the choice of a model compound is extremely important, since it should be not too complicated but also not too simple. The following three examples will illustrate some of these points and indicate which «biochemical facts» can be explained by models.

a) Selective binding of Na⁺ and K⁺ [2]

Natural products such as valinomycin [3], enniatin, actin, nonactin, etc. bind alkali ions and transport them through biological membranes. The structures of the K⁺ complexes with nonactin [4] and valinomycin [5] show that the binding takes place through the ether- and/or carbonyl-oxygens which are arranged in such a way

that the donor atoms point towards the inside and form a hydrophilic cavity of the right size for the specific metal ions.

To mimic these properties mono- (crown ethers [6]) and bicyclic (cryptands [7]) ligands have been designed and the cavity size of both types of ligands has been systematically varied. It has been shown that the most stable complexes with alkali ions are formed when the hole size of the cyclic ligand and the ionic radius of the ion match each other. Peak selectivity is typically found instead of plateau selectivity as for open chain ligands [8]. The structures of several alkali cryptand complexes have been determined and from these one can see that the metal ion is completely surrounded by the cryptand [9].

b) Active site geometry of Zn^{2+} -enzymes

To study the active site of metalloenzymes such as carboxypeptidase, thermolysin, carbonic anhydrase, etc. the biochemists have often replaced the colorless and diamagnetic Zn^{2+} ion by other transition metal ions [10]. Co^{2+} has proven to be excellent, since the Co^{2+} -substituted proteins generally retain enzymatic activity and are at the same time ideal for spectroscopic studies. The visible absorption and the magneto-circular dichroic (MCD) spectra have systematically been studied [11] and have been compared to the spectral properties of model compounds [12]. These were a series of high-spin Co^{2+} complexes with known coordination geometry (octahedral, tetrahedral, trigonal bipyramidal) and with different donor atoms. Their spectral characteristics and the shape of their MCD spectra show to be typical for each coordination geometry so that a comparison with the Co^{2+} substituted enzymes is possible. In the case of Co^{2+} substituted carboxypeptidase, procarboxypeptidase and thermolysin the geometry was found to be tetrahedral in accordance to the geometry found in the X-ray investigation of Zn-carboxypeptidase [13] and Zn-thermolysin [14]. For Co^{2+} -carbonic anhydrase, however, the situation is more complicated. In the absence of inhibitors pentacoordination of the Co^{2+} is observed, whereas in the presence of acetazolamide a typical tetrahedral spectrum results.

c) Reversible binding of dioxygen

The structures of myoglobin and hemoglobin indicate that the Fe^{2+} porphyrin complex is located inside the protein in a hydrophobic environment [15]. This observation and the results of the autooxidation of low molecular Fe^{2+} complexes induced Wang [16] to postulate that for a reversible O_2 -binding the Fe^{2+} must be sterically protected (prevention of the two electron process) and in a hydrophobic environment (prevention of the one electron process). Following these ideas Baldwin [17] and Collman [18] independently developed two model compounds: the capped and the picket-fence porphyrin, respectively. The Fe^{2+} complexes of both ligands reversibly bind O_2 in the presence of N-methyl-imidazole at room temperature. For the Fe^{2+} picket-fence porphyrin the X-ray structure analysis of the dioxygen adduct shows the end-on binding of O_2 to Fe^{2+} (Fe-O-O angle is 131°) [19].

In summary we can say that the concomitant study of natural systems and model compounds can bring new insight into the chemistry of metal ions in biological systems, provided that the models are adequately chosen. By variations and modifications of the model hypothesis can be tested in an easier way than in natural systems.

Summarized by the author

References

- 1 G.L. Eichhorn (Ed.), Inorganic Biochemistry, Vol 1 and 2, Elsevier New York 1973.
- 2 See for example Structure and Bonding 16 (1973).
- 3 G. Moore and B.C. Pressman: Biochem. Biophys. Res. Commun. 15, 562 (1964).
- 4 B.T. Kilbourn, J.D. Dunitz, L.A. Pioda and W. Simon: J. Mol. Biol. 30, 559 (1967); M. Dobler, J.D. Dunitz and B.T. Kilbourn: Helv. Chim. Acta 52, 2573 (1969).
- 5 L.K. Steinrauf, cited in [2], p. 90.
- 6 C.J. Pedersen: J. Am. Chem. Soc. 89, 2495 and 7017 (1967); 92, 391 (1970).
- 7 J.M. Lehn and J.P. Sauvage: Chem. Commun. (1971) 440; B. Dietrich, J.M. Lehn and J.P. Sauvage: Tet. Letters (1969) 2885.
- 8 J.M. Lehn: Structure and Bonding 16, 1 (1973).
- 9 B. Metz, D. Moras and R. Weiss: Chem. Commun. (1970) 217; (1971) 444; Acta Cryst. B29, 388 and 542 (1973).
- 10 B.L. Vallee and W.E.C. Wacker in The Proteins (H. Neurath, Ed.), Vol. 5, Academic Press, New York, p. 70, p. 1.
- 11 B. Holmquist, T.A. Kaden and B.L. Vallee: Biochem. 14, 1454 (1975).
- 12 T.A. Kaden, B. Holmquist and B.L. Vallee: Inorg. Chem. 13, 2585 (1974).
- 13 W.N. Lipscomb, J.A. Hartsuck, G.N. Reeke, F.A. Quioco, P.H. Bethge, M.L. Ludwig, T.A. Steitz, H. Muirhead and J.C. Coppola: Brookhaven Symp. Biol. 21, 24 (1968).
- 14 P.M. Colman, J.N. Jansonius and B.W. Matthews: J. Mol. Biol. 70, 201 (1972).
- 15 M.F. Perutz: Brit. Med. Bull. 32, 193 (1976).
- 16 J.H. Wang: J. Am. Chem. Soc. 80, 1109 and 3168 (1958).
- 17 J. Almog, J.E. Baldwin and J. Huff: J. Am. Chem. Soc. 95, 5758 (1973); J. Almog, J.E. Baldwin, R.L. Dyer and M. Peters: J. Am. Chem. Soc. 97 227 (1975).
- 18 J.P. Collman, R.R. Gagné, C.A. Reed, T.R. Halbert, G. Lang and W.T. Robinson: J. Am. Chem. Soc. 97, 1427 (1975); J.P. Collman, R.R. Gagné, T.R. Halbert, J.C. Marchon and C.A. Reed: J. Am. Chem. Soc. 95, 7868 (1973).
- 19 J.P. Collman, R.R. Gagné, C.A. Reed, W.T. Robinson and G.A. Rodley: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 71, 1326 (1974).

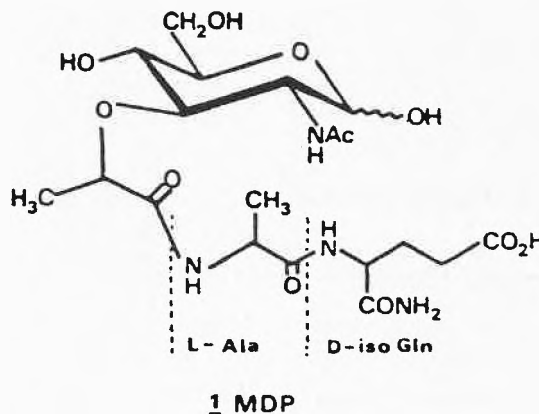
Muramyl-Peptides as Immunomodulators, Sleep Factors and Vitamins

Prof. Dr. Edgar Lederer, Laboratoire de Biochimie, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette, Institut de Biochimie, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay / France.

Chemische Gesellschaft Zürich

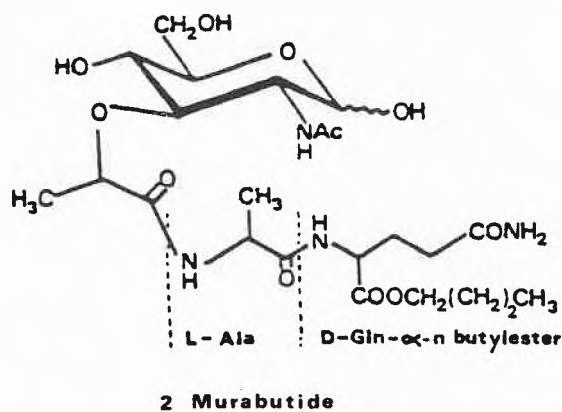
18. Januar 1984

MDP and Derivatives: MDP (N-acetyl-muramyl-L-alanyl-D-isoglutamine) 1*, the first synthetic peptidoglycan derivative capable of replacing whole mycobacteria in Freund's complete adjuvant [1]**, is highly active in stimulating antibody production against an antigen injected simultaneously; it also produces delayed hypersensitivity and stimulates nonspecific resistance. For reviews see [2-4].



* Muramic acid, a typical bacterial cell wall constituent, is the 3-O-D-lactyl ether of D-glucosamine.

** Freund's adjuvant (a water-in-oil emulsion containing the antigen and dead Mycobacteria) is widely used for increasing antibody production in experimental animals.



Several structural modifications can increase the biologic activities of MDP. Especially lipophilic derivatives, such as 6-O-acyl esters of MDP [5] or, MDP-L-ala-phosphatidyl-ethanolamine [6], have been shown to be more active in stimulating nonspecific resistance, in particular when incorporated in liposomes.

MDP itself is pyrogenic but *murabutide* (N-acetyl-muramyl-L-alanyl-D-glutamine-n-butyl ester) **2** is not pyrogenic and is as active as adjuvant and as potent for stimulating nonspecific resistance [7]. It is now in clinical experimentation as adjuvant for vaccines.

Muramic acid is not essential for all immunological activities of murein derivatives [8,9]. Some desmuramyl peptides will be discussed.

MDP in Synthetic Vaccines: It is possible to obtain immune responses with synthetic deca- to eicosa-peptides representing the immunodeterminant moiety of a virus, a bacterial toxin, or a hormone. The peptides alone are, however, not sufficiently immunogenic; they can be coupled to a synthetic carrier, such as poly-DL-alapoly-L-lysine. The resulting larger molecules can then be used as antigen, either as such, or in the presence of MDP, or by coupling them chemically to MDP [10,11]. In some cases even the combination of an antigenic decapeptide with MDP-Lys can give strong antibody titers [12]. This approach to fully synthetic, pure vaccines has a special appeal for antiviral vaccines.

Enhancement of nonspecific resistance by MDP: Treatment with MDP or analogs enhances resistance in mice to pathogens, such as *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans*, *Salmonella typhimurium*, *Streptococcus pneumoniae*, *Trypanosoma cruzi* and *Toxoplasma gondii* [13]. MDP and its derivatives may prove useful for stimulating immunodepressed patients; it has also been recommended for combined use with antibiotics and for treatment of malnourished individuals. Most of these activities can be explained by the activation of macrophages.

MDP in Tumor Immunology: MDP or its derivatives could find applications as adjuvants, for tumor antigens. In some experimental models the intralesional injection of MDP with TDM (trehalose-dimycolate), leads to a complete disappearance of the tumor and metastases [14]. Another promising approach, uses MDP-L-ala-phosphatidylethanolamine entrapped in multilamellar liposomes to activate alveolar macrophages, leading to the destruction of pulmonary metastases of a tumor inoculated in mice [15].

MDP and Derivatives as Sleep Factors: «Sleep Factor» is a trace compound found in brain and urine that prolongs slow wave sleep, by intracerebroventricular injection into rabbits. From 5,000 litres of human urine, 30 µg of pure «Sleep Factor» were isolated and found to contain muramic acid, alanine, glutamic acid, and diaminopimelic acid [16]. Synthetic MDP was then found to be active as well [17]. These studies could lead to orally active MDP derivatives with sleep-promoting activity.

Muramyl-peptides as vitamins: Various muramyl-peptides are degraded in the mammalian organism by specific enzymes [18], one of which has been isolated from human serum; moreover, lysozyme (a muramidase) has been shown to have immunostimulant properties, when given *per os* [19], leading to the hypothesis that muramyl-

peptides are constantly resorbed from the gut and regulate the immune status and slow wave sleep of the host; they are thus playing the quite unexpected role of vitamins: organic trace compounds derived from the food (or the intestinal flora), indispensable for normal health of the organism. Summarized by the author

References

- 1 Ellouz, F., Adam, A., Ciorbaru, R. and Lederer, E.: Biochem. Biophys. Res. Comm. 59, 1317-1325 (1974).
- 2 Parant, M.: Springer Seminars Immunopathol. 2, 110-118 (1979).
- 3 Lederer, E.: J. Med. Chem. 23, 819-825 (1980).
- 4 Adam, A., Petit, J.-F., Lefrancier, P. and Lederer, E.: Mol. Cell. Biochem. 41, 27-47 (1981).
- 5 Azuma, I., Sugimura, K., Ymawaki, M., Uemiya, M., Kusumoto, S., Okada, S., Shiba, T. and Yamamura, Y.: Infect. Immun. 20, 600-607 (1978).
- 6 Sackmann, W. and Dietrich, F.M.: in Current Chemother. Immunother. Amer. Soc. Microbiol. Washington, 2, 1162-1164 (1982).
- 7 Chedid, L., Parant, M., Audibert, F., Riveau, G., Parant, F., Lederer, E., Choay, J. and Lefrancier, P.: Infect. Immun. 35, 417-424 (1982).
- 8 Werner, G.H., Floc'h, F., Bouchaudon, J., Zerial, A., Migliore-Samour, D. and Jollès, P.: in Current Concepts in Human Immunol. Cancer Immunomod. 645-662 (1982) Elsevier Biomed. Press.
- 9 Gotoh, T., Nakahara, F.R., Nishiura, T., Hashimoto, M., Kikino, T., Kuroda, Y., Okuhara, M., Kohsaka, M., Aoki, H. and Imanaka, H.: J. Antibiotics, 35, 1286-1292 (1982).
- 10 Langbeheim, H., Arnon, R. and Sela, M.: Proc. Natl. Acad. Sci., USA 73, 4636-4640 (1971).
- 11 Audibert, F., Jolivet, M., Chedid, L., Arnon, R. and Sela, M.: Natl. Acad. Sci. USA, 79, 5042-5046 (1982).
- 12 Carelli, C., Audibert, F., Gaillard, J. and Chedid, L.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 79, 5392-5395 (1982).
- 13 Fraser-Smith, E.B., Waters, R.V. and Mathews, T.R.: Infect. Immun. 35, 105-110 (1982).
- 14 Yarkoni, E., Lederer, E. and Rapp, H.J.: Infect. Immun. 31, 273-276 (1981).
- 15 Fidler, I.J. and Poste, G.: Springer Seminars Immunopathol. 5, 161-174 (1982).
- 16 Krueger, J.M., Pappenheimer, J.R. and Karnovsky, M.L.: J. Biol. Chem. 257, 1664-1669 (1982).
- 17 Krueger, J.M., Pappenheimer, J.R. and Karnovsky, M.L.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 79, 6102-6106 (1982).
- 18 Valinger, Z., Ladesiç, B. and Tomasiç, J.: Biochim. Biophys. Acta, 701, 63-71 (1982).
- 19 Namba, Y., Hidaka, Y., Taki, K. and Morimoto, T.: Infect. Immun. 31, 580-583 (1981).

Contribution of nuclear but non-radioactive methods to the analysis of ancient gold jewelry items

Prof. Dr. G. Demortier, Facultés Universitaires, 61, rue de Bruxelles-Namur, B-5000 Namur.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

8. Februar 1984

If magnifiers and optical microscopes are indispensable and powerful instruments for the examination of gold jewelry items, non-destructive physical methods of analysis of the chemical elements are also useful to fill up the informations about the actual composition of the objects. Both observations give valuable complementary if they concern the same size of regions under investigation. Topographical analyses using particle irradiation of narrow surfaces on artifacts are now possible on areas down to several thousandths of a square millimeter, on objects whose size may be up to 30 cm in

each direction of space. This irradiation must be done in vacuum. In usual cases, numerous analyses on several surfaces of about one square millimeter of one single object may give enough informations on the materials used to compose the jewel. Proton induced X-ray emission (now called by physicists PIXE method) working with the sample to be analysed in the air has been successfully applied to a lot of jewelry items [1,2].

In this non-vacuum milliprobe arrangement, the incident proton beam crosses a thin foil of Al before reaching the sample situated at a distance of 1 cm in air. The diameter of the proton beam is about 700 μm at the target position. The X-ray analysis is performed using a foil of zinc (5 mg/cm² thick), (which is a selective absorber of gold X-rays) inserted between the target and the detector in order to reduce the mean counting rate by reducing the contribution of the most abundant information from gold. This procedure enhances the sensitivity for the detection of Cu, Ag and other chemical elements less abundant in a gold jewelry artifact.

The thickness of the analysed surface layer is less than 5 μm . For gold items this thickness is representative to the bulk material as demonstrated on several items where scratchings have been made and measurements have been repeated [2].

Known alloys are used as reference material for quantitative determination of elements. The full X-ray spectra containing the informations on all the elements of interest in the material are recorded on floppy disks and are processed by computer in order to subtract the actual background and to resolve peaks from neighbouring elements.

As the peak intensities are not simply related to the actual concentrations of the elements in the sample, the results obtained by this first treatment of the spectra are then computerized for the physical parameters governing the emission, the absorption in the sample itself and the detection of X-rays.

More than 2000 pieces of jewelry (from musea and from private collections) have been analysed at more than 2000 different impacts. Regions of solders have been specially investigated. The relative compositions in Cu, Ag, Au of the alloys in solders and in the neighbourhood lead to a classification of soldering processes in three groups [3].

- 1) forging by rapid fusion of discrete parts in contact;
- 2) brazing using an alloy with higher copper content than the basic alloy and then with lower boiling point or soldering with chrysolite [4];
- 3) brazing with an alloy containing cadmium.

The presence of cadmium in a jewel is often interpreted as from modern origin: the cadmium as indeed been identified, only around 1815 as a new chemical element. Nevertheless, we have demonstrated that cadmium has been found in a lot of gold jewels presented to be antique and that the composition of the alloys where cadmium has been found was often very different from modern alloys as far as the ratios of Cu/Cd and Ag/Cd contents are concerned.

A sufficient number of observations has been done which demonstrate that the criterion «Cadmium = Modern» is not absolute [4]. Measurements on monetary medallions recently discovered in France [5] have shown cadmium at trace level. Cadmium has been also observed sometimes at concentrations of about several percent but often lower at sites where soldering is necessary to bind elements together in a jewel [3]. The presence of traces of cadmium in objects without solders may be interpreted in the following manner: it has been made by using as basic alloy the product of melting an older jewel containing cadmium as a soldering component, this cadmium content being diluted and inhomogeneously distributed in the metal when it was melted [6].

Cadmium observed at trace level in several pieces (monetary medallions [5] and others) may then be interpreted as a dilution of this element when older pieces of jewelry containing cadmium solders have been melted.

A complete discussion of the cadmium content in several necklaces providing from Iran and Syria has been reported [7].

By utilizing only natural minerals, gold or electrum, and fire we have reproduced in laboratory a very simple alloy containing cad-

mium suitable to sold gold parts together. This elemental procedure gives a soldering alloy whose characteristics are very similar to those observed on solders appearing on objects presented as from ancient origin [8].

Summarized by the author

References:

- 1 G. Demortier and F. Bodart: Complementary of PIXE and PI-GE for the characterization of gold items of ancient jewelry. *J. Radioanal. Chemistry*, **69**, 239-257 (1981).
- 2 G. Demortier and T. Hackens: Milliprobe and Microprobe Analysis of Gold Jewelry items. *Nuclear Instruments and Methods* **197**, 223-235 (1982).
- 3 G. Demortier: «Le cadmium a-t-il été utilisé en bijouterie antique?». *Archeologia* n° 176, mars 1983.
- 4 Pliny: *Natural History*, Chapter 33.
- 5 J. Flouret, G. Nicolini and C. Metzger: Les bijoux d'or gallo-romains de l'Houmeau, Gallia, **39**, 85-101 (1981).
- 6 G. Demortier: Topographical non destructive analysis of gold jewelry, in *Aurifex 5*, T. Hackens and R. Winkes eds. Louvain-La-Neuve, 1983.
- 7 G. Demortier in *Aurifex 4* (to be published).
- 8 G. Demortier: Analysis of Gold Jewelry Artifacts. *Gold Bulletin* **17**, 27-38 (1984).

Biosynthese als Navigationshilfe bei der Naturstoffsynthese

Prof. Dr. E. Winterfeldt, Institut für organische Chemie der Universität Hannover, Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover 1

Basler Chemische Gesellschaft

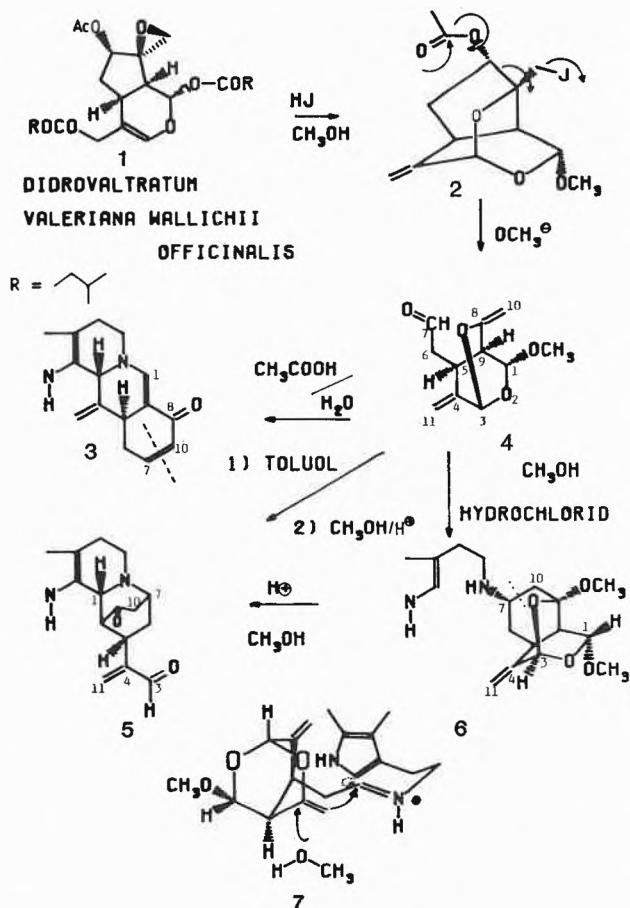
9. Februar 1984

Im Rahmen des Vortrages wurde die Bedeutung von experimentell gesicherten Biogenesewegen, aber auch von plausiblen und in sich konsistenten Biogenese-Theorien für die Planung von Naturstoffsynthesen an Beispielen aus der Alkaloidchemie demonstriert.

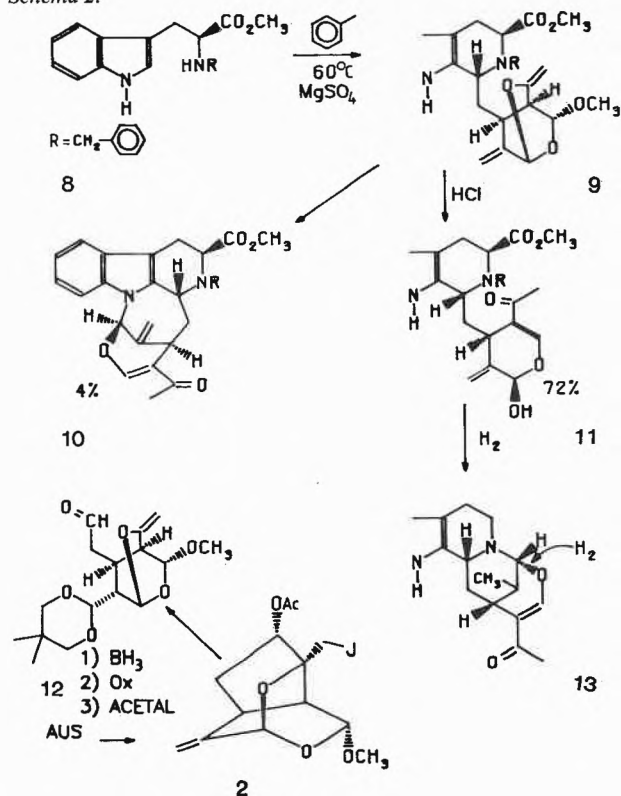
Nach Diskussion der Schlüsselschritte für die früher publizierten biogenese-orientierten Totalsynthesen von Camptothecin [1], Roxburghin [2] sowie dem Aglykon des Staurosporin [3] wurden die verschiedenen Reaktionsprodukte eines aus Didrovaltratum (1) (-Iridoidterpen aus *valeriana wallichii* -) leicht zugänglichen Secoaldehyds (2) mit Tryptamin unter verschiedenen Reaktionsbedingungen erläutert (Schema 1). Wie für ein solches, mit vielfältiger Carbonylreaktivität ausgestattetes Molekül, das konstitutionell und konformativ sehr viel Ähnlichkeit mit Secologanin — dem tatsächlichen biogenetischen Precursor der Indolalkoide — zeigt, nicht anders zu erwarten, lassen sich in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen verschiedene Reaktionsprodukte gewinnen (Schema 1). Die nach Stehenlassen der beiden Reaktionspartner in wässriger Essigsäure bei Raumtemperatur kristallin isolierbare Verbindung 3 ist sehr wahrscheinlich nach hydrolytischer Freilegung der Carbonylgruppen an C₁ und C₈ gebildet worden. Darauf wird zur gezielten Erzeugung der Schiff'schen Base zunächst in Toluol umgesetzt und anschließend protoniert, um die Pictet-Spengler-Cyclisierung auszulösen. Das so gewinnbare bicyclische Keton 5 belegt jetzt zwar die Verknüpfung des Aldehyd-C-Atoms 7 mit dem Tryptamin-Stickstoff, seine Bildungsweise bleibt jedoch zunächst unklar. Sehr viel mehr Aufschluss gibt hier das Reaktionsprodukt mit Tryptaminhydrochlorid in Methanol (6). Eindeutig hat in diesem Fall die primär gebildete Schiff'sche Base statt mit dem Indolrest mit der Enolethergruppe als Donor reagiert. Nachdem 6 im sauren Medium 5 liefert, ist auch dessen Entstehung klar.

Sehr viel Ähnlichkeit mit Strictosidin zeigt das Reaktionsprodukt aus 4 und N-Benzyl-tryptophanmethylester (s. Schema 2), dem aufgrund spektroskopischer Daten die Konstitution und Konfiguration 9 zugewiesen werden kann. Die Hydrolyse bringt als Hauptprodukt 11 und als Nebenprodukt 10 hervor. Da bei der anschließenden Benzylhydrogenolyse auch die 4,11-Doppelbindung zur Methylgruppe hydriert wird (s. 13), verwendet man für die nächste Synthe-

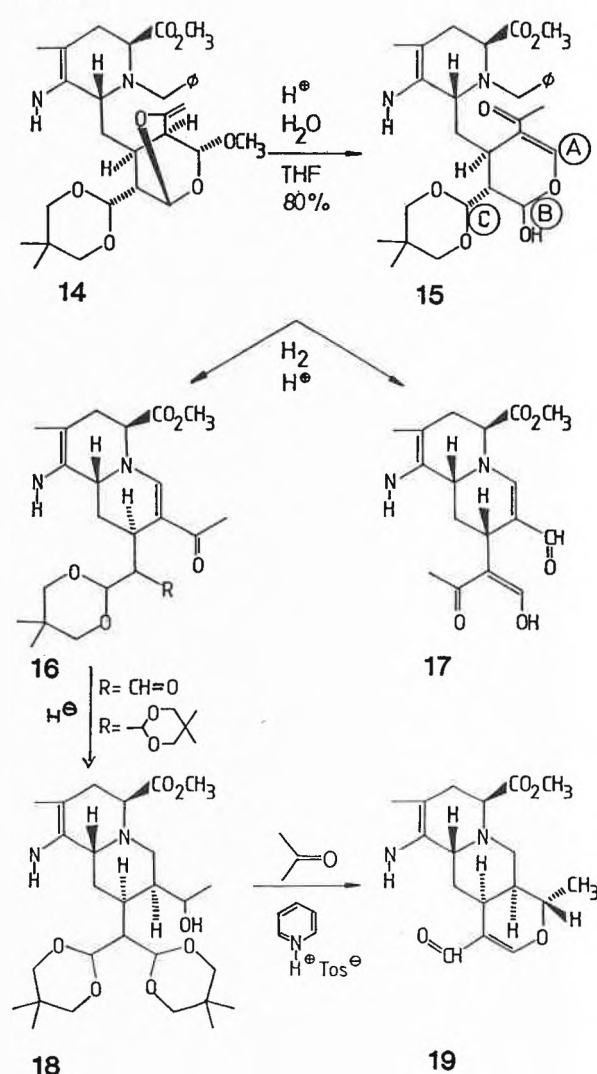
Schema 1:



Schema 2:

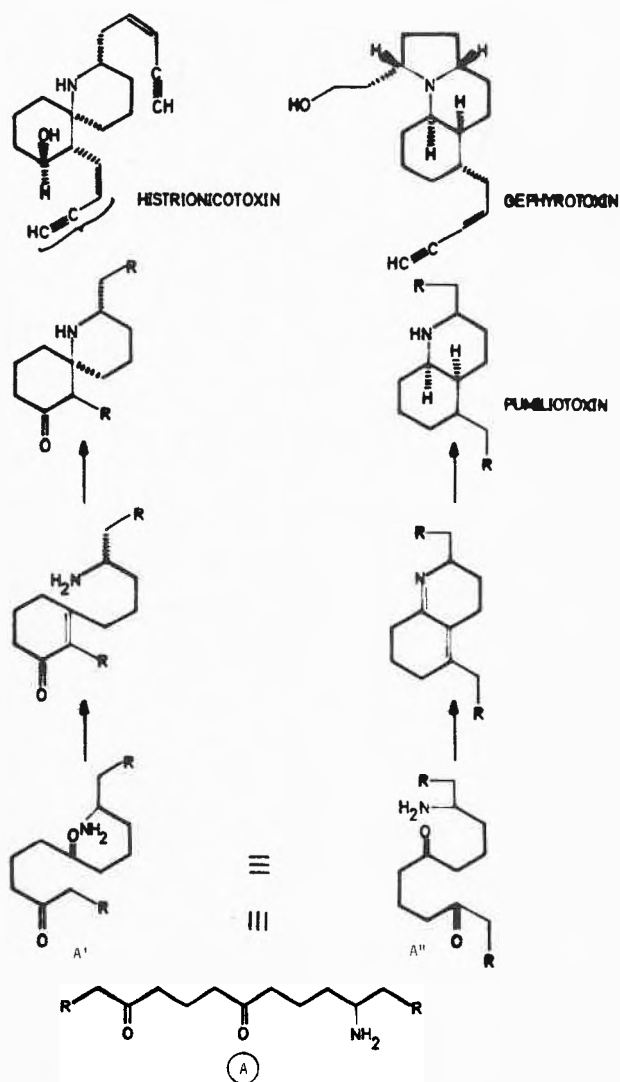


Schema 3:



segeneration das Acetal 12, das aus 2 durch Hydroborierung, Oxidation und Umsetzung mit Neopentylalkohol gewonnen wird. Mit dieser Substanz gelingt es dann, über sehr analoge Zwischenstufen (s. Schema 3) zu einem chiralen Analogon eines Heteroyimbinalkaloids (19) zu gelangen, dessen Konfiguration durch NMR-Daten [4,5] belegt werden kann. Besonders bemerkenswert ist hier die ausgezeichnete Stereoselektivität der Reduktion 16 → 18 [6].
 Im zweiten Teil des Vortrages wurde zunächst eine sehr plausible, jedoch bisher experimentell noch nicht bewiesene biogenetische Beziehung zwischen den Dendrobatan-Alkaloiden [7] Histronicotoxin und Gephyrotoxin hergestellt (Schema 4). Hebt man in einem Gedankenexperiment an den vereinfachten Formeln der beiden Alkaloide die schwach gezeichneten Bindungen auf, so lassen sich beide Substanzen zu den einfachen geradkettigen Aminoketonen A' und A'' zurückentwickeln, die dann mit der Verbindung A identisch sind. Ein synthetisches Äquivalent dazu repräsentiert das korrespondierende Triketon 21. Die Darstellung erfolgt durch konvergente Verknüpfung von 2 Molen des Thioketals von Hexanal mit dem Ketal des 1,7-Dichlorheptanons-4 (s. Schema 5) via 20, das bei der Hydrolyse mit Glyoxylsäure 21 liefert. Saure, nicht regioselektive Cyclisierung zu den entsprechenden Cyclohexenonen und anschließende reduktive Transaminierung liefern 22 und 23, wobei letztere Verbindung aus einer unter den Reaktionsbedingungen rasch stattfindenden intramolekularen Iminbildung hervorgeht und

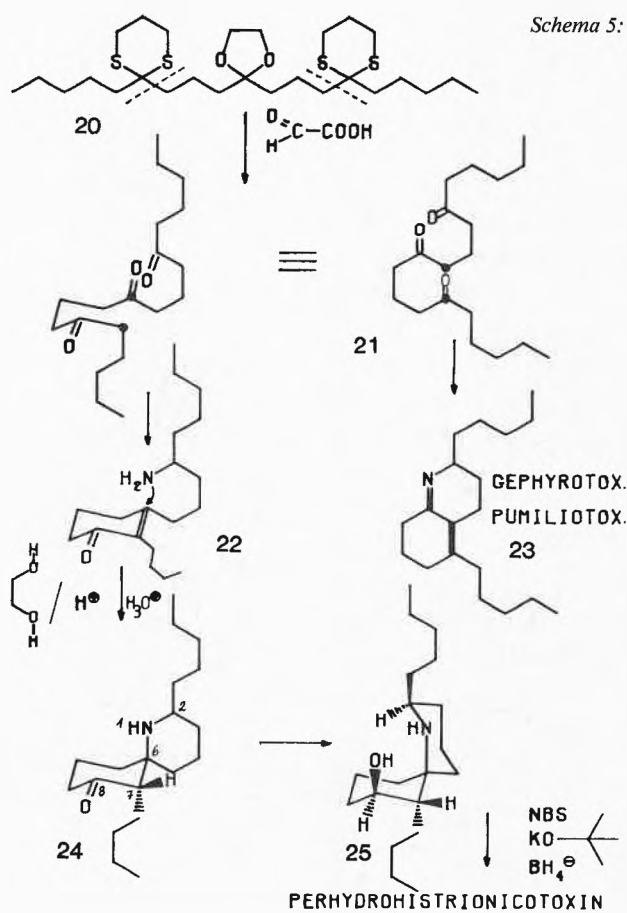
Schema 4:



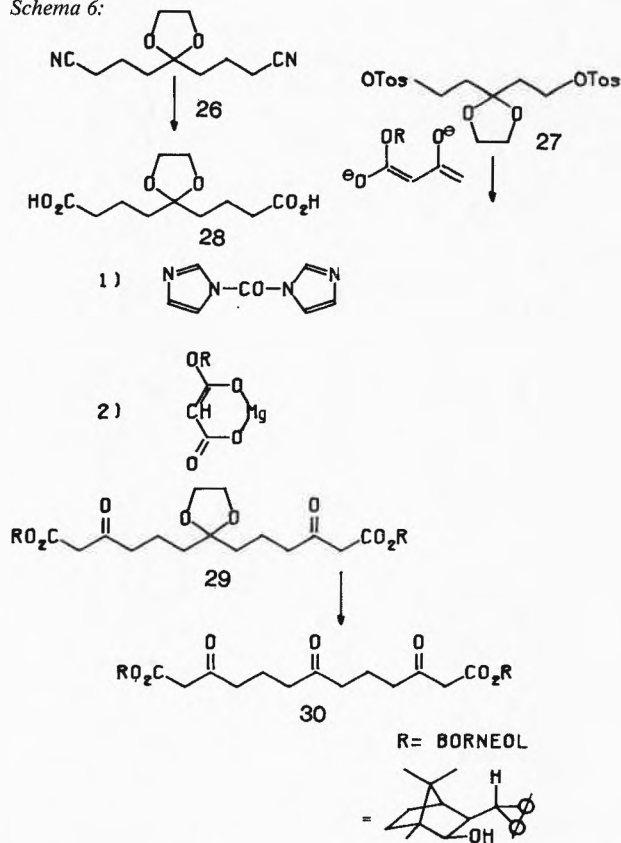
das Substitutionsmuster von Gephyrotoxin und Pumiliotoxin aufweist. Das zu gleichen Teilen gebildete Cyclohexenon **22** lässt sich wegen höherer Polarität an dieser Stelle gut abtrennen und wird durch ketalisierende Cyclisierung in die Spiroverbindung überführt, die nach Ketalsspaltung als Hauptprodukt bei thermodynamisch gelenktem Reaktionsabschluss das Keton **24** hervorbringt, das offensichtlich am C₂ konfiguratv einheitlich ist, dessen relative Konfiguration als C₂-epi aber erst aus dem bei der Reduktion u.a. gebildeten axialen Alkohol **25** abgelesen werden kann. Die Selektivität erklärt sich aus einem für die interne 1,4-Addition günstigeren Übergangszustand, der aus Formel **25** direkt abgelesen werden kann. Zur Sicherheit wurde **25** nach bekannter Methodik [8] in Perhydrohistrionicotoxin überführt.

Aus diesen Beobachtungen ist die Lehre zu ziehen, dass Regioselektivität der Ketoncyclisierung durch entsprechende Substitution des Triketons herbeizuführen ist und dass am Kohlenstoffatom 2 zunächst sp²-Hybridisierung wünschenswert ist, um später die Konfiguration dieses Zentrums gezielt aufzubauen. Allen diesen Anforderungen genügt der Triketoester **30**, der, wie Schema 6 zeigt, in wenigen Stufen darstellbar ist und auch mit optisch aktiven Alkoholen generiert wurde, um gleichzeitig die Enantioselektivität der Spirocyclisierung zu studieren. In erfreulich glatter Reaktion cyclisiert **30** mit Ammoniak spontan zur Spiroverbindung **31**, die über Reduktion und Eliminierung das Olefin **32** liefert, an dem aufgrund der Einebnung der Vorderseite des Moleküls hohe Stereoselektivität

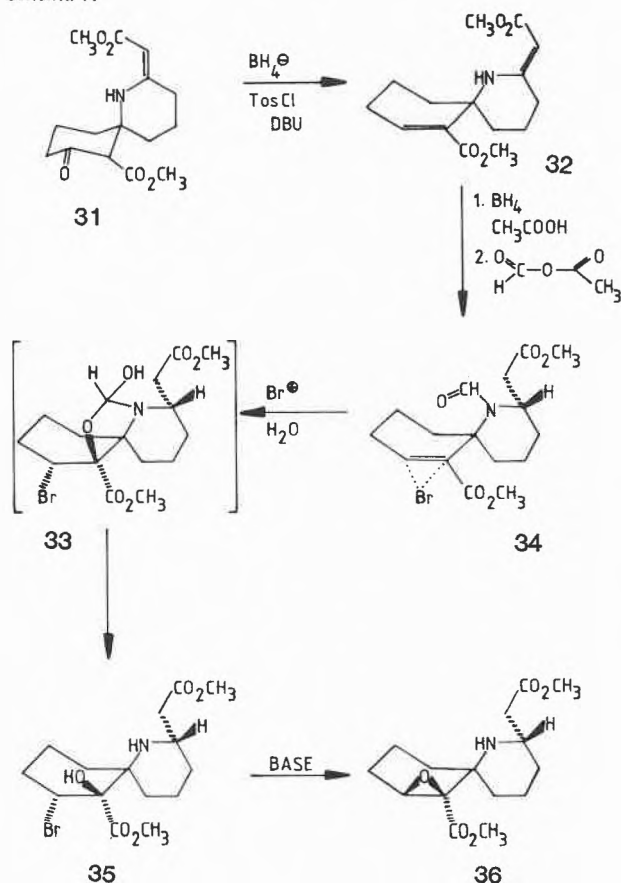
Schema 5:



Schema 6:



Schema 7:



bei der Reduktion des Enamins registriert wird. Die anschließende, durch intramolekulare Wechselwirkung gelenkte Halogenierung der Doppelbindung erzeugt das Bromhydrin 35, das bei Basen-Behandlung in das Epoxid 36 übergeht, in dem die sterischen Probleme der Spirokomponente gelöst sind und dessen Estergruppen geeignete Scharniere zur Anbringung diverser Seitenketten repräsentieren.

Autorreferat

Literatur

- 1 M. Boch, T. Korth, J.M. Nelke, D. Pike, H. Radunz und E. Winterfeldt: Chem. Ber. 15, 2126 (1972).
- 2 G. Benz, H. Riesner und E. Winterfeldt: Chem. Ber. 108, 248 (1975).
- 3 B. Sarstedt und E. Winterfeldt: Heterocycles 20, 469 (1983).
- 4 M. Lounasma und S.K. Kan: Tetrahedron 36, 1607 (1980).
- 5 G. Höfle, P. Heinstejn, J. Stöckigt und M.H. Zenk: Planta Medica 40, 120 (1980).
- 6 T. Korth: Dissertation, TU Berlin 1970.
- 7 J.W. Daly: Progress in the Chemistry of Organic Natural Products 41, 205 (1982).
- 8 Y. Inubushi und T. Ibuka: Heterocycles 17, 507 (1982).

Chemie des zellulären Strahlentodes

Prof. Dr. Dietrich Schulte-Frohlinde, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Stiftstr. 34-36, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr

Chemische Gesellschaft Fribourg

14. Februar 1984

Es besteht heute Einigkeit darüber, dass die biologische Wirkung ionisierender Strahlen über eine Schädigung der Desoxyribonukleinsäure (DNA) verläuft. Die DNA ist das Molekül, welches das

von der Zelle benötigte Programm in Form von Information gespeichert enthält. Eine Veränderung des Programms infolge einer Schädigung der DNA ruft reproduktiven Zelltod, d.h. Unfähigkeit zur Vermehrung, Mutationen, Krebs und schliesslich Zelltod hervor. Für den Chemiker bedeutet es eine interessante Aufgabe, herauszufinden, welche Schädigungen Strahlung an der DNA hervorbringen kann und damit verbunden die Frage zu lösen, welche biologische Bedeutung eine bestimmte Schädigung der DNA besitzt. Während für UV-Strahlen im wesentlichen bereits bekannt ist, durch welche chemischen Strukturen die biologische Wirkung erzeugt wird, ist das für ionisierende Strahlen noch weitgehend im dunkeln.

Die Schwierigkeit, der man sich bei der Untersuchung der Schäden in der DNA gegenübersieht, rührt vor allen Dingen vom hohen Molekulargewicht der DNA her. Es beträgt für Tierzellen $\sim 10^{12}$, für Bakterien $\sim 10^9$ und für Plasmide und Viren $\sim 10^6$ daltons. Einigermassen handhaben lässt sich die DNA von Viren und Plasmiden, so dass mit diesem Material sowohl die biologischen Wirkungen als auch die chemischen Änderungen studiert werden können.

Im einzelnen wurde im Vortrag zunächst die Frage behandelt, ob in der Zelle ionisierende Strahlen überwiegend durch direkte Energieabsorption die DNA schädigen oder ob Radikale, die in der Umgebung der DNA erzeugt werden, diese in einer nachfolgenden Reaktion verändern. An Beispielen wird belegt, dass die Bedeutung dieser Frage überschätzt wird, da bei direkter als auch bei indirekter Schädigung in der Regel Radikale in der DNA gebildet werden, die ähnlich reagieren. Ergebnisse, die an dem Modellsystem DNA in wässriger Lösung gewonnen werden, haben daher Bedeutung auch für Zellen, in denen die Strahlenschädigung zum grossen Teil über den direkten Effekt erfolgt.

Im zweiten Teil des Vortrages wurde über fremde und eigene Versuche berichtet, Beziehungen zwischen chemischer Änderung und biologischer Konsequenz herzustellen. Dabei stellt sich heraus, dass offenbar nicht so sehr die chemische Natur des Strahlenschadens als solche eine Rolle spielt, als vielmehr die Verfügbarkeit der für die Zelle lebensnotwendigen Information.

Im dritten Teil wurde über die Aufklärung von Mechanismen der Strangbruchbildung (sbb) berichtet. Die sbb wird von Strahlenbiologen für einen der wichtigsten Strahlenschäden gehalten. Die Aufklärung der Strangbruchbildung verlangt den Einsatz mehrerer Methoden. Dazu gehören Isolierung und Strukturaufklärung von abgespaltenen Bruchstücken niederen Molekulargewichts, Studium von Modellsystemen in Kombination mit Pulsradiolyse, Leitfähigkeitsmessungen und der Einsatz von Elektronenspinresonanz-Spektroskopie. In Abwesenheit von Sauerstoff besteht der durch Radikale eingeleitete Kettenbruch in einem heterolytischen Bruch der Phosphorsäureesterspaltung, ausgehend vom 4' Radikal des Zuckers, wobei intermediär Radikalkationen entstehen. In Gegenwart von Sauerstoff ist es die Hydrolyse zweier Phosphorsäureester in 3'-Stellung, die durch Reaktionen von Peroxylradikalen entstehen. Sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit von Sauerstoff ist die Kettenspaltung mit dem Verlust einer Nukleobase verbunden. Es wird postuliert, dass die Gefährlichkeit des Kettenbruchs der DNA für die Zelle weniger im Kettenbruch als solchem, sondern in dem Verlust der Base besteht, da dies Verlust von Information bedeutet. Dies gilt unmittelbar für einsträngige DNA. Im Falle von doppelsträngiger DNA sind die Verhältnisse komplizierter, weil Information in beiden Strängen verlorengehen muss. Das setzt Schäden an beiden DNA-Strängen voraus.

Autorreferat

Structures supramoléculaires. Récepteurs et corécepteurs

Prof. Dr. Jean-Marie Lehn, Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, Strasbourg et Collège de France, Paris.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

22. Februar 1984

Par-delà la chimie moléculaire fondée sur la liaison covalente, s'étend au champ d'une chimie de la liaison intermoléculaire, la chi-

mie supramoléculaire, la chimie des associations de deux ou plusieurs espèces chimiques, les *supermolécules*, dont les propriétés structurales et fonctionnelles reposent sur les interactions moléculaires entre les composants.

La conception et la synthèse de *récepteurs* moléculaires formant des supermolécules avec des substrats spécifiques, a permis la mise en oeuvre de trois fonctions principales, la reconnaissance moléculaire, la catalyse et le transport membranaire.

Ces récepteurs moléculaires artificiels sont des molécules *macropolycycliques*, qui contiennent des cavités intramoléculaires tridimensionnelles dans lesquelles des substrats de forme et de taille adéquates peuvent être liés, formant ainsi des complexes d'inclusion, les *cryptates*.

L'élaboration de molécules macrobicycliques capables de former des cryptates très stables et très sélectifs avec les cations alcalins a permis de démontrer l'importance de la complémentarité récepteur-substrat dans la *reconnaissance* de ces *substrats sphériques*.

Une très forte *reconnaissance tétraédrique* a été réalisée à l'aide d'un récepteur complexant l'ion ammonium beaucoup plus fortement et plus sélectivement que les agents naturels.

L'obtention de *cryptates d'anions*, de stabilité et de sélectivité très élevées a conduit à la définition et au développement d'une nouvelle *chimie de coordination des anions*. Divers systèmes ont été synthétisés, qui couvrent une grande variété de propriétés complexantes envers des anions très divers, autant organiques que minéraux, allant des halogénures à l'ATP via les carboxylates biologiques.

La combinaison de plusieurs sites de complexation a permis la mise au point de *corécepteurs*, dans lesquels les divers sites coopèrent pour la complexation d'un ou de plusieurs substrats. Des molécules entières ont pu être enfermées dans la cavité d'un corécepteur. Ainsi, des corécepteurs contenant deux sites de complexation situés aux deux extrémités de la molécule complexent sélectivement des substrats diammoniums ou dicarboxylates (distinguant par exemple un acide aminé d'un dipeptide) en fonction de leur longueur, effectuant ainsi une reconnaissance linéaire.

Les *spéléands* combinent des sous-unités de fixation polaires avec des groupes structurants apolaires; des complexes très stables (spéléates) ont été obtenus pour divers cations organiques, notamment l'acétylcholine et le méthyl-viologène. Finalement, les *métallo-récepteurs* forment des espèces supramoléculaires à substrats mixtes en liant simultanément des cations métalliques et des substrats organiques.

Autoréférent

Die photographische Entwicklung als kinetisches Problem

Dr. H. Zwicky, Typon AG, 3400 Burgdorf

Kolloquium für Photographie und Bildverarbeitung ETH, Zürich
16. Februar 1984

Praktisch brauchbare photographische Systeme auf der Basis von Silberhalogeniden sind nur möglich, wenn hochmolekulare Schutzkolloide wie Gelatine oder andere ähnliche Stoffe zur Anwendung gelangen.

Im Vergleich zu ungeschützten Silberhalogenid Mikrokristallen, verzögert die adsorbierte Gelatine die Reduktion durch den Entwickler um Zehnerpotenzen. Durch die Bildung eines latenten Bildkeims bei der Belichtung wird diese Verzögerung nahezu aufgehoben. Die Gelatine hat jedoch bei der Reduktion von Silberionen aus der Lösung unter photographischen Bedingungen (physikalische Entwicklung) nur eine geringe Hemmung auf die Bildung von Silberkeimen. Auf Grund dieser Tatsachen wird ein z.T. von den bisherigen Vorstellungen abweichendes Modell der photographischen Entwicklung vorgestellt.

Danach verliert die Gelatine durch die Adsorption an der Silberhalogenidoberfläche ihre hohe Quellbarkeit in Wasser und ihre Durchlässigkeit für die relativ grossen Entwicklermoleküle, während für die kleineren anorganischen Ionen ein Transfer durch die sehr stark haftende Schicht von ca. 150-200 Å noch durchaus möglich ist. Im Stadium der Entwicklungseinleitung werden Silberionen aus der Kornumgebung entladen und an den Latentbildkeimen abgelagert, bis diese durch die Gelatineschutzhülle hindurchgewachsen sind. Anschliessend findet dann durch eine direkte Elektronenübertragung vom Reduktionsmittel auf den Entwicklungskeim eine schnelle Reduktion des ganzen Silberhalogenidkristalls unter Bildung von Silberfäden statt. Tatsächlich werden auch häufig Silberfäden beobachtet, an deren Spitze ein rundliches, durch physikalische Entwicklung entstandenes Teilchen sitzt.

Es wird versucht, mit diesem Modell die wichtigsten Erscheinungen der photographischen Entwicklung wie die Superadditivität, die Entwicklungsbeschleunigung und Entwicklungsverzögerung durch Red-Ox invariante Substanzen, die Schleierbildung u.a. zu verstehen.

Der kritische Punkt dieser Modellvorstellungen ist die Frage nach der Uebergangsdistanz eines Elektrons an ein Silberion und die Lebensdauer und Beweglichkeit des entstehenden Silberatoms innerhalb der stark adsorbierten innersten Gelatineschicht. Uebergangsdistanz und Beweglichkeit zusammen müssen in der Grössenordnung von 150-200 Å liegen. Ein Wert, der auf Grund heutiger Vorstellungen durchaus möglich erscheint.

Autoreferat

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

Korrosive Einwirkung schwach konzentrierter Säuren auf Glasfasern und glasfaserverstärkte Harze

G.W. Ehrenstein, Reinhard Spaude und Andrezj Bledzki*

Institut für Werkstofftechnik der Universität Kassel, Wilhelmshöher Allee 73, D-3500 Kassel

Abstract

Specific interactions between chemical environments and the glass fibre cause stress corrosion cracking in the glass fibre surface. The etching of the glass fibre gives rise to an extraction process. Axial or spiral cracks can then be observed. These effects depend on the fibre diameter, the etching time and the chemical environment and cause a drop in tensile stress. The glass fibre crumbles with increasing etching time. Strict etching procedures lead to definite extraction processes and crack structures in the glass fibre and will be discussed in connection with strength tests. In addition to investigations of individual elements, e.g. glass fibres, it is also possible that whole glass fibre reinforced composites are damaged during service under the influence of aggressive surrounding media. In such case, circular or spiral-shaped cracks can also be observed preferentially in the glass fibre. The fibres can then no longer contribute to an increase in strength and the result is the untimely failure of the composite material.

1. Einleitung

Glasfaserverstärkte Polymerwerkstoffe sind gegenüber vielen anderen Materialien korrosionsbeständiger, weshalb sie immer häufiger dort zum Einsatz kommen, wo andere Werkstoffe ungeeignet erscheinen, z.B. in der chemischen Industrie als Lagertanks, Reaktionsbehälter, verbindende Rohrleitungen, usw. Trotz dieser zahlreichen Anwendungen können aber Korrosionserscheinungen auch an diesen Werkstoffen bei der Einwirkung aggressiver Medien eintreten [1,2]. Man spricht dann von der sog. Spannungsrisskorrosion, der Rissbildung unter dem Einfluss von sich überlagernden chemischen und mechanischen Effekten. Üblicherweise soll die Polymermatrix die eingebettete Glasfaser vor dem Einfluss der korrosiven Medien schützen. Die aggressiven Medien können jedoch in die Polymermatrix eindiffundieren [3-6] und Korrosionsvorgänge in den Glasfasern hervorrufen. Dieses führt dann zu einer drastischen Eigenschaftsverminderung und schliesslich zum unerwarteten Bruch des Verbundes. So wurde u.a. über die Schäden an Tanks zur Lagerung verdünnter Schwefelsäure [1] sowie Rohrleitungen und Tanks für Natriumhypochlorithlösung, Natronlauge und feuchten Chlorwasserstoff [10] berichtet. Ähnliche Probleme ergeben

sich auch bei Abwasserrohren, die unter der Scheiteldruckbeanspruchung stehen, wenn sich unter bakteriellem Einfluss in diesen Rohren verdünnte Schwefelsäure bildet. Über die Korrosion der Glasfaser wird in der wissenschaftlichen Literatur schon seit vielen Jahren berichtet. Heute steht fest, dass GFK unter dem Einfluss vieler Elektrolyten (verdünnte Säure, Laugen und Salzlösungen) ernsthaft geschwächt werden können.

Durch systematische Untersuchung der Korrosionsvorgänge an Glasfasern [8,9] soll deren Ablauf verfolgt werden und ein Aufschluss über das Rissbildungs- sowie Festigkeitsverhalten der Glasfaser erstellt werden.

2. Mikroskopische Untersuchungen des Auslaugvorganges

In den meisten Arbeiten, die sich mit GFK beschäftigen, werden Faserprodukte aus E-Glas untersucht. Die Bezeichnung E-Glas bedeutet, dass ein Glas mit günstigen elektrischen Eigenschaften vorliegt (geringer Alkaligehalt, niedriger Verlustwinkel). Es ist das am häufigsten verwendete Glas für GFK, darunter auch für Anwendungen in korrosiver Umgebung. Erst in den letzten Jahren werden auf diesem Gebiet neue Glasfaserarten eingesetzt.

Dass die Glasfasern schon durch das Wasser angegriffen werden, ist seit vielen Jahren bekannt [11]. Dabei wird ein Herauslösen von Alkaliionen vermutet, wodurch das an der Glasoberfläche zurückbleibende Kieselsäurerüst einen verminderten tragenden Querschnitt hat [12]. In älteren Arbeiten wird berichtet [13,14], dass der Angriffsmechanismus von Säuren und Laugen grundsätzlich verschieden ist. Durch Säuren wird Glas vorwiegend ausgelaut, d.h., es werden Kationen des Glases gegen H^+ -Ionen der Säure ausgetauscht. Die auf dem Glas hinterbliebene Kieselsäureschicht hemmt immer mehr den weiteren Kationenaustausch und schliesslich kommt es fast zum Stillstand. Durch Laugen dagegen wird Glas vorwiegend abgeätzt, d.h., gleichmässig und vollständig abgetragen.

Bei Behandlung alkalireicher Glasseiden mit 12%iger Flußsäure [15] wird eine zeitabhängige Abnahme des

* Institut für chemische Technologie, Universität Stettin

Faserdurchmessers beobachtet, bis schliesslich die Fasern ohne Rückstand aufgelöst werden. Dagegen wird bei Elementarfäden alkaliarmer Glasseiden zwar eine Abnahme des Faserdurchmessers ebenfalls beobachtet, jedoch bleibt ein zusammenhängender «griesslicher» Rückstand übrig. Je nach der Vorbehandlung der Glasfaser und Faserdicke beträgt die Lösezeit bei 20°C bis 400 Sekunden.

Die von *Bobeth* [15] beschriebene Scheinlumenbildung wird später auch bei der Behandlung der E-Glasfasern mit der Schwefelsäure beobachtet [16] und wenig später etwas genauer untersucht [17]. Nach einer Behandlung von E-Glaseide mit Schwefel- und Salzsäure bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen tritt eine Scheinlumenbildung ein. Die zuerst als eine Mantelzone erkennbare selektiv ausgelagte Schicht ist recht dünn und vergrösserte sich mit steigender Einwirkungszeit.

Auch *Metcalfe* hat nach der Behandlung der E-Gläser mit verdünnter Salzsäure die Bildung von *Mantel* und *Kern* beobachtet [18].

In unserer früheren Arbeit [8] wurden E-Glasfasern bei Zimmertemperatur über ca. 200 Std. mit einer verdünnten Salzsäure behandelt und der Faser- sowie Kerndurchmesser in bestimmten Zeitabständen ge-

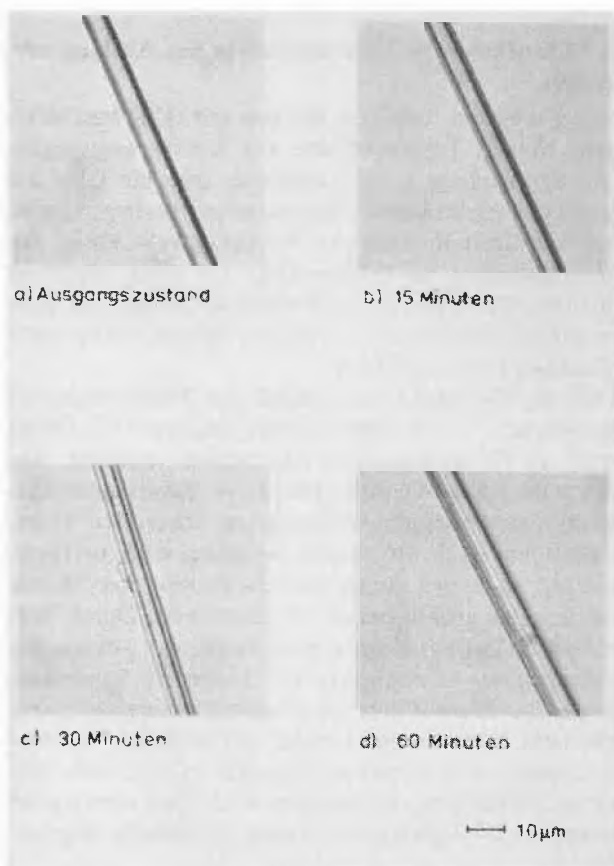


Abb. 1: E-Glasfaser während des Auslaugprozesses in 1%-iger Schwefelsäure bei 80°C

messen. Es gibt aber keinen echten «Kern» innerhalb einer Glasfaser. Sein Durchmesser wird laufend verändert.

2.1. Auslaugen der Einzelglasfaser

Am Lichtmikroskop wird auf einem Heiztisch ein mit verdünnter Säure gefülltes und abgedecktes Spezialgefäss gelegt, in dem meistens 5 bis 6 Glasfasern befestigt sind und gleichzeitig beobachtet, ausgemessen und fotografiert werden können (Abb. 1). Damit der Auslaugprozess nicht sehr lange dauert, wird die Temperatur konstant bei 80°C gehalten.

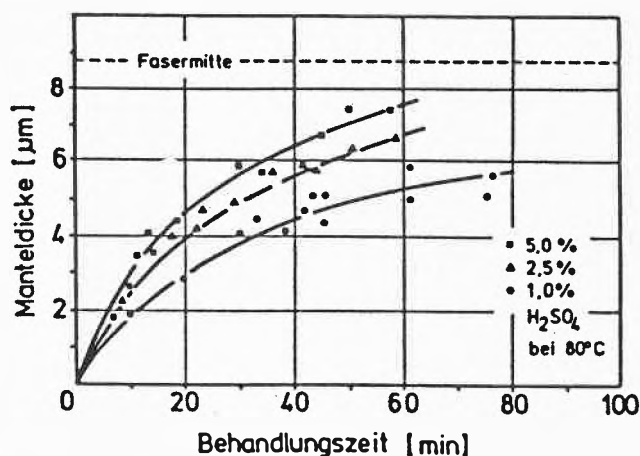


Abb. 2: Manteldicke in Abhängigkeit von der Behandlungszeit für eine E-Glasfaser bei verschiedenen Säurekonzentrationen

Als Mass des fortschreitenden Auslaugens wird die Manteldicke angenommen. In Abb. 2 wird die zeitliche Veränderung der Diffusionszone (ausgelagte Aussenschicht) für unterschiedliche Schwefelkonzentrationen aufgetragen. In Abhängigkeit von dem Ausgangsdurchmesser und den Versuchsbedingungen werden die Fasern vollständig ausgelagert, so dass kein Kern mehr zu sehen ist. Mit steigender Säurekonzentration werden die Glasfasern schneller ausgelagert. Hohe und sehr niedrige Konzentrationen sind weniger gefährlich [19]. Unsere Versuche werden nach verschiedenen Zeiten bei unterschiedlichem Kerndurchmesser abgebrochen und das Gefäss vorsichtig mit destilliertem Wasser ausgespült, so dass die Glasfasern keiner mechanischen Belastung unterliegen. Nach mehreren Tagen Lagerung im Wasser bei Zimmertemperatur sind dann keine Veränderungen mehr an den Fasern zu beobachten. Der Mantel und der Kern sind gut sichtbar, es treten aber keine Kerben und Risse auf.

Die Versuche werden in verschiedenen Varianten durchgeführt. Die Glasfasern werden in einem Gefäss bei 80°C oder bei Zimmertemperatur gelagert, nach verschiedener Zeit vorsichtig herausgenommen und immer in nassem Zustand (im dest. Wasser) unter

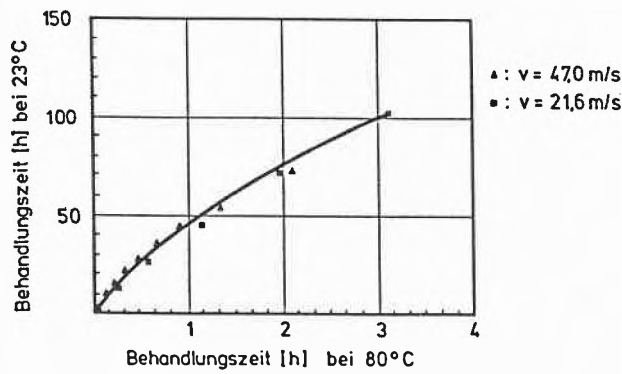


Abb. 3: Zeit-Temperatur Korrelation für einen Auslaugvorgang an einer E-Glasfaser

dem Mikroskop beobachtet. So kann der zeitliche Ablauf des Korrosionsvorganges bei verschiedenen Bedingungen verfolgt und gemessen werden.

Anhand der durchgeführten Versuche kann eine Korrelation zwischen dem zeitlichen Ablauf des Korrosionsvorganges bei Zimmertemperatur und bei 80°C aufgestellt werden, Abb. 3. So entspricht 1 Std. der Säurebehandlung bei 80°C 45 Std. Behandlung bei Zimmertemperatur. Für Glasfaserlaminat ist bekannt, dass eine 24stündige Kochzeit etwa einer einjährigen Einlagerung in kaltem Wasser entsprechen soll [20].

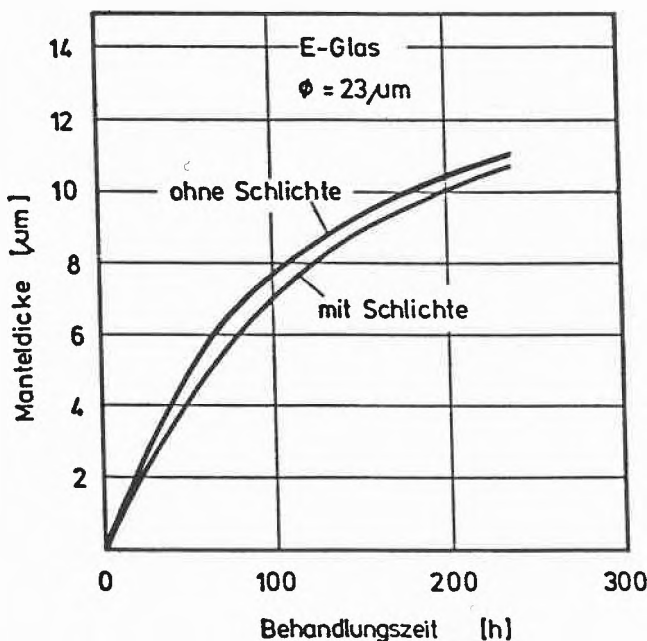


Abb. 4: Einfluss der Schlichte auf den Auslaugvorgang

Weiterhin wird versucht festzustellen, ob die Auslaugarbeit der Glasfaser durch die Schlichte beeinflusst wird. Bei Behandlung der Glasfaser mit 5%iger HCl und H₂SO₄ können aber keine relevanten Unterschiede beobachtet werden. Die Glasfasern werden nahezu genauso schnell ausgelaugt (Abb. 4). Die Schlichte

selbst bietet also keinen Schutz für die Glasfaser gegen den korrosiven Angriff. Es ist auch verständlich, wenn man bedenkt, dass die im grosstechnischen Maßstab hergestellten E-Glasfasern z.T. nur zu ca. 50% mit Schlichte bedeckt sein sollen [28]. Es ist also anzunehmen, dass auch im Verbund die Schlichte keinen zusätzlichen Schutz für die Glasfasern gegen Mineralsäuren bieten kann, was von einigen Autoren behauptet wird.

Wenn die Mineralsäure an die Grenzflächen Glasfaser/Matrix herandiffundiert ist, kann genauso die Silanschicht, wie auch die äussere Glasfaserschicht angegriffen werden. In den meisten Arbeiten wird der Festigkeitsverlust eines Verbundes nach der Behandlung mit Wasser oder Säuren der Hydrolyse der Grenzfläche (Silane) zugeschrieben.

Nach den von uns durchgeführten Untersuchungen ist aber anzunehmen, dass gleichzeitig auch die Oberfläche der Glasfaser selbst angegriffen wird. Als Folge davon wird eine Abnahme der Festigkeit beobachtet. Wenn die nur geringfügig ausgelaugten Glasfasern anschliessend mit Silan behandelt werden, steigt die Festigkeit des Verbundes durch den zu erwartenden besseren Kontakt zum Harz nicht mehr [28]. Die ausgelaugte Schicht kann also keine Kräfte mehr übertragen.

Beim Auslaugen des Verbundes muss noch berücksichtigt werden, dass im GFK wegen der relativ geringen Säurezufuhr (Diffusion über grössere Harzschichten) durch Verarmung an H⁺-Ionen der Auslaugvorgang in einen alkalischen Angriff übergehen kann. Dieser kann durch Sprengen der Siloxanbildungen und Bildung von Si-ONa-Gruppen auch zur teilweisen Auflösung des Glases führen. Wie eben geschildert, werden auch im Verbund die Glasfasern zuerst ausgelaugt und solange eine Säurezufuhr gewährleistet ist, kommt es zu keiner Rissbildung. Nur in dem Fall, wenn Fasern z.T. ausgelaugt werden und anschliessend getrocknet werden, kann es zur Rissbildung kommen. Wenn sie dann wieder mit Säure behandelt werden, kann die Säure durch Risse an noch nicht angegriffene Faserteile gelangen.

2.2. Auslaugen der Glasfasern im Laminat

Der Auslaugvorgang wird an Glasfasern verfolgt, die in Harz eingebettet sind. Dazu wird ein dünnes «Laminat» (< 0,5 mm Dicke) vorbereitet, in dem die Glasfasern einzeln im Polyester-Harz vorliegen, und unter einem Lichtmikroskop beobachtet werden können. Nach dem Eintauchen des Laminats in die verdünnte Säure wird der Korrosionsvorgang bei 80°C verfolgt, Abb. 5. Von einigen Rissen im Harz (wegen beschränkter Tiefenschärfe sind die Risse an der Harzoberfläche nicht sehr deutlich zu sehen) werden die Glasfasern angegriffen. Auffallend ist dabei, dass bei diesen Bedingungen nicht nur die Grenzschicht Polyesterharz/Glasfaser, sondern die Glasfasern über

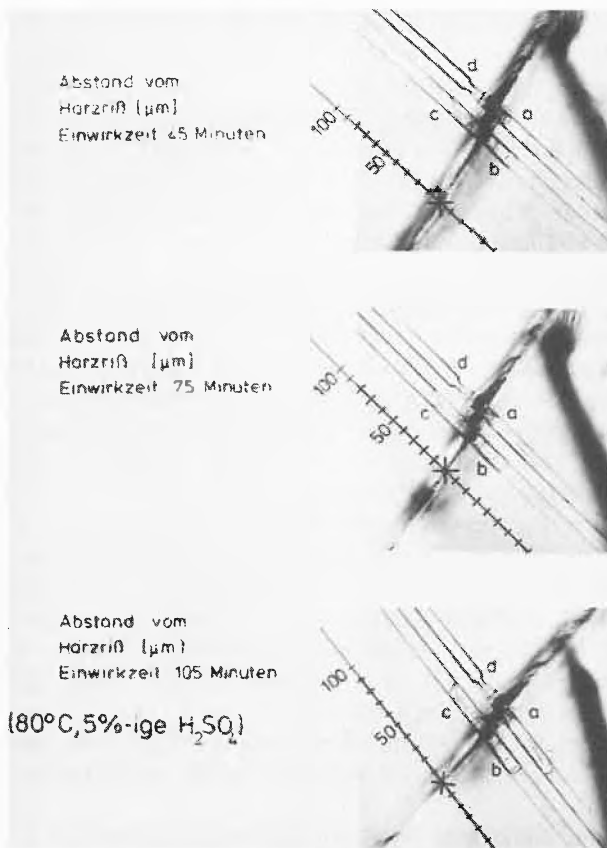


Abb. 5: Auslaugvorgang von E-Glasfasern im Laminat bei 80°C

den gesamten Querschnitt angegriffen werden. Eine Hydrolyse der Grenzschicht im Verbund kann auch optisch direkt verfolgt werden [46]. Mit steigender Behandlungszeit verschiebt sich die Auslaugfront längs der Glasfaser beiderseits von den Rissen aus und kann ausgemessen werden. Wegen der unterschiedlichen Säurezufuhr verläuft der Prozess an verschiedenen Elementarglasfasern unterschiedlich schnell ab. Die Aussenzonen der Glasfasern werden wesentlich schneller angegriffen als der mittlere Teil, wodurch ein schwanzartiges Gebilde entsteht. Dies bedeutet, dass der mittlere Teil schlechter auslaugbar ist.

2.3. Vorstellungen über den unterschiedlichen Ablauf des Auslaugvorganges

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass E-Glasfasern unterschiedlich schnell ausgelaut werden. Dabei wird die Aussenzone immer schneller ausgelaut als das Innere der Faser. Ausserdem ist die Auslaugeschwindigkeit von der Abzugsgeschwindigkeit der Glasfaser während des Herstellungsprozesses abhängig. Diese Unterschiede können nicht auf eine ungleichmässige chemische Zusammensetzung der Glasfaser über den Querschnitt zurückgeführt werden. Von mehreren Autoren wird zwar behauptet, dass die chemische Zusammensetzung der Glasfaseroberfläche anders als das Innere der Faser ist. Es

wird dabei aber normalerweise auf einen Bereich von $0,01 \mu\text{m}$ verwiesen. Schon *Bartenev* [21,22] hat anhand von Festigkeitsuntersuchungen unterschiedlich behandelte Glasfasern behauptet, dass die Aussenschicht der Glasfaser anders aufgebaut sein muss und für sie den eben erwähnten Bereich angeben.

Später hat *Wiedemann* [16,17,23-25] die Auslaugbarkeit verschiedener Glasfasern systematisch untersucht und anhand der zeitlichen Änderung der Laugenzusammensetzung auf die Struktur der Glasfaser und ihrer Oberfläche geschlossen. Auch *Donnet* und seine Mitarbeiter [26,27] haben die Oberflächeneigenschaften der Glasfaser genau studiert und festgestellt, dass die Aussenschicht der Glasfaser mit Bor, Calcium und Aluminium angereichert sei. Zugleich an A-Glasfasern durchgeführte Ätz- und Festigkeitsuntersuchungen haben ergeben, dass in der Aussenzone der Glasfaser folgende Schichten von aussen nach innen kontinuierliche Übergänge vorhanden sein müssen: SiO_2 -arme Schicht, SiO_2 -reiche Schicht und Faserkern mit durchschnittlichem SiO_2 -Gehalt [28].

Die Anwendbarkeit des Lösevorganges zur Bestimmung der Zusammensetzung der Glasfaseroberfläche wird in [29] beanstandet. Das Auslaugen der Glasfaser in sauren Medien kann nämlich unterschiedlich ablaufen: eine totale Lösung der Aussenschicht oder eine selektive Lösung einzelner Glasbestandteile. Dabei ist dieser Ablauf sowohl von der chemischen Natur der Säure sowie der Glaszusammensetzung abhängig. Wenn dabei berücksichtigt wird, dass während des Auslaugprozesses die spezifische Glasoberfläche verändert wird und die Diffusion der Ionen in dem schon angegriffenen Teil der Faser auch unterschiedlich sein wird, dann sollte man die auf diese Art und Weise erhaltenen Messwerte sehr vorsichtig betrachten. Seit den siebziger Jahren wird die Glasfaserstruktur mittels moderner instrumenteller Technik studiert [29-31]. Anhand der mit Augerspektroskopie durchgeführten Untersuchungen wird behauptet, dass die Oberfläche der Glasfaser relativ arm an Magnesium und Bor ist, dagegen reich an Fluor, Aluminium und Silicium. Die hier aufgeführten Vorstellungen über die Änderung der Glasfaserzusammensetzung betreffen immer nur die Aussenschicht, deren Dicke weitgehend unter $1 \mu\text{m}$ liegt. In bezug auf die Korrosionsanfälligkeit der Glasfaser kann die Änderung der chemischen Zusammensetzung soweit eine Rolle spielen, dass vor allem durch die Zunahme des Siliciumgehaltes eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit zu erwarten ist. Alle anderen Glasbestandteile werden relativ schnell durch die verdünnte Säure ausgelöst [9].

Es wird zwar auch behauptet, dass die Anreicherung der Glasfaseroberfläche mit Calcium eine bessere Korrosionsbeständigkeit in sauren und neutralen Medien ergibt, jedoch ist diese Annahme nicht überzeugend [32]. Mittels Röntgenmikroanalyse können wir nachweisen [9], dass im Mikrometermaßstab keine

Änderungen der chemischen Zusammensetzung der E-Glasfaser festzustellen sind.

So kann auch der Verlauf der Auslaugkurven (Abb. 2) nicht durch die Veränderung der lokalen chemischen Glasfaserzusammensetzung erklärt werden. Die Ursachen sind eher den spezifischen Herstellungsbedingungen der Glasfaser zuzuschreiben.

Aufgrund des radialen Temperaturabfalls beim Herstellungsprozess von innen nach aussen ergeben sich im äusseren Bereich der Glasfaser höhere Zähigkeiten, die noch durch das Umsetzen von Scher- und Dehnungviskositäten erhöht werden. Durch die Abzugkräfte und die radial veränderlichen Zähigkeiten entstehen radial veränderliche Strömungsgeschwindigkeiten, die wiederum eine Verteilung von Scherspannungen erzeugen. Die höchsten Scherspannungen treten direkt beim Ausziehen aus der Düse auf, weil hier die grössten Temperatur- und Viskositätsgradienten liegen. Im starken Scherspannungsfeld verliert die Glasschmelze ihren isotropen Charakter. Die «einzelnen Schichten» (Abb. 6) gleiten aneinander vorbei

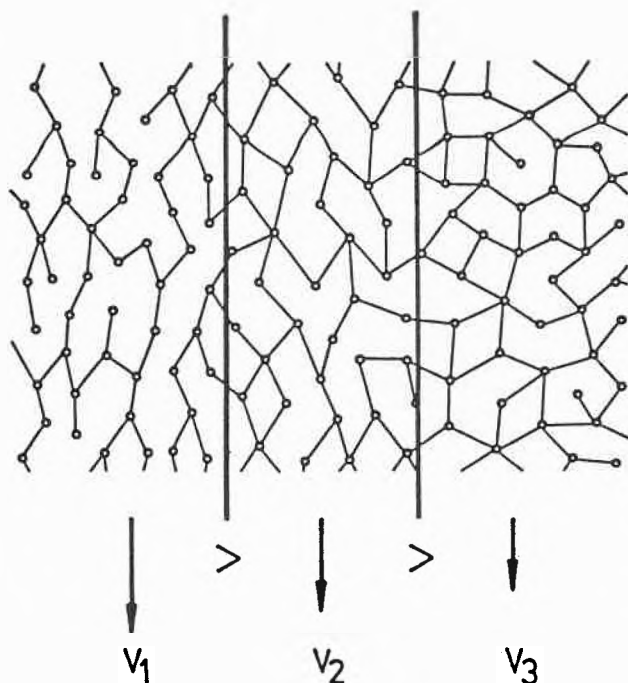


Abb. 6: Randliches Scherspannungsfeld einer Glasfaser

und an den «Gleitebenen» werden Bindungen aufgeissen, in vermehrter Zahl an der Aussenschicht, wodurch die Glasfaserstruktur nach aussen offener wird [28]. Ausserdem soll eine Ausrichtung der Si-O-Ringe in Ziehrichtung stattfinden, so dass senkrecht hierzu die Ionen leichter fliessen können [34]. Auch von anderen Autoren wird angenommen [16], dass beim Spinnprozess die Si-O-Elemente gestreckt werden und dass Ketten in der Glasschmelze vorhanden sind, die sich beim Ziehvorgang faseraxial orientieren. Auch

Wiedemann [16,24] behauptet, dass Glasfasern eine offenere Struktur (ein ausgedehntes SiO₂-Netzwerk und geringere Packungsdichte der Strukturelemente) als Massivglas aufweisen. Ausserdem wird anhand der Kontraktion der Glasfaser (nach der Säurebehandlung) eine geringere Strukturverengung beim Übergang in das Faserinnere angenommen. Bei schnell während des Herstellungsprozesses abgezogenen Glasfasern (66,7 m/s) treten die eben beschriebenen Effekte in stärkerem Ausmass als bei den langsam abgezogenen Fasern (21,6 m/s) auf. Dadurch verläuft der Auslaugvorgang bei den erstgenannten Fasern wesentlich schneller. So kann durch die Verfolgung des Auslaugvorganges das Vorhandensein unterschiedlicher Eigenspannungszustände in den Glasfasern sichtbar gemacht werden. Andererseits kann die Verfolgung des Auslaugvorganges unter dem Mikroskop als eine relative Methode zur Bestimmung der Korrosionsanfälligkeit der E-Gläser in verdünnten Säuren verwendet werden. Sie ist einfacher als die von *Torp* und *Arvesen* [19] vorgeschlagene Vorauswahl der Glasfasern durch Qualitätsprüfung direkt in der Säure, wobei die Festigkeit der Glasfasern bestimmt wird.

3. Was wird ausgelaugt?

Bei der Behandlung der Glasfasern mit Mineralsäure handelt es sich überwiegend um selektive Lösevorgänge, bei denen insbesondere netzwerk wandelnde Kationen die Struktureinheiten durch Diffusion verlassen [24]. Ein Aufbrechen der Hauptnetzwerkbildner soll nur im beschränkten Ausmass eintreten. Nach unseren Untersuchungen werden aber auch bestimmte Glasbildner, wie z.B. B₂O₃ herausgelöst. Dadurch wird das tragende Netzwerk an verschiedenen Stellen, in denen diese Atome vorhanden sind, gespalten. Von verschiedenen Autoren kann gezeigt werden, dass nach der Behandlung mit verdünnter Säure neben Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium, auch Bor und Aluminium aus den Glasfasern herausgelöst werden können [16,19,24,27,30,41].

Durch Anwendung der Röntgenmikroanalyse haben wir gezeigt [9], dass während der Behandlung der E-Glasfaser mit 5%iger Schwefelsäure neben Alkaliionen auch Calcium, Magnesium und Aluminium herausgelöst werden, Abb. 7. Je nach Behandlungsbedingungen enthält der ausgelaugte Mantel unterschiedliche Bestandteile an Magnesium, Aluminium und Calcium, Tabelle 1, obwohl unter dem Lichtmikroskop keine Unterschiede sichtbar sind. Das bedeutet, dass die Struktur des ausgelaugten Mantels (Menge der ausgelösten Ionen sowie die Anzahl der gespaltenen Bindungen im tragenden Netzwerk infolge des Herauslösen von Bor und Aluminium) sehr unterschiedlich sein kann, obwohl die Glasfaser auf die gleiche Tiefe (Manteldicke) angegriffen wird. Diese Struktu-

Tabelle 1: Veränderung der Zusammensetzung einer E-Glasfaser nach der Behandlung mit 5%-iger Schwefelsäure

Relativer Elementgehalt bezogen auf Silizium (E/Si)	Kern		Mantel	
	20 Min., 80°C	60 Min., 95°C	20 Min., 80°C	60 Min., 95°C
Magnesium/Silizium	0,036	0,005	(13,9%)	0,002 (5,5%)
Aluminium/Silizium	0,267	0,041	15,4%	0,011 (4,1%)
Kalzium/Silizium	0,414	0,088	(21,3%)	0,005 (1,2%)

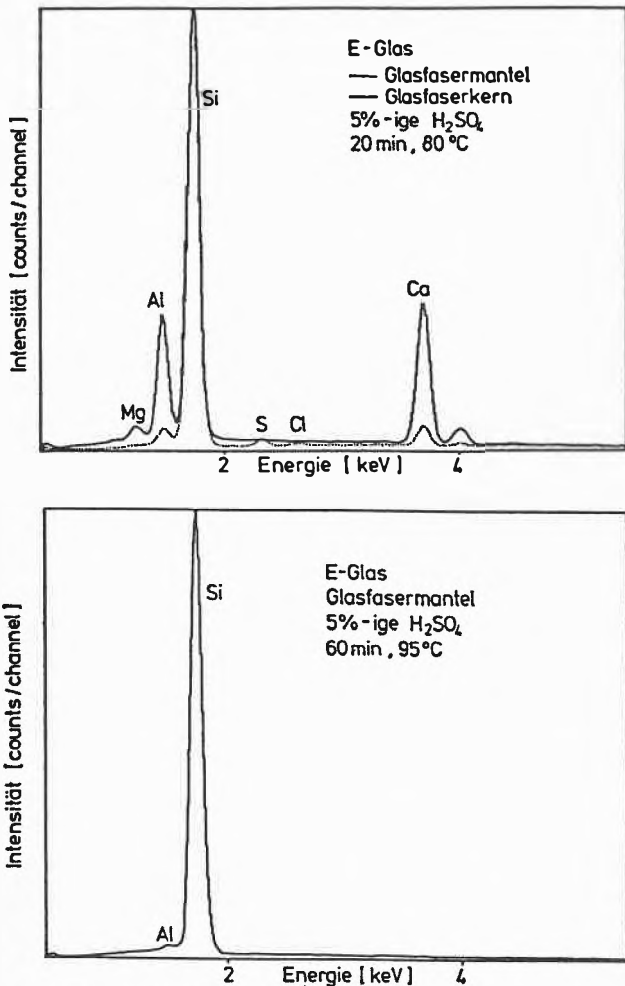


Abb. 7: Röntgenspektren einer E-Glasfaser

ränderung des Mantels nach dem Auslaugen ist nicht nur von den Versuchsbedingungen selbst, sondern auch von den vorgeschriebenen Herstellungsbedingungen abhängig.

Wenn es in dem längsgestreckten Netzwerk der Glasfaser infolge der Säurebehandlung zur Spaltung mehrerer Bindungen kommt, dann zieht sich die gesamte Struktur teilweise zusammen, und es kommt zur Entspannung (Auflösen von Eigenspannungen) des ge-

samten Systems. Die Säurebehandlung muss ausreichend lang sein und unterschiedlich stark bei verschiedenen Temperaturen. Infolgedessen kommt es zu einer Aufweitung des Faserdurchmessers und zwangsweise zu einer Faserlängenkontraktion. Die Faserlängenkontraktion hat für E-Glasfasern (5%-ige H₂SO₄, 80°C) nach unterschiedlich langer Behandlungszeit schon *Wiedemann* [16] gemessen. Für die Glasfaser mit einem Durchmesser bis 12 µm soll sie bis 5,5% betragen.

4. Rissbildung

Nach der Behandlung mit verdünnter Säure werden an den Glasfasern verschiedene Risse gebildet. Das meiste Aufsehen erregt dabei die Bildung von regelmässigen Spiralen. Schon im Jahr 1970 hat *Donnet* Bilder der mit verdünnter Salzsäure behandelten E-Glasfasern veröffentlicht [37,42].

Die Bildung der regelmässigen Spiralen an der Glasfaser war damals so ungewöhnlich, dass man sie nicht ernsthaft angenommen hat [43]. In den Arbeiten von *Wiedemann* [16,17] und *Metcalfe* [18] sind mehrere Aufnahmen von Spiralen sowie eine ausführliche Beschreibung zu finden. Auch in späteren Arbeiten findet man immer wieder Aufnahmen von verschiedenen Brucherscheinungsformen an Glasfasern, auch im Verbund nach der Behandlung mit korrosiven Medien [1,2,8,19,41,44,45].

Nachdem wir feststellten, dass in nassem Zustand keine Brüche an den mit Säuren behandelten Glasfasern, weder an freien Fasern noch im Laminat, entstanden sind, wird das Wasser vorsichtig abgedampft und die Glasfaser ununterbrochen unter dem Mikroskop beobachtet. Dabei stellen wir fest, dass die Brüche an

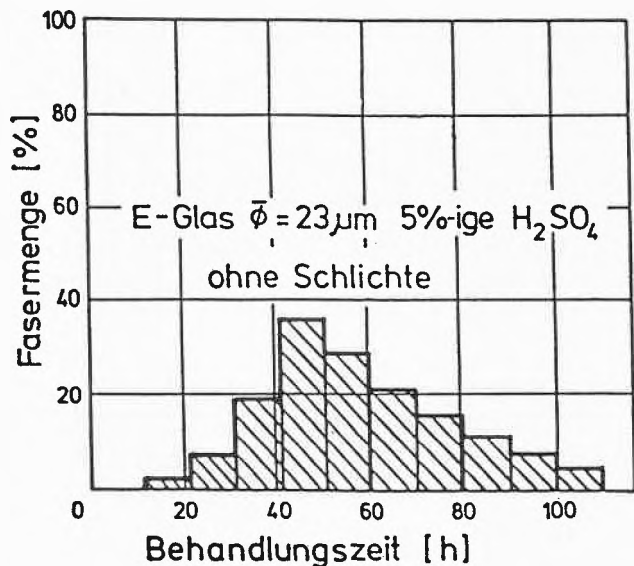


Abb. 8: Häufigkeitsverteilung von E-Glasfasern mit spiralförmiger Rissbildung

den Glasfasern erst dann entstehen, wenn das Wasser vollständig verdunstet ist. Während des Trocknungsvorganges werden Eigenspannungen frei, so dass die ganze Glasfaser in Bewegung gerät, was man gut unter dem Mikroskop beobachten kann. In Abhängigkeit von den Behandlungsbedingungen (Säurekonzentration, Behandlungszeit, Temperatur) werden verschiedene Bruchformen gebildet: radiale und axiale Brüche, Spiralen mit unterschiedlicher Neigung, wobei auch ein Teil der Glasfasern unbeschädigt bleibt. Zuerst wird versucht, eine Korrelation zwischen der Behandlungszeit der Glasfaser mit der Säure sowie den Bruchformen zu bekommen (Abb. 8). Der Anteil der Glasfasern mit einer «Spirale» nimmt mit längerer Behandlungszeit zu und erreicht ein Maximum (ca. 40%) nach ca. 45 Stunden. In dieser Zeit werden die Glasfasern etwa zu einem Drittel ausgelaugt. Bei relativ geringer Eindringtiefe werden kaum Spiralen gebildet und auch wenig radiale Brüche. Die Fasern bleiben weitgehend glatt. Dagegen entstehen die axialen Risse nur dann, wenn die Fasern tief (Kerndurchmesser $< 1/3$ des Faserdurchmessers) ausgelaugt werden. Die meisten axialen Risse werden bei vollständig ausgelaugten Fasern, d.h. langen Behandlungszeiten mit Säure, gebildet.

Tabelle 2: Glasfaserdurchmesser d_F , Manteldicke s , Steigungswinkel α und relative Häufigkeit der mit spiralförmigen Rissen behafteten Glasfasern. Lichtmikroskopische Beobachtung (Glasfaserdurchmesser $d_F = 23 \mu\text{m}$ ohne Schlichte in 5%-iger Schwefelsäure)

Behandlungszeit [h]	Manteldicke [μm]	Faserdurchmesser [μm]	Steigungswinkel [$^\circ$]	relative Häufigkeit [%]
21	2,8	22,4	7,6	3
24	2,9	20,0	7,3	1
27	2,9	22,8	7,3	5
30	3,5	20,5	7,4	10
33	3,5	28,9	6,2	20
36	3,8	21,4	8,5	20
39	4,1	19,8	8,9	17
42	4,3	20,9	8,2	40
45	4,5	22,1	8,2	20
48	4,9	22,4	7,7	30
51	5,2	18,6	9,0	7
63	6,1	22,8	12,1	27
75	7,9	23,0	10,4	18
81	8,0	23,3	9,9	3
87	8,0	23,8	11,3	10
105	8,2	27,7	11,7	5
111	8,4	26,5	8,9	0,5
117	8,5	28,4	12,5	5

Zusammenhänge zwischen der Manteldicke sowie der Neigung der gebildeten Spiralen sind schwer feststellbar (Tabelle 2). Die Bildung einer regelmässigen Spi-

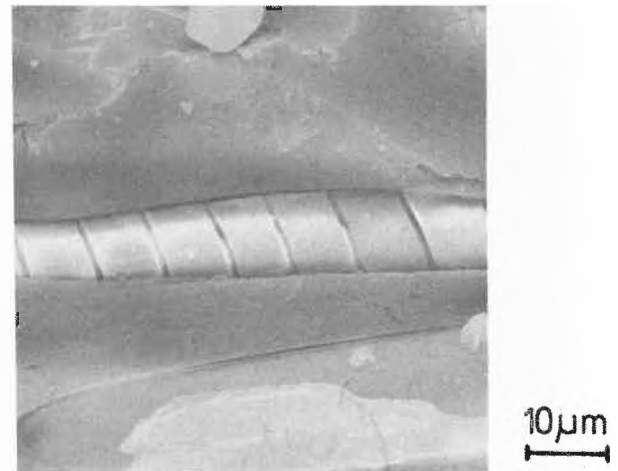


Abb. 9: Spiralförmige Rissbildung einer E-Glasfaser im Verbund

rale kann auch im Verbund festgestellt werden (Abb. 9). Für dünne Fasern ($3-10 \mu\text{m}$) sollen jedoch wesentlich grössere Steigungswinkel, von 60° bis 75° , beobachtet werden, die sich noch infolge einer Thermobehandlung bis auf 85° ändern [17].

Die Bildung spiralförmiger Risse verläuft mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Unter einem Lichtmikroskop kann die Rissfortpflanzung in dem Bereich von 10^{-6}m/s bis 10^{-4}m/s abgeschätzt werden und durch das Verfilmen genau gemessen werden [46]. Die Geschwindigkeit der Rissfortpflanzung liegt also in einem Bereich, der auch für verschiedene Gläser angegeben wird [47].

Einige Risse werden über die gesamten beobachteten Faserabschnitte fortgepflanzt, andere dagegen kommen an früher gebildeten radialen Brüchen zum Stillstand. Manchmal jedoch wird dieser Verlauf als radialer Umfangsriss beendet. Die Risse verlaufen nicht mehr schräg zur Faserachse, sondern senkrecht und münden in eigene Risse ein. Oft wird auch beobachtet, dass die Rissfortpflanzung kein kontinuierlicher Vorgang ist, sondern ruckartig verläuft, z.B. eine schnelle Rissfortpflanzung auf dem Glasfaserumfang (eine Drehung) und die nach kurzem Stillstand (einige Sekunden) wiederholte Rissfortpflanzung usw. Jeder solcher Schritte der Rissfortpflanzung bringt dann die ganze Faser in Bewegung.

Um die Entstehung der spiralförmigen Risse an den mit Säure behandelten Glasfasern zu erklären, hat vor allem *Wiedemann* umfangreiche Untersuchungen durchgeführt [16,17]. Anhand der infolge einer Thermobehandlung eintretenden Eigenschaftsänderungen der Glasfaser sowie der Ätzversuche wird ein Modell aufgestellt, bei dem angenommen wird, dass durch unterschiedliche Kontraktionen der Oberflächenzone sowie des Faserinneren (durch Herstellungsbedingungen der Glasfaser bedingt) in den Glasfasern eine wendelartige SiO_2 -Struktur vorliegen soll. Anhand der von uns durchgeführten Versuche sind wir aber der

Meinung, dass zur Interpretation der Rissbildung nicht die ursprüngliche Glasfaserstruktur herangezogen werden kann. Die Spiralen werden nur innerhalb des Mantels gebildet, in dem infolge der Säurebehandlung enorme Veränderungen eingetreten sind. Es werden nicht nur Alkali- und Erdalkalimetalle, sondern auch Aluminium und Bor herausgelöst. Das gesamte Netzwerk wird also an mehreren Stellen gespalten und dadurch entspannt (sicherlich ganz unterschiedlich, je nach der Glasfaserzusammensetzung, den Herstellungsbedingungen sowie den Behandlungsbedingungen: Temperatur, Zeit, Säurekonzentration usw.). Dazu kommt es in dem gesamten ausgelaugten Mantel zur Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und dem SiO_2 -Gerüst. Daher werden auch im nassen Zustand (man könnte es mit einem gequollenen Zustand der Polymere vergleichen) keine Brüche an den Glasfasern beobachtet.

Der Trocknungsvorgang dieser ausgelaugten Schicht führt dann zu der Rissbildung. Durch das Abdampfen der Wassermoleküle (vorher werden noch Metallionen gegen viel kleinere Wasserstoffprotonen ausgetauscht) treten dann die Kontraktionskräfte ein, die in axialer Richtung und im Faserumfang wirken. Als Überlagerung dieser beiden senkrecht gegeneinander wirkenden Kräfte kommt es dann zur Ausbildung einiger spiralförmiger Risse (Abb. 10). Wenn die Glasfaser nur wenig ausgelaugt wird (geringe Manteldicke), so kommen die Umfangskräfte kaum zur Wirkung, und es bilden sich nur radiale Risse. Mit

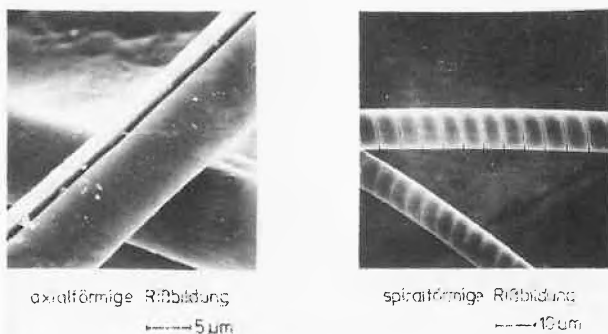


Abb. 10: Rißstrukturen in Glasfasern nach der Einwirkung einer schwach konzentrierten Säure

fortschreitendem Auslaugprozess wird die Manteldicke immer grösser und dadurch auch die Umfangskraft. Als Folge davon werden die schrägen Risse (Spiralen) gebildet. Da der Neigungswinkel der beobachteten Spiralen ziemlich klein ist, kann angenommen werden, dass die axialen Kräfte wesentlich stärker als die Umfangskräfte sein müssen. Es gibt auch Vermutungen, dass die Bildung von Spiralen auf das Herauslösen von B_2O_3 zurückzuführen ist [17]. Erst bei tief ausgelaugten Glasfasern sind die Umfangskräfte ausreichend gross, um axiale Risse zu bilden.

Man muss aber bedenken, dass die Manteldicke kein direktes Mass der Umfangskräfte sein kann. Wie schon gesagt, ist bei einer gleichen Auslaugtiefe der Faser die Struktur des Mantels nicht immer die gleiche, wodurch eben keine eindeutige Korrelation aufgestellt werden kann. Um dies zu erreichen, müsste wenigstens die chemische Zusammensetzung des Mantels bei verschiedenen Auslaugtiefen bestimmt werden und die Vorgeschichte (Herstellungsbedingungen, thermische Behandlung, usw.) der Glasfaser genau bekannt sein. Eine tiefgreifende Korrelation könnte erst an Modellglasfasern (Laborherstellung) aufgestellt werden, nicht aber an grosstechnischen Produkten.

Die Bildung der spiralförmigen Risse ist aber keine Eigenart der Glasfaser selbst. Helixartige Risse wurden an Polyamidfasern infolge der Einwirkung von korrosiven Medien schon früher beobachtet. Später konnten sie auch an anderen organischen Fasern nach der Behandlung mit verschiedenen Chemikalien festgestellt werden [48]. Daraus folgt, dass die Bildung von spiralförmigen Rissen vor allem auf eine zylindrische Form und nicht auf die Natur eines Werkstoffes zurückzuführen ist. Spiralförmige Risse werden bei amorphen, teilkristallinen, sowie keramischen und auch metallischen Werkstoffen beobachtet, wenn gleichzeitig ein zweiachsiger Spannungszustand vorhanden ist und z.B. durch chemische Prozesse, wie Korrosion, Auslaugen, Oxidation, Verdunsten, usw. freigesetzt werden können.

Wenn jedoch auf die Glasfaser, z.B. in einem Verbund noch zusätzliche Kräfte wirken, so können recht unterschiedliche Bruchformen gebildet werden (Abb. 11). Auch geringe Belastungen an freien Glasfasern bringen nach der Behandlung mit Säuren (Zyklus: Probenentnahme, Spülen, Trocknen usw.) zusätzliche Brüche an den Fasern.

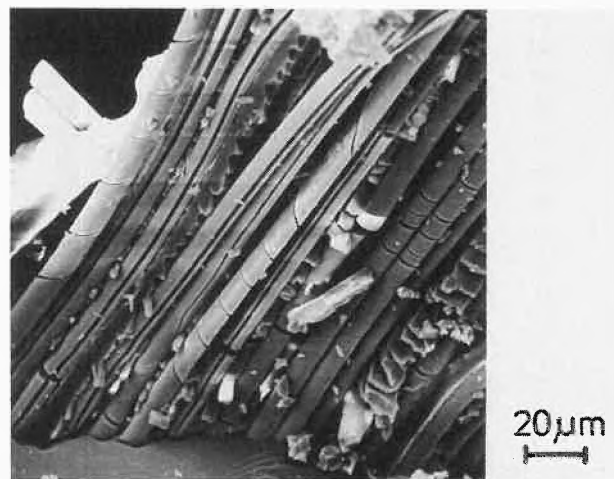


Abb. 11: Verschiedenartige Rißstrukturen von Glasfasern im Laminat

5. Festigkeitsbetrachtungen

Die Festigkeit der Glasfasern nimmt mit steigendem Faserdurchmesser ab, wobei die grössten Festigkeiten an Glasfasern von etwa $1\ \mu\text{m}$ Durchmesser gemessen werden [49]. Die spezifischen Eigenschaften der Glasfasern werden dabei sehr unterschiedlich interpretiert (Annahme einer kettenähnlichen Atomanordnung in Richtung der Faserachse, Kerbstellentheorie, Annahme schwacher, quer zur Faserachse liegender Bindungen, Annahme einer im Fasermantel bestehenden Zugvorspannung usw.) und die Festigkeit soll nicht als eine echte Materialkonstante zu betrachten sein [33]. Dabei findet man in der Literatur auch ganz andere Meinungen, dass z.B. in der Faser keine mechanischen Eigenspannungen entstehen können [50], oder dass die Festigkeit der Glasfasern unabhängig von deren Faserdurchmesser ist, wenn die Glasfasern bei gleichen Bedingungen (Temperatur der Schmelze und Abzugsgeschwindigkeit) hergestellt werden [7,40]. Dabei sollte noch der zeitliche Ablauf des Ziehvorganges berücksichtigt werden. Bei einem schnellen Versuch (10^{-2} Sekunden) soll die Festigkeit um ca. 50% höher als bei einem langsamen Versuch (einige Sekunden) liegen und bei einigen Glasfasern sogar 80% der theoretischen Festigkeit erreichen [35].

Parallel zu den durchgeführten Auslaugversuchen werden auch einige mechanische Kennwerte ermittelt. Da der ausgelaugte Mantel nicht mehr zur Festigkeit der Glasfaser beitragen kann (schon bei sehr geringen Belastungen kann er vom Kern der Faser entfernt werden), werden die Festigkeit und der Elastizitätsmodul im Gegensatz zu allen bisherigen Arbeiten immer auf den verbliebenen Glasfaserkern bezogen. Dabei können wir zwar wie bei allen bisherigen Untersuchungen feststellen, dass nach kurzen Behandlungszeiten der Glasfaser mit verdünnter Säure eine rapide Abnahme der Festigkeit eintritt (ca. auf ein Drittel der Ausgangsfestigkeit), doch danach mit abnehmendem Kerndurchmesser die Festigkeit unverändert bleibt, oder sogar zunimmt (Abb. 12). Diese Tendenz kann für verschiedene Behandlungstemperaturen sowie verschiedene Herstellungsbedingungen der Glasfaser festgestellt werden. Auch der Elastizitätsmodul steigt mit abnehmendem Kerndurchmesser (Abb. 13), wobei die Dehnung für die unbehandelten Glasfasern bei ca. 4% liegt, nach der Behandlung aber nur noch 1-2% beträgt.

Anhand der bisher geschilderten Strukturvorstellungen über Glasfasern kann die rapide Abnahme der Zugfestigkeit nach einer kurzen Behandlung mit verdünnter Säure nur durch eine Zunahme der Kerbstellen an den tragenden Kern verursacht werden.

Man kann nicht annehmen, dass die Aussenschicht der Glasfaser (normalerweise wird damit eine Schicht von ca. $0,1\ \mu\text{m}$ gemeint) so entscheidend zur Festigkeit der Glasfaser beiträgt, wie es trotzdem öfter angenommen wird.

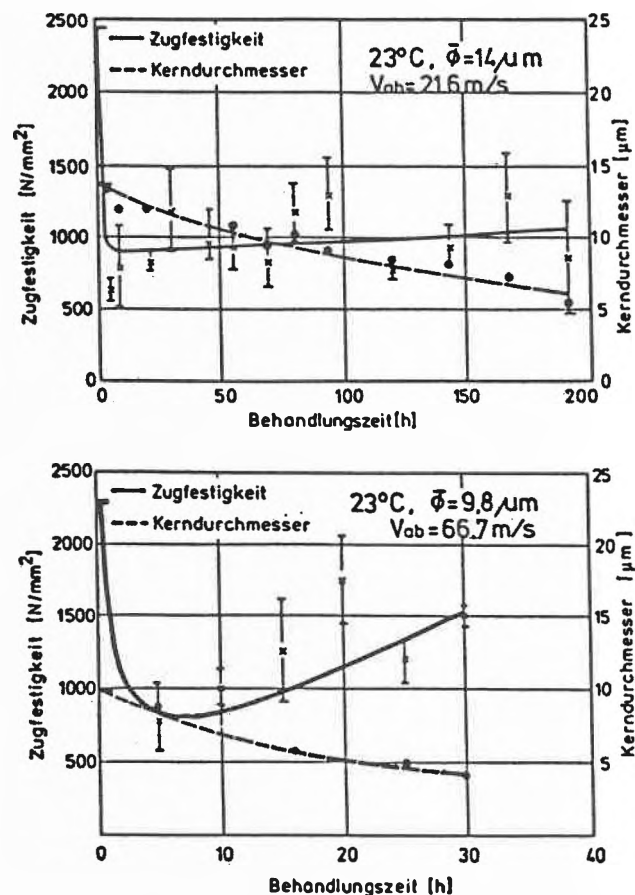


Abb. 12: Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Behandlungszeit und vom Kerndurchmesser für unterschiedlich schnell abgezogene E-Glasfasern

Zwar erscheint die fortschreitende Grenze zwischen dem Kern und dem Mantel als eine glatte Linie, wenn man jedoch die in Abb. 6 gezeigte Struktur der Glasfaseroberflächen als Modell annimmt, so ist verständlich, dass die Säure nur an diesen Stellen weiter vordringen kann, wo sich gerade Aluminium- oder Boratome befinden. Diese Atome werden herausgelöst, das Siliziumgerüst bleibt erhalten, wobei an dieser Stelle eine Lücke, also eine Kerbstelle, entsteht. Bei Berücksichtigung einer weiteren Tatsache, dass die Glasfaser eine inhomogene Struktur aufweisen sollte [38], wird verständlich, dass diese Unterschiede im Lösefortgang nicht nur die molekularen Bereiche betreffen.

Die mit kleiner werdendem Faserdurchmesser beobachtete Zunahme der Festigkeit und des Elastizitätsmoduls, kann durch eine Zunahme der Glasdichte, einer höheren Dichte bei langsamerer Abkühlung [39] sowie eine gleichmässigeren Struktur, d.h. geringere Streckung im Faserinneren, bedingt werden. Man könnte auch vermuten, dass die beiden oben erwähnten Faktoren eine Verringerung der Kerbstellenzahl oder der Kerbstellentiefe verursachen. Aus dem Geschilderten soll aber nicht folgen, dass z.B. durch längere Behandlungszeiten mit einer verdünnten Säure

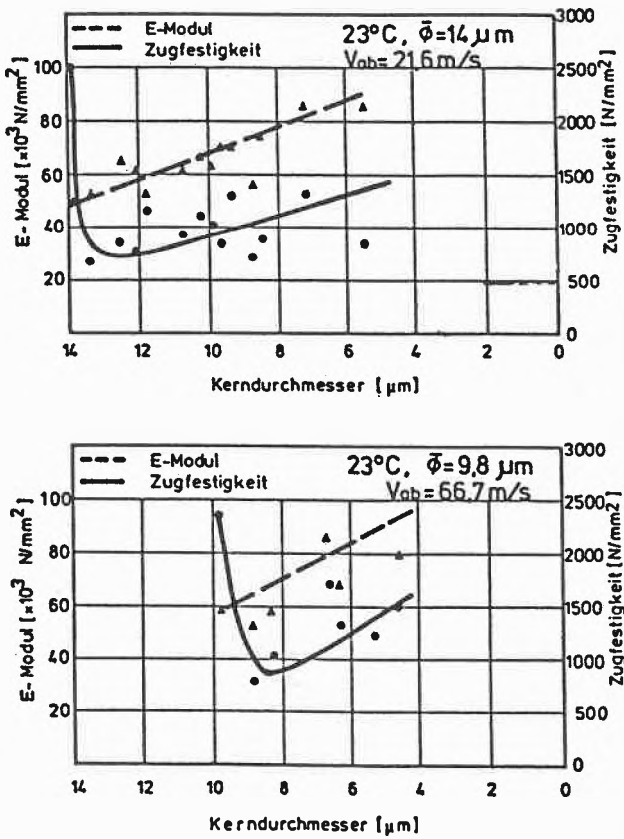


Abb. 13: Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul in Abhängigkeit vom Kerndurchmesser für unterschiedlich schnell abgezogene E-Glasfasern

die Festigkeit eines Laminats zunehmen soll. Nach dem Auslaugen der Aussenschicht können keine Kräfte mehr von den Glasfasern auf die Matrix — und umgekehrt — übertragen werden, weil der ausgelaugte Mantel kaum Festigkeit besitzt und die Kerne aus ihren Hüllen herauspräpariert werden können.

6. Schlussbemerkungen

Infolge der durchgeführten Untersuchungen können einige Zusammenhänge zwischen dem Auslaugvorgang, den Brucherscheinungsformen an E-Glasfasern sowie Festigkeitsänderungen aufgestellt und interpretiert werden. Dabei muss betont werden, dass die Bildung eines optisch sichtbaren Mantels und Kerns unter dem Lichtmikroskop während des Auslaugvorgangs

ges in schwach konzentrierten Säuren nur bei E-Glasfasern beobachtet wurde. Dadurch kann der Korrosionsvorgang einfach und direkt verfolgt werden. An anderen Glasfasersorten (C-Glas, R-Glas, D-Glas - Tabelle 3) kann diese Erscheinung nicht registriert werden. Anhand der bekannten Glasfaserzusammensetzung ist aber kaum anzunehmen, dass es durch das Herauslösen von Bor zustande kommen kann. Da diese Fasern wesentlich korrosionsbeständiger gegenüber den E-Glasfasern sind, kann in einigen Fällen die Behandlungszeit zu kurz gewesen sein. Um jedoch auch an diesen Fasern den Korrosionsvorgang verfolgen zu können, ist eine Methode ausgearbeitet worden, bei der mit Hilfe der Röntgenmikroanalyse die lokale Glasfaserzusammensetzung bestimmt werden kann und dadurch auch der Anteil der herausgelösten Ionen [9]. Da diese Fasern auch durch korrosive Medien angegriffen werden, zeigt Abb. 14. Bei allen Fasern nimmt die Festigkeit mit steigender Behandlungszeit ab, wobei nach 100 Stunden schon eine starke Abnahme zu verzeichnen ist.

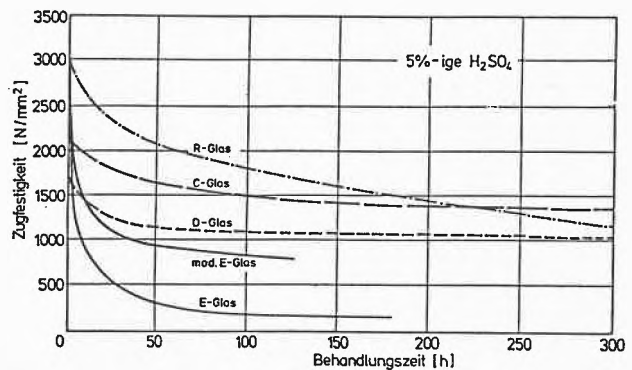


Abb. 14: Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Behandlungszeit für verschiedene Glasfasersorten

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass ein korrosiver Angriff auf Glasfasern dann kritisch zu bewerten ist, wenn dieser im Verbund mit Giessharzen beim Fehlen eines ausreichenden Schutzes zu einer drastischen Reduktion der mechanischen Eigenschaften eines glasfaserverstärkten Verbundwerkstoffs führt.

Tabelle 3: Zusammensetzung von verschiedenen Glasfasersorten

Glasfasertyp	Bestandteile [Gew.-%]*										Literaturzitate
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	BeO	
E	54,5	17,5	14,5	7,5	4,5	0,5	0,45	0,45	0,1	-	[23,24,27,36,37,40]
C	65,0	14,0	4,0	5,0	3,0	(0,5)	8,0	(0,5)	-	1,0	[36]
R	65,0	9,0	25,0	-	6,0	0,3	0,1	0,4	0,2	-	[36]
D	74,0	0,5	-	22,5	0,2	0,2	1,5	1,3	-	-	[36]

*die in der Literatur angegebenen Werte stimmen oft nicht genau mit 100% überein.



Gottfried W. Ehrenstein

Prof. Dr.-Ing., Studium des Maschinenbaus an der Technischen Universität Hannover. 1967 Promotion, danach Mitarbeiter bei der BASF AG Ludwigshafen, Anwendungstechnische Abteilung, jetzt: geschäftsführender Direktor des Instituts für Werkstofftechnik der Universität Kassel.

Reinhard Spaude

Dipl.-Ing., Studium des Maschinenbaus an der Ruhr-Universität Bochum, jetzt: wissenschaftlicher Assistent am Institut für Werkstofftechnik der Universität Kassel.

Andrezj Bledzki

Dr.-Ing., Studium und Promotion 1972 an der Universität Merseburg, danach wissenschaftlicher Mitarbeiter und Oberingenieur am Institut für chem. Technologie der Universität Stettin.

Literatur

- 1 E. Inhoffen: Preprint, 16. AVK-Tagung, Freudenstadt (1980).
- 2 K. Friedrich: *Plastverarbeiter* 33, 47 (1982).
- 3 R.F. Regester: *Corrosion* 25, 157 (1969).
- 4 B. Alt: *Kunststoffe* 62, 809 (1972).
- 5 H. Ishida, J., L. Koenig: *Polym. Eng. Sci.* 18, 128 (1978).
- 6 R.C. Allen: *Polym. Eng. Sci.* 19, 329 (1979).
- 7 W.F. Thomas: *Phys. chem. Glas.* 1, 9 (1960).
- 8 G.W. Ehrenstein und R. Spaude: *J. Werkstofftech.* 14, 73 (1983).
- 9 G.W. Ehrenstein, A. Bledzki, T. Neikes und R. Spaude: *J. Werkstofftechnik* (1984)(im Druck).
- 10 B. Alt: *Chemie-Technik* 4, 237 (1975).
- 11 R. Bennowitz, W. Bobeth und H. Dittmann: *Faserforschung und Textiltechnik* 6, 391 (1955).
- 12 P.A. Koch: In R. Pummerer «Chemische Textilfasern, Filme und Folien» Stuttgart, 1955.
- 13 W. Geffken: *Kolloid-Z.* 86, 11 (1939).
- 14 H. Schröder: *J. Naturforsch.* 4, 515 (1949).
- 15 W. Bobeth und A. Schöne: *Faserforschung und Textiltechnik* 17, 214 (1966).
- 16 G. Wiedemann: *Faserforschung und Textiltechnik* 22, 192 (1971).
- 17 G. Wiedemann, W. Bobeth und U. Müller: *ibid.* 24, 395 (1973).
- 18 A.G. Metcalfe, M.E. Gulden und G.K. Schmitz: *Glass Technology* 12, 15 (1971).
- 19 S. Torp und R. Arvensen: 34th Annual Conf. Reinforced Plastics Div., SPI, Section 13-D (1979).
- 20 W. Wegener und K.-H. Hausmann: *Kunststoffe* 70, 68 (1980).
- 21 G.M. Bartenev und S.K. Ismajlova: *Fizika Tverdogo Tela* (russ.), 6, 1192 (1964).
- 22 G.M. Bartenev: *J. Non-Crystalline Solids* 1, 69 (1968).
- 23 G. Wiedemann und J.-Jacobasch: *Faserforschung und Textiltechnik* 23, 261 (1972).
- 24 G. Wiedemann und H. Frenzel: *Faserforschung und Textiltechnik* 24, 355 (1973).
- 25 G. Wiedemann und G. Wiedemann: *Faserforschung und Textiltechnik* 29, 167 (1978).
- 26 R. Battistella: Dissertation, Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides, Mulhouse, 1972.
- 27 J.B. Donnet, R. Battistella und B. Chatenet: *Glass Technology* 16, 139 (1975).
- 28 U.K. Neumann: Dissertation, Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, 1972.
- 29 A.K. Rastogi, J.P. Rynd und W.N. Stassen: 31th Annual Conf. Reinforced Plastics Div., SPI, Section 6-B (1976).
- 30 G.D. Nichols, D.M. Hercules, R.C. Peek und D.J. Vaughan: *Appl. Spect.* 28, 219 (1974).
- 31 R. Wong: *J. Adhesion* 4, 171 (1972).
- 32 M. Nardin, E. Papirer und J. Schultz: *J. Colloid and Interface Sci.* 88, 204 (1982).
- 33 W. Hinz und H.H. Frank: *Silicatechnik* 6, 422 (1955).
- 34 R. Brückner: Veröffentlichungen aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg 26, 99 (1966).
- 35 M. Masgarwo, K. Nishihama und M. Imaoka: *J. Non-Crystalline Solids* 7, 93 (1972).
- 36 K.F. Schmitt: *Textilglas für die Kunststoffverstärkung*, Zehner & Hüthig Verlag GmbH, Speyer, 1972, S. 33.
- 37 J.B. Donnet, R. Battistella und B. Chatenet: *C. R. Acad. Sci. Paris* 270, 967 (1970).
- 38 N. Miyata und H. Jinno: *J. Materials Sci.* 17, 547 (1982).
- 39 M.J. Oel, M. Dannheim und G. Hellend: *Glastechn. Ber.* 52, 127 (1979).
- 40 W.M. Otto: *J. Ann. Ceramic Society* 38, 122 (1955).
- 41 L.S. Norwood und A.F. Millman: 34th Annual Conf. Reinforced Plastics Div., SPI, Section 3 D (1979).
- 42 J.B. Donnet, R. Battistella und B. Chatenet: *J. Microscopie* 9, 273 (1970).
- 43 J.B. Donnet: Privatmitteilung
- 44 L.S. Norwood und A.F. Millman: *Composites* 1, 39 (1980).
- 45 K. Friedrich: *J. Mat. Sci.* 16, 3292 (1981).
- 46 G.W. Ehrenstein, A. Bledzki und R. Spaude: *Rissbildung in Elementarglasfasern*. Wissenschaftlicher Film, Göttingen 1983.
- 47 S.W. Freinau: *Ceramurgie Intern.* 2, 111 (1976).
- 48 G.E. Sweet und J.P. Bell: *J. Polym. Sci. Polym. Physics* 16, 2057 (1978).
- 49 M.J. Poegel: *Glas-Email, Keramotechnik* 14, 249 (1963).
- 50 E. Deeg und A. Dietzel: *Glastechnische Berichte* 28, 221 (1955).

Nachrichten aus Wissenschaft und Technik

Kunststoffe in der Medizin

(IC) Kunststoffe sind typische Erzeugnisse der chemischen Industrie. Sie sind aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Sie werden aber gelegentlich auch als Symbol für Ueberfluss und Künstlichkeit des modernen Lebens kritisiert. Stichworte sind «Plastikwelt» und «Wegwerfgesellschaft».

Dass Kunststoffe aber im wahrsten Sinne lebenswichtig für die moderne Zivilisation sind, zeigt vor allem ihr Einsatz in der Medizin. Gerade auf diesem Gebiet wirkt sich vorteilhaft aus, dass die chemische Industrie Kunststoffe für nahezu jede Aufgabenstellung nach Mass konstruieren kann.

Implantationen mit Kunststoff

Das neutrale Verhalten vieler Kunststoffe — sie reagieren in keiner Form mit normalem, gesunden Körpergewebe — macht sie zu einem idealen Einsatzstoff für die Medizin.

Viele medizinische Kunstgriffe wurden durch Kunststoff erst möglich gemacht. Die Anwendungsgebiete erstrecken sich vom rein technischen Hilfsmittel bis hin zur vorübergehenden oder dauerhaften Einpflanzung von Kunststoffmaterialien in den menschlichen Körper. Ein Haupt Einsatzgebiet der Kunststoffe ist der Ersatz von Körperteilen und Behebung von Organ-Defekten z.B. in der Unfallchirurgie. Die gute Gewebeverträglichkeit der Kunststoffe ist dabei entscheidend.

Beispiel: Gelenkchirurgie — In der Gelenkchirurgie hat sich folgende Kombination besonders bewährt: ein im Oberschenkelknochen mit sogenanntem Kunststoff-«Knochenzement» eingesetzter Kugelgelenkkopf aus Spezialstahl und eine Gelenkpfanne aus dem Kunststoff Polyäthylen. Auch Kniegelenke, Oberarm- und Fingergelenke und «Ersatzteile» für Handwurzelknochen wurden entwickelt. Was noch vor 20 Jahren undenkbar war: elastische Bänder werden anstelle von zerstörten Sehnen zur Bewegung der Finger eingenäht.

Kunststoffkleber statt Nadel und Faden

Neben der Verwendung von Kunststoffen als chirurgisches Nahtmaterial zum Schliessen von Wunden werden neuerdings Gewebeklebstoffe zum Beispiel bei Operationen an Niere, Leber und im Gesicht verwendet. Kosmetischer Nebeneffekt: Die Narbenbildung wird dadurch erheblich vermindert. Sogenannter Wundverschluss-spray enthält eine Kunststofflösung, die nach dem Aufbringen einen sterilen Schutzfilm bildet. Er wirkt wie ein aufgespritztes Pflaster.

Beispiel: Künstliche Blutgefässe — Selbst künstliche Blutgefässe sind heute keine Utopie mehr. Gewebe oder gestrickte, flexible strumpfartige Röhrchen aus Kunststoff werden z.B. direkt an die Herzschlagader angenäht. Nach Wiederherstellung der Blutzirkulation dringt das Blut von innen nach aussen durch das Gewebe und verdrängt die darin befindliche Luft. Durch Ablagerung von Fibrin in den Maschen des Gewebes wird die künstliche Ader innerhalb von Minuten abgedichtet. Die Fibrinschicht wird dann durchwachsen und in eine Faserkapsel umgewandelt. Auf der Innenseite entwickelt sich eine neue Aderhaut. Das Fasergewebe muss einerseits so dicht gewebt sein, dass die Gefässabdichtung durch den Gerinnungsprozess rasch und ohne grossen Blutverlust erfolgen kann. Andererseits muss es so weitmaschig sein, dass der Einheilungsprozess nicht behindert wird. Die Kunstader darf nicht vom Körper abgestossen werden. Dies ist nur mit speziellen Kunststoffadern möglich.

Herzchirurgie

Lebensrettende Operationen am stillgelegten, offenen Herzen sind erst seit der Entwicklung der Herz-Lungen-Maschine möglich geworden. Sie erhält den Kreislauf für die lebenswichtigen Organe aufrecht. Wichtiges Bauteil ist der «Oxygenator», der das Blut mit Sauerstoff anreichert, Kohlendioxid daraus entfernt und Schaum-

bildung verhindert. Er besteht aus Polycarbonat-Kunststoffen, die besonders gut sterilisierbar und körpverträglich sind.

Beispiel: Kunststoff-Herz — Spektakulär war der erstmalige Einsatz eines Kunstherzens aus Polyurethan. Als erstem Menschen wurde dieses Herz dem Amerikaner Barney Clark im Dezember 1982 eingepflanzt, jedoch ohne dauerhaften Erfolg.

Ob das Kunststoff-Herz eine wirkliche Alternative zur Herzverpflanzung ist, muss die zukünftige Entwicklung zeigen. Viele Probleme sind noch ungelöst. Zumindest könnten kurze Einsatzzeiten des Kunstherzens für einen Patienten lebensrettend sein, wenn z.B. damit die Wartezeit bis zum Eintreffen eines geeigneten Spenderherzens überbrückt werden kann.

Ein Standardeingriff ist dagegen inzwischen das Einsetzen von Herzschrittmachern geworden. Sie sind in der Regel in gewebeverträglichen Kunststoff eingekapselt.

Künstliche Niere

Die Blutwäsche mit der künstlichen Niere ist ebenfalls ein Routinevorgang geworden und wird immer bequemer. Sie kann heute schon vom Patienten zuhause («Heimdialyse») durchgeführt werden. Auf diese Weise rettet sie Zehntausenden das Leben. Das Dialysegerät besteht nahezu vollständig aus Spezialkunststoffen, die bioverträglich und steril sind. Das Blut fliesst an einer besonderen Kunststoff-Folie vorbei, die die Giftstoffe herausfiltert.

Unzählige Einsatzgebiete

Von den vielen weiteren Einsatzgebieten der Kunststoffe in der Medizin hier noch wenige Beispiele:

Beispiel: Plastische Chirurgie — Vielfach wurde erst durch Kunststoffe eine kosmetisch befriedigende Behebung von schweren, entstellenden Defekten möglich. Verwendet werden z.B. Nasen-, Kinn-, Ohr- und Brustplastiken aus verschiedenem Kunststoffmaterial, vorwiegend Silikonen.

Beispiel: Zahnmedizin — Zahnersatz aus Kunststoff ist mit den Labormitteln des Zahnarztes einfach zu verarbeiten. Kunststoffe erfüllen mit ihren Hafteigenschaften Härte, Farbechtheit usw. besonders hohe Anforderungen. Neuentwicklungen sind Zähne aus Kunststoff, die in den Kieferknochen implantiert werden können.

Beispiel: Augenheilkunde — Brillenfassungen aus Kunststoff sind schon lange selbstverständlich. Auch die Brillengläser selbst können mit vergleichbar guten optischen Eigenschaften wie Glas als splitterfreie und viel leichtere Kunststoffgläser hergestellt werden. Eine zunehmende Verbreitung finden Kontaktlinsen aus Kunststoff. Je nach Verträglichkeit werden harte oder weiche Kontaktlinsen angewendet.

Durch Silikone oder andere Kunststoffe kann der Augen Chirurg heute Flüssigkeitsverluste im Glaskörper des Auges ersetzen. Früher hatte das den Verlust des Auges bedeutet.

Kunststoffe als Arzneimittelträger — Die Verwendung von Kunststoffen als Arzneimittelträger eröffnet vollkommen neue Möglichkeiten. Man kann Arzneimittel in Kunststoffen lösen oder auch ein-kapseln. So wird beispielsweise der Wirkstoff gegen den grünen Star in winzige Plastikscheibchen eingeschlossen, die der Patient selbst unter das Augenlid schieben kann. Das Heilmittel wird dann konstant abgegeben.

Ideale Eigenschaften — Keimfreiheit

In Klinik und Operationssaal sind Kunststoffe unverzichtbar geworden, weil sie viele Hygieneprobleme lösen. So entfällt durch Verwendung von Einwegartikeln das kostenaufwendige und mit Hygienierisiko behaftete Sterilisieren. Oft wird Keimfreiheit auch erst durch eine sachgerechte Verpackung möglich. Klarsicht-Sterilverpackungen (eine Seite besteht aus Sterilisationspapier, die andere aus einer transparenten Kunststoff-Folie) garantieren absolute Sterilität bis zum Gebrauch.

Report Outlines Future Role of Biotechnology

(LPS) European countries should remove any traffics which hamper the development of new technology, according to an official report by two British researchers.

Their study of the future of biotechnology, carried out for the Commission of the European Communities, has now been published in book form in Britain.

It was carried out by *Dudley Gibbs* and *Marilyn Greenhalgh*, researchers for Bioprocessing of Consett, north-east England. They spent two years preparing the report as part of the FAST programme (Forecasting and Assessment in the Fields of Science and Technology) at the request of the Commission's Directorate-General of Science, Research and Development.

Among their recommendations are that the Commission should set up an information bureau to help researchers keep in touch with latest developments and that it should give serious consideration to the funding or part-funding of research in member countries.

Mr Gibbs and Mrs Greenhalgh would also like the European Council of Ministers to remove any tariffs which significantly interfere with the development of new technology and damage the future economic base of Europe.

Their research work looks ahead to the next century when natural world stocks of oil will be significantly reduced, and they consider ways in which biotechnology can tap the earth's natural resources more effectively than is done at present. Some of these ideas are currently being followed up.

«One is the way Europe can increase its production of vegetable oils for uses like food processing, cooking and lubrication,» said Mr Gibbs. «Europe currently imports more than 80 per cent of its vegetable oils, which is obviously very expensive.»

«We believe vegetable oils can be obtained economically from a lot of natural waste now being thrown away, such as straw, sawdust, peapods and potato peelings. Research work has now started on this kind of use for waste materials.»

The authors' research also covered the use of wind, tide and solar energy, the uses of coal for fuel and chemical feedstock and the obtaining of renewable feedstock from biomass.

«Biotechnology, Chemical Feedstocks and Energy Utilisation» is published by Frances Pinter (Publishers), London.

OECD Action on Transfrontier Movement of Hazardous Waste

(PR) Action to control the movement of hazardous waste between Member countries of the OECD has just been agreed by the OECD Council in the form of a Decision which is binding on the Member countries. It will ensure that the authorities of exporting and importing countries receive timely information of such movements so that adequate control is exercised. The Council action, which will be progressively implemented by Member countries, represents the first international action for preventing events of the type illustrated by the transport and temporary «loss» of wastes containing dioxin from Seveso in Italy.

The Decision is accompanied by a Recommendation containing principles for its implementation. These principles define in broad terms the nature of the information which needs to be provided to the authorities, and envisage that measures be taken to enable delaying or prohibiting a proposed transfrontier movement if the information is considered inadequate or for re-importing the waste if proper disposal cannot be ensured. Under the Recommendation, Member countries are asked to define clearly the responsibilities of producers, transporters and disposers of hazardous waste in order

that movements across frontiers should take place in accordance with national laws and regulations.

The Decision and principles derive from the programme of the Environment Committee on waste management policies. The texts are available on request.

Der Schweizerische Bundesrat zur Meerversenkung

(SVA) Der Bundesrat hat Kenntnis genommen von einem Bericht der Arbeitsgruppe des Bundes für die nukleare Entsorgung (Agneb) und daraus folgende Schlüsse gezogen: Die Option der Tiefseever-senkung schwach- und mittelradioaktiver Abfälle durch die Schweiz sei grundsätzlich offenzuhalten, ohne dass sich jedoch die Schweiz als Schrittmacher für diese Methode hervortun werde. All-fällige Entscheide über weitere Tiefseever-senkungsaktionen sollen erst getroffen werden, nachdem die Ergebnisse der derzeit laufen-den wissenschaftlichen Untersuchungen vorliegen, was nicht vor 1985 der Fall sein wird.

Der Bundesrat hat weiter beschlossen, dass auf dem Gelände des Eidg. Instituts für Reaktorforschung (EIR) in Würenlingen rasch-möglichst ein gemeinsames Zwischenlager für die schwach- und mittelradioaktiven Abfälle aus den Bereichen des EIR und des Bundesamtes für Gesundheitswesen (BAG), d.h. Abfälle aus Industrie, Forschung und Medizin, erstellt werden soll. Aus technischen Gründen seien die für die verhinderte Versenkungsaktion 1983 bereits vorbereiteten Abfälle unter Einhaltung der internationalen Abkommen noch zu versenken, sofern hierfür die notwendigen Voraussetzungen (Schiffe, Bewilligungen) gegeben sind.

Im Mai 1983 wurde die Agneb vom Bundesrat beauftragt, bis Ende 1983 die Planung von Zwischenlagern in der Schweiz, insbesondere für die schwach- und mittelradioaktiven Abfälle aus den Bereichen des EIR und des Bundesamtes für Gesundheitswesen, durchzuführen. Der Bericht der Agneb enthält die folgenden wesentlichsten Aussagen:

- Die im Jahre 1983 zur Versenkung vorgesehenen radioaktiven Abfälle konnten nicht beseitigt werden. Aufgrund eines Boykotts des Versenkungsschiffes durch die britische Seeleutegewerkschaft musste sowohl die vorgesehene britische als auch die gemeinsame belgisch-schweizerischer Versenkungsaktion abgesagt werden.
- Tiefseever-senkungsaktionen von schwach- und mittelradioaktiven Abfällen aus der Schweiz können und sollen nur dann erfolgen, wenn sich andere Staaten, insbesondere Meeresanliegerstaaten, entscheiden, Versenkungsaktionen durchzuführen. Die Möglichkeit der Durchführung weiterer Versenkungsaktionen in den nächsten zwei Jahren wird von der Agneb als sehr gering beurteilt. Die Option der Meeresversenkung soll aber grundsätzlich offengehalten werden, da die laufenden wissenschaftlichen Untersuchungen es als möglich erscheinen lassen, dass die Tiefseever-senkung gewisser Abfallsorten (z.B. tritiumhaltige Abfälle) gegenüber einer Endlagerung auf dem Festland Vorteile bezüglich des Strahlenschutzes und grössere Sicherheiten ergeben könnte.
- In der im Bericht enthaltenen Beurteilung des Arbeitsstandes und der Terminplanung zum Endlager Typ B (schwach- und mittelradioaktive Abfälle) durch die Nagra kommt diese zum Schluss, dass die Errichtung eines Endlagers vor 1995 nicht möglich ist.
- Für die dadurch notwendige Zwischenlagerung der Abfälle aus dem Verantwortungsbereich des Bundes (EIR- und BAG-Abfälle) empfiehlt die Agneb, dass aus Betriebs- und Kostengründen möglichst nur *ein* Zwischenlager erstellt werden soll. Unter den verschiedenen untersuchten Möglichkeiten hat sich dabei die Variante eines gemeinsamen Zwischenlagers auf dem Gelände des EIR in Würenlingen als die beste Lösung herausgestellt. (Pressemitteilung des EDI und des EVEW, Februar 1984).

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Zur Tätigkeit der Chimia-Kommission des SchV

Bedeutende Änderungen im Zusammenhang mit der Herausgabe der CHIMIA haben den Vorstand im letzten Jahr stark beschäftigt. Die wesentlichen Resultate der angestellten Überlegungen sind in einem Editorial des Februar-Heftes dieser Zeitschrift dargestellt worden.

Die Chimia-Kommission ist innerhalb des Vorstandes für die CHIMIA verantwortlich. Insbesondere befasst sie sich mit Fragen des gestalterischen Konzepts, arbeitet Richtlinien zusammen mit der Redaktion über den redaktionellen Inhalt aus, koordiniert die Aktivitäten der CHIMIA mit denjenigen der Schwesterzeitschrift HELVETICA CHIMICA ACTA und ist für Zusammenarbeitsfragen mit Birkhäuser AG zuständig.

Die Kommission besteht aus den Herrn Professoren *Seebach* (ETH Zürich), *Müller* (Universität Genf), Dr. *Portmann* (HTL Fribourg) und Dr. *Graf* (Fluka AG) als deren Vorsitzender. *W. Graf*



Walter Graf

geboren am 18. September 1941, schloss zuerst eine Berufslehre ab, bevor er sich dann, auf dem zweiten Bildungsweg, dem Studium der Chemie an der ETH Zürich zuwandte.

Nach der Dissertation folgten mehrere Jahre als Leiter einer Forschungsgruppe und Lehrbeauftragter an der ETH-Z.

1980 Übertritt in die Fluka AG, Chemische Fabrik in Buchs/SG als Direktor des Chemiebereiches (Entwicklung, Produktion,

Analytik) und Mitglied der Geschäftsleitung.

Seit 1982 ist W. Graf im Vorstand des SchV und hat dort die Aufgaben im Zusammenhang mit der Präsidentschaft der Chimia-Kommission übernommen.

Neue Mitglieder

Ernst Richard, Professor für Physikalische Chemie an der ETH-Z, 8404 Winterthur, Kurlistr. 24

Läubli Markus, Dipl.Chem.ETH, Doktorand ETH, 8406 Winterthur, Kernstr. 6

Schüpbach Martin, Dipl.Chem.ETH, Doktorand ETH, 8057 Zürich, Winterthurerstr. 295

Weidmann Marcel, Dipl.Biochem. Uni Zürich, 4053 Basel, J.J.Balmer-Str. 1/521

Zumbrunnen Hans-Rudolf, Dr. Uni Freiburg, 5430 Wettingen, Langacker 42

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

Chronik

Ehrungen

Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1983

Der Preis, der 1982 nicht vergeben wurde, ist für 1983 vom Vorstand des SchV zwei jüngeren Forschern zugesprochen worden.



Dr. **Oreste Ghisalba** (geb. 1946), Ciba-Geigy AG, Basel, erhielt den Preis in Anerkennung seiner Arbeiten auf dem Gebiet der Rifamycin-Biosynthese und der Biotechnologie.



Dr. **Geoffrey Bodenhausen** (geb. 1951), Laboratorium für physikalische Chemie der ETH Zürich, erhielt den Preis in Anerkennung seiner Beiträge zur Weiterentwicklung der zweidimensionalen Kernresonanz-Spektroskopie.

Die Übergabe der Preise an die beiden Preisträger erfolgte an der Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 30. März 1984.

Hochschulnachrichten

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

PD Dr. *Helmut Hauser*, geb. 1936, österreichischer Staatsangehöriger, wurde zum Titularprofessor am Laboratorium für Biochemie ernannt.

Veranstaltungen

Inland

Berner Chemische Gesellschaft

25. April 1984: Dr. *D. Lamparsky* (Givaudan Forschungsgesellschaft AG, Dübendorf), Unsere Umwelt duftet... oder über den Geschmack lässt sich bekanntlich streiten - mit Demonstrationen und Degustationen.

9. Mai 1984: Prof. Dr. *E. Haselbach* (Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg), Chemie mit Licht, Licht mit Chemie mit Demonstrationen, Experimenten und Videofilm.

23. Mai 1984: *G. Probeck* (Deutsches Museum München), Jahrmärktschemie vor 150 Jahren mit Demonstration und Experimenten.

(Jeweils um 16.30 Uhr im Gebäude der chemischen Institute, Feinstrasse 3, Bern).

Chemische Gesellschaft Fribourg

8. Mai 1984: Prof. Dr. *W. Kutzelnigg* (Ruhr-Universität Bochum, Abteilung für Chemie, D-4630 Bochum), Was ist chemische Bindung?

15. Mai 1984: Prof. Dr. *J.-C. Bünzli* (Institut de Chimie minérale et analytique, 1005 Lausanne), Ionophores et lanthanides: Sondes spectroscopiques? Complexes macrocycliques des lanthanides — Applications actuelles et potentielles.

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

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

2. Mai 1984: Prof. Dr. *P. Reilly* (Iowa State University), Enzyme subsite mapping.

16. Mai 1984: Prof. Dr. *K. Wüthrich* (Institut für Molekularbiologie und Biophysik, ETH Zürich), Etudes structurales des protéines et des acides nucléiques par la résonance magnétique nucléaire.

(Jeweils um 17.15 Uhr im Amphithéâtre du Bâtiment de Biologie, Université de Lausanne, Dorigny).

Chemische Gesellschaft Zürich

2. Mai 1984: Prof. Dr. *H.A. Scheraga* (Cornell University, Dept. of Chemistry, Baker Laboratory, Ithaca, New York 14853), Theoretical and Experimental Aspects of Protein Folding.

16. Mai 1984: Prof. Dr. *K. Sandhoff* (Institut für organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelm-Universität Bonn, D-5300 Bonn), Ganglioside im Nervensystem — Struktur, Stoffwechsel und mögliche Funktion.

23. Mai 1984: Prof. Dr. *W. Lüttke* (Organisch-chemisches Institut der Universität Göttingen, D-3400 Göttingen), Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Laser-Farbstoffe.

Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal 15-G-19 der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich).

ESTAC 3

Third European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry Interlaken, Switzerland, September 1-15, 1984 at the Congress-Center-Casino (CCCI)

For registration contact:

Ciba-Geigy Ltd., ESTAC 3 '84, PO Box, CH-4002 Basel, Switzerland.

Internationaler Thermographiekongress

Luzern, 7.-11. Mai 1984

Infrarot-Technik im Bereich «Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung», «Qualitätssicherung» etc.

Sekretariat: Internationaler Thermographie-Kongress, CTL, Postfach 108, CH-6010 Kriens.

Ausland

IUPAC: Colloids and Macromolecules

Uppsala, Sweden, 22.-24. August, 1984

International Symposium on Physical Chemistry of Colloids and Macromolecules.

Prof. *B. Ranby*, Department of Polymer Technology, Royal Institute of Technology, S-100 44 Stockholm, Sweden.

Organic Syntheses

Freiburg i.Br., FRG, 27.-30. August, 1984

5th International Conference on Organic Synthesis

Prof. *H. Prinzbach*, Chemisches Laboratorium, Albert-Ludwigs-Universität, Albertstrasse 21, D-7800 Freiburg i.Br., FRG

Automation

Barcelona, Spain, 15.-18. October, 1984

2nd International Congress on Automation in the Clinical Laboratory

Secretary of Congress: Dr. *R. Galimay*, Apartado de Correos 543, Barcelona, Spain.

Buchbesprechungen

Molecular Electronic Devices

Ed. by *Forrest L. Carter*. 1982. XII + 424 pages. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel. Price SFr. 185.—.

Die Fortschritte in der Mikroelektronik gehen unaufhaltsam weiter. Sie eröffnen in Wirtschaft und Forschung ungenannte neue Möglichkeiten. Die Grundlage dazu bilden integrierte Schaltungen immer höherer Packungsdichte auf Siliziumplatten. Eine lineare Extrapolation dieser Miniaturisierung führt in etwa 20 Jahren zu elektronischen Komponenten in der Grössenordnung von Molekülen. Während sich die Dimension von elektronischen Komponenten in

der Ordnung von Mikrometern bewegt, erreicht die Grösse von Molekülen den Nanometerbereich. Auf zweidimensional organisierten Speicherelementen liesse sich mit Molekülen 10^6 mal mehr Information abspeichern, als dies heute möglich ist. Diese Perspektiven haben zu einem neuen interdisziplinären Forschungsgebiet der molekularen Elektronik geführt. Ziel dieser Forschung sind integrierte Schaltungen auf der Basis definierter Strukturen organischer Moleküle.

Das vorliegende Buch umfasst die Beiträge des ersten internationalen Seminars zu diesem Thema. Gegliedert in 5 Sachkreise werden in Vorträgen mit anschliessender Diskussion abgehandelt: «Signal Transmission and Molecular Switching» (I + II), «Materials and

Microfabrication», «Forefront Technology» and «Biological Processes». Ein Stichwortverzeichnis mit Begriffen, die im wesentlichen aus der Quantenphysik und der Molekularbiologie stammen, erleichtert das interdisziplinäre Verständnis. Im wesentlichen werden hier Konzepte und experimentelle Resultate zusammengetragen, die als Stimulans für eigene Ideen dienen können. Unverkennbar sind die experimentellen und theoretischen Schwierigkeiten, ein 'molekulares Schaltelement', ein reversibles 'molecular memory' zu entwerfen, zu synthetisieren, zusammzusetzen und schliesslich zu «adressieren». 'Nanocomputer' und 'biochips' sind die erregenden Begriffe, deren wissenschaftliche Durchdringung und technische Realisierung wohl noch für längere Zeit ausstehen dürften.

Das kürzlich durchgeführte zweite internationale Seminar (Second International Workshop on Molecular Electronic Devices, 13.-15.4.1983 Naval Research Laboratory, Washington) zeigte das grosse Interesse für diese Forschungseinrichtung. Zugleich wurden die eklatanten Unterschiede zwischen Theorie und Praxis deutlich. Bis zur Realisierung derartiger revolutionärer Konzepte ist der Weg noch weit.

Es mag sein, dass im Zuge der Forschung über 'molecular electronic devices' die Festkörperchemie neue Impulse erhält und im Mikro- und Nanobereich Fertigungsmethoden entwickelt werden, die ganz andere Anwendungen finden als das heute vorstellbar ist. Jeder, der sich für organische Chemie von Molekülverbundsystemen und ihren Bezug auf Informationsspeicherung interessiert, wird hier stimulierende Ein- und Ausblicke gewinnen.

D. Keller und R. Keese

Computeranwendungen in der Chemie

Eine Einführung in das Arbeiten mit Keimrechnern. Von K. Ebert und H. Ederer.

1983. IX + 359 Seiten mit 26 Abb. und 20 Tabellen. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel. Preis DM 63.—.

Hier ist in nützlicher Auswahl ein grosser Teil von dem beschriebenen, was einem Chemielaboranten oder Chemiker bei der täglichen Arbeit an numerischen Auswertungen begegnet. Der Mikrocomputer, der «persönliche» Helfer, ersetzt den Rechenschieber bei der Ausrechnung von Formeln. Er führt aber auch zu Anwendungen, welche noch vielerorts mit einem teuren Verbundbetrieb ganz unökonomisch an zentralen Grossrechnern abgearbeitet werden.

Die Autoren leiten zu einem planmässigen Vorgehen beim Erstellen kleiner Rechenprogramme an und behandeln systematisch in einer geschickten progressiven Didaktik die Sprachelemente von BASIC. Da diese Sprache längst über ihren Dartmouth-Standard hinausgewuchert ist, wird ein möglichst allgemein verwendbares Basic-BASIC vorgestellt, dessen Verwandtschaft zur PET- oder COMMODORE-Sprache freilich nicht verborgen bleibt.

Besonders zu loben ist die Sammlung von 62 ausgearbeiteten Programmen, welche als (teilweise schwer lesbare) Listen eines Matrixdruckers abgebildet sind. Sie werden in Einzelheiten logisch und mathematisch kommentiert, wobei auch Flussdiagramme des Ablaufs und ein ausgeführtes Beispiel nicht fehlen. Die Sammlung kann als Kompendium benutzt werden, dient aber eher als Vorlage für die vielen Aufgaben, welche analoge oder über das Beispiel hinausführende Programmierprobleme stellen.

Geradezu vorbildlich und bei ähnlichen Publikationen bisher nicht verwirklicht ist das Angebot der Autoren, den Lesern die Programmsammlung auf Floppy Disk zur Verfügung zu stellen. Der Rezensent hat davon Gebrauch gemacht und die ihn interessierenden Programme geprüft. Es funktionierte (fast) alles einwandfrei, wenn auch gelegentlich die numerischen Verfahren, der gewählte Lösungsweg (die Umsetzung des chemischen Problems) oder die Programmstruktur nicht völlig überzeugten.

Man merkt den Autoren ihre Vorliebe für chemische Kinetik an, während Beispiele aus der Spektroskopie, Quantenchemie, (statistischer) Thermodynamik oder statistischer Auswertung (Versuchsplanung) eher stiefmütterlich behandelt werden. Trotzdem: Es sind fast alle numerischen Verfahren vorhanden, welche dazu nötig wären (z.B. Integration, lineare und nichtlineare Regression, Differen-

tialgleichungssysteme (Anfangs- und Randwert-Probleme), Eigenwertprobleme, nichtlineare Gleichungssysteme, Interpolation, Wurzeln transzendenter Gleichungen). Selbst zwei Beispiele in «nicht-numerischer» Computer-Anwendung fehlen nicht. Statt des «Master-Mind»-Spiels wäre jedoch z.B. eine Anwendung aus der Symmetrielehre nützlicher gewesen (etwa die Erzeugung irreduzibler Darstellungen, das Auffinden der Punktgruppe aus den Symmetrieelementen oder die Polya'sche Abzählformel für die Isomerenzahl).

Inhalt und Ausstattung dieses Buches machen es zum nützlichen Berater in jedem Studentenlaboratorium und für das Selbststudium.

E. Schumacher

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie.

8. Auflage. Cu - Organocopper Compounds. Part 2. Chief-Editor: A. Slawisch.

1983. 4 ills. X + 247 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 870.—.

Der vorliegende Band behandelt die als «Homocuprate» bezeichneten Verbindungen vom Typ R_2CuLi , $RR'CuLi$, R_2CuMgX , $RR'CuMgX$ ($X = Cl, Br, I$) sowie $R_nCuLi_{(n-1)}$ ($n = 3-6$), die in der organischen Chemie anstelle von Alkyllithium- oder Grignardverbindungen eingesetzt werden. Entsprechend dem Verwendungszweck werden diese Verbindungen kaum isoliert, sondern nach ihrer Herstellung (aus CuX und RLi in Diethylether oder THF) unmittelbar weiter umgesetzt. Über die Strukturen ist denn auch wenig bekannt geworden. Kryoskopische und ebullioskopische Messungen weisen darauf hin, dass Verbindungen R_2CuLi in Lösung als Dimere vorliegen; 1H NMR Daten lassen auf zyklische Strukturen schliessen. Die Kenntnisse über die einzelnen Verbindungen sind in Tabellen verdichtet, in denen Herstellungsmethode und physikalische Eigenschaften — soweit bekannt — aufgeführt sind. Die Reaktionen sind sinnvollerweise nicht nach Verbindungen bzw. Verbindungsklassen sondern nach dem Typ der organischen Reaktion, für die sie verwendet werden, geordnet. Die Literatur ist bis 1981 vollständig und bis 1983 teilweise, unter Berücksichtigung der wichtigsten Arbeiten, ausgewertet.

Paul Schindler

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie.

8. Auflage. S - Sulfur. Supplement Vol. 4a/b: Sulfanes. Editor in Chief: H. Bitterer.

1983. 89 ills. XXI + 500 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 1598.—.

Die Hauptbände Schwefel (A1-A3) und Schwefelverbindungen (B1-B3) erschienen in den Jahren 1953 bis 1963. In diesen Bänden ist die Literatur bis 1949 vollständig und bis 1960 teilweise aufgearbeitet. Inzwischen hat sich auch die Chemie der Schwefelverbindungen enorm entwickelt. So erstaunt es nicht, dass allein die Zusammenstellung des inzwischen erarbeiteten Materials über Sulfane, die vom H_2S über H_2S_n ($n \leq 8$) bis zum (vorläufig hypothetischen) Thiothionylhydrid H_2SS reicht und weiter Radikale und Ionen (HS , HS^+ , H_2S^+ , H_3S^+ , HS_2^+ , HS^- , H_3S_2) einschliesst, einen stattlichen Doppelband beansprucht. Man darf den Autoren attestieren, dass es ihnen gelungen ist, das vielschichtige Material geschickt zu ordnen. Immerhin fragt man sich, welche (zwingenden?) Gründe wohl dazu geführt haben, die Werte für die Freie Bildungsenthalpie gesondert (im Abschnitt «Formation, Preparation») von den übrigen thermodynamischen Daten aufzuführen. Angaben über die Adsorption von H_2S und SiO_2 , Aktivkohle und ähnlichen Adsorbentien gehören nicht unbedingt in den Abschnitt «Mechanical and Thermal Properties». Diese kritischen Bemerkungen sollen der grossen Leistung, die mit der Publikation dieses Bandes erbracht wurde, keinen Abbruch tun.

Paul Schindler

CHIMIA-Report

Berichte und Informationen aus Industrie und Wirtschaft

Laboratoriums- und Apparatechnik

Neu: F.I.D für HPLC

Tracor hat eine alte Analytiker-Idee aufgegriffen und mit Erfolg einen neuen HPLC-Detektor daraus gemacht. Das Anwendungsgebiet dieses Flammenionisations-Detektors reicht weit über das Gebiet hinaus, wo bis anhin der Brechungsindexdetektor (RI) eingesetzt wurde.

Zum Messprinzip: Das gesamte Eluat wird kontinuierlich auf einen rotierenden Quarz-fibrillenstrang aufgetragen. Das ganz im Gegensatz zu den artverwandten Transport- und Stäbchendetektoren.



Im Ofenteil wird das flüchtige Lösungsmittel, nicht aber die Probe verdampft, sofort abgeführt und in einem Gefäss wieder aufgefangen. Der Quarzgurt mit dem verbliebenen Prüfling durchquert anschliessend den F.I.D, wo der durch die Verbrennung entstandene Ionenstrom gemessen und als Analogsignal ausgegeben wird. Eine zweite Flamme reinigt schlussendlich den Fibrillenstrang mit hoher Temperatur, sodass er wieder bereit ist, neue Eluate in sich aufzunehmen. Das Detektorsignal ist von der mobilen Phase nicht zu beeinflussen und eignet sich daher bestens für die Gradienteneluation. Störungen aus Fluss- und Temperaturschwankungen sind ausgeschlossen und damit bereits ein grosser Teil von möglichen Problemen.

Wenn Sie mehr über dieses Gerät erfahren möchten, verlangen Sie weitere Informationen:

Leserdienst 50

Mini-Programmiergerät für freiprogrammierbare Steuerungen von Westinghouse

Besonderes muss nicht voluminös sein. Nur 140 x 250 x 65 mm betragen die Abmessungen für das Mini-Programmiergerät, das vor allem für Service-Zwecke, als Anzeigerät



und zum Ändern von Parametern entwickelt wurde.

Dieses kleine Programmiergerät von Westinghouse enthält alle Funktionen und Möglichkeiten des normalen Programmierplatzes.

Der Preis des Westinghouse-Mini beträgt nur noch 1/5 des Preises seines grossen Bruders. Das Mini-Programmiergerät kann für sämtliche freiprogrammierbaren Steuerungen von Westinghouse verwendet werden (PC-700, PC-900, PC-1100).

Durch eine Schlüsseldrehung wird der Mini zum reinen Abfrage- und Anzeigerät, mit dem keine Programmveränderungen möglich sind.

Durch spezielle Programmierung können die Einschränkungen so erweitert werden, dass Parameter-Änderungen möglich sind.

Vorbereitete Gewindelöcher lassen den Einbau als festen Bestandteil einer Anlage zu.

Durch eine Folientastatur sind Verunreinigungen und dadurch entstehende Störungen praktisch unmöglich.

Generalvertretung für die Schweiz: MBE Bio Electronic AG, 8603 Schwerzenbach.

Leserdienst 51

Silikon-Chip Gasanalysator

Der Michromonitor, ein universeller Gasanalysator von MTI revolutioniert die Denkweise in der gaschromatographischen Erfassung und Überwachung von Gasen. Das

Kernstück bilden Serien von Miniatur-Modulen, die alle für sich komplette Gaschromatographen darstellen. Basierend auf über zwölfjähriger Entwicklungsarbeit an der Stanford Universität ist diese neue Silikon-Micromachining-Technologie entstanden. Auf einem einzigen Silikonplättchen von nur ca. 7 x 5 cm sind sämtliche Ventile, Leitungen und ein Wärmeleitfähigkeits-Detektor (TC-Detektor) untergebracht.



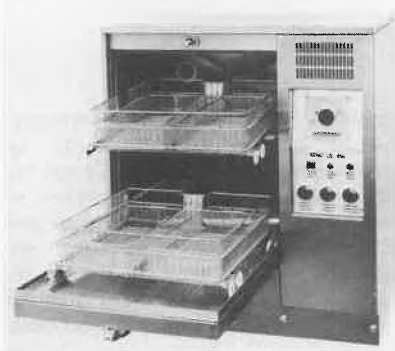
Die Kapillar GC-Säulen werden direkt an diesem Chip angeschlossen. Das Resultat dieser innovativen Technologie ist ein ultraschneller, hochauflösender Gasanalysator mit aussergewöhnlicher Leistungsfähigkeit. Der tragbare Michromonitor mit interner Trägergasversorgung kann bis zu 100 verschiedene Gase im ppm-Bereich, in weniger als 60 Sekunden pro 10er Gruppe analysieren. Das System ist mit einem leistungsfähigen Mikrocomputer für die Automatisierung des gesamten Analysenvorganges inklusive Probenaufgaben-Identifikation ausgerüstet, Berechnung und Anzeige der Gaskonzentration in ppm oder Prozent. Analysenergebnisse von bis zu 370 Messungen inklusive Datum und Messzeit können gespeichert und jederzeit wieder abgerufen oder ausgedruckt werden. Zusätzlich ist der Michromonitor mit einem Selbst-Testprogramm ausgerüstet. Mechanische und elektronische Fehlfunktionen werden sofort angezeigt. **Leserdienst 52**

Hamo LS-850

Seit 25 Jahren beschäftigen wir uns mit der Entwicklung und Herstellung von Dekontaminationsautomaten für Labors sowie für die chemische Industrie.

Den stetig steigenden Anforderungen in diesen Anwendungsbereichen entsprechend, haben wir die Hamo LS-850 entwickelt. Die LS-850 verfügt über eine integrierte Trock-

nung sowie einen Lochkartenprogrammgeber der es ermöglicht, ein spezielles Programm, den Anforderungen des Kunden entsprechend, herzustellen. Mit der LS-850 ist es also möglich, in einem Arbeitsgang zu reinigen, desinfizieren und zu trocknen. Die Hamo LS-850 ist ganz aus rostfreiem Stahl 18/ hergestellt, und es ist möglich, die



Maschine freistehend oder untertisch einzubauen. Die LS-850 ist doppelwandig aufgebaut (Blechstärke mind. 1.0 mm) und gegen Wärme- und Schallabgabe isoliert. (BCI-Normen).

Die Turbine des Trockenaggregates hat eine Leistung von 50 l/Std. und kann mittels Thermostat von 20 bis 110°C regliert werden. Waschmittel, Desinfektionsmittel und Neutralisator können in flüssiger Form und über die Lochkarten gesteuert mittels automatischem Dosierer in den Waschraum eingespritzt werden. Wir verfügen auch über ein breites Sortiment an verschiedensten Hohlleiterkörben zur Reinigung von sämtlichem

Laborglas. Die LS-850 ist aber auch ein idealer Pipettenreiniger. Mit dem Hamo-System können pro Washtag 100 Pipetten jeder Länge und Durchmesser aufbereitet werden. Ein kontinuierlicher Wasserdurchfluss garantiert einwandfreie Resultate. Verlangen Sie eine Probewaschung. **Leserdienst 53**

Der Bio Activity Monitor ein universell einsetzbares Mehrkanalmikrokolorimeter

LKB präsentiert erstmals ein Gerät zur kontinuierlichen Messung der Wärmetönung



von biologischen, biochemischen und chemischen Vorgängen. Mit dem LKB 2277 Bio-Activity-Monitor messen Sie die Vorgänge, wie sie tatsächlich ablaufen. Die Proben werden weder derivatisiert noch durch störende Aufbereitungsmethoden verändert und können nach der Messung für weitere Analysen verwendet werden. Biologen sind dadurch in der Lage, metabolische Vorgänge mittels Simulation oder Inhibition intakter Organismen zu studieren (Bakterien, Pilze, Viren, Gewebszellen). Durch das Prinzip der Messung von Reaktionswärmen stellt dieses Gerät auch ein hervorragendes System für die Qualitätsüberwachung verschiedenster Produkte dar (Chemikalien, Pharmazeutika, Batterien, Explosivstoffe).

Die Verwendung von vier unabhängigen Messkanälen erfüllt die Forderung nach einer wirtschaftlichen Analysenmethode — MultiUser System. Die Spezifikationen des Gerätes erlauben die Bestimmung kleinster Wärmemengen: Ampullenmodus 0,15 μ W, Durchflussmodus 0,5 μ W. Der Einsatz des Mischdurchflusssystems ermöglicht im weiteren biochemische und chemische Untersuchungen wie das Messen von Bindungswärmen.

Das Anwendungsgebiet für den BioActivity-Monitor ist enorm breit, fordern Sie deshalb ausführliche Unterlagen oder den Matrix-Poster an mit: **Leserdienst 55**

Weiss oder Schwarz — das ist hier keine Frage

Weiss ist oft nicht Weiss und Schwarz oft nicht Schwarz, sondern ein helles oder dunkles Grau. Um dies exakt festzustellen, muss man eine Remissionsmessung durchführen, das heisst, die diffuse Reflexion der betreffenden Oberfläche feststellen. Für die Forschung und die Qualitätskontrolle in folgenden Industriezweigen ist das oft unerlässlich: Kunststoff-, Chemie-, Farben-, Lack-, Papier-, Zement- und Gips-Industrie.



Die Dr. Bruno Lange GmbH hat für diese Zwecke ein neues Kompakt-Gerät herausgebracht, den Whiteness-Tester WB1. Die besonderen Vorzüge dieses Gerätes sind seine Handlichkeit und seine Netzunabhängigkeit. Es kann daher sowohl für Objektmessungen als auch im Labor eingesetzt werden. Das Gerät dient auch zur Bestimmung von Deckvermögen, Kontrastverhältnis, Aufhell-

Intelligentes Ventilsteuergerät

Hamilton Bonaduz AG gibt die Einführung eines neuartigen, intelligenten Ventilsteuergerätes bekannt. Egal, wie komplex Ihr Flüssigkeitssystem auch sein mag, mit dem neuen Ventilsteuergerät können praktisch sämtliche Probleme gelöst werden.

Neben der Ventilsteuereinheit beinhaltet das Gerät auch ein Ventil, einen Synchronmotor, einen Enkoder und ausserdem eine Kontroll-einheit mit eingebauter RS 232 Schnittstelle.

Das Ventilsteuergerät kann bis maximal vier Ventile simultan oder voneinander unabhängig antreiben. Die programmierbare Kontrolleinheit ist in der Lage, jedes der 2,3,4,6 oder 8-Weg-Ventile von Hamilton anzusteuern.

Dank der praktisch unbegrenzten Möglichkeiten dieses neuen Ventilsteuergerätes, können die Ventile jederzeit in jede gewünschte Position und jede Richtung bewegt werden.

Leserdienst 54



vermögen und Farbstärke von Pigmenten, Anstrichen und ähnlichen Beschichtungen. Die Messung erfolgt ganz entsprechend DIN 53145. Der Spektralbereich reicht von 400 nm bis 650 nm; er wird mit drei austauschbaren Filtern eingestellt. Für die Messung wird eine Fläche von 5 cm × 5 cm benötigt. Die Anzeige am Gerät ist 3½ stellig. Vier Nickel-Cadmium-Akkus sorgen für die lange Betriebsbereitschaft des Gerätes. Vor einer Meßserie muss natürlich kalibriert werden. Dafür liefert der Hersteller einen Bezugsstandard.

Und so verläuft eine Messung: Spektralbereich wählen; Gerät auf Weißstandard stellen und angegebenen Kalibrierwert einstellen; Gerät auf Prüfling setzen; Messtaste drücken; Messwert ablesen. Eine einfachere Kontrolle des Weiss- bzw. Schwärzungsgrades kann man sich nicht vorstellen.

Leserdienst 56

Precisa «Junior» PJ 500/PJ 5000

- attraktiver Preis
- hoher Qualitätsstand
- vielfältige Einsatzmöglichkeiten

Dies sind einige der vielen Attribute der neuesten Waagen von Precisa. Zwei Modelle stehen zur Auswahl: Wägebereich 5000 g oder 500 g, Ablesbarkeit 1 g oder 0,1 g. Dank einer aufladbaren NiCD-Batterie, gewährleistet ca. 6 Stunden Betrieb, sind die Geräte auch netzunabhängig einsetzbar, weiter kann ein digitaler Datenausgang RS232/V24 eingebaut werden. Zwei Fußschrauben und die Niveauanzeige, eine Stillstandskontrolle, der Überlastschutz und die grosse Waagschale,



195 × 140 mm, sowie eine klare und fehlerfrei ablesbare Fluorescent Anzeige sind weitere Punkte, die üblicherweise nur von viel teureren Geräten geboten werden. Trotz der äusserst interessanten Verkaufspreise werden auch hier 2 Jahre Garantie geboten.

Leserdienst 57

Lebensversicherung für biologische Proben Biosafe® — ein sicheres Tiefkältelager

Trotz vergleichbarer Investitions- und Betriebskosten hat das neue Tieftemperaturlager Biosafe® von Messer Griesheim zwei wesentliche Vorteile gegenüber konventionellen Tiefkühlanlagen: Doppelt so tiefe Lagertemperaturen und Netzunabhängigkeit gewährleisten höchste Sicherheit für Materialpro-

ben, ohne dass Stromausfall unersetzliche Werte vernichten könnte.

Das System besteht aus einem Lagerbehälter für die Proben, einem Vorratsbehälter für flüssigen Stickstoff, einer Nachfüllautomatik und weiterem Zubehör. Selbst wenn kein Stickstoff nachgefüllt wird, reicht die Kältereserve des Lagerbehälters für mehrere Tage. Insgesamt genügt der Kältemittelvorrat für drei Wochen Betriebsdauer. Beide Behälter sind hochwertig isoliert und verbrauchen im Normalbetrieb pro Tag zusammen nur etwa acht Liter flüssigen Stickstoff.

Eine neuartige elektropneumatische Automatik besorgt das Auffüllen des Lagerbehälters mit flüssigem Stickstoff aus dem Vorratsbehälter. Da das Flüssigkeitsniveau frei wählbar ist, können die Proben sowohl in

der Flüssig- als auch in der Gasphase gelagert werden. Eine optische Anzeige, die ohne Energie auskommt, zeigt den Füllstand an. Viel Platz ist in dem flexibel nutzbaren Lagerbehälter: zum Beispiel für 17280 Ampullen mit je 2 Mm Inhalt in 24 Ampullentürmen auf 10 Etagen. Damit jede einzelne Ampulle schnell auffindbar ist, gehört auch eine Datei zur Ausstattung, die Auskunft über die Platzbelegung der Proben gibt. Kälteschutz- Handschuhe, -Brille und ausführliche Betriebsanleitung vervollständigen das Zubehör. Noch zwei Pluspunkte: Das Biosafe®-System ist durch weitere Lagerbehälter leicht erweiterungsfähig. Ausserdem versorgt der Kälteservice der Schweissttechnik AG die Vorratsbehälter mit flüssigem Stickstoff.

Leserdienst 58



Neue Firmenschriften

Fluka Katalog 1984/85

Die neue Auflage des beliebten Nachschlagewerkes ist soeben erschienen. Rund 1100 Seiten stark gibt es in übersichtlicher Darstellung detaillierte Informationen über das Verkaufsprogramm von über 10'000 Biochemikalien und Reagenzien der Fluka AG in Buchs, Schweiz.

Mit Freuden wird der interessierte Chemiker feststellen, dass neu nun auch noch Strukturformeln zur Produktbeschreibung dazu gekommen sind und dies unmittelbar neben der angebotenen Verbindung!

Die Literaturangaben sind aktualisiert worden, so dass der organische Synthetiker und Biochemiker sich in vielen Fällen zeitraubende Recherchen ersparen kann. Neben der üblichen Angabe von Summenformeln (mit

entsprechendem separatem Register) und Molekulargewichten, CAS Registrier-Nummern und vielen Synonyma sind nun auch neu die EG Gefahrensymbole, die Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge und die verschiedenen Transportklassen in einer Sicherheitszeile zusammengefasst.

Die Spezifikationen, die bei Fluka immer effektiv gefundenen Werten entsprechen, sind überarbeitet und erweitert worden, Analysenreagenzien umfassen auch die Grenzwerte der enthaltenen Verunreinigungen.

Nach Gruppen zusammengefasst sind die vielen Biochemikalien aus dem Fluka Programm, im Anhang sind verschiedene Fluka Spezialgebiete wie Chirale Synthesebausteine, Ionophore für Ionenselektive Elektroden, Quaternäre Ammoniumverbindungen, Polymer-gebundene Reagenzien, Silylierungsreagenzien usw. **Leserdienst 59**

O₂ und CO/H₂-Sensoren in einem Gerät von Thermox

Bei der Verbrennung von fossilen Energieträgern können im wesentlichen drei Zustände auftreten:

1. Überstöchiometrische Verbrennung mit Restsauerstoffgehalt im Rauchgas.
2. Leicht überstöchiometrische Verbrennung mit Restsauerstoffgehalt im Rauchgas und brennbaren Anteilen CO und H₂.
3. Unterstöchiometrische Verbrennung ohne Restsauerstoffgehalt im Rauchgas aber mit brennbaren Anteilen wie CO, H₂ und Brennstoffmolekülen.

Wird ein Verbrennungsprozess über eine O₂-Regelung optimiert, so gelangt man vom Fall 1 automatisch zum Fall 2. Last- und ofenabhängig tritt die zulässige Konzentration von brennbaren Gasen (CO, H₂) bei unterschiedlichen Restsauerstoffgehalten im Rauchgas auf. Es ist daher unerlässlich, die brennbaren Gase mit einem Combustible Detector zu erfassen. Nur so kann eine optimale Brennstoffeinsparung erreicht werden.

Thermox bietet zu allen O₂-Analysatoren für die Rauchgasüberwachung als Option einen Fühler für brennbare Gase an. Der katalytische Combustible Detector sitzt mit der Zirkonoxid-O₂-Zelle im gleichen Gerät. Die Fühler befinden sich ausserdem geschützt ausserhalb des Verbrennungsprozesses, was eine lange Lebensdauer garantiert.

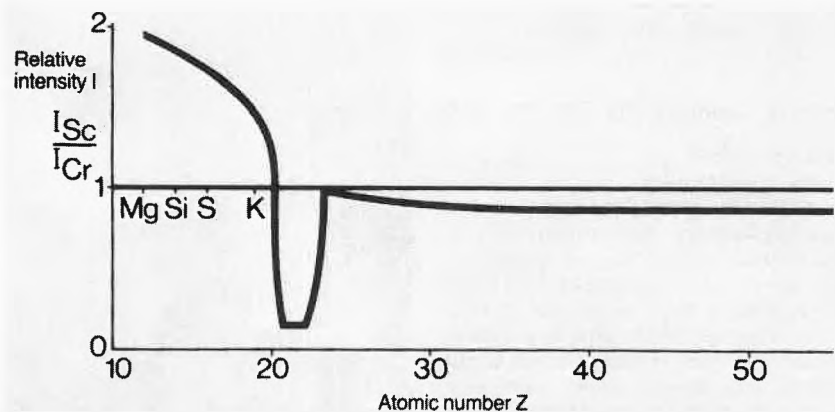
Leserdienst 60

Scandium-Röhre für die Röntgenfluoreszenz-Analyse

Die Reihe der Philips-Röntgenröhren mit seitlichem Fenster für Sequenzspektrometer wurde um eine Röhre mit Scandium-Anode erweitert. Mit der in dieser Röhre erzeugten niederenenergetischen Strahlung lassen sich die leichten Elemente von Kohlenstoff bis Scandium effizient anregen. Darüber hinaus leistet die Röhre auch bei der Analyse von schweren Elementen Hervorragendes. Dieser Eigenschaften wegen ist die PW 2180/00 eine interessante Alternative zu der sonst im Bereich der leichten Elemente verwendeten Chromröhre. In den äusseren Konstruktionsmerkmalen stimmt die neue Seitenfen-

sterröhre mit den anderen Seitenfensterröhren überein, so dass sie leicht gegen diese ausgetauscht werden kann. Um Scandium als Anodenmaterial verwenden zu können, mussten schwierige metallurgische und fertigungstechnische Probleme gelöst werden. Seitenfensterröhren können mit Spannungen bis zu 100 kV betrieben werden, während bei Endfensterröhren die Grenze üblicherweise bei 60 kV liegt. Ein weiterer Vorteil: Zur Kühlung ist kein deionisiertes Wasser erforderlich, was den Kühlwasserkreislauf stark vereinfacht. Mit der neuen Röhre bietet Philips jetzt sieben Seitenfensterröhren mit verschiedenem Anodenmaterial an, so dass für jede Anwendung eine optimale Röhre verfügbar ist.

Leserdienst 61



Chemie-Wirtschaft

Siegfried gestärkt

Nach einem Umsatzrückgang 1982 blickt das Zofinger Pharma- und Chemieunternehmen Siegfried auf ein befriedigendes Geschäftsjahr 1983 zurück. Sowohl der Umsatz wie der Ertrag konnten deutlich verbessert werden.

Der konsolidierte Umsatz beträgt 168 Mio. Franken, was einer Steigerung von 7,6% gleichkommt. Im Stammhaus fiel das Wachstum mit 10,4% noch höher aus und führte zu einem Umsatz von 112 Mio. Franken. Damit hielt Siegfried mit dem Branchenwachstum Schritt. Die mengenmässige Umsatzsteigerung, sowie die durchgeführten Restrukturierungsmassnahmen drücken sich auch in einem entsprechend höheren Ertrag aus.

Die erreichte Verbesserung basiert auf Fortschritten in allen Sparten. Die konsolidierten Umsätze erhöhten sich in den einzelnen Produktbereichen gegenüber dem Vorjahr wie folgt: Feinchemikalien 7%, pharmazeutische Spezialitäten 4%, Sidroga 20%, Handel 7% und Agro 10%. Das Umsatzwachstum bei den Tochtergesellschaften in Mexiko und Deutschland war erfreulich, während Ganes Chemicals, Inc. (USA) das gute Resultat des Vorjahres halten konnte.

Die strukturellen Umstellungen im Stammhaus werden mit dem Ziel einer langfristigen Stärkung der Ertragslage konsequent weitergeführt. Die bisherigen Massnahmen haben sich als richtig erwiesen. Mit deren planmässigen Fortsetzung wollen Verwaltungsrat und Geschäftsleitung die Wettbewerbsfähigkeit und Stabilität der Unternehmung weiter festigen. Über den Antrag an die Generalversammlung betreffend der Gewinnverwendung wird der Verwaltungsrat anlässlich seiner nächsten Sitzung vom 13. April beschliessen.

Ideenskizze zu einem Entsorgungskonzept der Schweizer Chemie

(IC) Anlässlich der Pressekonferenz der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) mit den Bundeshausjournalisten, die am 31. Januar 1984 in Bern stattfand, präsentierte Herr Dr. H. Jucker, Delegierter des Verwaltungsrates der Lonza AG und Vorstandsmitglied der SGCI, sieben Grundsätze zur Entsorgung von Chemieabfällen. Dr. Jucker legte den Standpunkt der chemischen Industrie wie folgt dar:

«Eine gesunde Umwelt ist Grundlage für die Lebensqualität und damit ein wesentlicher Bestandteil der Wohlfahrt eines Landes:

Aus dieser Erkenntnis heraus steht die SGCI dem Schutz des Menschen und seiner natürlichen Umwelt positiv gegenüber. Dies hat sie auch öfters in verschiedenen Stellungnahmen zum Bundesgesetz über den Umweltschutz bekundet, auch wenn sie die geplanten Massnahmen nicht immer vorbehaltlos bejaht hat.

Zuerst gilt es im Zusammenhang mit einer Umweltbelastung die chemische Industrie in Relation zur übrigen Industrie, zum Gewerbe, zum Verkehr und den privaten Haushalten zu sehen. Gemessen an diesen anderen Energieumsätzen, aber auch an der Produktion von Abfallstoffen, Abluft und Abwasser ist die chemische Industrie in der Schweiz weiträumig ein wenig relevanter Umweltbelasteter. Dennoch hat die Schweizer Chemie schon früh begonnen, sich systematisch und mit grossen Investitionen mit dem Entsorgungsproblem zu befassen. Denn schliesslich ist der sparsame Umgang mit Rohstoffen und Energie ganz besonders in der Chemie rentabel.

Leitlinie zur Entsorgung

Als oberstes Ziel gilt es, den Anfall von Abfällen zu minimieren. Abfälle sind umweltkonform, d.h. mit geringer Umweltbelastung — wenn immer möglich vom Ausland unabhängig — in der Schweiz zu entsorgen.

Sieben Grundsätze zur Entsorgung

1. Die chemische Industrie ist bestrebt, mit Rohstoffen und Energie so haushälterisch wie möglich umzugehen und somit den Anfall von Abfällen möglichst klein zu halten.
2. Durch Einsatz von Forschung und Entwicklung sind für alle Prozesse, Produkte und deren Anwendungen laufend die Ökologie/Nutzen- und die Kosten/Nutzen-Verhältnisse zu optimieren.
3. Bestehende und neue Deponieräume, Vorfluter und Luftraum sind in der Schweiz als kostbare und beschränkt zur Verfügung stehende Güter zu betrachten und erfordern deshalb grösste schonende Rücksichtnahme.
4. Die Fabrikationsbetriebe der chemischen Industrie sind möglichst als geschlossene Systeme zu betreiben. Die Abfälle (Abluft, Abwasser und Abfallstoffe) sind vorteilhaft an Ort und Stelle durch nicht umweltgefährdende Methoden zu entsorgen (zu verarbeiten oder zu beseitigen). Die Entsorgung hat z.B. zu erfolgen:

- durch Recycling (Wieder- oder Weiterverwendung), dem die Verbrennung organi-

scher (aufkonzentrierter) Abfälle unter Erzeugung von Energie gleichzusetzen ist, - oder falls die Vernichtung von Abfällen nicht möglich ist, durch Umwandlung (chemische und physikalische oder biologische Prozesse) in weniger umweltbelastende Stoffe

- und/oder durch Deponie, insbesondere von anorganischen Abfallstoffen (Schlacken)

5. In gesicherten Sondermülldeponien sind Sonderabfallstoffe so konzentriert als möglich — eventuell unter Aufkonzentration — zu entsorgen. Sonderabfallstoffen die in unproblematische Abfallstoffe übergeführt werden können, sind in Hauskehrichtdeponien unterzubringen.

6. In der Schweiz muss der freie Austausch von Abfällen — wie auch von Sonderabfällen — aus und innerhalb der chemischen Industrie, der übrigen Wirtschaft wie auch von staatlichen Sammelstellen zwecks Sicherstellung der ständigen problemlosen Entsorgung gewährleistet sein.

Für Schadstoffe, deren Beseitigung besonderes Know-how und spezielle Anlagen erfordert, ist eine Spezialisierung innerhalb der schweizerischen chemischen Industrie anzustreben.

7. Der problemlose nationale und internationale Transport von jeglichen Abfällen und Sonderabfällen muss — wie das heute der Fall ist — auch in Zukunft gewährleistet

sein. Die jederzeit sichere Entsorgung von Sondermüll aus dem Inland und Ausland ist zumindest auf europäischer Ebene durch zwischenstaatliche Vereinbarungen gegenseitig sicherzustellen.»

Planvorlagen in der chemischen Industrie 1983: mehr Projekte, bedeutend grösseres Raumvolumen

(IC) Gemäss BIGA hatten die eidgenössischen Arbeitsinspektoren 1983 1'219 Planvorlagen für industrielle Bauten (Neubauten, Umbauten und Betriebseinrichtungen) zu begutachten; das sind 7,3% weniger als im Vorjahr (1'315 Vorlagen). 524 Projekte sahen industrielle Neu- und Erweiterungsbauten mit einem Raumvolumen von 6,542 Mio. Kubikmetern vor.

Von Seiten der chemischen Industrie (exkl. Mineralölindustrie) wurden 1983 234 genehmigungspflichtige Projekte unterbreitet. Gegenüber dem Vorjahr (200) entspricht dies einer Zunahme von 17%. Das Raumvolumen der geplanten Neubauten hat sich von 0,262 Mio. Kubikmetern im Jahre 1982 auf 0,535 Mio. Kubikmeter 1983 vergrössert (+ 104,2%). Diese 0,535 Mio. Kubikmeter entsprechen 8,2% (Vorjahr 10,1%) des geplanten gesamtwirtschaftlichen Raumvolumens.

CHIMIA, offizielles Organ des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, ist eine Fachzeitschrift für Forschung, Technik und Wirtschaft im Bereich der Chemie.

CHIMIA will als universelles Informationsorgan für Chemiker in Forschung und Industrie ein breites Spektrum an Informationsbedürfnissen mittels Übersichtsartikeln, Kurzmitteilungen aus Wissenschaft und Technik, fachlichen Kurzinformationen, Veranstaltungen und Verbandsnachrichten abdecken.

Damit die Zielvorstellungen und Strategien auch realisiert werden können, suchen wir einen in der Chemie versierten

verantwortlichen Redaktor

Dem zukünftigen, mit grosser Eigenverantwortung handelnden Redaktor stehen international anerkannte Fachleute beratend zur Seite.

Wenn Sie sich von dieser Aufgabe, die einem halbtägigen Arbeitspensum entspricht und die viel wissenschaftlich-journalistisches Geschick und Kontaktfreude voraussetzt, angesprochen fühlen, gibt Ihnen Dr. W. Graf, c/o FLUKA AG, 9470 Buchs, Telefon 085/6 02 75, gerne weitere Auskünfte.

ROCHE
Diagnostica

COBAS BIO

**NEU:
mit Fluoreszenzmodul**



Information und Beratung:
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG
Diagnostica
4002 Basel
Telefon (061) 27 55 55

Cobas = Trade Ma

Forschung, Wissenschaft

Didaktik des Chemie-Unterrichts

Das Bild der Chemie ist heute in weiten Kreisen der Bevölkerung kein sehr positives. Mindestens die chemische Industrie wird von vielen Laien und besonders von Jugendlichen eher als lebensbedrohend denn als lebenserhaltend beurteilt. Umfragen in Schulen, besonders auch Aufforderungen an die Schüler zur zeichnerischen Darstellung ihrer Vorstellungen von der Chemie (siehe z.B. Chemie in unserer Zeit, 7, Nr. 3, p. 69, 1983) beweisen das und müssen jeden Chemiker nachdenklich stimmen. Die im Durchschnitt stagnierenden Zahlen des Chemikernachwuchses an Universitäten und höheren technischen Lehranstalten stehen in krassem Gegensatz zum Zulauf, den gewisse andere Fächer erleben. Die Berufswahl wird bei angehenden Akademikerinnen und Akademikern vor oder bald nach der Maturität getroffen; früher nur bei solchen Studienanwärtern, die den dritten Bildungsweg gewählt haben und durch ihre praktischen Erfahrungen besonders stark motiviert sind. So spielt denn der Gymnasialunterricht in Chemie für die Nachwuchssicherung in diesem Fach eine sehr wichtige Rolle.

Vor vierzehn Jahren hatte der Schweizerische Chemiker-Verband eine Vortragstagung über Probleme der Chemieausbildung an Hochschulen, höheren technischen Lehranstalten und Gymnasien veranstaltet, an der K. Grob über die Probleme des Mittelschulunterrichtes in Chemie sprach (CHIMIA 24, 264 [1970]). Seither ist der Stand der Chemie neben den übrigen Unterrichtsfächern eher noch schwieriger geworden. Das Thema hat somit nichts an Aktualität verloren und soll deshalb wieder einmal in unserer Zeitschrift zur Sprache kommen. Der Autor des nachstehenden Artikels, Prof. Dr. H. Stork, ist Dozent für Didaktik des Chemie-Unterrichts an der Gesamthochschule Universität Essen, BRD. In seinem Basler Vortrag redet er mit praktischen Vorschlägen sehr direkt unsere Mittelschullehrer an. Seine Überlegungen dürften aber auch viele selber nicht unterrichtenden Chemiker interessieren.

Red.

Zum Thema siehe auch Seite 176 dieses Heftes.

Zur Aufrechterhaltung von Motivation und Lebensnähe in einem fachlich anspruchsvollen Chemieunterricht*

Heinrich Stork

Institut für Chemie und ihre Didaktik, Universität Essen, D-4300 Essen

Abstract

In the academic stream of Swiss secondary schools (Gymnasium) chemistry is taught in grades 11, 12 and 13, to students at the age of 16 to 19 years. The theoretical-deductive manner of teaching, which is preferred by most teachers, is suitable to these students, to their ability and their synoptical-deductive tendencies. On the other hand this manner of teaching involves some serious disadvantages:

- experience as a basis of chemistry gets into background;
- ideas and concepts (exactly: their names) are used in statements, but they are short of 'operational' meaning, gained in experimental situations ('verbalism');
- teaching tends to restrict itself to the network of chemical ideas and to forget the wealth and necessities of life.

To obviate these negative effects, five kinds of proceedings are recommended; four of them are illustrated by examples, the fifth is a special one and treated more generally:

1. «Save the phenomena» (Wagenschein).
2. Include short problem-solving units into your lessons.
3. For repetition and exercises let students apply their new knowledge to phenomena and problems, which were not involved in the learning process.
4. Include events and developments from the history of chemistry, to prove chemistry as science and as a result of creative, cooperating persons.

5. Examples of problems concerning «Chemistry, society and environment» should be treated, but not without widening the discussion to facts and aspects of social history.

1. Vor- und Nachteile einer überwiegend theoretisch-deduktiven Lehrweise

Im Jahre 1647 erschien in Nürnberg ein Buch von Georg Philipp Harsdörffer mit dem Titel: «Poetischer Trichter, Die Teutsche Dicht- und Reimkunst, ohne Behuf der lateinischen Sprache, in VI Stunden einzugießen». Einen solchen Nürnberger Trichter, der alle Probleme der Vermittlung von Chemie dadurch löst, dass man sie den Schülern in einer bestimmten Zahl von Stunden eingiesst, habe ich Ihnen nicht mitgebracht. Das werden Sie allerdings auch kaum erwartet haben. Enttäuschen aber — sei es positiv, sei es negativ — wird Sie vielleicht meine Feststellung, dass ich Ihnen auch keine *grundsätzlich* andere Lehrweise empfehlen kann, als sie meines Wissens in den Gymnasien der Schweiz praktiziert wird. Diesen Unterricht möchte ich kurz und aufs Typische gestrafft wie folgt charakterisieren:

1. Der Unterricht wird stark theoretisch-deduktiv geführt.
2. Er ist auf die allgemeine Chemie hin ausgerichtet; stoffliche Details dienen vor allem zur Verdeutlichung allgemeiner Zusammenhänge.

* Manuskript eines Vortrages, der am 11. Januar 1984 am Institut für physikalische Chemie der Universität Basel gehalten wurde.

3. Die Experimente (im Praktikumsunterricht) haben primär bestätigenden (oder differenzierenden) Charakter; sie weisen theoretisch durchschaute Gesetze an konkreten Einzelfällen auf (oder entfalten sie weiter). Ich glaube, dass diese Art des Unterrichts den gegebenen Umständen angemessen ist. Dabei gehe ich davon aus, dass die Lernenden Schüler der Oberstufe des Gymnasiums sind, die zwei bis zweieinhalb Jahre lang Chemie mit 4 bis 5 Wochenstunden pro Jahr betreiben. Schüler dieser Klassen im Alter von 17 bis 19 Jahren sind lerntheoretisch als lerngeübte junge Erwachsene einzuordnen. Bei Lernenden dieser Art spielt sprachliche Anweisung eine wichtige Rolle. Sie verfügen über einen grossen Wortschatz und kennen die Bedeutung vieler Worte; sie sind leicht imstande, sprachliche Ketten aufzubauen und Unterscheidungen auch feinerer Art zu treffen. So kennen sie z.B. die Bedeutung der Worte «heterogen» und «Mischung». Hat man ihnen nun den Begriff «heterogene Mischung» verbal vermittelt, so sind sie schnell in der Lage, mehrere Arten von stofflichen Systemen, z.B. eine Suspension, Rauch oder Nebel als «heterogene Mischungen» zu identifizieren und andere Systeme — z.B. eine Wasser-Alkohol-Mischung oder eine Zuckerlösung — als «homogene Mischung» davon abzugrenzen. Hinzu kommt eine ausgeprägte Fähigkeit des Lernens per Definition. Wenn ein Atom als der kleinste Teil eines Elements definiert wird, und wenn vom Molekül gesagt wird, dass es aus mehreren Atomen des gleichen Elements oder verschiedener Elemente bestehe, so sieht der Lerngeübte und abstrakt Denkende leicht ein, dass es Moleküle von Elementen und Moleküle von Verbindungen gibt. Weiss er ausserdem, dass die Atome verschiedener Elemente unterschiedliche Massen haben, dass bei Atomen eines Elements aber die Masse gleich ist, so sieht er die Gesetze von den konstanten und multiplen Proportionen sofort ein und erkennt — andersherum aufgeklärt — dass sie ein sehr starkes Argument für die Richtigkeit der Atomvorstellung sind. Anhand der genannten Beispiele wird auch deutlich, dass es bei entwickeltem Abstraktionsvermögen sinnvoll ist, zusammenhängende Begriffsgefüge in relativ schneller Folge zu erlernen, weil die einzelnen Begriffe einander stützen und sich durch Abgrenzung verdeutlichen, wie dies z.B. bei den Begriffen

ionische Bindung - kovalente Bindung oder *Ionenverbindungen — Molekülverbindungen — Festkörperverbindungen* sichtbar der Fall ist.

Diesen lerntheoretischen Befunden entspricht die Motivationslage. Es ist recht aussichtslos, in dieser Altersstufe einen überwiegend induktiv geführten Unterricht treiben zu wollen. Ein frisch-fröhlicher Experimentalunterricht mit möglichst viel Schülerexperimenten, der Phänomene vielfältig erleben lässt, zu einer Reihe verallgemeinerungsfähiger Befunde führt (die dann schliesslich theoretisch überwölbt werden)

und — last not least — eine empirische Einstellung formt: Ein solcher Unterricht ist in der gymnasialen Oberstufe nicht mehr zu realisieren. Er scheitert an der Interessenlage der Schüler. Zwar ist es Gott sei Dank so, dass in unserer verkopften Schule vom manuellen Experimentieren auch in der Oberstufe noch ein gewisser Reiz ausgeht, den wir uns als Lehrer selbstverständlich zunutze machen sollten. Aber eine dauerhafte und starke Motivationshilfe stellt dieser Reiz nicht dar. Die Intention dieser Schüler ist vielmehr auf das System der erklärenden Regeln gerichtet, in dem man sich logisch-ableitend bewegen kann, aus dem heraus man also Prognosen für den Einzelfall zu treffen vermag. Dieses System möchte man kennenlernen und anwenden, nicht aber erneut induktiv herleiten und «beweisen». In dieser Altersstufe muss eher die Theorie zum Experiment motivieren als umgekehrt. Dieser Situation wird das oben umrissene unterrichtliche Vorgehen gerecht, und darum bietet es die Chance, in einer leistungsfähigen Altersstufe relativ viel Chemie zu lehren und zu lernen.

Diesen möglichen Positiva stehen allerdings gewichtige Negativa gegenüber, denen wir uns jetzt zuwenden müssen:

1. Die Entscheidungsfunktion des Experiments wird nicht deutlich. Es besteht die Gefahr, dass die Schüler die Chemie nicht als *empirische Wissenschaft* empfinden. Dies gilt vor allem für den praktikumsfrei geführten Unterricht; aber auch im Praktikum dienen die Experimente vor allem der beispielhaften Konkretisierung bekannter, theoretisch durchschaubarer allgemeiner Gesetzmässigkeiten; es handelt sich gewissermassen um auf den Labortisch herunter geholte Deduktionen. Das ist etwas anderes als die Ermittlung von Gesetzmässigkeiten durch experimentelle Prüfung von Vermutungen.

2. Das schnelle Eindringen in Begriffs- und Regelgefüge birgt die Gefahr des *Verbalismus* in sich. Verbalismus besteht im sprachlich richtigen Gebrauch von Begriffen, deren Bedeutung für den Sprecher diffus bleibt, weil er sie nicht in konkreten Problemsituationen erfahren hat. Der Gebrauch solcher verbal gelerten Begriffe ist für den Lernenden nutzlos, «wenn er nicht zuvor den Begriff in Bezug auf eine Klasse konkreter Situationen kennt. Es ist anzumerken, dass diese Beobachtung weitreichende Implikationen für die Unterrichtspraxis enthält. Hier liegt beispielsweise die fundamentale Begründung für die praktische Labortätigkeit im naturwissenschaftlichen Unterricht. Begriffe können durch sprachliche Mittel mobilisiert werden... Aber um passende Werkzeuge für das Nachdenken über und die Auseinandersetzung mit der realen Welt abzugeben, müssen Begriffe auf aktuelle Reizsituationen rückführbar sein. Diese liefern ihnen eine operationale Bedeutung, die auf keine andere Weise zu gewinnen ist» [1]; sie fehlt also beim Verbalisten.

3. Der dritte Nachteil ist mit dem zweiten verknüpft: Wenn die deduktive Plausibilität schon den Rückgriff auf experimentelle Erfahrungen im Schullabor als zweitrangig oder gar überflüssig erscheinen lässt, so gilt dies a fortiori für den Rückgriff auf Erfahrungen aus der Lebenswelt. Der Unterricht beschränkt sich weitgehend auf Probleme, die bei der Knüpfung des Netzes chemischer Begriffe auftreten. In der Sicht des Schülers *schrumpft Chemie auf das, was im Unterricht abläuft*; bei der Bewältigung von Lebenssituationen scheinen ihm chemische Kenntnisse wenig hilfreich zu sein. Dies gilt sowohl für Situationen, in denen er sich der Natur, der natürlichen Umwelt, gegenübergestellt sieht, als auch bei seinen Begegnungen mit der vom Menschen geschaffenen Umwelt, der gesellschaftlich gestalteten Umwelt, wie man heute gern sagt. Es ist nicht verwunderlich, dass infolgedessen auch die Motivation schrumpft. Zwar spielt die oben geschilderte intrinsische Motivation — also die Freude daran, sich in einem konsistenten Begriffssystem erklärend und ableitend zu bewegen — im Unterrichtsgeschehen eine wichtige Rolle, aber sie wirkt nur bei einem Teil der Schüler, und selbst bei diesen bedarf sie der Ergänzung.

2. Massnahmen, durch die sich die Nachteile verringern lassen

Ziehen wir ein kurzes Zwischenfazit. Zwar ist, wie ich meine, Ihre generelle Unterrichtsmethodik Ihren herangewachsenen Schülern angemessen, aber sie hat schwerwiegende Nachteile. Wie lassen sie sich vermeiden oder doch deutlich verringern? Dazu scheinen mir fünf Gruppen von Massnahmen besonders geeignet:

1. «Rettet die Phänomene» (*Wagenschein*).
2. Bauen Sie kurze problemlösende Phasen in den Unterricht ein.
3. Lassen Sie zur Wiederholung und Übung das Gelernte auf Phänomene oder Fragestellungen anwenden, die im Lernprozess nicht auftraten.
4. Beziehen Sie Ereignisse oder Entwicklungen aus der Geschichte der Chemie in den Unterricht ein, die
 - Chemie als Ergebnis der Tätigkeit kreativer, kooperierender Menschen zeigen;
 - Charakteristika der empirischen Naturwissenschaft Chemie erkennen lassen.
5. Greifen Sie beispielhaft Probleme aus dem Bereich «Chemie, Gesellschaft, Umwelt» auf, *jedoch nicht ohne die Erörterung sozialhistorisch auszuweiten*.

2.1. Zur «Rettung der Phänomene»

Mit *Wagenschein* bin ich der Auffassung, dass das Feld des Schulunterrichts nicht (allein) «die hastig bestiegene Ebene der physikalischen Begriffe» ist. «Das Feld der Schule ist der Weg zwischen den Phänomenen und der physikalischen Denkwelt, hin und auch immer wieder zurück» [2]. Dieser aus dem Kontext

gelöste Satz legt den Einwand nahe, jede Naturwissenschaft bewege sich doch zwischen empirischen Befunden und theoretischer Deutung, aber dieser Einwand geht fehl. *Wagenschein* zielt auf jene Basisphänomene, die man weithin für so selbstverständlich hält, dass sie nicht mehr Bestandteil des Unterrichts sind. Nehmen Sie sie wieder auf! Zeigen Sie den Schülern die «Brownsche Bewegung» nicht nur als Zick-Zack-Linie im Buch, sondern als wirklichen Vorgang, etwa die Bewegung von Teilchen des Zigarettenrauchs im Leyboldschen Rauchkammerchen oder das Zittern der Fettröpfchen in verdünnter Milch. Das Phänomen ist eindrucksvoll, und der Schluss von den sichtbaren gestossenen Teilchen auf die unsichtbaren stossenden vergisst sich nicht, weil er mit der Erinnerung an eine Betrachtung von Wirklichem einhergeht. Ein weiteres Beispiel: Gase nehmen einen Raum ein, jeder Schüler wird es Ihnen verbal bestätigen. Verzichten Sie dennoch nicht auf den Versuch, bei dem ein Analysen-trichter durch einen Gummistopfen geschoben wird, der im Hals einer Saugflasche steckt. Schiebt man auf die Olive der Flasche ein Stückchen Schlauch und klemmt ihn zu, so kann man den Trichter mit Wasser füllen, ohne dass es in die Flasche fliesst; beim Öffnen des Schlauchstücks aber geschieht dies kontinuierlich und quantitativ. Auch das ist für manchen theoretisch informierten, aber an Erfahrung armen Schüler ein kleines Aha-Erlebnis. Ausserordentlich eindrucksvoll ist der Versuch, bei dem man Wasser oder Alkohol im Exsikkator durch Druckverminderung zum Sieden bringt; dieser tatsächliche Befund trifft viele Schüler unerwartet. (Dies auch dann, wenn das Zustandsdiagramm vorher theoretisch behandelt worden ist; soviel Wirklichkeitserfassung hatte man ihm gar nicht zugetraut.) Verzichten Sie beim Unterrichtsgegenstand «Elektrochemie» auch nicht darauf, auf einem Zinkblech einen Kupferüberzug dadurch zu erzeugen, dass Sie dieses Blech einfach in eine Kupfersalzlösung halten, und auf analoge Weise ein Kupferblech mit einer Silberschicht überziehen (wobei ich eine Versuchsausführung im Auge habe, die zu deckenden, metallisch glänzenden Überzügen führt, nicht zu einem schwarzen Schlamm). Viele Schüler erwarten solche Effekte beim Einsatz elektrischen Stromes, weil sie etwas über das Galvanisieren gehört haben. Dass es ohne Strom geht, überrascht und beeindruckt sie, was der Erörterung der Spannungsreihe zugute kommt. Eine Kombination von zwei Halbelementen, die einen Minimotor treibt, vervollständigt diese kleine Versuchsreihe. — Bei der Umsetzung einer Säure mit Alkohol entstehen ein Ester und Wasser. Führt man diesen Versuch mit Toluol als Lösungsmittel durch, und kreist man das entstehende Wasser aus, identifiziert es durch Siedepunkt und weisses Kupfersulfat — dann ist dieses Entstehen von Wasser erlebte Realität und damit etwas ganz anderes als das Auftreten von H₂O in einem Reaktionsschema, und sei es noch so plausibel!

Meine grundsätzlichen Äusserungen zu Ihrem Unterricht sind wohl so deutlich ausgefallen, dass nicht der Verdacht aufkommt, ich plädierte für einen theoretisch anspruchslosen, um nicht zu sagen primitiven Chemieunterricht. Die vorgeschlagenen Experimente nehmen dem Unterricht nichts weg! Sie verknüpfen aber theoretische Überlegungen mit erlebter Wirklichkeit. Dies zeigt die Relevanz des Unterrichts und erhöht unsere — der Lehrenden — Glaubwürdigkeit. Glaubwürdigkeit ist hier nicht im Sinne induktiven «Beweisens» gemeint (von Induktion ist in diesem Zusammenhang keine Rede), sondern im Sinne des gesunden Menschenverstandes: Es gibt erstaunliche Phänomene, die des Verständlichmachens aus Ursachen bedürfen! — Ich streite nicht ab, dass es auch im Praktikumsunterricht einzelne Versuche geben mag, die die beschriebene Wirkung ausüben. In der Regel sind diese Versuche aber spezieller und theoriebestimmter Art; ich hatte sie eingangs als «auf den Labortisch heruntergeholte Deduktionen» bezeichnet.

2.2. Zum Einbau kurzer, problemlösender Phasen

Kurze problemlösende Phasen unterbrechen den nachvollziehenden Aufbau der Hierarchie chemischer Begriffe und Regeln; sie appellieren an andere Fähigkeiten des Schülers, und dies wirkt — wie jede methodische Abwechslung — anregend, unter Umständen sogar herausfordernd. An drei Beispielen möchte ich ein solches Vorgehen verdeutlichen.

Das erste ist ganz einfacher Art. Die Brönstedtsche Säure-Base-Theorie soll erarbeitet und als sinnvoll erkannt werden. Vorausgesetzt sei, dass die Arrheniusche Definition den Schülern bekannt ist und durch Kenntnis von mehr Substanzen auf eine breitere Basis gestellt werden soll. Dazu untersuchen die Schüler eine Reihe wässriger Lösungen von verschiedenen Stoffen mit Indikatoren auf eine alkalische oder saure Reaktion hin. Der Einsatz von Stoffen, die schon durch ihre Benennung als Säuren oder Laugen erkennbar sind, führt zum erwarteten Ergebnis (Essigsäure, Ameisensäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Kalilauge), Kalkwasser und Barytwasser treten als Laugen hinzu. Auch Salze werden in die Untersuchung einbezogen. Dabei zeigt sich, dass zwar die Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumnitrat neutral reagieren — wie erwartet — dass aber die Lösung von Natriumacetat alkalisch reagiert. Warum? Im Gitter dieses Salzes gibt es doch keine Hydroxidionen, die sich im Wasser hätten verteilen können. Die Schüler finden die Lösung, spätestens dann, wenn der Lehrer ihre Aufmerksamkeit auf das polarisierte H_2O -Molekül gelenkt hat. Der überraschende Befund lässt die Frage aufwerfen: Gibt es auch Salze, deren wässrige Lösung sauer reagiert, obwohl sie keine Protonen im Gitter enthalten? Ja! Experimentell wird festgestellt, dass eine wässrige Lösung von Ammoniumchlorid sauer reagiert. Wiederum bemühen sich die Schüler mit Erfolg

um eine Erklärung. Sie sehen auch ein, wie vorteilhaft es ist, solche protolytisch aktiven Anionen und Kationen in die Säure-Base-Definition mit einzubeziehen; ebendies ist das Ziel *Brönstedts*.

Ein zweites Beispiel: Sie wollen die Tetraederstruktur des Methans erarbeiten lassen; die Schüler sollen also die Winkel herausfinden, die die Bindungen des gesättigten Kohlenstoffatoms miteinander bilden [3]. Der Lehrer gibt vor, dass die Valenzelektronenpaare einander abstossen, infolgedessen also die Anordnung verwirklicht wird, bei der diese Elektronenpaare (und damit die Bindungspartner) den grösstmöglichen Abstand voneinander haben. Sofort gefunden wird dann eine Anordnung mit vier 90° -Winkeln. Der Lehrer beharrt darauf, dass dies nicht die wirkliche Anordnung sei; es gebe eine mit vier ebenfalls gleichen, aber grösseren Bindungswinkeln. (Sie können ausserdem darauf verweisen, dass die von den Schülern vorgeschlagene Struktur zwei unterschiedliche Disubstitutionsprodukte voraussehen lasse, die man aber nicht habe finden können). Falls nötig, kann man den Schülern dadurch auf die Sprünge helfen, dass man sie nach anderen Anordnungen mit ebenfalls 90° -Winkeln fragt. Dem einen oder anderen fällt dann ein, dass eine Bindung ja auch senkrecht auf der Papier- oder Tafelenebene stehen kann. Das löst zwar nicht das Problem (im Gegenteil: der ausserhalb der Ebene liegende Bindungspartner ist einem der drei anderen näher als vorher), aber die Aufmerksamkeit der Schüler ist nun auf die dritte Dimension des Raumes gelenkt.

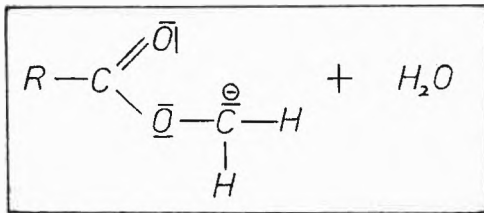
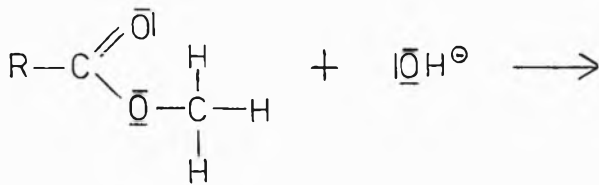
Leichter und quantitativ exakter gelingt die Problemlösung mit Hilfe *dieser* Vorrichtung* [4]. Je drei Schüler erhalten ein solches Bündel und werden aufgefordert, zunächst zwei, dann drei und schliesslich alle vier Kugeln so anzuordnen, dass die Abstände zwischen ihnen gleich und möglichst gross sind. Die lineare Konfiguration und auch die ebene Anordnung mit 120° -Winkeln werden leicht gefunden. (Die Winkel werden mit einem grossen Winkelmesser bestimmt, darum muss die Gruppe drei Schüler umfassen: zwei zum Halten der Fäden, einen zum Messen.) Bei der Vierer-Anordnung tritt wiederum das ebene Kreuz mit 90° -Winkeln auf, daneben aber auch die richtige Anordnung mit Winkeln von «ungefähr 110° », die nun als «tetraedrisch» bezeichnet wird. Sie allein erfüllt die Bedingungen. (Das ebene Kreuz täuscht dies nur vor, weil man sich bei der Prüfung gern auf die je benachbarten Atome beschränkt und übersieht, dass der Abstand zwischen gegenüberliegenden Atomen wesentlich grösser ist.)

Ein drittes, komplizierteres Beispiel: Thematisiert wird die alkalische Spaltung von Estern [5]. (Den Schülern sind Carbonsäuren und Alkohole aus dem

* Es handelt sich bei ihr um zwei bunte Schnüre von etwa 60 cm Länge, die an den Mittelpunkten miteinander verknüpft wurden. An den so entstehenden vier Enden sind Holzkugeln von etwa 4 cm Durchmesser befestigt.

vorhergehenden Unterricht bekannt; von Estern kennen sie die Strukturformel mit der funktionellen Gruppe -COOR.) Auf Aufforderung des Lehrers führen die Schüler die Rojahn-Probe durch; sie geben also das Rojahn-Reagenz** zu einem (ihnen nicht näher benannten) Ester; nach kurzer Zeit entfärbt sich das Reaktionsgemisch. Die Schüler schliessen daraus, dass Hydroxidionen verbraucht werden. Welche Reaktion gehen sie ein?

Schüler eines 11. Schuljahres äusserten dazu folgende Vermutungen:*** Estermoleküle geben Protonen an Hydroxidionen ab, wobei «Ester-Ionen» und Wasser entstehen:

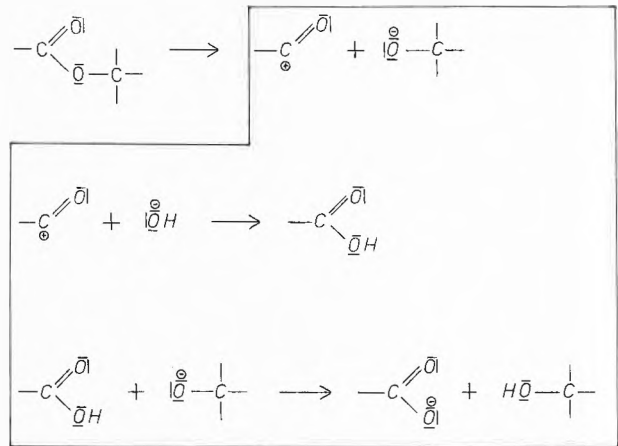


Dem widersprachen andere; von Wasserstoffatomen am Kohlenstoffatom sei eine solche Reaktion nicht zu erwarten. Nicht der Ester, sondern das Hydroxidion selbst gebe ein Proton ab und gehe dabei in das Oxid-Anion über. Dagegen wurde eingewandt, dass das Oxid-Anion mit Wasser wieder unter Bildung von Hydroxidionen reagieren würde, deren Konzentration sich also nicht verringere. Schliesslich brachte ein Schüler eine ganz andere Möglichkeit ins Gespräch ein: Zunächst könne doch das Estermolekül aufgespalten werden, und eines der Spaltstücke könne mit den Hydroxidionen reagieren. Daraufhin formulierten die Schüler folgendes Spaltungsschema (2):

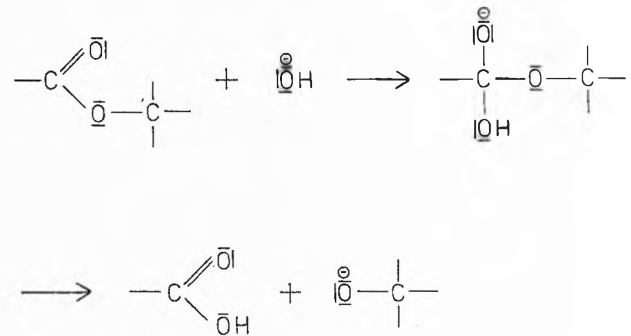
Das beim ersten Schritt entstehende positive Ion ist ein guter Partner für ein Hydroxidion; beide gehen in ein Carbonsäuremolekül über. Dieses gibt dann ein Proton an das andere Spaltstück ab, ein stark basisches Alkoholat. Trifft dieses Schema zu, so müsste ein Alkohol entstehen, und die Schüler schlugen vor,

** Das Rojahn-Reagenz ist eine wässrig-alkoholische Natronlauge, die mit Phenolphthalein rot gefärbt ist.

*** Sowohl die Konzeption des geschilderten Unterrichtsabschnittes als auch der Bericht über die Erfahrungen, die bei seiner praktischen Erprobung gesammelt wurden, stammen von A. Gramm und E. Sumfleth [5]. Die von den Schülern selbst an der Tafel fixierten Formelvorschläge sind durch Kursivschrift und Einrahmen gekennzeichnet.



diesen mit Cerammonitrat nachzuweisen. Zu diesem Zweck muss natürlich der Ester mit wässriger Natronlauge erwärmt werden, und tatsächlich lässt eine Probe dieses Reaktionsgemischs die Farbe der Cerammonitrat-Lösung von rosa nach tiefrot umschlagen. Die Schüler fühlen sich bestätigt, und der Lehrer bestätigt ihnen, dass ihre Vermutungen und Schlüsse bezüglich der Endprodukte richtig sind, bezüglich des Reaktionsablaufs den Vorstellungen der Chemiker nahekommen. Allerdings seien diese der Meinung, dass zuerst die Anlagerung des Hydroxidions erfolge, und dann die Spaltung:



Dabei stellt der Lehrer die positive Partialladung am Carbonyl-Kohlenstoffatom heraus, ebenso die Fähigkeit des Carbonyl-Sauerstoffatoms, ein Elektronenpaar der Doppelbindung allein zu übernehmen. Dieses Wissen ist für das Verständnis weiterer Reaktionswege wichtig, z.B. auch für das Entstehen von Estern unter saurer Katalyse.*

2.3. Zur Wiederholung und Übung

Meine dritte Empfehlung richtet sich auf die Wiederholung und Übung. Jeder Praktiker weiss, dass ohne sie kein dauerhafter Lernerfolg eintritt. Viel mehr aber weiss man nicht, die Psychologen lassen uns hier weitgehend allein. Das Wenige, was bekannt ist, lässt sich folgendermassen zusammenfassen [6]:

a) Auch sinnvolle Texte bedürfen der Wiederholung.

* Fussnote siehe folgende Seite!

Auf diese Weise gelangt das flüchtig Aufgenommene in den Langzeitspeicher des Gedächtnisses.

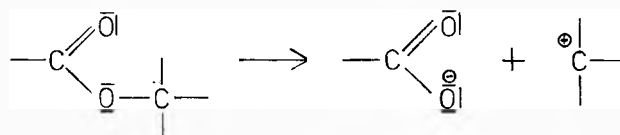
b) Eine Häufung reiner Einprägungswiederholungen trägt wenig zum Aufbau einsichtig erfasster Denkstrukturen bei. Sie begünstigt die Langeweile und lässt die Motivation schwinden.

c) Für die Wiederholung ist eine variierte Form der Darbietung günstig. Aber: «Dies sollte nicht zu einer Überstrapazierung des Begriffs Variation Anlass geben. Wie sich zeigt, wird eine vom Lernprozess selbst allzu verschiedene Nacharbeitung nicht mehr als Wiederholung empfunden» [7]. Sie erscheint als konkurrierendes Neulernen.

d) Die Wiederholung sollte nicht unmittelbar nach dem Lernprozess stattfinden. Sie wirkt bei zeitlicher Distanz besser.

Die Punkte b und c weisen uns an, die Wiederholung nicht in Form einer identischen Reproduktion ablaufen zu lassen. *Statt dessen sollte der Lehrer die Schüler mit etwas Neuem konfrontieren*, dessen Bewältigung die Formulierung und Anwendung des zu wiederholenden Stoffes erfordert. Nehmen wir z.B. an, es seien die Aggregatzustände besprochen und mit dem unterschiedlichen Ordnungszustand und Bewegungsverhalten der Teilchen erklärt worden. Zur Sprache (und hoffentlich auch zur Veranschaulichung im Modell!) kam also, dass die Teilchen eines Stoffes im festen Zustand dieses Stoffes regelmässig und dicht beieinander angeordnet sind, dass sie im flüssigen Zustand ungeordnet aneinander vorbeigleiten, und dass sie sich im gasförmigen Zustand voneinander getrennt haben, um sich innerhalb eines vergrößerten Raumes schnell zu bewegen. Die Wiederholung dieser Sachverhalte könnte von einer bildlichen Darstellung ausgehen (siehe Abb. 1). Sie zeigt das Verhalten je eines gasförmigen, flüssigen und festen Stoffes unter Druck. Die Schüler erkennen (und der Lehrer vergewissert sich dessen): Gase kann man stark komprimieren, Flüssigkeiten ganz wenig, feste Stoffe nicht. Was

* Während des geschilderten Ablaufs der Problemlösung hält sich der Lehrer weitgehend zurück. Nur in einem Falle kommt er nicht umhin, sein besseres Wissen zur Geltung zu bringen: wenn nämlich (wie im Unterricht geschehen) in der Folge des ersten Spaltungsvorschlages ein anderer gemacht wird, und zwar dieser:



Er wird empfohlen durch die einleuchtende Feststellung, so komme man viel schneller zum Alkohol; das Hydroxidion könne nun unmittelbar mit dem positiven Ion reagieren. Man kann in dieser Situation die Schüler noch dazu anregen, den unterschiedlichen Verbleib des Sauerstoffatoms festzustellen und die Idee einer «Kennzeichnung» der Atome zu entwickeln; dann aber muss man mitteilen, dass die Ergebnisse bei Versuchen mit «gekennzeichneten» (isotopen) Sauerstoffatomen die zweitgenannte Spaltungsart für die überwiegende Mehrheit der Ester ausschliessen.

mag die Ursache dieses unterschiedlichen Verhaltens sein? Bei der Begründung kommt das mikroskopische Bild der Aggregatzustände noch einmal ausführlich zur Sprache und wird mit einem zusätzlichen empirischen Befund verknüpft.

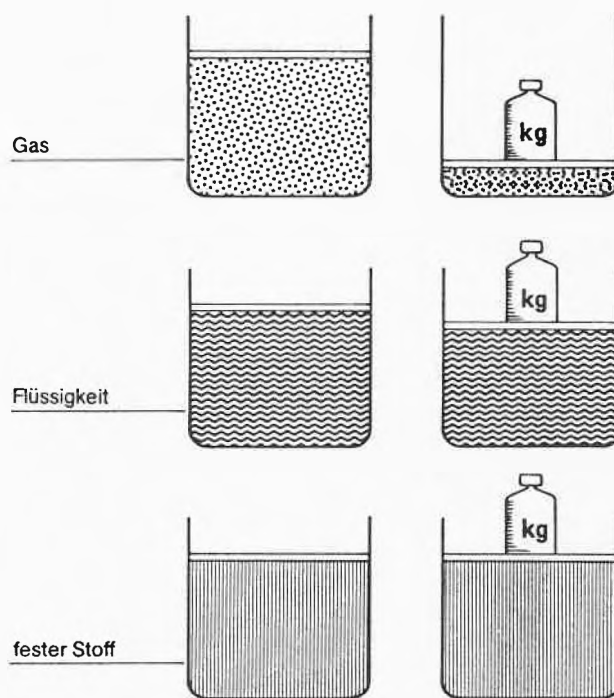


Abb. 1: Graphische Darstellung zur Verdeutlichung der Kompressibilität gasförmiger, flüssiger und fester Stoffe, die zur wiederholenden Erörterung der Anordnung und Bewegung von Teilchen in den drei Aggregatzuständen anregen kann. Näheres siehe im Text.

Das ist ein recht einfaches Beispiel. Aber solche Möglichkeiten intelligenten Wiederholens und Übens lassen sich auch bei komplexeren Lehrgehalten finden; hier dürfte es sogar leichter sein. Nehmen wir an, Sie hätten die kovalente Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen mit dem Einander-Durchbringen zweier sp^3 -Hybridorbitale verständlich gemacht. Die Schüler kennen Orbitale als Raumgebiete um den Atomkern, in denen (korpuskulare) Valenzelektronen sich bewegen. Sie vollziehen nach, dass im Durchdringungsgebiet eine hohe negative Ladungsdichte auftritt (weil es von zwei Elektronen «befahren» wird), dass dieses Gebiet anziehend auf beide positiven Kerne wirkt, und dass die Kerne dieser Anziehung so lange folgen, bis ihre gleichsinnige Ladung zu einer Abstoßung führt, die der Anziehung durch das Durchdringungsgebiet die Waage hält. Die Schüler erkennen auch, dass diese bei einem bestimmten Abstand eintretende Kompensation einen Zustand minimaler Energie darstellt. Will man nämlich den Abstand vergrößern, so muss man Arbeit gegen die anziehende Kraft des Durchdringungsgebietes leisten; will man ihn verkleinern, so muss man gegen die Abstoßung anarbeiten, die beide Kerne aufeinander ausüben. Das Energie-

Abstands-Diagramm bringt diesen Sachverhalt zum Ausdruck (siehe Abb. 2). Diesen relativ stabilen Zustand geringer Energie nennen wir eine Bindung.

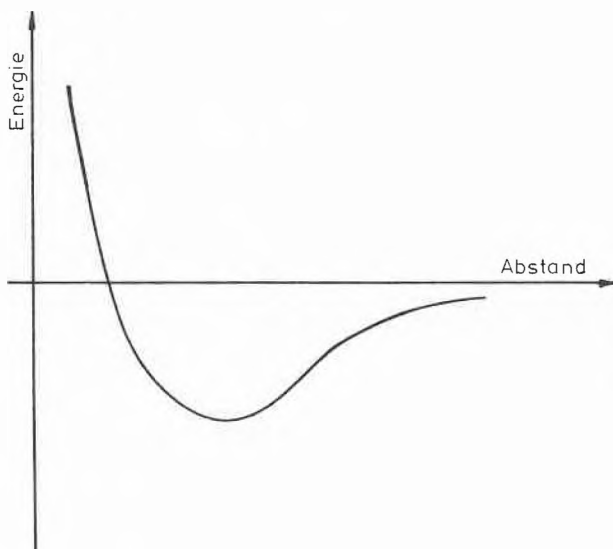


Abb. 2: Energie-Abstands-Diagramm (nur bindender Zustand) für eine C..C-Einfachbindung (σ -Bindung). Näheres siehe im Text.

In der darauffolgenden Stunde nun beginnt der Lehrer nicht mit der Wiederholung, sondern er behandelt zunächst die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Bei ihr tritt zu einer Durchdringungszone in der Kernverbindungsline noch ein zweigeteiltes zusätzliches Durchdringungsgebiet oberhalb und unterhalb dieser Linie. Dies stellt der Lehrer dar, mehr nicht. Dann konfrontiert er die Schüler mit einem Graphen (Abb. 3) und bittet sie, ihm folgendes zu erklären (aus Ursachen verständlich zu machen):

a) Warum liegt das Energieminimum bei der Doppel-

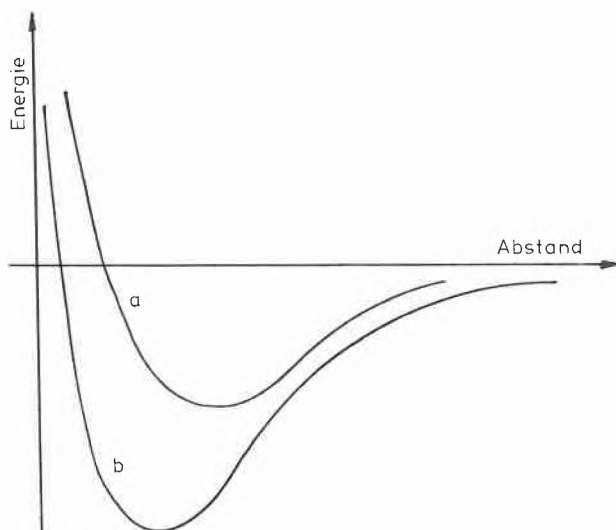


Abb. 3: Energie-Abstands-Diagramm (nur bindende Zustände) für eine C..C-Einfachbindung (a) und Doppelbindung (b).

bindung bei einem kürzeren Abstand als bei der Einfachbindung?

b) Warum liegt das Energieminimum bei der Doppelbindung tiefer?

Bei der Antwort auf beide Fragen muss auch der Gehalt der vorangegangenen Stunde verstanden zur Sprache gebracht werden.

Als drittes Beispiel sei eines mit mittlerem Schwierigkeitsgrad benannt. Es soll unter anderem zeigen, dass auch eine umfangreichere Wiederholung durch Erörterung von neu Erfahrenem angestossen werden kann. Anstoss zur Wiederholung gibt in diesem Fall ein Phänomen. Angenommen sei, dass der Lehrer nach einem entsprechenden Unterrichtsabschnitt die Begriffe Gitterenergie, Hydratationsenergie, die Konkurrenz von beiden beim Lösungsvorgang, und die Herabsetzung der Gefrieretemperatur von Lösungen wiederholen möchte. Zu diesem Zweck lässt er zu Beginn der Stunde von einigen Schülern vor den Augen der anderen zwei Lösungen und ein Gemisch herstellen:

- einmal eine Lösung von wasserfreiem Calciumchlorid in Wasser;

- zum anderen eine Lösung von Calciumchlorid mit 6 Molekülen Kristallwasser in Wasser;

- zum dritten ein Gemisch aus dem wasserhaltigen Salz und Eis.

Alle Schüler beobachten, was dabei geschieht: Die Temperatur der erstgenannten Lösung steigt, die der zweiten sinkt, die des Gemisches sinkt extrem. «Warum?» — so fragt der Lehrer und fragen die Schüler sich selbst. Wiederum ist der sinnvolle Einsatz (und damit eine verstehende Wiederholung von Gelerntem) erforderlich.

2.4. Zur Einbeziehung von Ereignissen und Entwicklungen aus der Chemiegeschichte

Als erstes der Beispiele, die die empfohlene Einbeziehung der Chemiegeschichte in den Unterricht verdeutlichen sollen, nenne ich einen geradezu klassischen Topos dieser Geschichte: die Aufstellung der Benzolformel durch Kekulé im Jahre 1865. Die Strukturtheorie der Aliphaten hatte dank Couper, Kekulé und Butlerow grosse Fortschritte gemacht; man kannte den Bau vieler Kohlenwasserstoffe und konnte sogar die Strukturisomerie erklären. Aber das Benzol schien sich dieser Theorie zu entziehen. Elementaranalyse und Molmassenbestimmung forderten eine C_6H_6 -Einheit. Wie sollte aber ein solches Molekül gebaut sein? Die Lösung dieses Problems hielt Kekulé für ausserordentlich wichtig.

«Wann immer Kekulé ... mit Kollegen zusammentraf, wies er unerschütterlich darauf hin, dass die Benzolformel gefunden werden müsse, wenn man in der organischen Chemie vorankommen wolle ... Allmählich begann man schon, sich über Kekulé lustig zu machen. Gerade 31 Jahre alt, war er starrsinnig wie ein Neunzigjähriger. Schliesslich gab es noch genug zu erforschen; musste es denn unbedingt das verdammte Benzol sein?» [8].

Aber *Kekulé* suchte unverdrossen über fünf Jahre hinweg nach einer Lösung. Wie er sie fand, hat er selbst beschrieben:

«Während meines Aufenthaltes in Gent in Belgien bewohnte ich elegante Junggesellenzimmer in der Hauptstrasse. Mein Arbeitszimmer aber lag nach einer engen Seitengasse und hatte während des Tages kein Licht. Für den Chemiker, der die Tagesstunden im Laboratorium verbringt, war dies kein Nachteil. Da sass ich und schrieb an meinem Lehrbuch; aber es ging nicht recht; mein Geist war bei anderen Dingen. Ich drehte den Stuhl nach dem Kamin und versank in Halbschlaf. Wieder gaukelten die Atome vor meinen Augen. Kleinere Gruppen hielten sich diesmal bescheiden im Hintergrund. Mein geistiges Auge, durch wiederholte Gesichte ähnlicher Art geschärft, unterschied jetzt grössere Gebilde von mannigfacher Gestaltung. Lange Reihen, vielfach dichter zusammengefügt; alles in Bewegung, schlangenartig sich windend und drehend. Und siehe, was war das? Eine der Schlangen erfasste den eigenen Schwanz und höhnisch wirbelte das Gebilde vor meinen Augen. Wie durch einen Blitzstrahl erwachte ich; auch diesmal verbrachte ich den Rest der Nacht, um die Konsequenzen der Hypothese auszuarbeiten» [9].

Bei allem Respekt vor den Grossen der Wissenschaft muss man solche Schilderungen nicht unkritisch nachvollziehen, auch nicht in der Schule! Der Psychologe *Guilford* hat wohl nicht unrecht, wenn er meint, solche Berichte seien eher dramatisch als überprüfbar [10]. Dennoch lassen *Kekulé's* Worte drei Gegebenheiten erkennen, die die Psychologen für einigermaßen gesichert halten:

- Es gibt eine Gerichtetheit auf die Lösung der Aufgabe, die auch bei manifestem Steckenbleiben nicht aussetzt;
- Problemlösungen können als uns einfallend, quasi passivisch, erlebt werden;
- solche Einfälle müssen auf ihre tatsächliche Brauchbarkeit überprüft und gegebenenfalls abgeändert werden [11].

Das tat auch *Kekulé*, indem er z.B. für das regelmässige Sechseck die Möglichkeiten des Auftretens isomerer Derivate untersuchte und mit den bekannten Isomeren verglich. — Das Beispiel verdeutlicht gut, wie Einbildungskraft und kritischer Verstand beim Entstehen von Naturwissenschaft zusammenwirken. Mehrere solcher Beispiele sollten den Schülern zeigen, dass chemische Erkenntnisse trotz intersubjektiver Geltung von Individuen erarbeitet werden, die experimentieren, nachdenken, sich mündlich und schriftlich austauschen und ihre Ergebnisse tradieren. Die Schüler empfinden die Behandlung solcher Aspekte der Naturwissenschaften gewissermassen als Erholungspause von der strengen Intersubjektivität; es treten handelnde Individuen auf, mit denen man sich identifizieren oder über die man den Kopf schütteln kann, die jedenfalls Anteilnahme wecken.

Als zweites Beispiel für eine historische Entwicklung, die man in den Unterricht einbeziehen kann und sollte, sei die Entstehung der Atomtheorie *Dalton's* genannt. Sie ist vor allem aus wissenschaftstheoretischen Gründen interessant; manche Chemiehistoriker meinen, mit ihr beginne die empirische Wissenschaft Chemie. — Um die Wende vom 18. zum 19. Jahrhun-

dert gab es zwischen *Berthollet* und *Proust* einen lebhaften Streit, der über ein Jahrzehnt lang die wissenschaftliche Öffentlichkeit beschäftigte. *Berthollet* behauptete, die Gewichtsverhältnisse miteinander reagierender Stoffe könnten sich — je nach den Reaktionsbedingungen — stetig ändern; *Proust* dagegen behauptete, diese Verhältnisse seien konstant. Der Streit wurde durchaus empirisch geführt; beide Kontrahenten beriefen sich auf die Ergebnisse von Wägungen. In unermüdlicher und präziser Arbeit vermochte *Proust* seinen Standpunkt durch immer mehr empirische Befunde zu untermauern und gelangte so zum «Gesetz der konstanten Proportionen». *Proust* hat dieses Gesetz induktiv gefunden; durch Verallgemeinerung von Beobachtungsergebnissen gelangte er zu einem empirischen Allsatz. Eine Begründung für diese doch auffallende Gesetzmässigkeit hat *Proust* nicht gegeben, dazu dachte er zu ausschliesslich empirisch. Eine Erklärung des Gesetzes der konstanten Proportionen auf einer theoretischen Grundlage gab *John Dalton* im Jahre 1808. («Erklärung» bedeutet hier ein Verständlichmachen aus Ursachen.) Er griff dazu auf den in der Philosophie bereitliegenden traditionsreichen Begriff des Atoms zurück. Aber nicht dieser Rückgriff ist das Verdienst *Dalton's*; er spricht von den Atomen als von etwas, das jedermann längst bekannt ist. Entscheidend ist, dass *Dalton* den vorhandenen Spekulationen über die Atome keine weiteren hinzufügte; er schrieb vielmehr seinen Atomen Eigenschaften zu, deren Konsequenzen experimentell prüfbar waren. Allen Atomen eines Elements komme — so *Dalton* — die gleiche Masse zu, Atomen unterschiedlicher Elemente aber unterschiedliche Massen. Ist nun Verbindungsbildung aus Elementen ein Zusammentreten von Atomen in einem festen Zahlenverhältnis, so *müssen* sich konstante Proportionen ergeben.

Eine solche Deutung ist offensichtlich etwas anderes als eine Verbreiterung der empirischen Basis durch neue Experimente. Die grosse Fruchtbarkeit der Theorie zeigte sich sofort bei der Formulierung des 'Zweiten Stöchiometrischen Gesetzes', das auch Dalton'sches Gesetz genannt wird. Es ist das Gesetz der multiplen Proportionen. Schon *Proust* hatte entdeckt, dass bei der Verbindungsbildung zwischen manchen Elementen mehrere Proportionen möglich sind. Er fand zum Beispiel, dass Zinn und Sauerstoff sich sowohl im Verhältnis von 88,1% Zinn und 11,9% Sauerstoff als auch im Verhältnis von 78,7% Zinn und 21,3% Sauerstoff miteinander verbinden. *Proust* stiess aber nicht zur Erkenntnis der multiplen Proportionen vor; er begnügte sich damit — gegenüber *Berthollet* — darauf hinzuweisen, dass, wenn schon zwei Elemente in verschiedenen Gewichtsverhältnissen zusammenträten, auch diese Verhältnisse festgelegt und konstant seien,

dass also Zinnoxide mit Gehalten von beispielsweise 87, 86, 85, 84... Prozenten Zinn nicht auftreten. *Dalton* ging darüber hinaus. Er rechnete die verschiedenen Sauerstoffanteile auf die gleiche Masse Zinn um:

$$\frac{88,1 \text{ Teile Zinn}}{11,9 \text{ Teile Sauerstoff}} = \frac{100 \text{ Teile Zinn}}{x}$$

$$x = 13,5 \text{ Teile Sauerstoff;}$$

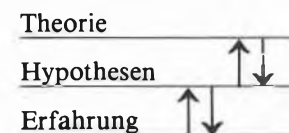
$$\frac{78,7 \text{ Teile Zinn}}{21,3 \text{ Teile Sauerstoff}} = \frac{100 \text{ Teile Zinn}}{y}$$

$$y = 27,0 \text{ Teile Sauerstoff.}$$

13,5 verhält sich zu 27,0 wie 1 zu 2; hier sind an einem Beispiel die einfachen ganzen Zahlen zu erkennen, von denen das Zweite Stöchiometrische Gesetz spricht. *Dalton* hat es durch einfache Proportionsrechnungen aus dem empirischen Material *Prousts* herausgelesen. Für ihn liegt die Deutung des Befundes auf der Hand: Im ersten Falle verbindet sich 1 Atom Zinn mit 1 Atom Sauerstoff; im zweiten Falle verbindet sich 1 Atom Zinn mit 2 Atomen Sauerstoff. Bei der gleichen Masse aller Sauerstoffatome müssen sich also die (mit der gleichen Anzahl von Zinnatomen verbundenen) Sauerstoffmassen wie 1:2 verhalten.

Das historische Beispiel lässt gut erkennen, dass ein empirischer Befund seine Erklärung keineswegs mit sich bringt. Die theoretische Deutung schöpft aus zusätzlichen Quellen. Das Beispiel zeigt weiterhin das Ineinandergreifen von Theorie und Empirie: Einerseits ermöglicht die Theorie die Deutung des empirischen Befundes, andererseits stützt der Befund die Theorie. Erst durch diese Vermittlung entsteht eine empirische Wissenschaft.

Um die Zusammenhänge zwischen Theorie und Empirie angemessen zu verdeutlichen, ist ein dreistufiges (nicht ein zweistufiges!) Schema erforderlich, bei dem sich zwischen die Ebenen der Erfahrung und der Theorie die Ebene der Hypothesen schiebt:



Bei unserem Beispiel, und zwar zunächst beschränkt auf das Gesetz der konstanten Proportionen, wird die Erfahrung durch die *Proustschen* Einzelbefunde repräsentiert: In der Verbindung A ist das Massenverhältnis der anwesenden Elemente konstant, in der Verbindung B ist es konstant, in C ebenfalls und so fort. Die Hypothese ist dann der verallgemeinernde Satz: In ein und derselben Verbindung (gemeint ist: in allen Verbindungen) ist das Massenverhältnis der anwesenden Elemente konstant. Man mag diese Hypothese ein Gesetz nennen, aber in bezug auf die vielen, vielen von *Proust* nicht untersuchten Verbindungen bleibt die Aussage natürlich hypothetisch. Erklärt,

aus Gründen verständlich gemacht, wird dieser Allsatz durch die Theorie *Daltons*. Wir Naturwissenschaftler pflegen gern zu sagen, dass die Theorie aus empirischen Daten von uns erschlossen werde. Diese Formulierung mag hingehen, wenn nicht übersehen wird, dass wir dazu auch theoretische Begriffe und Setzungen heranziehen, die der empirische Befund keineswegs mit sich führt.

Unser Schema kann auch von oben her durchlaufen werden. Die Theorie *Daltons* legt die Überlegung nahe, dass beim Zusammentreffen von Atomen mehrere Zahlenverhältnisse möglich sind; A und B können zu AB , AB_2 , AB_3 zusammentreten. Daraus lässt sich die Hypothese ableiten: In einer solchen Verbindungsreihe müssen sich die Massen von B wie 1:2:3 verhalten. Die empirische Prüfung dieser Hypothese muss an konkreten Einzelbefunden erfolgen; in unserem Beispiel geschah sie (zunächst) anhand des *Proustschen* Erfahrungsmaterials.

Manches spricht dafür, dass *Daltons* Gedankengang so verlaufen ist: Von den konstanten Proportionen zur Theorie, von der Theorie zum Herausfinden der multiplen Proportionen. Wir können diese Reihenfolge auf sich beruhen lassen; eine prinzipielle Bedeutung kommt ihr jedenfalls nicht zu. Keiner der beiden Wege (von unten nach oben, oder von oben nach unten) hat einen prinzipiellen Vorrang vor dem anderen. Die Wissenschaftsgeschichte kennt Exempla für beide. So entwickelten — um zu unserem dritten Beispiel zu kommen — *Bunsen* und *Kirchhoff* um 1860 das Verfahren der Spektralanalyse. Sie gaben sich nicht mehr mit der Färbung zufrieden, die bestimmte Substanzen der Flamme verleihen, in die man sie hineinhält, sondern *Bunsen* und *Kirchhoff* untersuchten diese gefärbten Flammen mit Hilfe eines Prismas. Dabei fanden sie insbesondere heraus, dass jedes chemische Element im gasförmigen Zustand unter gleichen Bedingungen immer das gleiche Linienspektrum aussendet. Dieses Spektrum ist bei jedem Element anders und spezifisch; an ihm kann man das Element erkennen.

Die Spektralanalyse erwies sich als überaus brauchbar. *Bunsen* und *Kirchhoff* selbst entdeckten mit ihrer Hilfe das Rubidium und Caesium, als sie roten und blauen Linien nachgingen, die keinem der bekannten Elemente zuzuordnen waren. Diese Entdeckung geschah zunächst in mineralischer Substanz, dann auch in der Bad Dürkheimer Heilquelle, die *Bunsen* auf Bitten des Kurdirektors hin untersuchte; dabei wurden zur Isolierung von Salzen der beiden Elemente 40 m³ der Sole eingedampft. Im Jahre 1868 beobachteten *Janssen* und *Lockyer* eine helle gelbe Linie im Spektrum der Sonne, die *Lockyer* einem noch unbekanntem Element zuordnete, das er Helium nannte. Viele Jahre später erst fand man diese Linie auch bei irdischem Material, in einer Gasprobe aus dem Krater des Vesuvus, auch bei Gasen, die man durch Säurebehandlung von Uranmineralien freisetzte.

Diese analytische Brauchbarkeit führte dazu, dass die Spektren mit ständig wachsender Genauigkeit vermessen wurden. Aber diese empirische Arbeit half zunächst nicht weiter; man konnte die Spektren nicht theoretisch deuten. Diese Interpretation geschah erst 1913 durch *Bohr* und in Weiterentwicklung des Bohr'schen Ansatzes durch *Sommerfeld*. *Sommerfeld* schrieb im Jahre 1919:

«Seit der Entdeckung der Spektralanalyse konnte kein Kundiger zweifeln, dass das Problem des Atoms gelöst sein würde, wenn man gelernt hätte, die Sprache der Spektren zu verstehen. Das ungeheure Material, welches sechzig Jahre spektroskopischer Praxis aufgehäuft haben, schien allerdings in seiner Mannigfaltigkeit zunächst unentwirrbar» [12].

So sehr und so lange kann die Empirie der Theorie vorauslaufen!

Den entgegengesetzten Verlauf zeigt die Entdeckungsgeschichte der Elemente Scandium, Gallium und Germanium — um ein viertes Beispiel wenigstens noch zu streifen. Aus einer zweidimensionalen Anordnung der Elemente nach bestimmten Kriterien deduzierte *Mendelejew* die Hypothese, es gebe Eka-Elemente von Bor, Aluminium und Silicium; er sagte eine Reihe von Eigenschaften dieser Elemente und von bestimmten ihrer Verbindungen voraus. Die Hypothese, 1870 aufgestellt, stimulierte die Suche nach diesen Elementen; sie wurden 1875, 1879 und 1886 entdeckt und Scandium, Gallium und Germanium genannt.

Solche einfachen wissenschaftstheoretischen Überlegungen stossen erfahrungsgemäss auf viel Interesse bei den Schülern, zumal wenn sie an historischen Exempla verdeutlicht werden. Daran sollten wir unbedingt anknüpfen; in aller Vielfalt der historischen Abläufe zeigt sich doch immer wieder, wie spekulative Theorie und systemtisch gesuchte Erfahrung in Wechselwirkung treten. Ohne dass wir es ständig formulieren müssen, erfährt der Schüler, dass — wie *Jung* es ausdrückt — die Naturwissenschaften Verbindung mit der Realität liefern, theoretische Entwürfe prüfen und revidieren lehren. Sie sind «eine grosse Schule der realitätsbezogenen kontrollierten Phantasie, eine Medizin gegen Phantasterei» [13].

2.5. Zur Einbeziehung der Sozialgeschichte bei der Behandlung von Fragen aus dem Bereich «Chemie, Gesellschaft, Umwelt»

Mit diesem Punkt hat es eine besondere Bewandnis. Damit meine ich nicht, dass die Einbeziehung von Erörterungen zum Umweltschutz von ungleich höherer Wertigkeit sei als die unter 1 bis 4 empfohlenen Massnahmen. Was die Ausbildung einer dauerhaften — ich betone *dauerhafte* Motivation und die Verwirklichung von Lebensnähe angeht, so steht Punkt 5 in einer Reihe mit den Punkten 1 bis 4. Die besondere Bewandnis besteht darin, dass es m.E. hier nicht genügt (wie bisher geschehen) einzelne Beispiele anzuführen, deren Ausgestaltung und mögliche Wirkung jedermann aus diesem Zuhörerkreis sofort vor Augen ste-

hen. Die Erörterung von Einzelthemen reicht in aller Regel nicht hin, um die verbreitete, emotional fixierte Ablehnung der Chemie so weit in Frage zu stellen, dass eine sachliche Erörterung des jeweiligen Für und Wider erfolgen kann. Hier ist ein intensiver Blick in die Sozialgeschichte wirkungsvoller. Sie erweist die Vorstellung von den guten alten vorindustriellen Zeiten als illusionär und lässt keinen Zweifel daran, dass es die moderne Technik unter wesentlicher Beteiligung der Chemie ist, die uns zu Nahrung, Kleidung, Behausung verhilft und uns die Teilnahme am kulturellen Leben ermöglicht. Für viele wird zwar das Bild der industriellen Technik verdunkelt durch die Massenarmut in der Frühzeit der Industrialisierung, den sogenannten «Pauperismus». Diese Massenarmut wird aber zu Unrecht der industriellen Technik angelastet. Schon Zeitgenossen wiesen darauf hin, dass die Not dort am grössten sei, wo es keine Industrien gebe. So berichtet z.B. der Marburger Professor *Hildebrand* im Jahre 1846 über die Provinz Oberhessen: «Sie besitzt nichts von alledem, was gewöhnlich zu den Ursachen des Pauperismus und des Proletariats gerechnet wird. Sie kennt keine Fabriken und Fabrikarbeiter, keine Spinn-, Dampf- und andere Maschinen, ... sondern in alter patriarchalischer Form herrscht hier neben dem Ackerbau noch der alte Handwerksbetrieb, welcher Gesellen und Lehrlinge zu Familienmitgliedern der Meister macht ... Dabei ist diese Gegend (Oberhessen) nicht etwa von der Natur vernachlässigt ..., nicht eingeschlossen durch enge Zollschränken, nicht mit Steuern überlastet ... kurz ohne irgendeine besondere Eigenschaft, welche Ursache einer speziellen Verarmung sein könnte». Dennoch erreiche die Not eine Höhe, die in den Schilderungen der Armut Epoche machen würde. *Hildebrand* nennt dafür überzeugende Belege, darunter von den Behörden organisierte Bettlerzüge, «welche täglich nach einem festgesetzten Turnus durch regelmässige Umzüge in den einzelnen Stadtteilen und den angrenzenden Dörfern ihre Almosen zusammenbettelten» [14]. Und aus der industriefernen Provinz Preussen, wo die Landbevölkerung noch fast ausschliesslich von Ackerbau und den zugehörigen Hilfsarbeiten lebte, berichtet der Königsberger Professor *Schubert* im Jahre 1847, dass ein Drittel der gesamten Landbevölkerung nur auf die Kartoffel angewiesen sei; sie habe «auf Brot als gewöhnliche Tagesnahrung verzichtet» [15]. Die voluminöse, kohlenhydratreiche und (je Nährwerteinheit) relativ billige Kartoffel als Hauptnahrungsmittel — dies ist die unterste Sprosse jener Leiter, «die eindeutig abwärts führte: vom Fleischstandard des Spätmittelalters über den Getreidestandard der frühen Neuzeit zum Kartoffelstandard im Zeitalter des Pauperismus» [16].

Dieser Pauperismus ist das Ergebnis eines langen Verarmungsprozesses, der schon im Mittelalter begann und in ganz Mitteleuropa stattfand. «Es zeigt sich,

dass vom 14. bis in das 19. Jahrhundert hinein sich die Löhne entgegengesetzt zur Bevölkerung entwickelten» [17]. Der (langfristig) stark steigenden Bevölkerung entspricht ein starker Abfall des Reallohnes. (Die Löhne werden jeweils an ihrer Kaufkraft gegenüber Lebensmitteln gemessen.) Diese Entwicklung liess weite Bevölkerungsteile zunehmend verarmen; in Jahren mit schlechter Ernte führte sie zu einem Massenelend, das uns heute nur noch aus Entwicklungsländern bekannt ist, und von dem bewegende zeitgenössische Schilderungen Kunde geben. In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts (im «Pauperismus») hatte die Armut sich zu einer kaum verhüllten dauernden Existenznot gesteigert; von ihr waren Kleinbauern und Tagelöhner, die Masse der Handwerker und der unteren Beamten ebenso hart betroffen wie die (relativ wenigen) Fabrikarbeiter. Der bekannte Nationalökonom *Friedrich List* berichtete im Jahre 1844: «Unter den notwendigsten Lebensbedürfnissen versteht man in vielen Gegenden Deutschlands Kartoffeln ohne Salz, eine Suppe mit Schwarzbrot, zur höchsten Notdurft geschmelzt, Haferbrei, hier und da schwarze Klösse. Die, welche sich besser stehen, sehen kaum einmal in der Woche ein bescheidenes Stück frisches oder geräuchertes Fleisch auf dem Tisch und Braten kennen die meisten nur vom Hörensagen. Ich habe Reviere gesehen, wo ein Hering, an einem an der Zimmerdecke befestigten Faden mitten über dem Tisch hängend, unter den Kartoffelessern von Hand zu Hand herumging, um jeden zu befähigen, durch Reiben an dem gemeinsamen Tafelgut seiner Kartoffel Würze und Geschmack zu geben» [18].

Die frühe industrielle Technik hat also den Pauperismus keineswegs herbeigeführt; sie leitete vielmehr jene Entwicklung ein, die den Trend zu ständiger Verarmung in sein Gegenteil verkehrte. Diese Trendumkehr geht sehr deutlich aus dem folgenden Diagramm hervor (Abb. 4): Von der ersten Hälfte des 15. Jahrhunderts bis zur ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts stieg der Roggenpreis in Deutschland auf das knapp Vierfache, die Löhne dagegen nur auf das Anderthalbfache. Von der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts aber bis zum Dezennium zwischen 1951 und 1960 stieg der Roggenpreis auf das Dreifache, der Lohn dagegen auf das Zwölffache. Eine ähnliche Umkehr trat auch in England ein. Sie ist eine der Folgen des Produktivitätszuwachses, zu dem die industrielle Technik führte; sie ermöglichte jene Wohlfahrt und soziale Sicherheit, die wir heute allzu leicht als selbstverständlich ansehen. Sie sind es nicht! Sozialgeschichtliche Forschungen in Deutschland, England und Frankreich weisen stets in die gleiche Richtung. Es kann keine Rede davon sein, dass die Technik uns aus einem beschaulich-behaglichen vorindustriellen Paradies vertrieben habe. Der englische Sozialhistoriker *Plumb* formuliert ein drastisches Fazit: «Kein Mensch, der bei Sinnen ist, würde sich wünschen, in einer vergangenen Zeit gelebt zu haben, ausser er wüsste genau, dass er in ei-

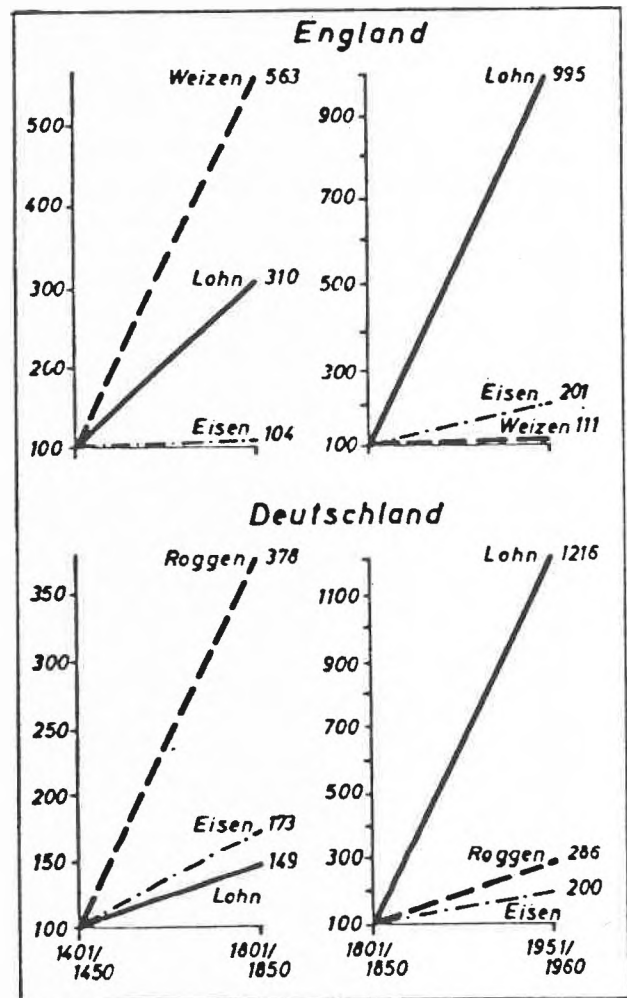


Abb. 4: Preis- und Lohnbewegungen in England und Deutschland [19]. Näheres siehe im Text.

ner reichen Familie geboren worden wäre, dass er sich einer ausserordentlich stabilen Gesundheit erfreut hätte und dass er den Tod der Mehrzahl seiner Kinder mit stoischer Ruhe hätte hinnehmen können» [20]. Ich nehme an, Sie fragen nun sich selbst und mich: «Sollen wir Chemielehrer wirklich solche Informationen und Überlegungen in unseren Unterricht einbeziehen? Dazu sind wir nicht ausgebildet, und dazu ist uns unser Stundendeputat nicht zugemessen!» Beides trifft zu. Dennoch: Wenn *wir* es nicht tun, tut es niemand — von Ausnahmefällen abgesehen. Wie Sie wissen, war die Kultur- und Technikkritik ursprünglich «rechts» angesiedelt (*Spengler, Ernst Jünger, G.F. Jünger*). Ihr stand eine eher «linke», Fortschritt und Technik bejahende Tradition gegenüber, deren Vertreter begriffen hatten, dass die Technik «die einzige Hoffnung der armen Leute ist» [21]. In den letzten beiden Jahrzehnten ist aber die Technikkritik von «rechts» nach «links» gewandert (Symbol dieser Entwicklung: *Marcuse*), ohne doch ihre «rechte» Heimat aufzugeben; sie ist infolgedessen allgemein verbreitet und in weiten «gebildeten» Kreisen nahezu obligato-

risch. Es ist aber intellektuell unredlich, die Stillung unserer vitalen Bedürfnisse (und ein darüber hinausgehendes kräftiges Plus) als selbstverständlich anzusehen und deren Grundlagen methodisch zu ignorieren. Beim Aufweis dieser Inkonsequenz ist die Sozialgeschichte besonders hilfreich.

Mit alledem meine ich allerdings nicht, dass wir zu Apologeten eines unkritischen Fortschrittsbegriffs und gedankenloser Anwendung chemischer Technik werden sollten; diesem Missverständnis möchte ich mit Nachdruck wehren. Die negativen Auswirkungen einer unkritisch betriebenen Technik müssen mit gleicher Offenheit gesehen werden wie die positiven. Gewiss muss der Mensch — wie jedes Lebewesen — unter Inanspruchnahme der Natur sein Leben fristen. Das heisst aber nicht, dass er mit den Vorräten der Natur ganz nach Belieben umgehen könne. Es rechtfertigt auch nicht, dass der Blick des Menschen auf die Natur schrumpft auf den Blick des Magazinverwalters, der seine Bestände unter dem Aspekt ihrer Brauchbarkeit mustert. Gewiss kann der Mensch in der unveränderten Natur nicht überleben, er muss sich eine Heimstatt schaffen. Muss diese aber so luxuriös ausfallen, wie es inzwischen weithin der Fall ist? Muss sie ausser notwendigen und guten Dingen so viel Tand enthalten, der nach kurzer Lebensdauer im Müll landet? Wir haben zu lernen begonnen, dass wir unsere Ansprüche bescheiden müssen, und dass der verbleibende Rest mit einer Technik erfüllt werden muss, die die Natur nicht als Objekt zur beliebigen Verfügung betrachtet, sondern in einer Art Symbiose mit ihr lebt: durch ein Vorgehen, das bedachtsam-haushälterisch ist, die Vorräte streckt, Recycling-Prozesse zur Mehrfachverwendung von Rohstoffen verwirklicht, die Belastbarkeit der Natur und den Umfang ihrer Regenerationsprozesse erwägt und berücksichtigt. In diese Richtung muss die Technik und die angewandte Chemie als deren Bestandteil weiterentwickelt werden.

3. Fazit für den Unterricht

Ziehen wir ein abschliessendes Fazit. Ich hatte die von Ihnen weithin praktizierte Lehrweise als Ihren Schülern angemessen bezeichnet, aber drei schwerwiegende Nachteile dieses Vorgehens herausgestellt. Um diese Nachteile zu vermeiden oder doch wesentlich abzumildern, hatte ich Ihnen fünf Gruppen von Massnahmen empfohlen, die ersten vier durch jeweils mehrere Beispiele verdeutlicht und bei der letzten den Einbezug des sozialgeschichtlichen Aspekts dringend nahegelegt. Wie häufig sollen diese Massnahmen, die Ihre gewohnte Methodik modifizieren, im Unterricht eingesetzt werden? Bei der Erörterung dieser Frage möchte ich die dritte Massnahmengruppe insofern ausser acht lassen, als ich der Meinung bin, dass Wiederholung und Übung ausschliesslich in dieser Weise erfolgen sollten. Die Vorteile eines solchen Vorgehens

sind so deutlich, dass ein Beharren auf identischer Reproduktion mir ein Kunstfehler zu sein scheint. Was die dann verbleibenden vier Gruppen von Massnahmen angeht, so ist der Zeitaufwand für sie sehr unterschiedlich; die Vorstellung eines Phänomens ist erheblich kürzer als ein Einblick in die Entstehung der Daltonschen Atomtheorie. Dennoch möchte ich folgende Faustregel aufstellen: Sie sollten an jede 3 bis 5 (theoretische) Stunden umfassende Unterrichtseinheit die Frage stellen: Ist wenigstens eine der vorgeschlagenen Modifikationen verwirklicht worden? Wenn Sie diese Frage einigermaßen regelmässig bejahen können, haben Sie Ihren Unterricht nicht nur verziert, sondern wirksam verändert.

Mir ist klar, dass es nicht leicht ist, diese Forderung zu erfüllen. Sie werden mir mit Recht entgegenhalten: Welchen Vorbereitungsaufwand muten Sie uns eigentlich zu? Sind wir Chemielehrer in dieser Beziehung nicht ohnehin gegenüber den Lehrenden anderer Fächer benachteiligt? Auch das trifft zu. Dennoch: Hat man die Notwendigkeit solcher methodischer Variationen erkannt, so wird man sich als Lehrer mit Nachdruck um die Vervollständigung meines bescheidenen Katalogs von Beispielen bemühen. Im Verlauf einer Reihe von Berufsjahren wächst einem dann ein Bestand von Massnahmen zu, der den Vorbereitungsaufwand für die jeweils aktuelle Unterrichtseinheit in Grenzen hält. Dabei kommt dem Austausch guter Beispiele unter den Lehrern eine grosse Bedeutung zu. Unser aller Phantasie und Fleiss sind aufgerufen, wirksame Einzelmassnahmen der beschriebenen Arten zu finden und in den Unterricht einzubringen.

Literaturverzeichnis

- 1 Gagné, R.M.: Die Bedingungen des menschlichen Lernens. Hannover, 4. Aufl. 1975 (Schroedel Verlag), S. 142 f.
- 2 Wagenschein, M.: Rettet die Phänomene! (Der Vorrang des Unmittelbaren); in: Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht 30 (1977), S. 129 bis 137, hier S. 132.
- 3 Vgl. Kavanaugh, R.D., Moomaw, W.R.: Inducing Formal Thought in Introductory Chemistry Students; in: Journal of Chemical Education 58 (1981), S. 263 bis 265.
- 4 Vgl. Halpern, M.: A Simple Inexpensive Model for Student Discovery of VSEPR; in: Journal of Chemical Education 56 (1979), S. 531.
- 5 Gram, A. und Sumfleth, E.: Die Stoffklasse der Ester — eine Unterrichtsstunde in einem Grundkurs 11.1; in: Der Chemieunterricht 14 (1983), S. 68 bis 78.
- 6 Hofer, M.: Instruktion als Optimierung von Lernprozessen. Teil II: Unterrichtsmedien; in: Weinert, F.E. et al. (Hrsg.): Pädagogische Psychologie, Bd. 2. Frankfurt 1974 (Fischer Taschenbuch Verlag), S. 827 bis 850.
- 7 Hofer a.a.O., S. 846.
- 8 Heimann, E.H.: Der grosse Augenblick in der Chemie. Bayreuth 1976 (Loewes Verlag), S. 109.
- 9 A. Kekulé, hier zitiert nach Bugge, G. (Hrsg.): Das Buch der grossen Chemiker, Bd. II. Weinheim 1974 (Verlag Chemie; unveränderter Nachdruck der 1. Aufl. 1929), S. 207.
- 10 Hier zitiert nach C.F. Graumann: Phänomenologie und deskriptive Psychologie des Denkens; in: Handbuch der Psychologie, 1. Band, 2. Halbband: Lernen und Denken, Göttingen 1964

- (Verlag für Psychologie — Dr. Hogrefe), S. 493 bis 518, hier S. 506.
- 11 Vgl. *Graumann*, a.a.O.
- 12 *Sommerfeld* schrieb diese Sätze im Vorwort zur 1. Auflage seines berühmten Buches über Atombau und Spektrallinien; hier zitiert nach einem Wiederabdruck in der 7. Auflage von *Sommerfeld*, A.: Atombau und Spektrallinien, 1. Band, Braunschweig 1951 (Verlag Vieweg), S. III.
- 13 *Jung*, W.: Beiträge zur Didaktik der Physik. Frankfurt/Main etc. 1970 (Verlag Diesterweg), S. 18.

- 14 Zitiert nach *Abel*, W.: Massenarmut und Hungerkrisen im vorindustriellen Deutschland, Göttingen 1972 (Kleine Vandenhoeck-Reihe), S. 7 f.
- 15 Zitiert nach *Abel*, a.a.O., S. 10.
- 16 *Abel*, a.a.O., S. 65.
- 17 Ebenda, S. 17.
- 18 Zitiert nach *Abel*, a.a.O., S. 65.
- 19 Aus *Abel*, a.a.O., S. 75.
- 20 Zitiert nach *Snow*, C.P.: Die zwei Kulturen. Stuttgart 1967 (Klett Verlag), S. 82.
- 21 *Snow*, a.a.O., S. 31.

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.

Push-Pull-Triacetylene und Push-Pull-Tetraacetylene*

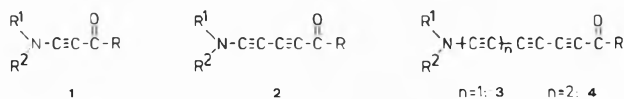
Urs Stämpfli und Markus Neuenschwander**

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

Abstract

The first synthesis of push-pull-triacetylenes of type 3 as well as of push-pull-tetraacetylenes of type 4 is described (Scheme 2). Perchlorobutyne 5 is reacted with the lithium-ynamine 6a and the lithium-diynamine 7b respectively. Dechlorination of 8a and 9b by means of two equivalents of *n*-butyllithium and subsequent acylation gives the triacetylene 3a and tetraacetylene 4b in so far rather moderate yields.

1. Einleitung



Push-Pull-Acetylene 1 sind seit etwa 15 Jahren Gegenstand intensiver chemischer und spektroskopischer Untersuchungen [2]. Zur Synthese dieser polarisierten Dreifachbindungssysteme bieten sich vor allem 3 Verfahren an:

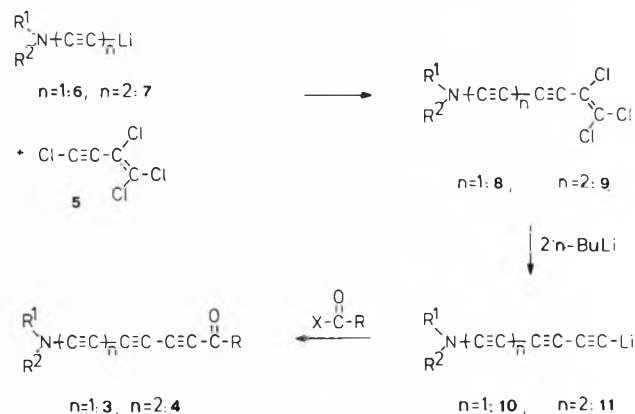
1. Bromierung/Elimination von Enamin-Carbonylverbindungen [3,4].
2. Acylierung von Inamin-Lithium-Derivaten [5] bzw. von Stannyl-Inaminen [6].
3. Halogenaustausch bei Halogen-Propiolderivaten [7].

Bis heute sind nach den Methoden 1 und 2 eine grosse

Zahl von Push-Pull-Acetylenen 1 zugänglich geworden. Zur Synthese von Push-Pull-Diacetylenen 2 ist dagegen das zweite Verfahren wesentlich besser geeignet [8]: Die gute Zugänglichkeit von Perchlorbutenin 5 und die einfache Umsetzung mit sekundären Aminen zu Trichloräthylen-inaminen [10] erlaubt eine einfache Synthese von Lithium-diinaminen 7 ($n=2$), die sich anschliessend zu Push-Pull-Diacetylenen 2 acylieren lassen [8, 9].

2. Syntheseplan

Schema 1: Syntheseplan für Push-Pull-substituierte Oligoacetylene



Dasselbe Verfahren kann nach Schema 1 zur Synthese von Push-Pull-Triacetylenen 3 und Push-Pull-

* Vorläufige Mitteilung, eingegangen am 30. März 1984. 21. Mitt. über Aminoacrylderivate. 20. Mitt. [1].

** Korrespondenz-Adressat: Prof. M. Neuenschwander

Tetraacetylenen **4** herangezogen werden, falls sich Perchlorbutenin **5** mit Lithiuminaminen **6** und Lithium-diinaminen **7** umsetzen lässt. In diesem Fall werden die Diinamin-trichloräthylene **8** ($n=1$) bzw. die Triinamin-trichloräthylene **9** ($n=2$) gebildet. Durch Umsetzung mit 2 Äquivalenten Butyllithium sind die Lithiumtriinamine **10** bzw. die Lithium-tetrainamine **11** zugänglich, die sich durch einfache Acylierung in Push-Pull-Triacetylene **3** bzw. Push-Pull-Tetraacetylene **4** umwandeln lassen sollten. Durch analoge Verknüpfung der Zwischenstufen **10** und **11** mit Perchlorbutenin könnten weitere Oligoacetylene mit Push-Pull-Gruppen gebildet werden.

3. Realisierung des Planes

Unsere Untersuchungen, die in Schema 2 zusammengefasst sind, zeigen, dass der Synthesepfad grundsätzlich realisierbar ist. Allerdings sind die Ausbeuten einzelner Teilschritte bescheiden und optimierungsbedürftig.

Die Struktur der isolierten oligomeren Push-Pull-Acetylene wird durch die analytischen und spektroskopischen Daten belegt (Tabelle 1). Dabei beweisen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die Anwesenheit der entsprechenden Donator- und Akzeptorgruppen. Die IR-Spektren zeichnen sich durch intensive $\text{C}\equiv\text{C}$ -Stretschwingungen im Bereich von 2105 - 2210 cm^{-1} aus. In den UV-Spektren verschiebt sich die längstwellige Absorptionsbande beim Übergang von Push-

Tabelle 1: Spektroskopische Daten der Push-Pull-Oligoacetylene **3a** und **4b**

	3a	4b
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	7.63-6.92/m/5H	3.82/m/ total 7H
δ (ppm)	3.78/s/3H 3.37/s/3H 2210	darin 3.78/s/3H 3.29/m/4H 2200
IR (CHCl_3) $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ (cm^{-1})	2150 2110	2170 2150 2105
$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	1705	1707
UV (CH_3CN)	214(50'070) ^{a)}	231(77'590) ^{a)}
λ_{max} (ϵ)	262(35'920) 352(12'250) ^{b)}	286(67'720) ^{a)} 390(7'720) ^{c)}

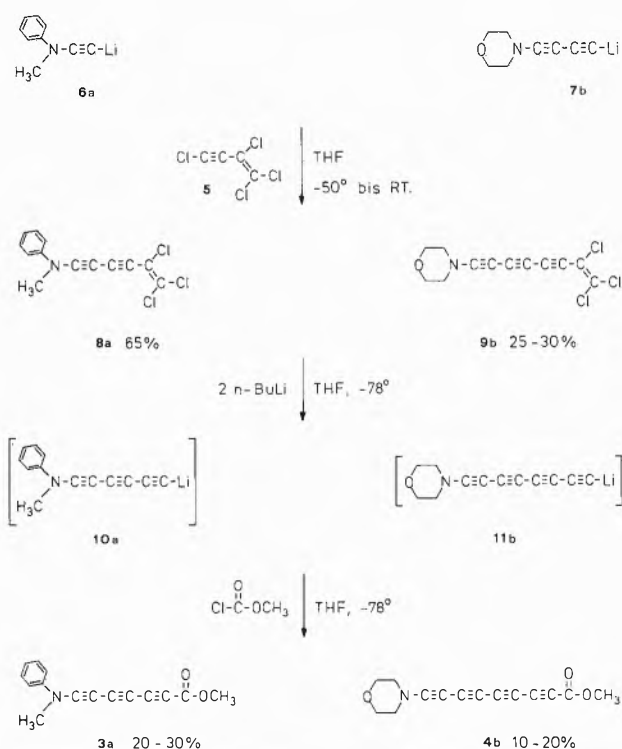
a) Bande mit Feinstruktur.

b) Breite Bande mit Maxima bei 310, 334, 352 und 374 nm sowie einem Ausläufer bis ca. 500 nm.

c) Breite Bande mit Maxima bei 326, 352, 370, 390 und 422 nm sowie einem Ausläufer bis ca. 580 nm.

Pull-Acetylenen des Typs **1** ($\lambda_{\text{max}} = 255 \text{ nm}$; $\epsilon = 11'900$) zu Diacetylenen **2** (314 nm; 9'560) zum Triacetylen **3a** (352 nm; 12'250) und zum Tetraacetylen **4b** (390 nm; 7'720) deutlich bathochrom. Demnach sind die Triacetylene **3** und Tetraacetylene **4** bereits intensiv gelb bzw. gelborange gefärbt. In den Massenspektren von **3a** und **4b** sind die Molekülionen deutlich erkennbar. Intensive Schlüsselbruchstücke entsprechen den Fragmenten ($M-31$) und ($M-58$).

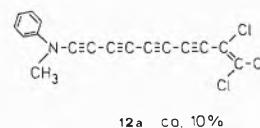
Schema 2: Realisierte Synthesen



4. Zusammenfassung und Ausblick

Push-Pull-Triacetylene und -Tetraacetylene des Typs **3** und **4** sind aus Lithium-inaminen **6** und Lithium-diinaminen **7** auf einfachem Wege zugänglich geworden. Die intermediär gebildeten Trichloräthylen-diinamine **8** und -triinamine **9** lassen sich in kristalliner Form isolieren. Das Verfahren zeichnet sich durch eine grosse Variationsbreite aus und erlaubt die Einführung einer grossen Zahl von Push- und Pull-Gruppen.

Besonders attraktiv wäre die Synthese weiterer oligomerer Push-Pull-Acetylene. Erste Versuche zeigen in der Tat, dass Trichloräthylen-tetrainamine des Typs **12a** durch die analoge Reaktionssequenz $\text{10a} + \text{5} \rightarrow \text{12a}$ hergestellt werden können, doch sind die Ausbeuten mit ca. 10 % bisher noch sehr bescheiden.



Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.402-0.82) für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 U. Stämpfli, R. Galli und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 66, 1631, (1983).
- 2 M. Neuenschwander und U. Stämpfli: *Chimia* 33, 439, (1979); dort weitere Zitate.
- 3 K. Hafner und M. Neuenschwander: *Angew. Chem.* 80, 443, (1968). *Internat. Edit.* 7, 459 (1968); H.-J. Gais, K. Hafner und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 52, 2641 (1969).
- 4 U. Lienhard, H.-P. Fahrni und M. Neuenschwander: *Helv. Chim. Acta* 61, 1609 (1978).
- 5 M.E. Kuehne und P.J. Sheeran: *J. Org. Chem.* 33, 4406 (1968); G. Himbert und M. Regitz: *Synthesis* 1972, 571.
- 6 G. Himbert: *Angew. Chem.* 91, 432 (1979); *Internat. Edit.* 18, 405 (1979); G. Himbert, M. Feustel und M. Jung: *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1907.
- 7 T. Sasaki und A. Kojima: *J. Chem. Soc. (C)* 1970, 476.
- 8 U. Stämpfli und M. Neuenschwander: *Chimia* 35, 336 (1981); *Helv. Chim. Acta* 66, 1427 (1983).
- 9 G. Himbert und M. Feustel: *Angew. Chem.* 94, 289 (1982).
- 10 A. Roedig und M. Fouré: *Chem. Ber.* 109, 2159 (1976).

Vortragsreferate

Gedanken zur Zukunft des Pflanzenschutzes

Dr. Hans Geissbühler, Division Agro, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel.

Berner Chemische Gesellschaft

15. Februar 1984

In dieser Lagebeurteilung aus industrieller Sicht wurden die folgenden drei Aspekte zur Diskussion gestellt:

1. *Forschungskonzept und -aufwand*: Im Bereich des Pflanzenschutzes werden, je nach Grösse des Unternehmens, 6-10% des Umsatzes für F&E eingesetzt. Die Identifikation, Charakterisierung, Entwicklung und behördliche Registrierung eines neuen Produktes erheischt rund 60-80 Mio sFr. und dauert 7-10 Jahre.

Im Entwicklungsteil liegt das Schwergewicht bei der Erarbeitung der Sicherheits- und Umweltaspekte, die gegenwärtig 25% des gesamten F&E-Budgets beanspruchen. Die toxikologische Bewertung eines Wirkstoffes stützt sich auf rund 40-50 experimentelle Untersuchungen, wobei die potentiellen Langzeit-, Reproduktions- und umwelttoxikologischen Wirkungen im Vordergrund stehen. Ebenso aufwendig und anspruchsvoll sind die zu erbringenden Stoffwechsel- und Verhaltensstudien am Säuger, an den anvisierten Kulturpflanzen und in den relevanten Ökosystemen. Diese Studien ergänzen nicht nur die toxikologische Beurteilung, sondern sind gleichzeitig die Grundlage zur Klärung der Rückstandssituation unter Praxisbedingungen.

2. *Erzielte Fortschritte*: Anhand der Schlüsselfaktoren, welche den Einsatz und die Brauchbarkeit eines modernen Pflanzenschutzmittels bestimmen (Effizienz der Wirkung, Selektivität, toxikologische Eigenschaften, Umweltverhalten, Verhinderung von Resistenzerscheinungen, Applikationsform und -technik) wurde gezeigt, dass im Verlaufe des letzten Jahrzehntes eindruckliche Fortschritte erzielt worden sind.

3. *Zukünftige Entwicklungen*: Die zukünftigen Entwicklungen im Pflanzenschutz, welcher als integrierter Bestandteil einer langfristig stabilen Pflanzenproduktion zu betrachten ist, werden durch zwei wesentliche Rahmenbedingungen bestimmt [1]:

a) durch das zu Recht geforderte Postulat einer vermehrten Schonung der natürlichen Ressourcen (Verhinderung der Bodenerosion, Einsparung von Wasser und Energie, Reduktion der Umweltbelastung, etc.). Technische Entwicklungen, welche diesem Postulat Rechnung tragen sind u.a. der Integrierte Pflanzenschutz [2], die reduzierte oder pfluglose Bodenbearbeitung, die minimale Bewässerung, die Misch- und Unterkultur.

b) durch die rasanten Fortschritte in der pflanzlichen und mikrobiellen Biochemie und Molekularbiologie, welche nicht nur eine rationalere Suche nach selektiv wirksamen chemischen und biologischen Präparaten erlauben [3], sondern gleichzeitig die Türen für *biotechnologische* Ergänzungs- oder Alternativ-Lösungen im Pflanzenschutz geöffnet haben. Mit etwas Phantasie lassen sich Kulturpflanzen vorstellen, die ihre eigenen Insektenabwehrstoffe

produzieren, oder die über ein genetisch manipuliertes, eingebautes Immunsystem gegen pilzliche und bakterielle Krankheiten verfügen.

Trotz dieser sich abzeichnenden biotechnologischen Möglichkeiten werden chemische Wirkstoffe für die voraussehbare Zukunft unentbehrlich bleiben. Die Entwicklungstendenzen in den vier Hauptindikationsgebieten können wie folgt zusammengefasst werden:

Insektenbekämpfung: Verbreiterung der Gamme der Pyrethroide und Benzoylharnstoffe; vermehrter Einsatz von Kommunikations-, Lock- und Abwehrstoffen, welche das Verhalten der Insekten verändern.

Pflanzenkrankheiten: Ausbau der Reihe der systemischen, hochwirksamen Wirkstoffe und deren Kombination mit züchterischen Massnahmen. Chemische Regulation der natürlichen Abwehr- und Immunisations-Mechanismen.

Unkrautbekämpfung: Weitere Entwicklung von post-emergenten Präparaten mit kurativer Wirkung, von Herbizid-Antagonisten zur Verbesserung der Selektivität und von Produkten auf der Basis der hochwirksamen Sulfonylharnstoffe.

Wachstumsregulation: Wirkstoffe zur Hemmung gemischter Vegetation und von Unterkulturen, zur Überwindung von Kälte- und Trockenstress und zur Regulation der Assimilat-Verteilung.

Autorreferat

Literatur

Teile des Referates sind in den folgenden Publikationen eingehender diskutiert worden:

- 1 H. Geissbühler, P. Brenneisen und H.P. Fischer: *Frontiers in crop production: chemical research objectives. Science*, 217, 505 (1982).
- 2 H. Geissbühler: *The agrochemical industry's approach to integrated pest control. Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* 295, 111 (1981).
- 3 H. Geissbühler, U. Müller, J.P. Pachlatko und H.P. Waespe: *Biorational design of chemicals. Chemistry and World Food Supplies: The New Frontiers, Chemrawn II* (L.W. Shemilt, ed.), Pergamon Press, Oxford & New York, pp. 643 (1983).

Recent Studies in the Eicosanoid Field

Prof. Dr. E.J. Corey, Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, MA 02138

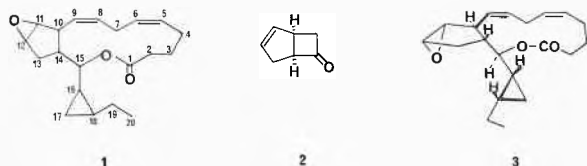
Basler Chemische Gesellschaft

22. März 1984

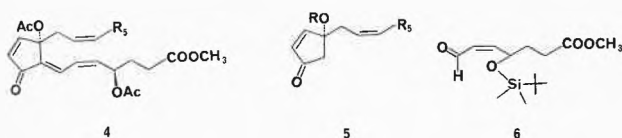
Three topics in the area of eicosanoid chemistry form the subject matter of the lecture: (1) the stereochemistry, biosynthesis and synthesis of the algal eicosanoid hybridolactone; (2) the biochemistry and total synthesis of the clavulones, marine eicosanoids from a south Pacific coral; and (3) the design and synthesis of effective inhibitors of leukotriene biosynthesis.

Hybridolactone, a macrocyclic lactone from *Laurencia hybrida* was

recently shown to have gross structure **1** on the basis of pmr and mass spectral studies which also allowed partial assignment of stereochemistry (Δ^5 - and Δ^8 - double bonds both *Z*, H-10/H-11 *trans*, H-10/H-14 *trans*, H-11/H-12 *cis*, H-16(H-18 *cis*) [1]. On the basis of biogenetic considerations and conformational analysis by computer, the absolute configuration and relative configurations of C-14/C-15 could be deduced. This allowed the planning of a total synthesis which started from the dextro bicycloheptenone **2** and led eventually to **3** which was found to be identical with the natural product. The synthetic conclusions were subsequently reinforced by an X-ray crystallographic study of the bromohydrin from HBr cleavage of tetrahydrobridalactone.



Clavulone I (**4**), recently isolated from *Clavularia viridis* by a Japanese group [2], is of unusual interest because of its relationship to prostaglandins, its biological activities and also the pathway of biosynthesis [3]. A simple total synthesis of **4** starting from cyclopentadiene is described. A key step is the unusual aldol coupling of **5** and **6** which proceeds in excellent yield.



5,6- and 4,5-dehydroarachidonic acids are potent mechanism-based irreversible inhibitors of the 5-lipoxygenation of arachidonic acid, the first step in leukotriene biosynthesis [4,5]. The inhibition requires oxygen and Ca^{++} (a cofactor for the enzyme). It also shows a kinetic isotope effect of *ca.* 8 when the (7*R*)-deuterio form of 5,6-dehydroarachidonate is compared to the unlabeled compound, paralleling the behaviour of arachidonate itself with 5-lipoxygenases [6]. The observation that the amide of 5,6-dehydroarachidonate is an excellent irreversible inhibitor of the 5-lipoxygenase coupled with the discovery that arachidonic amide is a substrate for the enzyme suggested a new and rational approach which eventually led to the design and synthesis of a family of potent, reversible 5-lipoxygenase inhibitors. The *N*-methyl hydroxamate of arachidonic acid, for example, inhibits the enzyme competitively with a K_i value of 4×10^{-8} M. Summarized by the author

References

- 1 M.D. Higgs and L.J. Mulheirn: *Tetrahedron*, **37**, 4259 (1981).
- 2 H. Kikuchi et al.: *Tetrahedron Lett.*, **23**, 5171 (1982); **24**, 1549 (1983).
- 3 E.J. Corey: *Experientia*, **39**, 1084 (1983).
- 4 E.J. Corey and J.E. Munroe: *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1752 (1982).
- 5 E.J. Corey, S.S. Kantner and P.T. Lansbury, Jr.: *Tetrahedron Lett.*, **24**, 265 (1983).
- 6 E.J. Corey and P.T. Lansbury, Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4093 (1983).

Small particles, large surfaces, giant molecules: theory and applications

(Pure and applied colloid science in the 1980's)

Prof. Dr. E. Wolfram, Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie, Puskin u. 11-13, H-1088 Budapest.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

11. April 1984

Colloid science is generally believed to have started in 1861 when Th. Graham coined the term *colloid* to characterize the «glue-like» behaviour (low diffusibility, lack of crystallinity) of certain chemical substances, and to distinguish them from *crystalloids*. However, deeper insight into the very origins reveals two other roots that are usually neglected. First, the classical studies of curved fluid interfaces in general (Laplace, 1806) or near solid surfaces (Young, 1805) leading of what is now called *surface* or *interface science*. Second, the fundamental but forgotten work of Frankenheim published in his book «Die Lehre von der Cohäsion» (1835) in which the very nature of «pseudosolutions», i.e. their being fine *suspensions* of insoluble substances, as well as the two modes of their preparation, i.e. *dispersion* and *condensation*, is clearly described. The synthesis was 70 years later given by Wo. Ostwald introducing the notion of *disperse systems* and by Weimarn recognizing the existence of the *colloidal state*, both being independent of chemical composition. So, colloid science became a well defined branch of physical sciences representing an intrinsically interdisciplinary area between chemistry, physics, biology and engineering. The existence of this discipline is due (a) to the enormous complexity of colloid systems in comparison with other physico-chemical systems, and (b) to the widespread, almost general, occurrence of colloids in Nature and among everyday life's products.

(a) «Pure» colloid science deals with the colloidal state of matter which is characterized by the predominance or presence of *submicroscopic-supermolecular* and/or *interfacial structures*. These structures give rise to such an extent of complexity which does not allow to predict the specific, often peculiar and unexpected, behaviour of colloid systems solely on the basis of their molecular properties. Colloid structures occur most frequently in multicomponent systems in which at least one of the components is present as *microphase* (submicroscopic particles having a large specific surface area), *micelles* (aggregates of amphipatic molecules like detergents) or *macromolecules* (e.g. proteins, polymers) all of them having at least one dimension in the *colloidal size* range from 1 nm to 1 μm . Disperse systems of microphases (sols, emulsions, aerosols, etc.) are *thermodynamically unstable* but their life-time can largely be prolonged with suitable stabilizing agents. These stabilizers form adsorbed layers around the particles giving rise to a potential energy barrier which prevents from agglomeration upon random Brownian encounters. One of the central problems of colloid science is connected with the stability of disperse systems, and so with the structure of adsorbed layers primarily at the solid/liquid and the liquid/liquid interface. A strict thermodynamic treatment of the solid/liquid interface, however, requires detailed knowledge of the energy distribution over solid surfaces which are inherently heterogeneous both geometrically and energetically. Hence, research into *wetting* and *solid/liquid adhesion* phenomena is of paramount importance for colloid science. In this connection, recent results of the author's laboratory relating *contact angle hysteresis* on low-energy surfaces, adhesion of liquids to solids, including systematic studies on *liquid bridges* and *liquid/liquid displacement* in uniform and periodically shaped capillaries were presented.

(b) As to «applied» colloid science, the times are over when the «non-crystalloid» materials were thought to be not only ill-defined and irreproducible but also rarely occurring systems which could be left to be dealt with by some eccentric specialists. With the development of chemical industry, even hoary opponents had to admit that the colloidal state is a very, if not the most, common state of both natural substances and man-made products. The list includes living matter itself, rocks, soil, the atmosphere, food, building materials,

leather, fabrics, ceramics, alloys, plastics, rubber, drugs, pesticides, paper, printing inks, paints, laquers, photographic «emulsions», soaps, detergents, cosmetics, etc. without which modern life would be unthinkable. A great deal of industrial problems is related to the *structure, stability and mechanical (rheological) properties of cohesive and/or concentrated colloid systems*, e.g. gels, pastes, suspension and emulsion concentrates. This involves a consistent and general kinetic treatment of flocculation and other

«ageing» processes which requires knowledge of how surface forces depend on particle separation *and* curvature resulting in a characteristic topology of the structural units which determines macroscopic behaviour and so applicability of such cohesive systems. Typical examples are, among others, formulations of pesticides, drugs, clays (drilling muds). Results obtained upon *ultracentrifugation of monodisperse latices* as model systems were reported.

Summarized by the author

Chemie-Dissertationen Schweizer Hochschulen 1983

Universität Basel

Institut für Anorganische Chemie

Heiniger Rainer: Zur Struktur und Reaktivität neuer

Bis(2,2',2''-tris(aminoethyl)amin)- μ -peroxo-dikobalt(III)-Komplexe. (*S. Fallab**).

Hunold Badri: Reaktionen der Oxygenierungsprodukte von Kobalt(II)-Komplexen mit 1,4,8,11-Tetraazaundekan und 1,5,8,12-Tetraazadodekan. (*S. Fallab**).

Kirstein Marianne: Markierung von Human-Fibrinogen mit ^{99m}Tc zur Diagnostik von Thromboembolien. (*H. Seiler**).

Tribolet Roger: Intramolekulare elektrostatische Ligand-Ligand-Wechselwirkungen in ternären Cu(II)-Aminosäure-Komplexen. (*H. Sigel**).

Institut für Organische Chemie

De Bernardini Silvio: Synthese von Desoxynucleotiden mit modifizierten Basen zur Untersuchung der DNA-Polymerase-Spezifität (*Ch. Tamm**).

Flury Peter: Pentakoordinierter Kohlenstoff bei der Solvolyse von Norbornyl-Derivaten (*C.A. Grob**).

Fredenhagen Andreas: Der Photoabbau des Antitumor-Antibiotikums Hedamycin und verwandter Chromonderivate (*U. Séquin**).

Guex Matthias: Limonoide aus Entandrophragma bussei HARMS.: Die Busseine E-M (*Ch. Tamm**).

Lutz Erich: Die nukleophile Substitution und Elimination bei 2-Norbornyl- und Neopentyl-Derivaten (*C.A. Grob**).

Rauber Peter: Die Säureamidgruppe als Elektrofug bei Fragmentierungen (*C.A. Grob**).

Toan Van Vien: Accès à des benzocyclobutènes substitués par élimination pyrolytique 1,4 et 1,1 (*P. Schiess**).

Institut für Physikalische Chemie

Bombach Rolf: Untersuchung des Zerfalls angeregter Kationen mit der Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz Spektroskopie (*J. Dannacher**).

Hangarter Martin: Photochemische Primärprozesse von Plastochinon, einem Glied in der Elektronentransportkette der Photosynthese (*J. Wirz**).

Heckendorn René: Modifizierte Methoden zur Darstellung aromatischer Anion-Radikale, charakterisiert durch ESR- und ENDOR-Spektroskopie (*F. Gerson**).

Heinis Thomas: Die Interpretation von Photoionisations-Massenspektren (*M. Jung**).

Honegger Evi: Die Interpretation der PE-Spektren von Kohlenwasserstoffen unter Verwendung lokalisierter Orbitale (*E. Heilbronner**).

Kubik Rudolf: Die Bedeutung der Poisson-Boltzmann Gleichung für die Thermodynamik wässriger Mikrophasen (*H.-F. Eicke**).

* = Dissertationsleiter

Metzger André: ESR- und ENDOR-Spektroskopische Untersuchungen von unbeständigen Radikal-Ionen unter Anwendung von digitalen Registriermethoden (*F. Gerson**).

Institut für Farbenchemie

Bracher Roland: Cyclocondensationen mit 8-Amino-1-naphthalin-thiol (*H. Balli**).

Eichenberger Thomas: Über Indazoltriazacarbocyanin-Farbstoffe (*H. Balli**).

Zeller Martin: Über Indolizino[3,4,5,6-a,j]chinolin «Ullazin» und einige Derivate (*H. Balli**).

Pharmazeutisches Institut

Schilling Dieter: Synthese und Isolierung (aus Humanurin) von Metaboliten des Tricyclischen Antidepressivums Dibenzeprin (*H. Linde**).

Universität Bern

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

Balmer Bernard: Über die Synthese von Psilomelan und Hollandit und deren Ionenaustauscheigenschaften (*R. Giovanoli**).

Blom Nils: Struktur und Lumineszenz von Dicyanoauraten(I) (*A. Ludi**).

Fürholz Urs: Strukturelle und spektroskopische Untersuchungen an binuklearen pyrazinverbrückten Ru-Komplexen (Creutz-Taube-Komplex) (*A. Ludi**).

Härri Hans-Peter: Laserspektroskopische Untersuchungen an Metallclustern (*E. Schumacher**).

Hauser Andreas: Synthese, spektroskopische und magnetische Untersuchung der Verbindungen AVX_3 ($\text{A} = \text{Cs, Rb, K}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) (*H.U. Güdel**).

Kambli-Kallen Ursula: Energietransfer in den Alkalimanganhalogeniden CsMnBr_3 , CsMnCl_3 , RbMnCl_3 und Rb_2MnCl_4 (*H.U. Güdel**).

Küng Hans Ulrich: Untersuchung der Adsorption von Blei-Ionen auf Silber-Einkristall-Oberflächen mittels einer automatisierten Zweielektroden-Dünnschichttechnik (*E. Schmidt**).

Sulzberger Barbara: Experimente zur photochemischen Energiespeicherung mit metallbeladenen Zeolithen (*G. Calzaferri**).

Institut für organische Chemie

Keller Daniel: I. MO-Berechnungen zur Struktur und Reaktivität von Nitriliumkationen und Alkoxyiminen. II. Experimentelle und quantenchemische Untersuchungen zur biomolekularen nukleophilen Substitutionsreaktion bei Fluortricyanmethan (*R. Keese**).

Kramer Andreas: Synthese der optisch aktiven C_{15} -Endgruppen der acyclischen C_{45} - und C_{50} -Carotinoide und Synthese von (R)- und (S)-Lavandulol (*H. Pfander**).

Philippe Mena: Reductive Elimination Catalyzed by Vitamin B₁₂ (R. Scheffold*).

Rychener Martin: Untersuchungen der Crocetin-glycosylester aus den Stempeln von Gartenkrokussen (*Crocus neapolitanus* var.); Strukturklärung des neuen Trisaccharides Neapolitanose (0-[β -D-Glcp-(1 \rightarrow 6)]-0- β D-glcp-(1 \rightarrow 2)-D-glucose) (H. Pfander*).

Winkler Istvan: Untersuchungen zur SO₂Eliminierung aus Sulfon-Enamiden im Massenspektrometer (U.P. Schlunegger*).

Institut für Biochemie

Grauwiller Markus: Herstellung und Charakterisierung von definierten Immunkomplexen: Anti-FITC-Antikörper und FITC als Hapten auf verschiedene Trägerproteine (J. Hodler*).

Hofstetter Willy: Produktion und Charakterisierung monoklonaler Antikörper gegen das Myelin-Lipid Sulfatid (*N. Herschkowitz**).

Nick Hanspeter: Die katalytische Kette der Subkomponente Cl₅ aus dem Cl-Komplex des humanen Komplementsystems. Isolierung, CNBr-Fragmentierung und partielle Sequenzbestimmung (E. Rickli*).

Rupp Christoph: Charakterisierung der Strukturdefekte und Funktionsstörungen dreier Erbvarianten von humanem Fibrinogen (M. Furlan*).

Schlapfer Peter: Untersuchungen über die Bedeutung des Membranlipids Diacylglyceryl(N,N,N-trimethyl)homoserin (DGTS) in der Grünalge (*Chlamydomonas reinhardtii*: Intrazelluläre Verteilung und Beteiligung an der Fettsäuredesaturierung (W. Eichenberger*).

Schneider Erasmus: Thymidin-Kinase- und DNS-Polymerase-Aktivitäten in hitze- und kälteempfindlichen Zellzyklusmutanten eines Mäusemastozytoms (R. Schindler*).

Wolf Marlen: Untersuchungen zur Fusion von gleichseitig und ungleichseitig orientierten Erythrozytenmembranen (P. Zahler*).

Institut für Lebensmittelchemie

Tobler Markus: Untersuchungen zur Bestimmung des Kuhmilchanteils in Ziegenkäse (E. Baumgartner*).

Medizinisch-Chemisches Institut

Ariano Beatrice-Helena: Studies of the mechanism of vesicle release from human erythrocytes (U. Brodbeck*).

Pharmazeutisches Institut

Fürholz Doris: Sichere Identifikation gebräuchlicher Suchtdrogen und ihrer Metaboliten in Urin: Eine GC/MS-Methode für die Routine (J.T. Clerc*).

Portmann Peter: Untersuchung von ¹⁴C-4-Dimethylaminoantipyrin-Metaboliten im Urin beim Menschen (J.T. Clerc*).

Theodor Kocher Institut

Schroeder Manfred: Versuche zur Herstellung und Charakterisierung syngeneischer monoklonaler Antikörper gegen das P-815-Mastozytom der DBA/2-Maus (M. Bertschmann*).

Steiner Beat: Isolierung und Charakterisierung äusserer und innerer Membransysteme des menschlichen Blutplättchens (E.F. Lüscher*).

Universität de Fribourg

Institut de chimie organique

Aebischer Bernard: Préparation et Applications Synthétiques des 1-Désoxy-1-nitroaldoses (A. Vasella*).

Brügger Paul: Neue Ergebnisse aus Untersuchungen an Heptalen-1,2-dicarbonsäureestern (H.-J. Hansen*).

Cosandey Marcel: Etude de mécanismes: I. Réaction radicalaires de méthylidène-3- Δ^1 -pyrrolines. II. Echange intramoléculaire

dans les complexes tétracarbonyl-(η -(Z)-cyclooléfine)fers. (H.-J. Hansen*).

Partali Vassilia: I. Zur Oxazol- und Thiazolbildung aus 2H-Azirinen und Vinylaziden mit Carbonsäureestern bzw. Tioestern unter Säurekatalyse. II. Photo-Emde-Abbau von Tetrahydrochinoliniumsalzen (H.-J. Hansen*).

Schulthess Adrian: Von der basenkatalysierten Ringöffnung von 2H-Azirinen zu einer α -Alkylierungsmethode von primären Aminen (H.-J. Hansen*).

Wismer Maurice: Recherches sur de nouveaux complexes π tétracarbonylfer de cyclooléfines substituées (H.-J. Hansen*).

Institut de Chimie Physique

Kamatari Alois: Etude de l'activité optique vibrationnelle Raman et analyse des coordonnées normales du 1-méthylindane (W. Hug*).

Mascarello Franz: Die Vereinfachung von MO-Rechnungen durch die Kontraktion von Dichteprodukten (W. Hug*).

Institut de Chimie Physiologique

Commet Jean-François: Contribution à l'étude de la structure de la phosphatase alcaline intestinale du veau (P. Portmann*).

Ziltener Hermann: Untersuchungen über die Leukotrienbildung in den eosinophilen Leukozyten (A. Jörg*).

Université de Genève

Département de chimie minérale, analytique et appliquée

Gubelmann Michel: Réactivité des complexes dioxygène du cobalt et de l'iridium (W. Haerdi*).

Khim-Heang Sopha: Séparation et dosage des acides aminés par chromatographie liquide à haute performance. Application aux eaux naturelles et à d'autres milieux (W. Haerdi*).

Spichiger-Ulmann Martine: Application du trioxyde de tungstène polycristallin à la conversion de l'énergie solaire (C. Jörgensen*).

Staub Christian: Ultrafiltration et spéciation. Application à la détermination des constantes de complexes dans les conditions naturelles (W. Haerdi*).

Zali Olivier: Cycles chimiques dans un lac eutrophe, en particulier, espèces de Fe, Mn, S et P dans le lac de Brêt (W. Haerdi*).

Département de chimie organique

Bobillier Christiane: Etude de l'oxydation catalytique des antra-cènes par t-BuOOH (P. Müller*).

Godoy José: Oxydations catalysées par des complexes de ruthénium avec le iodosylbenzène et ses dérivés (P. Müller*).

Nguyen Thi Huong Can: Synthèse et ionisation des méthanonaphthalènes (P. Müller*).

Pitteloud Rita: Réactions magnésium-ène intramoléculaires. Synthèse énantiosélective de la khusimone (W. Oppolzer*).

Département de biochimie

Burger Danielle: Etude des interactions entre le calcium, la calmoduline et la phosphorylase kinase (E. Stein*).

Knupfer Anne-Lise: Etude du transport du glucose et de l'effet cytotoxique des liposomes sur la forme procyclique de Trypanosoma Brucei (J. Deshusses*).

Maulet Yves: Use of the bee venom peptide Melittin as a hydrophobic probe for proteins and as a selective membrane solubilizing agent (B. Fulpius*).

Université de Lausanne

Institut de Chimie Minérale et Analytique

Barras Charles-André: Dichroïsme circulaire de composés organo-métalliques optiquement actifs (R. Roulet*).

Mabillard Catherine: Solvatation et complexation de ions de terres rares en milieu anhydre. Etude quantitative par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (*J.-C. G. Bünzli**).

Vioget Philippe: Synthèse et réactivité de complexes organométalliques d⁸ et d⁶ du diméthylidène-5,6-oxa-7-norbornène-2 (*R. Roulet**).

Institut de Chimie Organique

Cloux Roland: Diethoxy-1,1 epoxy-3,4 butane: étude de réactivité pour la préparation des aldéhydes α,β -insaturés et applications à la synthèse d'analogues dudodécadiène-8,10 ω -1 (*M. Schlosser**).

Roduit Jean-Paul: Recherche d'une voie d'accès à l'acide bêta-lamique via son précurseur biosynthétique, la seco-dopa: essais de constitution de dérivés de sels pyriliun par cycloaddition - nouvelles synthèses d'hydropyridines (*H. Wyler**).

Schwager Luis: I. Régiosélectivité des additions Diels-Alder pilotées à longue distance. II. Synthèse du diméthylidène-2,3 bicyclo-[2.1.1] hexane (*P. Vogel**).

Tamaritz Joaquin: Synthèse régiosélective de la (\pm)-daunomycinone (*P. Vogel**).

Ecole de Pharmacie

Beyeler Suzy: Effets inhibiteurs de flavonoïdes sur les cytochromes P-450 hépatiques (*B. Testa**).

Marrel-Chappuis Catherine: Etude physico-chimique de prodrogues à activité antiparkinsonienne potentielle (*B. Testa**).

Institut de Biochimie

Kratz Herbert: Interactions du complément avec des anticorps monoclonaux (*H. Isliker**).

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Institut de chimie physique

Antunes Marques José Carlos: Ions oléfiniques en phase gazeuse: quelle structure? (*T. Gäumann**).

Boand Geneviève: Ionisation chimique négative: Etude de réactions ion-moléculaire en phase gazeuse (*T. Gäumann**).

Guenat Christian: Contribution à l'étude de la fragmentation des ions alkyle en phase gazeuse (*T. Gäumann**).

Rapin Jacques: Effet isotopique sur la pression de vapeur (*T. Gäumann**).

Institut de génie chimique

Fauquex Pierre-François: Développement d'un réacteur enzymatique lit fluidisé à mélangeur statique. Hydrolyse du lactose du petit-lait en présence de protéines (*A. Renken**).

Foetisch Christophe: Valorisation des protéines du lactosérum par osmose inverse et ultrafiltration (*U. von Stockar**).

Université de Neuchâtel

Institut de chimie

Deschenaux Robert: Synthèse énantiosélective d'acides aminés catalysée par des complexes du cuivre(II) dans la réaction de transamination (*K. Bernauer**).

Piemontesi Danièle: Etudes de complexes peptidiques du cuivre(II) comme modèles de la disponibilité biologique et du transport du cuivre dans les eaux naturelles (*P. Baccini**).

Pousaz Philippe: Etude de l'induction asymétrique lors de la réaction de transfert d'électron entre des complexes de symétrie C₂ du cobalt(III) et du fer(II) (*K. Bernauer**).

Universität Zürich

Anorganisch-chemisches Institut

Kozelka Jiri: Elektronenübergänge in Platin(II)-Komplexen mit Liganden ohne internes π -System (*W. Ludwig**).

Lüscher Adrian: Strukturelle und thermoanalytische Untersuchung von Jahn-Teller-Phasenumwandlungen in Spinellen mit verdünnten Mangan(III)-Teilgittern (*H.R. Oswald**).

Pozivil Martin: Die Elektronenspektren von oktaedrischen Ir(III)-Komplexen (*W. Ludwig**).

Schneider René: Einfluss der Substitution von Cu(II) durch Ni(II) auf den kooperativen Jahn-Teller-Effekt in Komplexen (*H.R. Oswald**).

Zoller Linus Franziskus: Einfluss molekularer Wirtsgitter auf die magnetischen Resonanzeigenschaften von Cobaltoceninen (*J.H. Ammeter**).

Organisch-Chemisches Institut

Bütikofer Pierre-André R.: Eine neue Synthese von Carotin-19 bzw. 20-Olen (*C.H. Eugster**).

Egger Notker: Synthesen und Reaktionen von Triazaverbindungen: Triazane, Triazene, Azimine und 1,2,3-Triazolidine (*A.S. Dreiding**).

Egolf Thomas Christoph: ¹⁰³Rh- und ⁵⁹Co-NMR-Studien zur Struktur und Dynamik von Olefin-Komplexen (*W. v. Philipsborn*).

Meier Heidi: Synthese von optisch-aktiven Carotinoiden mit nicht-cyclischen Endgruppen (*C.H. Eugster**).

Obrecht Daniel: 3-Amino-2H-Azirine als Aminosäure-Äquivalente in der organischen Synthese (*H. Heimgartner* und *M. Hesse**).

Ruther Felix: Isolierung und Beiträge zur enantioselektiven Synthese sowie zur Biosynthese von Proferrosamin A. (*W. v. Philipsborn*, *M. Viscontini**).

Physikalisch-Chemisches Institut

Müller René-Pierre: Infrarotspektroskopische Untersuchungen lichtinduzierter molekularer Umwandlungen in Tieftemperatur-Edelgasmatrixen (*J.R. Huber**).

Stich Eva Maria: Die Gasphasenphotochemie alizyklischer Ketone: Cycloheptanon im Einfluss von Stößen und einem äusseren Magnetfeld (*J.R. Huber**).

Biochemisches Institut

Beltramini Mariano: «Structural Aspects of *Neurospora* Tyrosinase and Copper Metallothionein: a Spectroscopic Study (*J. Kägi**).

Bruinink Arend: Binding Sites for Neuroleptics and Beta-Adrenergic Blocking Agents in Rat Brain: Pre- and Postnatal Development and Diurnal Rhythms (*W. Lichtensteiger**).

Häusermann Max: Biosynthese von Dihydrobiopterin im Menschen (*H.-Ch. Curtius**).

Läubli Urs K.: Monoclonal Antibodies to Insulin-Like Growth Factors: Production, Properties and Applications (*R. Humbel**).

Torresani Antonio: Mikro-Bioassay für die Bestimmung von luteinisierendem Hormon (*R. Illig**).

Institut für Molekularbiologie II

Banerji Julian: Transcriptional Enhancers (*W. Schaffner**).

Birchmeier Carmen: Transkriptionelle Analyse eines Histongens: Das Ende der mRNA (*M.L. Birnstiel**).

Clerc Roger: Struktur- und Funktionsanalyse isolierter Histongens des Frosches *Xenopus laevis* (*M.L. Birnstiel**).

Galli Gabriella: Funktionelle Analyse eines tRNA Gen-Promoters und biochemische Komplementation mit RNA in der Froschoozyte: Eine kleine RNA wird für die Bildung von Histon mRNA 3' Enden benötigt (*M.L. Birnstiel**).

Rusconi Sandro: Transformation von Wirbeltieren mittels Mikroinjektion klonierter Gene in befruchteten Zellen (*W. Schaffner**).

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Laboratorium für Anorganische Chemie

- Jans Josef*: Synthese und Reaktivität von Hydridoalkyl- und Dihydridokomplexen des Platins (*L.M. Venanzi**).
- Jiskra Jan M.*: Tracer-Untersuchungen zur hydrolytischen Vernetzung von Eisen(III) in chloridhaltigen und biologischen Medien (*W. Schneider**).
- Lehner Hans*: Synthese und Reaktivität von hydridverbrückten Zweikernkomplexen (*L.M. Venanzi**).
- Rüegger Heinz*: Synthetische Kernresonanz- und Kristallstruktur-Studien an Platin-Trichlorostannat-Komplexen (*L.M. Venanzi**).
- Schwyn Bernhard*: Die Hydrolyse von Eisen(III). β -Eisenhydroxid: Von der Keimbildung bis zur Koagulation (*W. Schneider**).
- Togni Antonio*: Synthese, Struktur und Reaktivität von hydridverbrückten Komplexen (*L.M. Venanzi**).

Laboratorium für Organische Chemie

- Bischofberger Norbert*: Zur Photochemie von Epoxyenonen und Epoxydienen der Jonon-Reihe: Einfluss eines Oxirans bzw. Cyclopropan auf die Reaktivität von Carbonyl- und Carbenzwischenstufen (*O. Jeger**).
- Brunner Rudolf K.*: Synthese von (\pm)-Muscon via Claisen-Umlagerung eines Lacton-Enolates (*D. Arigoni**).
- Bussmann Walter*: Flüssigmembranelektroden für die direktpotentiometrische Bestimmung des Enantiomerenüberschusses von chiralen Ammoniumionen (*W. Simon**).
- Fraefel Arnold B.*: Beitrag zum Rechereinsatz in der Massenspektrometrie für Datenerfassung und -verarbeitung und die erschöpfende Analyse metastabiler Ionen (*J. Seibl**).
- Gabriel Josef*: ^{13}C -NMR.-spektroskopische Untersuchungen an Schwefel- und Selen-substituierten Organolithiumverbindungen (*D. Seebach**).
- Gassmann Peter J.*: Zur Struktur von Niphimycin, Copiamycin und anderen biologisch wirksamen Substanzen aus Mikroorganismen (*W. Keller**).
- Hässig Robert*: Struktur und Reaktivität von lithiumorganischen Verbindungen in Lösung (*D. Seebach**).
- Harder Erwin*: Zur Biosynthese der Amyrine: Rolle von Phyllanthol und Wirkung der Cyclase auf 28-Nor-2,3-epoxysqualen (*D. Arigoni**).
- Hilpert Kurt*: Synthetische Untersuchungen zur Biosynthese des Corrin-systems (*A. Eschenmoser**).
- Jenny-Strahm Hans Beat*: Entwicklung von Elektroden und Messsystemen für die direktpotentiometrische Bestimmung von Natrium- und Kalium-Konzentrationen in Urin (*W. Simon**).
- Lattmann René*: Synthetische Studien in der Hydroporphyrinreihe (*A. Eschenmoser**).
- Leuenberger Heinz*: Synthese von Enatio-Ferricrocin (*W. Keller**).
- Loesch Charles*: Einsatz von elektrisch neutralen, nicht makrozyklischen Liganden in der Flüssig-Flüssig- und in der Flüssig-Fest-Chromatographie (*W. Simon**).
- Lutz William Rudolf*: Untersuchungen zur Aufklärung der biochemischen Wirkungsweise von Vitamin K (*D. Arigoni**).
- Maienfish Peter*: Asymmetrische Synthesen durch Differenzierung enantiotoper Carbonylgruppen von β -Diketonen (*O. Jeger**).
- Näf Reto*: Chirale Enolate (*D. Seebach**).
- Ramos Tombo Gerardo Manuel*: Intramolekulare nucleophile Additionen an isolierte C,C-Doppelbindungen in sterisch komprimierten Olefinalkoholen und -Aminen (*C. Ganter**).
- de Weck Guy*: Zur Photochemie von Epoxyketonen und Epoxydienen (*O. Jeger**).
- Widler Leo*: Regio- und diastereoselektive Reaktionen von Allyl-Titan-Derivaten (*D. Seebach**).
- Zollinger Markus*: Vergleiche Reaktivitätsuntersuchungen an radikalischen und gerad-elektronischen Kationen in Gasphase (*J. Seibl**).

Laboratorium für Biochemie I

- Eichenberger Kurt Werner*: Bindung von Ortho-Jodo-Benzoat an menschliches Hämoglobin (*K.H. Winterhalter**).
- Gasser Rodolfo*: Biosynthesis and Catabolism of Cytochrome P-450b after Induction by Phenobarbital in Rat Liver (*K.H. Winterhalter**).
- Gut Josef*: Die Rotationsdiffusion von Cytochrom P-450 in natürlichen und künstlichen Membranen (*K.H. Winterhalter**).
- Imhof Beat Albert*: Monoklonale Antikörper zur Untersuchung von Zell-Zell und Zell-Substrat Wechselwirkungen (*K.H. Winterhalter**).

Laboratorium für Biochemie II

- Bürgi Rolf*: Lokalisierung des Aminoendes eines integralen Membranproteins durch chemische Modifikation. Anwendung auf den Saccharase-Isomaltase Komplex des Dünndarmes (*G. Semenza**).
- Schweizer Erich*: Glykoprotein-Topologie intakter Erythrozyten (*H.U. Lutz**).
- Stieger Bruno*: Der Einfluss der Vesikelpopulation auf die Membranpotentialabhängigen Fluoreszenzänderungen von Diäthylthiadicarbocyanin Iodid bei Bürstensaummembranvesikeln aus dem Rattendünndarm (*H. Murer**).

Laboratorium für Biochemie III

- Müller Michele*: Lipid-protein and protein-protein interactions in the inner mitochondrial membrane (*E. Carafoli**).
- Zurini Mauro*: Structure-function relationships in the purified Ca^{2+} -pumping ATPase of plasma membranes (*E. Carafoli**).

Technisch-Chemisches Laboratorium

- Betschart Hugo*: Trägergebundene β -Galactosidase bei der Lactosehydrolyse in Molke unter Berücksichtigung der Oligosaccharide (*J.R. Bourne**).
- Dreyer Marc G.E.*: Développement d'une stratégie pour l'Introduction d'une nouvelle technologie des procédées, à l'exemple de la liquéfaction du charbon (*D.W.T. Rippin/L.M. Rose**).
- Ergenç Nadi*: Kinetik der Flüssigphasenalkylierung von Phenol mit Propylen an γ -Aluminiumoxid (*G. Gut**).
- v. Fischer Ernst*: Flüssig-Flüssig-Extraktionskolonne mit koaleszenzfördernden Einbauten (*S. Hartland**).
- Gebauer Klaus*: Zentrifugalextraktion mit axialer Phasenföhrung (*S. Hartland*).
- Glärner Thomas*: Temperatureinfluss auf das Explosions- und Zündverhalten brennbarer Stäube (*G. Gut**).
- Grob Bernhard*: Selektive Chlorierung von Aluminiumoxid in Kaolinit (*W. Richarz**).
- Kumar Arun*: Droplet Behaviour in Liquid/Liquid Extraction (*S. Hartland**).
- Mettler Hanspeter*: Cyclometallierung von 1-Arylazonaphthalinen: Darstellung und Eigenschaften von Komplexen mit Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Palladium und Platin als Zentralatom (*P. Rys**).
- Post Thomas*: Geometrical influences on local and total mass and heat transfer in an agitated tank (*J.R. Bourne**).
- Reichlin-Minoretti Anita*: Bindemittelanalyse an vorindustriellen Malereien (*H. Zollinger**).
- Rohner Rolf*: Über das Aufziehverhalten von Thiazinfarbstoffen auf Polyacrylnitrilfasern verschiedener Porosität (*H. Zollinger**).
- Scalone Michelangelo*: Über die enantiomerendiscriminierende Komplexbildung und Hydrocarbonylierung von racemischen Vinylidenolefinen (*P. Pino**).
- Ugarcic Zanjeta*: Kraftmessmethode zur Bestimmung der Oberflächenspannung mittels Kegel, Kugel und Hohlzylinder unter Berücksichtigung des Wandeffektes (*S. Hartland**).
- Uzman Suheyla*: Kinetics of nitrification in a fluidized sand bed bioreactor (*J.R. Bourne**).

Laboratorium für Physikalische Chemie

Rodler Martin: Beitrag zur Bestimmung der Struktur und Reaktivität von Vierring-Verbindungen mittels Mikrowellen-Spektroskopie sowie Strukturbestimmung und Normalkoordinatenanalyse von Vinylalkohol (*A. Bauder**).

Schaffhauser Thierry B.: 1) Magnetic Resonance Study of the One-Dimensional Conductor Bis-(Tetrathiotetracene)-Triiodide $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$ and its Selenium Analogon TSeT_2I .
2) A Cryogenic Probe Assembly for Superconducting Magnets (*R.R. Ernst**).

Institut für Kristallographie und Petrographie

Altermatt Daniel: Kristallographische Untersuchungen an A_2BX_4 -Halogenid-Verbindungen (*W. Petter**).

Cartledge Steven: Silikatchemische Reaktionsmechanismen in Zeolithen (*W.M. Meier**).

Heinrich Angela: Die Kristallchemie des Kupfers in Silikaten (*G. Bayer**).

Moor Robert: Gesetzmässigkeiten in den Beziehungen zwischen relativ einfachen Kristallstrukturen und deren physikalischen und chemischen Eigenschaften (*A. Niggli**).

Institut für Lebensmittelwissenschaft**Laboratorium für Chemie, Technologie und Bodenkunde**

Böhler Guido: Über die Kochqualität von Kartoffeln. Erfassung und Ursachen (*J. Solms**).

Krüsi Heinz: Untersuchungen über die Retrogradation der Stärke in konzentrierten Weizenstärkegelen (*H. Neukom**).

Schuster Peter J.: Untersuchungen zur Interaktion der Polysaccharide Johannisbrotkernmehl und Xanthan (*H. Neukom**).

Institut für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion

Elsener Bernhard: Untersuchungen zum Einfluss des Wassergehalts auf den aktiv/passiv Übergang am Beispiel von nichtrostendem Chromnickelstahl in salzsäurehaltigem Ethanol (*H. Böhni**).

Institut für Molekularbiologie und Biophysik

Gysin Beat: Über die Wechselwirkung von Peptidhormonen mit künstlichen Lipidmembranen Vergleich mit den Struktur-Aktivitäts-Beziehungen (*Prof. Dr. R. Schwyzer**).

Senn Hans: Zusammenhänge zwischen Aminosäuresequenz, Haem-Eisen-Koordinationsgeometrie und funktionellen Eigenschaften in Cytochromen C: $^1\text{H-NMR}$ -Studien (*K. Wüthrich**).

Theiler Rolf: Über Strukturanalyse integraler Membranproteine aus dem Photosynthese-Apparat von Rhodosprillaceen:

I. N-Terminale Sequenzen zweier Untereinheiten des Reaktionszentrums von *Rhodospirillum Rubrum* G-9⁺. II. Totalsequenzen der Antennenpolypeptide von *Rhodospseudomonas Sphaeroides* R-26.1. (*Prof. Dr. H. Zuber**).

Pharmazeutisches Institut

Bargash Alaa E.M.: Einfluss von γ -Strahlen auf einige Neuroleptika der Butyrophenonreihe (*X. Perlia**).

Erdelmeier Clemens: Über die Coumarine einiger Umbelliferen (*O. Sticher**).

Lahloub Mohamed Farid: Isolierung, Charakterisierung und Strukturaufklärung von Glykosiden einiger Veronica-Arten (Scrophulariaceae) (*O. Sticher**).

Mumcuoglu Madeleine: Recherches sur l'extrait des baies du sureau noir sambucus nigra L. et de ses lectines. Propriétés biologiques de la lectine à activité antivirale (*O. Sticher**).

Institut für Metallforschung

Dekumbis Roger: Korrelation zwischen Spritzparameter, Gefüge und Gebrauchseigenschaften von lichtbogengespritzten Schutzschichten aus 13%-Chromstahl (*W. Epprecht**).

Devillaz Georges Henry: Effets produits par l'irradiation dalliages Al-Cu par un pulse laser (TEA-CO₂): étude par microscopie électronique à transmission (*W. Epprecht**).

Solenthaler Christian: Eine Anwendung der 0-Gitter-Theorie zur Beschreibung der Versetzungsstruktur in polykristallinem Reinaluminium (*W. Epprecht**).

Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz

Diem Dieter: Die Oxydation von Mangan (II) im See (*W. Stumm**).

Kunz Bruno: Heterogene Nukleierung und Kristallwachstum von CaCO₃ (Calcit) in natürlichen Gewässern (*W. Stumm**).

Staehelin Johannes: Ozonzerfall in Wasser: Kinetik der Initiierung durch OH⁻-Ionen und H₂O₂ sowie der Folgereaktionen der OH⁻- und $\cdot\text{O}_2$ -Radikale (*J. Hoigné**).

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

Automation im klinisch-chemischen Laboratorium

A. Scholer, H.R. Achermann

Klinisch-chemisches Laboratorium, Kantonsspital, CH-4031 Basel

Abstract

Automation in the clinical chemistry laboratory

The clinical chemistry laboratories of most bigger hospitals use automated equipment in order to have a fast throughput, a good quality of analytical data and well legible reports. Since the most widely used applied method of analysis in clinical chemistry are based on photometric measurements, this technique serves at the basic principle in analyzers.

Machines differ in their throughput from 50 to 1800 analysis per hour. The scope of different types of photometric measurements, which is characteristic for a specific design of analyzer is discussed in some detail.

1. Einleitung

Bevor die Art der Automation im klinisch-chemischen Laboratorium erläutert wird, ist es nötig, die Anforderungen an ein solches Laboratorium zu erwähnen, seine Möglichkeiten zu umschreiben und die zur Zeit üblichen Analysetechniken auf diesem Gebiet vorzustellen.

Wenn von Analysetechniken die Rede ist, so wird damit bereits angedeutet, dass es sich im klinisch-chemischen Laboratorium im wesentlichen um ein *analytisches* Laboratorium handelt. Es finden darin viele Analysengeräte Verwendung, die auch in chemischen und vor allem in biochemischen Laboratorien gebraucht werden. Zusätzlich kommen Geräte zum Einsatz, die speziell für die klinisch-chemische Analyse entwickelt worden sind.

2. Klinische Chemie, klinisch-chemisches Laboratorium

Die klinische Chemie ist eine Kombination von analytischer Chemie, von Biochemie, Physiologie und Medizin (Diagnostik, Pathobiochemie, Pathophysiologie, Pharmakologie...). Sie ist eine medizinische Hilfswissenschaft, die dem Arzt durch Analyse von Körperflüssigkeiten des Patienten (vor allem Blut und Urin) zunächst bei der Diagnoseerstellung und anschliessend bei der Beobachtung des Krankheitsverlaufes hilft. Vor allem die Überwachung schwer kranker Patienten auf Intensivpflegestationen erfordert mehrmalige klinisch-chemische Untersuchungen pro Tag.

Die klinische Chemie ist ein eigenes Fachgebiet, wo

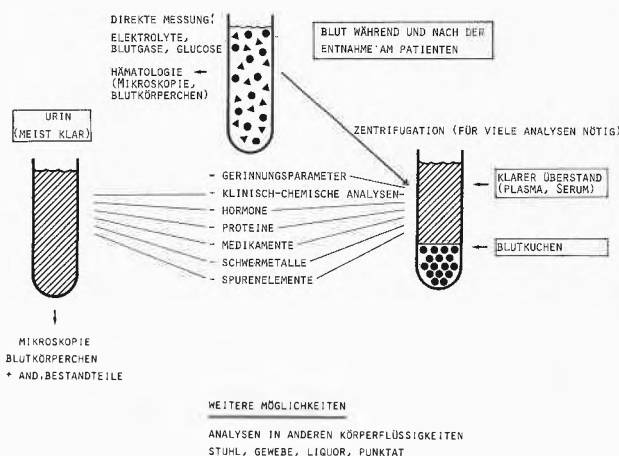


Abb. 1: Probenmaterialien für das klinisch-chemische Laboratorium

Arbeitskräfte tätig sind, die, um das weitläufige Gebiet einigermaßen zu überschauen, eine Spezialausbildung benötigen, wie sie von der Schweizerischen Gesellschaft für Klinische Chemie empfohlen wird. Im medizinischen Labor (klinische Chemie, Hämatologie, Gerinnung, Serologie, Bakteriologie) hat die Automation auf den verschiedensten Gebieten Eingang gefunden: In der klinischen Chemie, zum Beispiel bei der Bestimmung von Metaboliten und Enzymen im Blutserum (Abb. 1) und in gewissen Fällen im Vollblut, bei Hormonanalysen in Blut und Urin, bei Medikamentenbestimmungen (Abusus und therapeutische Überwachung) und beim Drogennachweis in verschiedenen Körperflüssigkeiten. In der Hämatologie ist die Zählung der korpuskularen Blutbestandteile (Erythrozyten, Leukozyten, Thrombozyten) häufig automatisiert. Im Gerinnungslaboratorium werden heute Tests zur Diagnostik der lebenswichtigen Blutgerinnung (Bestimmung der Gerinnungszeit und von einzelnen Gerinnungsfaktoren) auf Automaten durchgeführt. Selbst in der Mikrobiologie haben Automationsbestrebungen zu den ersten Geräten geführt. Wie, für was und in welchem Ausmass die Automation angewandt wird, richtet sich nach dem Bedarf der jeweiligen Institution, die ein solches Labor

betreibt (kleine und grosse öffentliche Spitäler, Universitätskliniken, private Kliniken, private Ärztelaboratorien).

All den benutzten Geräten ist gemeinsam, dass sie nicht *automatisch* arbeiten, sondern vom Menschen bedient und intensiv überwacht werden müssen. Es wäre daher angebrachter, von *Mechanisierung* anstatt von *Automation* und von *mechanisierten Geräten* statt von *Automaten* zu sprechen.

3. Auftrag an das klinisch-chemische Laboratorium

Der Arzt in der Notfallstation einer Akutklinik oder in der Intensivpflegestation benötigt gewisse Analysen-Parameter innerhalb kurzer Zeit (zum Beispiel: pH, pCO₂, pO₂ im Vollblut, Na⁺, K⁺, Glukose im Serum). Kurze Zeit bedeutet innerhalb weniger Minuten, wenn der Zustand des Patienten besorgniserregend ist oder innerhalb von 1-2 Stunden, wenn schnell eine Diagnose erstellt werden muss. Bei diesen Analysen handelt es sich um «Notfallanalysen». Sie machen bis zu 30% aller Analysen aus. Die restlichen 70% können in «Ruhe» durchgeführt werden, man spricht dann von «Routineanalysen». Von einem guten Laboratorium wird erwartet, dass auch diese Analysen *speditiv* verarbeitet werden, damit die Resultate am Abend des Auftrages (zum Beispiel 16.00-17.00 Uhr) beim behandelnden Arzt vorliegen.

Auftrag: *speditives* Verarbeiten!

Trotz der schnellen Verarbeitungszeit sollen die einzelnen Analysenparameter spezifisch und ihre Konzentration so genau wie möglich bestimmt werden.

Auftrag: so genau wie möglich!

Eine ökonomische Analytik zu betreiben ist selbstverständlich.

Auftrag: so billig wie möglich!

Diese Erwartungen zwingen ein klinisch-chemisches Laboratorium je nach Probenanzahl und Verschiedenheit der Analysen-Aufträge zu verschiedenen Rationalisierungsmassnahmen. Ein kleines Labor in einem Krankenhaus mit niedriger Bettenzahl wird eine Analytik wählen, die vor allem auf manueller Verarbeitung beruht. Anders sieht es bei hoher Auftragszahl und grosser Vielfalt der Parameter aus. Es wundert nicht, wenn die Laboratorien in grossen Krankenhäusern wie die Universitätskliniken und grossen Kantons- und Stadtspitäler einen hohen Mechanisierungsgrad ihrer Analytik aufweisen. Dabei wird nicht ein bestimmter Gerätetyp favorisiert, son-

dern je nach Analysenparameter und Bedürfnis werden die verschiedensten Konstruktionen eingesetzt. Darunter befinden sich, wie schon erwähnt, Geräte, die auch in anderen analytischen Laboratorien Verwendung finden, zum Beispiel «continuous flow»-Geräte, sogenannte Autoanalyser [3] (Abb. 2).

4. Grundtypen von Analysenautomaten

Die Vielfalt der Bedürfnisse hat dazu geführt, die Analyser für die klinische Chemie entsprechend ihrer Verarbeitungsart in folgende Kategorien einzuteilen:

- *Batch-Analyser* (Cobas Bio¹), ACP 5040²) usw.) gestatten die Verarbeitung grosser Serien *einer* Analysenart. Sie erfolgt batch-weise, das heisst, zuerst wird in sämtlichen Proben ein Analysenparameter bestimmt bevor der nächste verarbeitet werden kann (siehe 6.1).

- *Selektiv-Analyser* (Greiner³), Hitachi⁴), ACA⁵), Prisma⁶) erlauben die Verarbeitung kleiner bis mittlerer Serien mit *mehreren* verschiedenen Analysenparametern. Sie erfolgt *probenorientiert*, das heisst: Für eine Probe werden jedesmal alle angeforderten Analysen durchgeführt und erst dann wird die nächste Probe verarbeitet.

- *Multitest-Analyser* (SMAC⁷), SMA II⁷), Parallel⁸) verarbeiten bei grossen Serien die Proben sequentiell, wobei aus den einzelnen Proben bis zu 24 Parameter parallel analysiert werden. Es findet somit keine selektive Verarbeitung statt, was bedeutet, dass von jeder Probe alle Parameter bestimmt werden, unabhängig davon, ob diese alle erwünscht sind oder nicht.

Diese Geräte bieten nach wie vor die höchsten Durchsatzzahlen an Proben und Analysen (bis 1800 Analysen/h), siehe 6.3.

Die Aufstellung hat keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es gibt neben den hier erwähnten Geräten noch verschiedene Zwischenvarianten und Konkurrenzprodukte. Für den klinischen Chemiker ist es oft schwierig, aus der Auswahl der angebotenen Geräte die für sein Labor optimalste Lösung zu treffen.

Messart und Mechanisierung von manuellen Schritten ist diesen Geräten gemeinsam. Fast 80% der Analysen im klinisch-chemischen Laboratorium beruhen auf der *photometrischen Messung* von chemischen Farbreaktionen, enzymatisch katalysierten Umsätzen, ki-

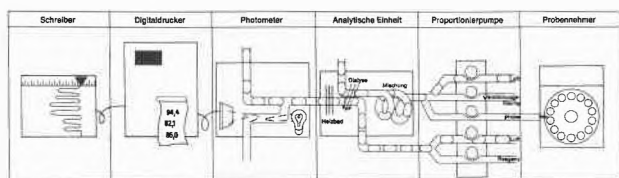


Abb. 2: Arbeitsprinzip des Autoanalyzers®

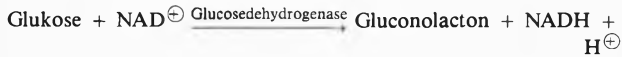
- 1) Roche, Diagnostica, Basel, CH
- 2) Eppendorf, Hamburg, BRD
- 3) Greiner, Langenthal, CH
- 4) Boehringer, Rotkreuz, CH
- 5) Du Pont de Nemours, Bad Nauheim, BRD
- 6) Ultralab, Cham, CH
- 7) Technicon, Tarrytown N.Y., USA
- 8) American Monitor Corp., USA
- 9) Radiometer, Copenhagen, Dänemark

netisch messbaren Substratumsätzen (Messung der Enzymaktivität) und anderem.

Einige Parameter und ihre Analytik seien hier erwähnt:

Metabolite wie Bilirubin, Kreatinin, Glukose, Harnstoff, Harnsäure, Cholesterin, Triglyceride, Laktat usw. werden vorwiegend mittels Farbreaktionen nach direkter Zugabe der Probe zu den Reagenzien bestimmt. Zugunsten spezifischer Umsetzung werden heute auch oft *Enzyme als Reagenz* eingesetzt (enzymatische Tests).

Zum Beispiel:



Das in der Reaktion gebildete NADH ist proportional der in der Probe vorhandenen Glukosemenge. Es wird bei 340 nm photometrisch gemessen (Tabelle 1).

Die Aktivität von Enzymen wird durch Messung ihres Substratumsatzes pro Zeiteinheit unter definierten Bedingungen (pH, Temperatur, Substrat- und Coenzym-Konzentration, Art und Konzentration des Puffers und allfälliger Effektoren) bestimmt.

Zum Beispiel:

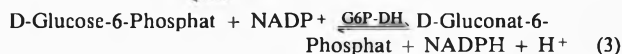
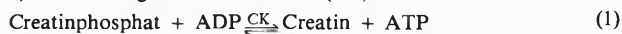
a) Bestimmung der Laktatdehydrogenase (LDH)



Der photometrisch bei 340 nm messbare Verbrauch des NADH pro Minute entspricht der LDH-Aktivität, das heisst, die Abnahme der Absorbanz/min bei 340 nm ist der Enzymaktivität proportional.

Bei vielen Enzymen ist keine der in der Enzymreaktion beteiligten Substanzen direkt photometrisch messbar. Zur Erfassung der Enzymaktivität muss durch entsprechende Reagenzienzusammensetzung eine zur photometrischen Erfassung geeignete Folgereaktion ermöglicht werden.

b) Bestimmung der Creatinkinase (CK)



Das nach Hilfsreaktion (2) in der Indikatorreaktion (3) gebildete NADPH entspricht dem in der Hauptreaktion (1) gebildeten ATP. Die durch die NADPH-

Bildung bedingte Δ -Absorbanz/min ist somit der CK-Aktivität proportional (Tabelle 1).

Spezifische Proteine wie Immunglobuline (IgA, IgG, IgM) werden immunochemisch als Antigen-Antikörper-Komplexe erfasst, wobei verschiedene Messtechniken zur Verfügung stehen:

- Turbidimetrie
- Nephelometrie
- Enzymimmunoassay
- Radioimmunoassay
- usw.

Als Folge des Zeitdruckes und weil die Präanalytik mit ihren Trennschritten schlecht automatisierbar ist, wird im klinisch-chemischen Labor nach Möglichkeit mit Messverfahren gearbeitet, die die Analytik direkt mit Serum*, Plasma* oder Vollblut erlauben. Neben den hier erwähnten Analyzern, die in erster Linie einen schnellen Durchsatz bei guter bis sehr guter Präzision gestatten, werden vermehrt Geräte eingesetzt, bei denen nicht die schnelle Verarbeitung von Serien im Vordergrund steht, sondern die jederzeitige Einsatzbereitschaft. Dadurch, dass diese Geräte gewisse Funktionen in regelmässigen Abständen selbst durchführen (Überprüfung der Elektronik, Spülzyklen und Kalibration) sind sie jederzeit über 24 Stunden einsatzbereit.

Erwähnt seien die Geräte, die mit ionenselektiven oder gaselektiven Elektroden arbeiten:

- Blutgasanalyser (pH, pCO₂, pO₂)
- Natrium/Kaliumgeräte
- Calciumanalyser

5. Aufbau der Analysenautomaten im klinisch-chemischen Laboratorium

Trotz der unterschiedlichen Zweckbestimmung der Geräte bestehen in ihrem Aufbau Gemeinsamkeiten.

* Plasma: Abgetrennte Fraktion des Blutes nach Zentrifugation, Fibrin enthaltend (durch Zusatz ungerinnbar gemacht), (siehe Abb. 1)

Serum: Abgetrennte Fraktion des Blutes, welches vollständig geronnen ist (ohne Fibrin) (siehe Abb. 1)

Tabelle 1: Erklärung der Abkürzungen

Gluc-DH	= Glukosedehydrogenase	E.C. 1.1.1.47
NADH	= Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid, reduziert	
NAD [⊖]	= Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid, oxydiert	
LDH	= Laktatdehydrogenase	E.C. 1.1.1.27
NADPH	= Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid-Phosphat, reduziert	
NADP [⊖]	= Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid-Phosphat	
ADP	= Adenosinphosphat	
HK	= Hexokinase	E.C. 2.7.1.1
CK	= Creatinkinase	E.C. 2.7.3.2
G6P-DH	= Glucose-6-Phosphatdehydrogenase	E.C. 1.1.1.49

Die leistungsfähigeren Analysengeräte setzen sich aus folgenden Bauteilen zusammen:

5.1. Probenzufuhrsystem

Mit diesem System werden die Proben in definierter Reihenfolge dem Gerät zugeführt. Ein guter Probennehmer identifiziert zugleich die Probe.

Die grossen Geräte wie SMAC⁷, GSA II³, Parallel G400³ und Prisma⁶ funktionieren mit solchen Vorrichtungen.

Die Identifikation erfolgt über Strichcodemarkierung oder Bar-Code-Etiketten am Probenröhrchen. Mit einem solchen Probenzufuhrsystem kann die Gefahr einer Verwechslung vermindert werden, da die beim Patienten entnommene und mit Etikette versehene Probe (Blutröhrchen, Uringefäss) direkt auf den Probensteller gestellt wird.

Die Probenzuführung zur Transfereinrichtung kann auf Probentellern oder in Ketten erfolgen. Der Probentransfer auf den Geräten ist etwas kritisch, da die Proben kleine Gerinnsel oder Partikel enthalten können, welche das Pipettiersystem verstopfen. Dies bedingt zuweilen den Einsatz von Filtern in den Probefässen. Zur Vermeidung von Probenverschleppung und von Volumenfehlern sind Probennehmer oft mit Niveaufühlern ausgerüstet, sodass die Probennadel nur soweit wie unbedingt nötig in die Probe eintaucht.

5.2. Reagenzzugabe

Nachdem die Probe in ein Reaktionsgefäss transferiert worden ist, erfolgen verschiedene weitere Schritte:

- Zusatz von Verdünnungslösung
- Zusatz von einem Reagenz oder mehreren
- Inkubation bei unterschiedlichen Temperaturen in Wasserbädern oder anderen Thermostaten
- Transport zur Messeinheit

5.3. Messung

Auf verschiedene Art und Weise gelangen die zu messenden Gemische zu den Messzellen (meist Photometer-Küvetten, aber auch Elektroden-Messkammern). Die Qualität und Leistungsmöglichkeiten der Photometer sind sehr unterschiedlich. Die am häufigsten verwendeten Messverfahren können anhand des Cobas Bio beschrieben werden (Abb. 3) [4]:

a) Messung von Extinktionen

Für Extinktionsmessungen kann ein Spektralphotometer verwendet werden

b) Enzymkinetische Bestimmungen

Hier werden Enzymaktivitäten mit nur einer gleichzeitig parallel ausgeführten Pipettierung von Probe und Reagenz ermittelt

c) Enzymkinetische Bestimmungen mit Start

Bei diesen Bestimmungen werden die Enzymaktivitäten gemäss den weltweiten Standardisierungsempfehlungen ermittelt. Zuerst werden Proben und Reagenz parallel pipettiert und nach der jeweils vorgeschriebenen Vorinkubationszeit wird die eigentliche Reaktion durch Zupipettierung der für die enzymatische Reaktion wesentlichen Komponente eingeleitet.

d) Initial-rate-Bestimmungen

Die Substratkonzentrationen können nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeit (Initial-rate- beziehungsweise Fixed-time-Bestimmungen) ermittelt werden.

e) Endpunktbestimmungen mit automatischem Analysenleerwertabzug (Autoblank)

Beim Autoblanking werden Substratbestimmungen, deren Reaktion am Anfang sehr langsam verläuft, durchgeführt

g) Es können Endpunktbestimmungen mit Vorpipettierung und Messung von Probe und Hinzufügen von Reagenz oder mit Vorpipettierung und Messung von Reagenz und Hinzufügen von Probe durchgeführt werden.

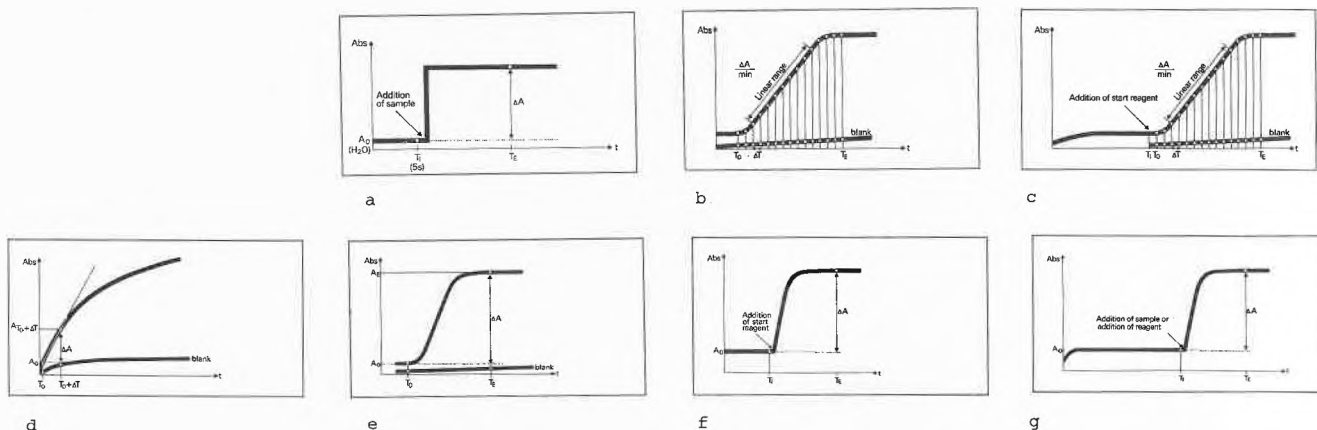


Abb. 3: Möglichkeiten der photometrischen Messverfahren

5.4. Datenausgabe

Die Datenausgabe erfolgt über eingebaute Drucker und/oder über den Transfer der Daten in einen Laborcomputer. Die Computerisierung im klinischen Laboratorium steckt noch in den Kinderschuhen, obwohl in den Grosslabors die von den Analysengeräten produzierte Datenzahl sehr gross ist. Die Problematik liegt in den nachstehend aufgeführten Ursachen:

1. Die Gerätevielfalt bringt für on-line-Anschlüsse Schwierigkeiten durch die verschiedenartigen Schnittstellen der einzelnen Geräte (fehlende Normierung!)
2. Die Patientenerfassung in den Spitälern ist unterschiedlich organisiert und muss in vielen Kliniken im Labor selbst erledigt werden (z.B. in Basel). Die Folge davon ist enorme administrative Vorarbeit bis zur Durchführung der Analysen und bei der Ausgabe der Resultate:

Computerarbeit:

- Patientenaufnahme (Name, Vorname, Geburtsdatum, Geschlecht, Abteilung)
- Auftragsfassung
- Verteilung der Proben an die einzelnen Arbeitsplätze und Einordnen ins Gerät
- on line-Erfassung der Resultate
- Zuordnung zum Patienten
- Prüfung der Daten, Wiederholung der zweifelhaften Ergebnisse, Sperren, Verdünnungen usw.
- Qualitätskontrolle, d.h. Überprüfung von sogenannten Testseren (aufgelöste Lyophilisate von Hu-

manplasmen oder solchen tierischen Ursprungs), deren Sollwerte bekannt sind

- Freigabe der Messresultate
- Erstellen der Berichte
- Erstellen der Abrechnungen
- Erstellen der Statistiken

Einzelne Analysengeräte können bidirektional mit dem Labor-Computer verbunden werden, was die Verarbeitung vereinfacht.

5.5. Kalibrierung

Auf den meisten Geräten können die Analysenkanäle mit Eichlösungen (Primärstandards*, Sekundärstandards*, Eichplasmen menschlichen oder tierischen Ursprungs automatisch standardisiert werden. Die Sollwerte sind über bestimmte Funktionen mitteilbar. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, mit Fixfaktoren zu arbeiten, zum Beispiel über den Absorptionskoeffizienten des NADH bei $\lambda = 340 \text{ nm}$.

Von der Kalibrierung hängt die Richtigkeit der Analysen ab, deshalb werden zusätzlich Kontrollproben analysiert, deren Stoffkonzentrationen bekannt sind.

5.6. Reagenzienverbrauch

Der Verbrauch an Reagenzien bei den heutigen Analysengeräten ist klein, er liegt zwischen 100-700 μl pro Test. Durch diese Verminderung der Volumina konnten die Kosten für die Verarbeitung wesentlich gesenkt werden.

5.7. Reaktionszeiten

Um viele Proben und von diesen eine grosse Anzahl Parameter analysieren zu können, müssen die Reaktionszeiten auf ein Mindestmass beschränkt sein; sie dauern in der Regel 10 Minuten. Bei längeren Reaktionszeiten wird häufig das kinetische Verhalten zu Beginn der Reaktion gemessen (Methode der Anfangsgeschwindigkeit, initial rate). Der Reaktionsendpunkt muss dadurch nicht abgewartet werden.

5.8. Steuerung

Die einzelnen Funktionen der Geräte werden heute meist über Mikroprozessoren gesteuert. Die Kapazität der Rechner wird unterschiedlich genutzt und je nachdem können auch Patientendaten gespeichert und abgeleitete Grössen berechnet werden.

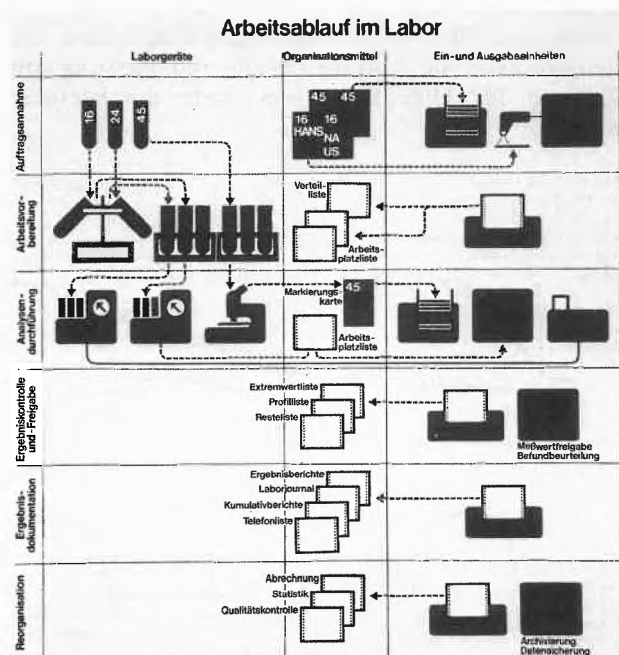


Abb. 4: Organisationsschema eines klinisch-chemischen Labors, das mit einem grösseren Computersystem arbeitet

* Primärstandard = enthält eine eingewogene Menge einer Substanz

Sekundärstandard = mit Primärstandard als Eichsubstanz geprüfte Probe; die Matrix ist ähnlich wie die Matrix der zu prüfenden Probe

5.0. Qualität, Präzision

Die zulässigen Variationskoeffizienten (VK) liegen bei einer «Präzision von Tag zu Tag» in folgenden Größenbereichen:

< 2,5% bei Elektrolyten
(< 1% für eine «Präzision innerhalb der Serie»)

< 5 % bei Metaboliten
< 10 % bei Enzymen

Dies mag den chemischen Analytiker erschrecken. Diese Zahlen widerspiegeln jedoch ein Optimum an - Geschwindigkeit

- Qualität (der Arzt kann nur in wenigen Fällen mit genaueren Daten eine bessere Aussage machen). Ein genaueres Arbeiten ist Illusion, da die intraindividuelle physiologische Streuung der einzelnen Parameter wesentlich höher liegt als die analytische! Zudem sollten Probleme wie Einfluss der Entnahme, des Transportes und der Lagerung von Proben mitberücksichtigt werden. Überdies stellen biologische Proben ein komplexes Gemisch von Substanzen dar, in denen Stoffwechselforgänge ablaufen können.

6. Analyser-Typen

6.1. Batchanalyser

Bei dieser Gruppe unterscheidet man im wesentlichen zwischen konventionellen Geräten und Zentrifugalanalysern.

Als Beispiel eines konventionell arbeitenden Gerätes sei der Analyser ACP 5040² erwähnt, mit einem Durchsatz von 300 Substratmessungen h [5] Abb. 5.

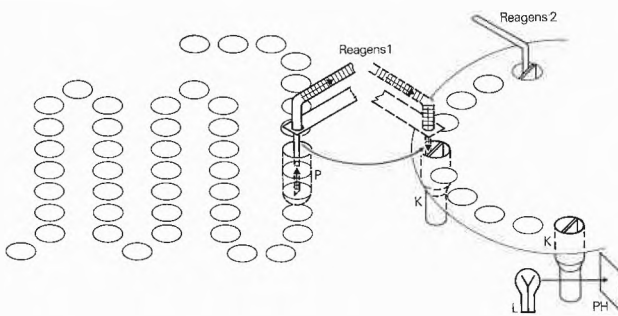


Abb. 5: Analysenablaufschemata des ACP 5040

- Probenzufuhr im Kettensystem, P
- Probentransfer im Küvettenring, K, PH, L (Quarzküvetten, die gewaschen und wieder verwendet werden → Reinigung über spezielles System auf dem Küvettenring)
- Mit der Probe wird auch ein erstes Reagenz zugegeben
- Möglichkeit der Zugabe eines zweiten Reagenz (z.B. Analysenstartreagenz)

Die Probenzufuhr erfolgt über eine Messkette. Die Auswertemöglichkeiten sind in etwa die gleichen wie beim Cobas Bio¹ (Abb. 3).

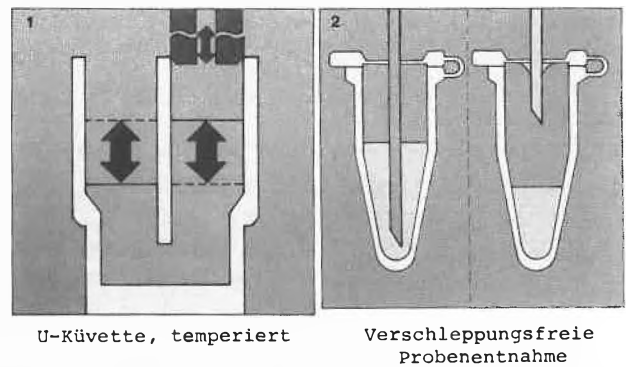


Abb. 5a: Küvettenquerschnitt und Querschnitt durch ein Probengefäß während der Entnahme der Probe

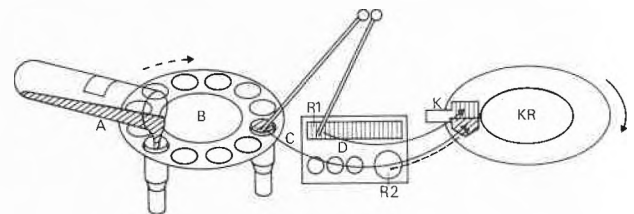
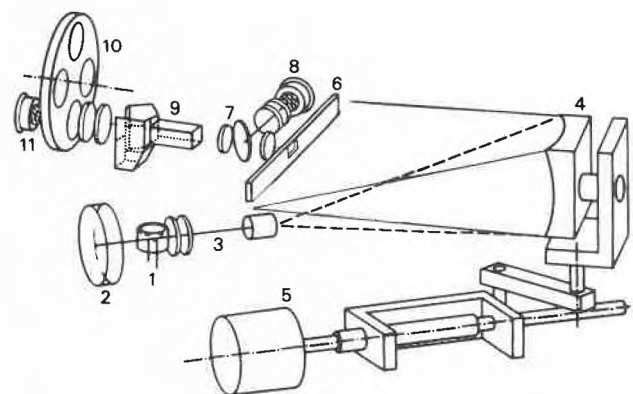


Abb. 6: Analysenablaufschemata des Cobas Bio

- A = Probentransfer auf den Analyser
 - B = Probenteller
 - C = Probentransfer in Küvettenring
 - D = - Reagenztransfer in Küvettenring
 - R₁ = Reagenz 1
 - R₂ = Reagenz 2
 - R₂ z.B. nach gewisser Inkubationszeit während der der Küvettenrotor drehte
 - Durch die Zentrifugalkraft werden Probe und R₁ vermischt und die Küvette (K) geschleudert
 - Start der Reaktion direkt oder durch R₂-Zugabe
 - Inkubation während Zentrifugation
 - Messung während Rotordrehung
- KR = Küvettenring
K = Küvette



- Abb. 6a: Photometer:
- 1 Lampe
 - 2 Spiegel
 - 3 Linsen, Blenden
 - 4 Gittermonochromator
 - 5 Schrittmotor
 - 6 Blende
 - 7 Optik
 - 8 Referenzdiode
 - 9 Küvette
 - 10 Filter (Streulicht)
 - 11 Photodiode

Als Beispiel für einen Zentrifugal-Analysator sei der Cobas Bio¹ gezeigt (Abb. 6) [4].

6.2. Selektivanalytiker

Abb. 7 und 8 zeigen zwei Typen von selektiv arbeitenden Analysengeräten, wobei das eine (GSA II³) eine direkte Probenidentifikation besitzt [6,7].

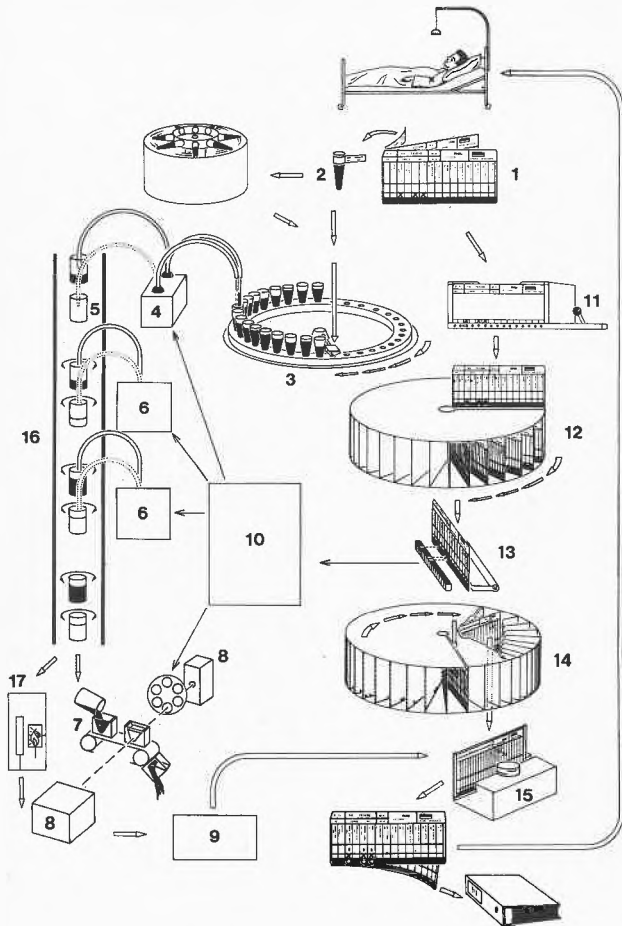


Abb. 7: Organisationsschema und Analysenverarbeitung auf dem Greiner GSA II

- | | |
|--------------------------------------|--------------------------|
| 1 Auftragskarte | 10 Methoden-Programme |
| 2 Proben-Gefäß | 11 Test-Locher |
| 3 Proben-Magazin | 12 Eingabe-Kartenmagazin |
| 4 Proben-Dosierer-Verdüner | 13 Test-Leser |
| 5 Prozess-Gefäß | 14 Drucker-Kartenmagazin |
| 6 Reagens-Dosierer | 15 Resultat-Drucker |
| 7 Photometer-Cuvette | 16 Wasserbad 37°C |
| 8 Photometer | 17 Flammenphotometer |
| 9 Photometer-Elektronik und Computer | |

Auf Abb. 9 ist das Ablaufschema eines Analyzers zu sehen, dessen Verarbeitung über konfektionierte Reagenzienpacks abläuft. Hier werden die Packs zusammen mit den Proben eingegeben und das Gerät sorgt für den Transfer und die Verarbeitung (geeignet für kleine Serien und spezielle Tests mit empfindlichen Reagenzien [8] (Abb. 9).

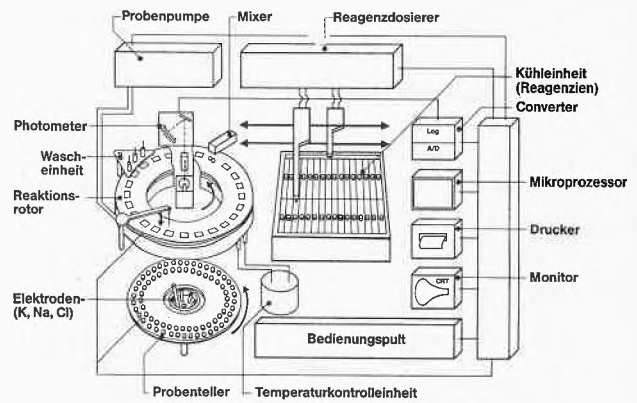
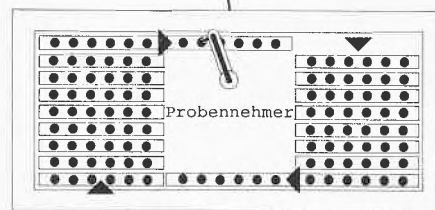
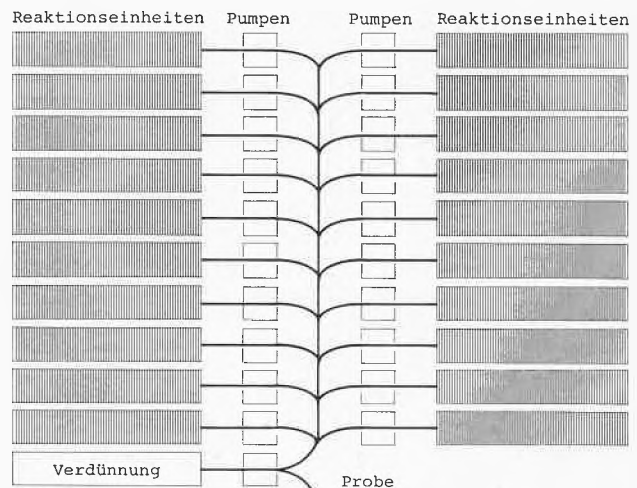


Abb. 8: Aufbau des Hitachi 705-Selective Analyzers®

- Die Messung erfolgt bichromatisch
- vordere Reagenzienzone, Reagenz 1
- hintere Reagenzienzone, Reagenz 2
- Küvetten aus Plastik ~ 2 Monate brauchbar



Codierung der Probe

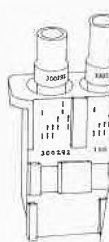


Abb. 9: Schema des SMAC-Multiple Analyzers®

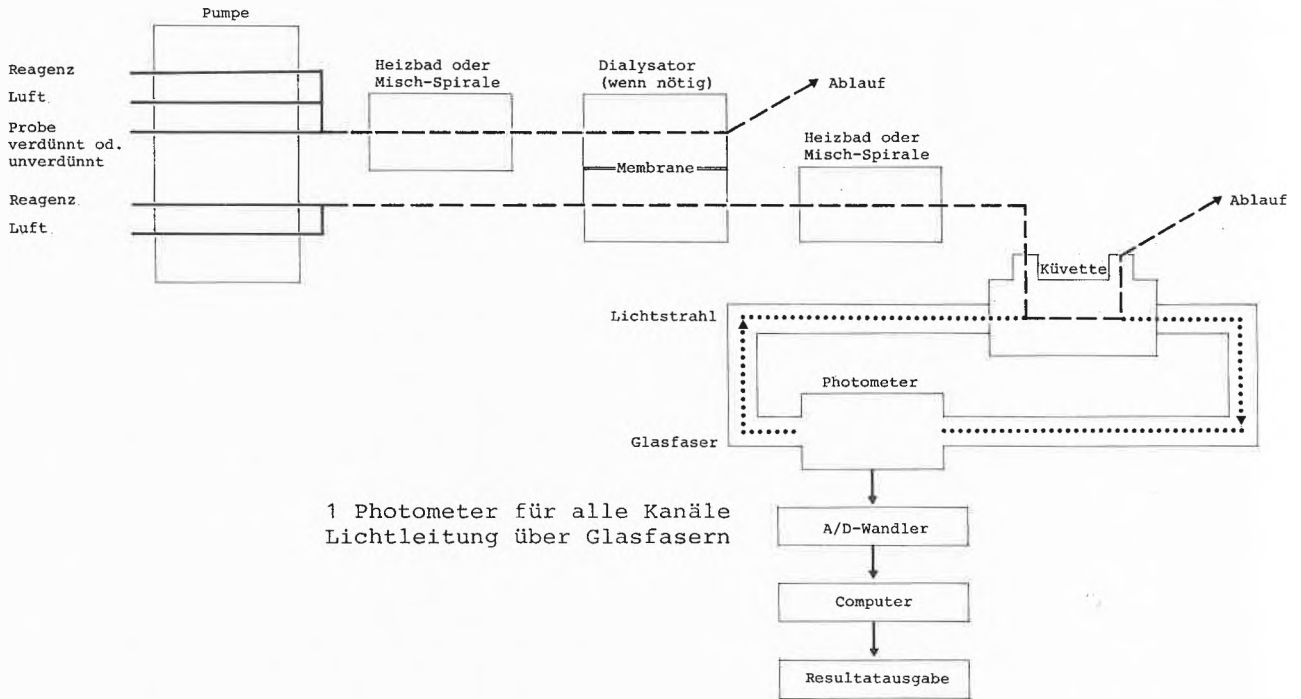


Abb. 9a: Aufbau eines Analysenkanals (Reaktionseinheit) mit verschiedenen analytischen Möglichkeiten

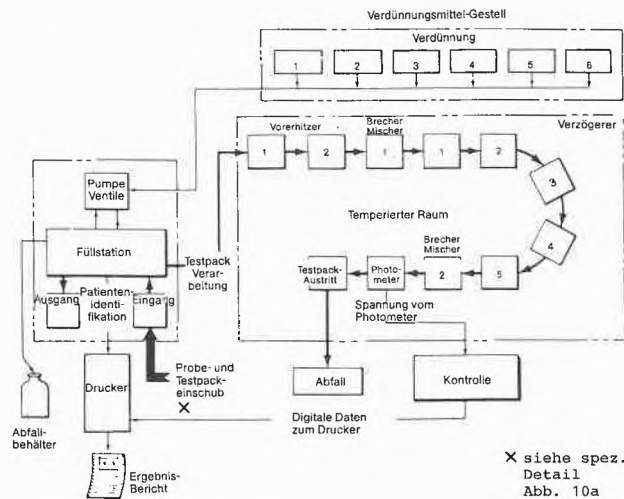
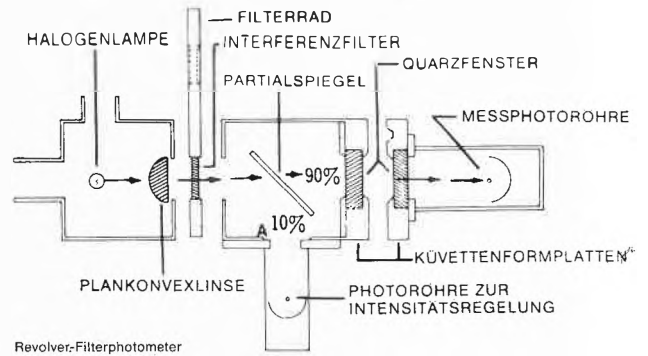


Abb. 10: Analysenverarbeitung auf dem ACA III® der Firma Du Pont



10c: Photometer des ACA III®

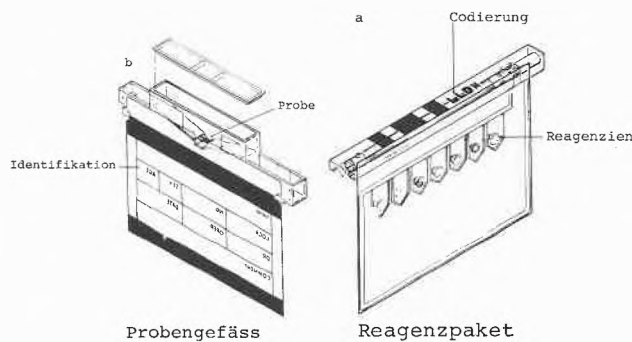


Abb. 10a + b: Details: Probengefäß und Reagenzienpaket

6.3. Nichtselektive Multitest-Analyser

Der SMAC⁷ (Sequential Multiple Analyzer with Computer) auf Abb. 10 stellt einen typischen Vertreter der Continuous flow-Analytik mit mehreren Analysenkanälen dar. Hier werden immer alle Analysen durchgeführt. Probendurchsatz: etwa 150 Proben/h (bis 20 Analysen pro Probe [9]).

6.4. Andere Analyser

Der Vollständigkeit halber sei auch der Aufbau eines sich selbst eichenden Blutgasanalyzers gezeigt (ABL 39), Abb. 11, [10], der vor allem in der Notfalldiagnostik eingesetzt wird (Messung des pH, pCO₂, pO₂, automatische Berechnung des Basenüberschusses...).

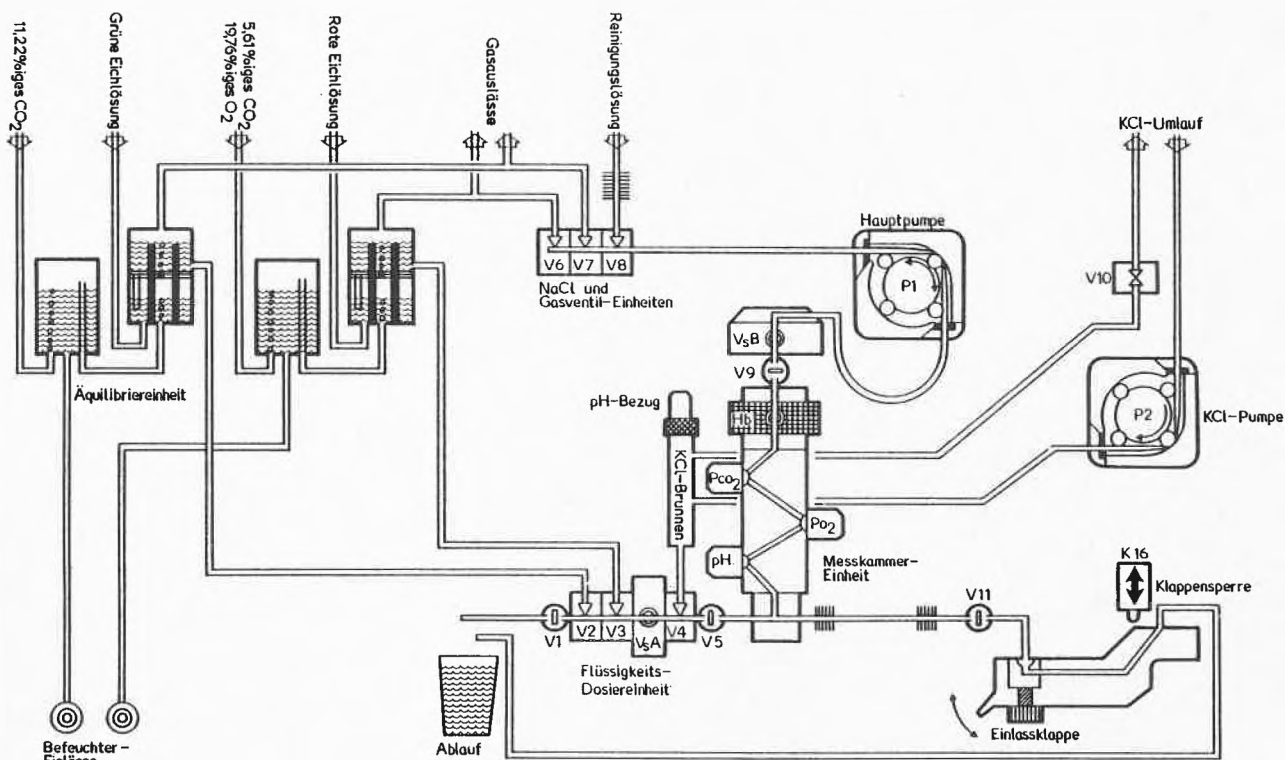


Abb. 11: Blutgasanalyzer ABL 3[®]
 Aufbauschema des analytischen Teiles
 V = Ventile

P = Pumpe
 V_S = Lichtschranke

7. Andere Laborteile

Wie schon erwähnt, kommen auch für andere Analysetechniken in den medizinischen Laboratorien Analysenautomaten zum Einsatz. Es werden momentan Geräte zur morphologischen und funktionellen Differenzierung der Blutkörperchen, sogenannte Differenzierungsautomaten, entwickelt, wobei zwei grundsätzlich verschiedene Wege beschrrieben werden.

Eine Art der automatischen Differenzierung greift auf das Prinzip der mikroskopischen Untersuchung des Blutbildes zurück. Hier werden Ausstrich des zu untersuchenden Blutes auf einen Träger, Fixierung, Anfärbung sowie Zählung automatisiert. Die angefärbten Zellen werden durch ihre verschiedene Kernanfärbung (Leukozyten = weisse Blutkörperchen) unterschieden. Jede Zelle ist durch ein zusätzlich eingebautes Mikroskop nochmals überprüfbar (die durch das Gerät nicht überprüfbaren Zellen werden automatisch registriert und nach Überprüfung des Ausstriches nummeriert aufgelistet).

Eine andere analytische Art der Differenzierung ist die automatische Erfassung von Teilchen (Zellen) in einem fokussierten Lichtstrahl (die Teilchengrösse wird unterschieden) und gleichzeitiger photometrischer Erfassung der Anfärbung der Kerne. Das erwähnte Gerät zählt 10'000 weisse Blutzellen pro Probe aus und differenziert sie nach der Kernanfärbung. Die

Zählung sowie die Anfärbung in verschiedenen Kanälen mit unterschiedlichen Reagenzien erfolgt kontinuierlich, ähnlich dem «continuous flow»-Prinzip. Zugleich wird ein Blutausschrieb gemacht, auf dem die durch das Gerät nicht differenzierbaren Zellen betrachtet werden können.

Die automatische Erstellung und Interpretation von Chromatogrammen hat auch im klinisch-chemischen Laboratorium Eingang gefunden, zumal gewisse Parameter in grösseren Probenmengen bestimmt werden müssen.

Die Automatisierung von immunologischen Untersuchungen (z.B. Radioimmunoassay) befindet sich noch in den Anfängen, wird aber schon an manchen Orten eingesetzt.

Andere im klinischen Labor verwendete und automatisierbare Techniken sind z.B. die Elektrophorese und die Atomabsorptionsanalysen.

8. Schluss

Eine grössere Speicherkapazität der in den Geräten vorhandenen Computer könnte mithelfen, die Computer-Intelligenz von einer zentralen EDV an die Peripherie (Geräteintern) zu verlegen, wo dann fertig aufbereitete und freigegebene Resultate direkt den Patientendaten zugeordnet würden.



André Scholer

Geboren 1944 in Zürich. Chemiestudium Universität Basel. Diplomexamen in Chemie 1969. Diplom in klinischer Chemie 1977. Vor Beginn der Tätigkeit am Kantonsspital Basel bei der Sandoz AG Basel. Labormitarbeiter im klinisch-chemischen Laboratorium von 1971-1973. Stellvertretender Leiter des klinisch-chemischen Laboratoriums 1973-1981. Seit 1981 Leiter des klinisch-chemischen Laboratoriums am Kantons-

spital Basel. Berufsbedingte Lehrtätigkeit bei der Laborantinnen- und -ausbildung und im universitären Bereich. Besondere Interessen auf dem Gebiet der Analytik von Drogenscreening und Medikamentenspiegel-Bestimmungen.

Zugleich könnten einzelne Überwachungsfunktionen bei den Geräten vereinfacht werden, wodurch Sicherheit und Komfort vergrößert würden.

Bei jedem der heute zum Einsatz gelangenden Geräte müssen zur Zeit Konzessionen gemacht werden:

Beschränkung der Dosierung von Probenmenge und/oder Reagenzienvolumina

Beschränkung der Mess- und Inkubationszeiten

Wenig Möglichkeiten (z.B. nur Kinetik oder keine Kinetik)

Keine Reaktionskinetiken während oder nach der Analyse überprüfbar

Die Anwendung von mehrmals verwendbaren Reagenzien wie bei immobilisierten Enzymen oder bei Einsatz von Elektrodenmess-Systemen können zu wesentlichen Ersparnissen beitragen.

Bei immobilisierten Enzymen ist nur das «continuous flow»-Messprinzip anwendbar.

Mit Ionen- oder gassensitiven Elektroden ist ein sehr einfaches und gut überschaubares physikalisches Messprinzip möglich, das sich sehr gut zur Anwendung im klinisch-chemischen Labor eignen würde. Dies ist nur darum nicht der Fall, weil das Blut eine komplizierte Matrix darstellt und Störungen durch dieselbe oft unlösbare Probleme birgt. Dazu kommt, dass die An-

sprechzeit der Elektroden für eine Automatisierung sehr häufig ungeeignet ist.

Einige Ionen werden auch automatisiert gemessen, z.B. Natrium, Kalium, Calcium sowie partielle Gasdrücke wie $p\text{CO}_2$ oder $p\text{O}_2$.

Die Messung des Na^+ , K^+ und Ca^{2+} brachte grosse Probleme, die auf den Unterschied von der Messung der Aktivitäten (Elektroden) zu den Konzentrationen (z.B. Flammenphotometrie) zurückzuführen sind.

In absehbarer Zeit wird auch mit der sogenannten «Trockenchemie» gerechnet werden müssen. Es sind dies Reagenziensysteme, die auf feste Träger (Fließpapier oder andere Materialien) imprägniert werden und bei denen lediglich die Probe hinzupipettiert werden muss. Die Reaktion und die Messung erfolgen in einem geschlossenen System. Diese Analysetechnik steht noch in den Anfängen und es können höchstens spekulative Betrachtungen gemacht werden.

Literaturverzeichnis

- 1 D. Vonderschmitt: *Swiss Med* 2, 9, 33 (1980).
- 2 Schweizerische Gesellschaft für Klinische Chemie: *Spezialausbildung in klinischer Chemie, ein Anforderungskatalog* (1979).
- 3 R. Richterich und J.P. Colombo: *Klinische Chemie, Theorie, Praxis, Interpretation* S. Karger, Basel, München, Paris, London, New York, Sydney, 4. Auflage (1978).
- 4 Bedienungsanleitung Cobas Bio Version 8144, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel (1983).
- 5 Handbuch ACP 5040 Automat, Eppendorf R 5040, Eppendorf Gerätebau, Hamburg (1980).
- 6 R. Greiner: *Der Greiner Electronic Selective Analyzer (GSA II)*, *Z. Klin. Chem. Klin. Biochem.* 11, 76 (1973).
- 7 Instruction manual for Model 705 Automatic Analyzer, Part Nr. 705-1906 Hitachi LTD, Japan (oder Boehringer Mannheim GmbH, Mannheim, BRD) (1981).
- 8 ACA III Gerätehandbuch, PN 720500-901D, Du Pont, Bad Nauheim, BRD (1980).
- 9 Technicon SMAC Product Labeling Bd I und II, Technical Publication UA 3-0306 A00 (1974).
- 10 ABL 3 Acid-base Laboratory, User's Handbook Radiometer Kopenhagen, Dänemark 983-053, 8006A (1980).
- 11 D. Vonderschmitt: *Schweiz. Rundschau für Medizin (Praxis)* 68, 29, 642 (1979).

Nachrichten aus Wissenschaft und Technik

Maturanden und Technik

Einer der Anstösse, die vor drei Jahren zur Gründung der Schweizerischen Akademie der Technischen Wissenschaften als Dachverband grosser und kleiner wissenschaftlich-technisch orientierter Gesellschaften führten, war die Feststellung eines gewissen Unbehagens gegenüber der Technik in breiten Kreisen der Bevölkerung. Man hatte das Gefühl, dass eine Technikentfremdung — Technikfeindlichkeit ist vermutlich nicht der richtige Ausdruck, da es sich weitgehend um eine Unkenntnis über technische Probleme und deren Bedeutung für unsere Zeit handelt — auch bei der Jugend verbreitet sei.

Das führte dazu, dass im wissenschaftlichen Beirat der SATW eine dreiköpfige Arbeitsgruppe mit dem Studium dieses Phänomens beauftragt wurde. In ersten Aussprachen wurde festgestellt, dass als Auswirkung der eingangs erwähnten Technikentfremdung resp. Beziehungslosigkeit zur Technik u. a. die Zahl der Studienanfänger in technischen Studienrichtungen an der ETH stagnierte, während die totale Studentenzahl generell zunahm. Die bekannte Konzentration auf gewisse Studienrichtungen, wie Biologie, Forstwissenschaft, aber auch Medizin, Ethnologie und Soziologie zeichnete sich ab, alles Studienrichtungen, in welchen die grüne Natur und der Mensch im Zentrum stehen.

Es stellte sich die Frage, ob evtl. für dieses Unbehagen gegenüber der Technik Problemkreise und Vorgänge verantwortlich waren, die sich unter den Stichworten Energiekrise und Umwelt (KKW — Kohle/Öl — saurer Regen), unkontrollierte Verkehrszunahme (Waldsterben war damals noch nicht so aktuell) und Lebensqualität ohne Stress zusammengefasst werden können. Um darauf eine gesicherte Antwort zu erhalten, beschloss die Arbeitsgruppe der SATW, eine Befragung von Maturanden durchzuführen und damit abzuklären,

- was die Jugend für ein Bild von der Technik hat,
- wer, resp. was die Wahl der Studienrichtung allgemein beeinflusst, und
- weshalb sich so viele Maturanden für eine nichttechnische Studienrichtung entscheiden.

Maturanden wurden für die Befragung gewählt, weil bei Lehrlingen der Entscheid der Berufsrichtung zu einem früheren Zeitpunkt erfolgt, wo Tradition und Einfluss der Eltern vermutlich viel stärker massgeblich sind.

An der Ausarbeitung des Fragebogens mit Herrn Erich Häuselmann vom Institut für praxisorientierte Sozialforschung IPSO und an der Finanzierung der Umfrage durch das IPSO hat sich auch die ETH als direkt interessierte technische Hochschule beteiligt.

Frühere Maturandenumfragen liegen z. T. etwas weiter zurück und haben sich nicht so direkt auf das Stichwort «Einstellung zur Technik» bezogen; ein Vergleich mit ihren damaligen Resultaten bietet jedoch interessante Erkenntnisse über Veränderungen. Die Resultate unserer Befragung soll eine Basis schaffen, die ermöglicht, einerseits den Studentennachwuchs in den technischen Studienrichtungen zu fördern und andererseits den Mittelschülern ein differenzierteres Bild der Technik zu vermitteln. Prof. Dr. Werner Richarz

Ergbnisse einer Befragung von 1700 deutschschweizerischen Matruanden zur Studienwahl

Zum Untersuchungsrahmen

Der Bericht «Maturanden und Technik» (143 Seiten + 44 Seiten Anhang) ist das Ergebnis einer Untersuchung, die im Auftrag der Schweizerischen Akademie der Technischen Wissenschaften durch das Institut für praxisorientierte Sozialforschung IPSO durchge-

führt wurde. Im Mittelpunkt des Auftrages stand die folgende Frage: Welche Maturanden wollen ein technisches bzw. ein nichttechnisches Studium aufnehmen, und welche Motive und Kriterien steuern eine Entscheidung zugunsten oder zuungunsten eines technischen Studiums?

Zu dieser allgemeinen Forschungsfrage gehören verschiedene Einzelaspekte, die für die Maturanden im Vorfeld ihrer Studienwahl von Bedeutung sind: der Wissensstand über das Studienangebot und die verschiedenen akademischen Berufe, Wertorientierungen und Einstellungen, die persönlichen Prioritäten der eigenen Studien- und Berufsplanung, aber auch längerfristige Zukunftsperspektiven und Lebensziele. Vor dem Hintergrund dieses vielschichtigen Gesamtzusammenhanges war auch die Frage zu beantworten, wieweit sich das unter den Mittelschülern vorherrschende Bild der Technik auf den Akademikernachwuchs in den technischen Wissenschaften auswirkt.

Als Folge dieses breiten Untersuchungsansatzes war die Studie nicht nur darauf ausgerichtet, eine spezifische Frage zu suchen, sondern versteht sich vielmehr als breite Materialsammlung im Rahmen der Studien- und Berufswahl-Forschung.

Kernstück der Untersuchung war eine schriftliche Befragung aller Maturanden der öffentlichen Mittelschulen der Kantone Aargau, Luzern und Zürich. Durch das Entgegenkommen der betreffenden Schulbehörden und Rektorate war es möglich, die Fragebogen einige Wochen vor den Maturitätsprüfungen klassenweise im Rahmen einer Schulstunde ausfüllen zu lassen. Die schriftliche Gesamterhebung wurde durch eine kleinere Nachbefragung mit 40 persönlichen Interviews ergänzt, die verschiedene Verfeinerungen und Konkretisierungen der Ergebnisse ermöglichte.

Der Studienbericht gibt zuerst eine knappe Übersicht über die Entwicklung der Studentenzahlen in verschiedenen Fachgebieten und einen Abriss der wissenschaftlichen Diskussion über den Wertwandel in der jungen Generation.

Der Ergebnisteil gibt zunächst Auskunft über die Studienabsichten der Maturanden, befasst sich dann mit der Mittelschule als wichtigem Faktor in der Vorbereitung der Studienwahl, orientiert über die Bilder von Studienrichtungen und Berufen und beschreibt die Zielsetzungen der Maturanden für ihre private und berufliche Zukunft. dann wird auf die eigentlichen Motive und Entscheidungskriterien der Studienwahl und auf die Informationsquellen eingegangen, die für die Entscheidungsvorbereitung herangezogen werden. Schliesslich werden die Einstellungen der Maturanden zum Problemkreis Technik, Umwelt und Gesellschaft näher beleuchtet.

Einige Ergebnisse

Die von uns befragten Maturanden haben zwar grösstenteils die Absicht, ein Hochschulstudium aufzunehmen, die definitive Wahl eines Studienfaches hat aber erst etwa ein Drittel der Befragten getroffen. Die Einschaltung einer Zwischenphase zwischen Mittelschulabschluss und Aufnahme des Studiums, durch die sich der Wahlentscheid oftmals herauszögert, wird zunehmend die Regel. Die Maturanden beurteilen ihren Wissensstand über die verschiedenen Studiengebiete mehrheitlich als ziemlich schlecht; dies gilt besonders für die technischen Wissenschaften. Entsprechend ist auch mehr als die Hälfte der Befragten der Meinung, an ihrer Mittelschule würde nicht genügend Wissen über Technik vermittelt. Das Postulat, dass die Mittelschulen die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Technik, Natur und Gesellschaft vermitteln müssten, um ihren Anspruch auf Allgemeinbildung einzulösen, wird von praktisch allen Befragten unterstützt.

Die Neigung zu einem bestimmten Studium kann unter anderem vom allgemeinen Bild abhängig sein, das sich die Maturanden von den verschiedenen Studienrichtungen und den auf sie aufbauenden Berufstätigkeiten machen. Zu diesem Bild gehört etwa die Beurtei-

lung des öffentlichen Ansehens von Berufen, aber auch die Einschätzung ihres Beitrages zur Lösung von Problemen unserer Gesellschaft.

Bezüglich ihrer gesellschaftlichen Bedeutung werden die Berufe des Agronomen, des Chemikers, des Biologen und des Apothekers besonders hoch, der des Mathematikers eher tief eingeschätzt. Bei den drei erstgenannten Berufen ist zugleich die grösste Diskrepanz in dem Sinne zu verzeichnen, dass ihnen im Vergleich zu ihrer gesellschaftlichen Bedeutung ein relativ geringes öffentliches Ansehen zugeschrieben wird.

Eine weitere Bestimmungsgrösse für die Studienwahl sind allgemeine Zukunftsvorstellungen und -perspektiven der Maturanden im Sinne mittel- und langfristiger Lebensziele. Aus einer vorgegebenen Liste von zehn verschiedenen Zielsetzungen nimmt die «Befriedigung in Arbeit und Beruf» erstaunlicherweise den ersten Rang ein. Dies widerspricht der verbreiteten Meinung, die Arbeits- und Berufswelt habe für die junge Generation nur noch eine untergeordnete Bedeutung. Allerdings stehen offensichtlich nicht die Karriereaspekte der Berufstätigkeit, sondern die Inhalte der beruflichen Arbeit und die Gesichtspunkte des persönlichen Wohlbefindes im Vordergrund.

Wie verhält es sich nun mit den Entscheidungskriterien der Studienwahl im engeren Sinne? Die folgende Abbildung veranschaulicht, welche Bedeutung die Anwärter auf ein technisches Studium verschiedenen Kriterien beimessen.

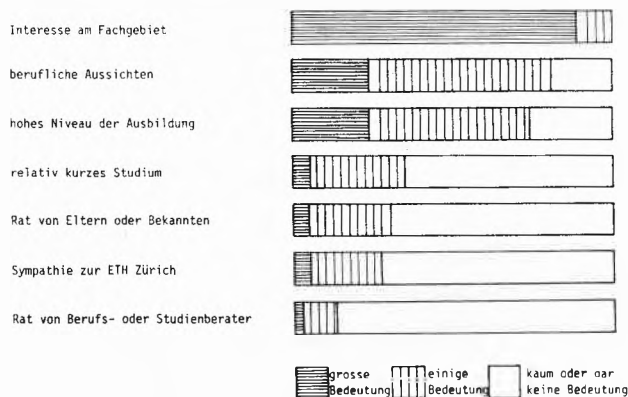


Abb. 1: «Welche Bedeutung haben die folgenden Gründe für Sie, ein technisches Fachgebiet studieren zu wollen?»

Als wichtigsten Grund für ihre Wahl nennen die angehenden ETH-Studenten also ihr Interesse am betreffenden Fachgebiet. Wie an anderer Stelle der Befragung ermittelt wurde, ist dieses Interesse übrigens sehr stark an die Beurteilung der eigenen Fähigkeiten in einem bestimmten Fachbereich gekoppelt. Alle anderen zur Einstufung vorgelegten Gründe haben eine weit geringere Bedeutung; von einigem Gewicht sind immerhin noch die beruflichen Aussichten und ein hohes Niveau der Ausbildung.

Alle diejenigen Befragten, die sich für ein nicht-technisches Studium entschieden hatten, wurden ihrerseits nach den Gründen für einen Verzicht auf ein technisches Studium gefragt (s. Abb. 2).

Auch hier steht das fachliche Interesse mit Abstand an erster Stelle — hier natürlich das Interesse an einem nicht-technischen Fach. Bemerkenswert ist, dass die Reglementierung des Studienbetriebs sowie gesellschaftspolitische Überlegungen im Zusammenhang mit dem Stichwort «Missbrauch von Technik» als Argumente gegen ein technisches Studium nur selten genannt werden.

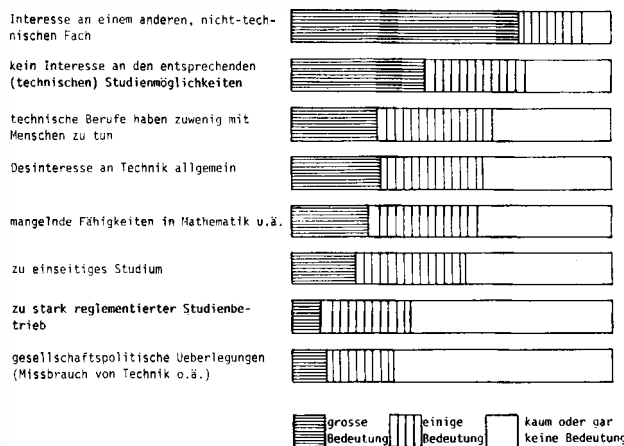


Abb. 2: «Welche Bedeutung haben die folgenden Gründe für Sie, auf ein technisches Studium zu verzichten?»

Von den verschiedenen Informationsmöglichkeiten im Hinblick auf die Studienwahl werden am häufigsten Gespräche mit Kollegen und Freunden sowie das Studium schriftlicher Unterlagen genannt. Es folgen Gespräche mit Eltern und der Besuch von Maturandenorientierungen oder anderen Vorträgen. Als besonders nützlich und wertvoll werden Gespräche mit Berufsleuten und Studenten der betreffenden Studienrichtungen bezeichnet.

Die Einstellungen der von uns befragten Maturanden zur Technik — ermittelt aus den Antworten zu zehn Einzelfragen — sind insgesamt als eher positiv, wenn auch nicht unkritisch, zu bezeichnen. Die Maturandinnen stehen der Technik in ihren verschiedenen Aspekten im allgemeinen etwas skeptischer gegenüber als ihre männlichen Kollegen.

Die Haltung gegenüber der Technik steht in mancherlei Zusammenhängen mit anderen Bestimmungsgrössen der Studienwahl. So halten eher anti-technisch Eingestellte berufliche Aussichten, Einkommenserwartungen und Aufstiegschancen für weniger wichtig, während sie einem sympathischen Studien- und Arbeitsklima grösseres Gewicht einräumen als pro-technisch Eingestellte.

Trotz solcher Unterschiede kann aber nicht davon ausgegangen werden, dass die Einstellung der Maturanden zur Technik ihre Studienwahl entscheidend prägt: Bezüglich der wichtigsten Wahlkriterien, wie etwa fachliche Interessen und Fähigkeiten, unterscheiden sich eher pro-technisch und eher anti-technisch eingestellte Maturanden nämlich kaum.

Die Bereitschaft eines Maturanden zur Aufnahme eines technischen Studiums dürfte — ein minimales allgemeines Interesse vorausgesetzt — wesentlich davon abhängen, wie weit seine eigenen Vorstellungen über einen verantwortlichen Einsatz des technischen Fortschritts mit dem Bild übereinstimmen, das er sich vom Inhalt eines technischen Studiums und von den üblichen Berufstätigkeiten der betreffenden Absolventen macht. Offenbar wird zwischen diesen beiden Gesichtspunkten oftmals eine grössere Diskrepanz wahrgenommen, als es den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen würde. Hier stellt sich den interessierten Kreisen die Aufgabe, den Maturanden vermehrt sachbezogene Information nicht nur über die technischen Studiengänge, sondern auch über die Vielfalt der Berufsbilder der betreffenden Absolventen zu liefern. Insbesondere geht es dabei darum, den Beitrag einer verantwortungsbewusst eingesetzten Technik zur Lösung der Probleme unserer Zeit überzeugender darzustellen.

E. Häuselmann, Projektleiter

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Protokoll der 65. Generalversammlung

Freitag, den 30. März 1984, 12.25 h, Papierfabrik Balsthal, Werk Niederbipp/SO.

Vorsitz: Dr. *Paul Rhyner*, Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Der Vorsitzende begrüsst die anwesenden ca. 100 Mitglieder des SchV und die Gäste. Die Versammlung genehmigt die im voraus zugestellte Traktandenliste ohne Abänderungen; die Geschäfte gelangen somit programmgemäss zur Behandlung.

1. *Protokoll* der 64. Generalversammlung vom 25. März 1983 wird einstimmig genehmigt [siehe CHIMIA 37 [5], 181 (1983)].

2. *Tätigkeitsbericht* des Präsidenten für das Jahr 1983 [siehe CHIMIA 38 [2], 58 (1984)]. Aus der Versammlungsmitte wurden keine Fragen aufgeworfen. Der Präsident erläutert kurz die vorgesehene Zusammenarbeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes mit der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft: Der SchV ist federführend in der Zusammenarbeit in Sachen Fortbildung der schweizerischen Chemiker, währenddem die Chemische Gesellschaft ihre Stärke in der Herausgabe der renommierten Fachzeitschrift *Helvetica Chimica Acta* sieht. Als Zeichen der Gemeinsamkeit der beiden Organisationen wird fortan gegebenenfalls bei Fortbildungsveranstaltungen das Etikett der Schweiz. Chem. Gesellschaft mit aufgeführt. Der Präsident fordert alle Chemiker auf, der einen oder anderen Fachgesellschaft beizutreten.

Der Mitgliederbestand ist im Berichtsjahr etwa gleich geblieben; durch den Tod verlor der Verband sein aktives Mitglied Herrn Dr. *H. Marti*. Zu seinem Gedenken und zu demjenigen der durch Tod abberufenen ehemaligen Verbandsmitglieder erhebt sich die Versammlung.

3. *Rechnungsablage*: Der Präsident erklärt, dass wegen der Umstellung des Rechnungswesens die Jahresrechnung 1983 nicht mit der GV-Einladung zugestellt werden konnte. Nach Verlesung des Revisionsberichtes vom 29.3.84 von Dr. *H. Zwicky* und *Chr. Gut*, Chem. HTL, wird dem Quästor, *L. Scheck*, Chem. HTL, und dem Kassier, *Hr. Kurz*, Ciba-Geigy, der Dank für die geleistete Arbeit ausgesprochen und Décharge erteilt.

4. *Budget 1984 und Jahresbeiträge*: Das Budget 1984 wird vom Präsidenten kurz erläutert. Für 1984 ist eine vorsorgliche Fondsentnahme von Fr. 91'000.— vorgesehen. Dies vor allem im Zusammenhang mit den Verlagsveränderungen und den ausserordentlichen Aufwendungen für die CHIMIA. Da die ILMAC-Erträge 1984 voraussichtlich im erwarteten Rahmen liegen werden, können diese Mittel weiterhin für die Verbandstätigkeit und für die Fortbildung eingesetzt werden. Es ist anzumerken, dass die Verbandsausgaben nur zu ca. 1/3 aus den Mitgliederbeiträgen bestritten werden. Die Mitgliederbeiträge (inkl. *Chimia*-Abonnement) pro 1984 betragen für:

- Ordentliche Mitglieder	Fr. 60.—
- Studentenmitglieder	Fr. 25.—
- Firmenmitglieder	Fr. 125.—
- Seniorenmitglieder ohne CHIMIA	Fr. 15.—

Budget und Beiträge werden ohne Diskussion genehmigt.

5. Ausblick auf Tätigkeiten 1984 bis 1986:

Folgende Veranstaltungen sind vorgesehen:

6./7.9.84 Makromolekulares Symposium (Prof. L'Eplattenier)
11./14.9.84 ILMAC und «Basler Treffen für Chemische Technik» (Prof. Richarz)

Herbst 84 Fortbildung für Betriebschemiker (L. Scheck)

17./19.10.84 Colloid und Grenzflächensymposium (Prof. Eicke)

Sept. 85 Farbensymposium (Prof. Balli)

1986 Modern Synthetic Methods (Prof. Scheffold)

Das bisherige «Internationale Treffen für Chemie» wurde umbenannt in «Basler Treffen für Chemische Technik» und findet im Rahmen der ILMAC statt.

6. Preisverleihungen und Auszeichnungen

Ehrenmitgliedschaft

Für die 25jährige Redaktortätigkeit und für die Verdienste um das Gedeihen der CHIMIA wurde *Professor Dr. H. Nitschmann* zum Ehrenmitglied ernannt. Der Präsident spricht ihm im Namen des Vorstandes und der Mitglieder den herzlichen Dank aus und überreicht ihm die Urkunde.

Preise des Schweiz. Chemikerverbandes

Herr Dr. Geoffrey Bodenhausen erhält den Preis des Schweiz. Chemikerverbandes für seine Beiträge auf dem Gebiet der modernen Kernresonanz-Spektroskopie. Dr. Bodenhausen erhielt 1974 sein Diplom als Chemiker an der ETH Zürich und promovierte anschliessend bei Prof. Freeman in Oxford/GB. Nach postdoktoralen Studien in den USA kehrte er an das physikalisch-chemische Laboratorium der ETH Zürich zurück, wo er eine Habilitationsschrift einreichte.

Herr Dr. Oreste Ghisalba wurde der Preis für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Rifamycin-Biosynthese und der Biotechnologie verliehen. Dr. Ghisalba schloss zuerst eine Berufslehre ab und bestand 1970 die Matura. 1978 promovierte er am Biozentrum in Basel bei Prof. Nüesch. Postdoktorale Arbeiten auf dem Gebiet der Biotechnologie wurden ebenfalls unter der Leitung von Prof. Nüesch durchgeführt. Dr. Ghisalba ist heute bei Ciba-Geigy in der biotechnologischen Forschung in den Zentralen Forschungslaboratorien tätig und besitzt an der ETH Zürich einen Lehrauftrag für biotechnische und biologische Verfahren für die Energiegewinnung.

Professor Seebach überreicht den Ausgezeichneten den Preis und die Urkunde. Anschliessend an die Laudatio macht Prof. Seebach auf die Problematik der Beurteilung von individuellen Leistungen in Teamarbeiten aufmerksam. Für diese Beurteilung kann sich die Expertenkommission bona fide nur auf die Qualifikationen der vorschlagenden Wissenschaftler verlassen.

Dr. Max-Lüthi-Preis

Der Dr. Max-Lüthi-Preis mit Medaille erhielten die HTL-Absolventen *Andreas Dobmann*, Luzern, HTL Muttenz und *Maurilio Paolucci*, Biel, HTL Fribourg.

Herr Dobmann wurde für seine hervorragende Diplomarbeit über die gaschromatographische Erdgasanalyse ausgezeichnet. Er beschrieb die Entwicklung von Analysemethoden samt praktischen Nutzwertkriterien zur Beurteilung kommerzieller Gase.

Herr Paolucci erhielt seine Auszeichnung für die Untersuchung der Einsatzmöglichkeiten von Kleinrechnern in der Styrolpolymerisationssteuerung sowie für die selbstentwickelten Berechnungs- und Regelungsprogramme.

7. *Verschiedenes*: Die Gelegenheit zur Aussprache wird nicht benützt.

Der Präsident dankt dem Vorstand und der *Chimia*-Redaktion für die geleistete Arbeit. In den Dank wird ebenfalls Dr. H.P. Pfander, der Organisator der heutigen Tagung, eingeschlossen. Die GV wird

um 13.20 h beendet. Der Präsident bittet anschliessend zum Apéro, der von der Papierfabrik Balsthal gestiftet wird.

Der Protokollführer: Dr. *W. Graf*, Beisitzer Die diesjährige Generalversammlung fand im Rahmen der Winter-tagung des Schweiz. Chemikerverbandes in der Papierfabrik Bals-tahl, Werk Niederbipp, statt.

Am Vormittag begrüßte Herr *T. Berg*, Delegierter des Verwal-tungsrates der Papierfabrik Balsthal die Tagungsteilnehmer. Unter dem Thema «Sauberkeit macht Geschichte» stellte Herr *J. Berg-mann* die Firma vor. Herr Dr. *W. Isler* referierte über die Tissue-Herstellung und anschliessend zeigte Herr Dr. *W. Flucher* Proble-

me des Recycling und der Abwasserbehandlung auf. Nach einem kurzen Exkurs in das Marketing im Hygienebereich von Dr. *F. Hal-ler* leitete Dr. *M. Hodler* über zu einem Exposé über die Entwick-lungsaktivitäten der Firma.

Das Mittagessen wurde in Nostalgie-Expresswagen der Oensingen-Balsthal-Bahn eingenommen. Diese Wagen besorgten auch den Transport von und nach dem Bahnhof Oensingen.

Die Tagung hat einen interessanten und vielen Teilnehmern unbe-kannten Einblick in einen wichtigen schweizerischen Wirtschafts-zweig gegeben.

Schweizerisches Komitee für Chemie — Comité Suisse de la Chimie (CSC)

Das CSC ist die Dachorganisation von in der Schweiz tätigen che-mischen Vereinigungen. In dieser Funktion übernimmt das CSC vor allem Aufgaben, die den Rahmen der einzelnen Mitgliedgesell-schaften übersteigen oder von allgemeinem Interesse für die Che-mie sind (gesamtschweizerische Koordinationsaufgaben, insbeson-dere auf den Gebieten Öffentlichkeitsarbeit und Unterrichtsfragen; Landesvertretungen zu den internationalen Organisationen wie In-ternational Union of Pure and Applied Chemistry «IUPAC», Fe-deration of European Chemical Societies «FECS» and European Chemical Conferences «EUCHEM»

J.J. Salzmann, Informationsstelle CSC

Kurzfassung und Extrakte aus den Jahresberichten 1983 des Schweiz. Komitee für Chemie und seiner Mitgliedschaften

CSC

Präsident: Prof. *A.S. Dreiding*

Org. chem. Institut Universität Zürich-Irchel

Delegiertenversammlungen wurden am 11. Februar in Bern und am 21. Oktober in Zürich abgehalten.

Organisatorisches: Im Berichtsjahr haben folgende personelle Än-derungen stattgefunden: Nach dem Rücktritt von Dr. *R. Firmenich* übernimmt Dr. *E. Sigg* das Amt des Vizepräsidenten, Dr. *M. Moret* ersetzt Dr. *A. Hartmann* (Präsident der Schweizerischen Gesell-schaft für Chemische Industrie), Dipl. Ing. *P.-Y. Firmenich* ersetzt Dr. *R. Firmenich* (Delegierter der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie), Prof. *J. Solms* ersetzt Dr. *E. Bovay* (Präsi-dent der Schweizerischen Gesellschaft für Analytische und Ang-wandte Chemie), Dr. *E. Bovay* ersetzt Dr. *A. Miserez* (Delegierter der Schweizerischen Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie).

Für Gremien der International Union of Pure and Applied Chemi-stry (IUPAC) wurden folgende Vertreter gewählt: Prof. *G.H. Wag-nière* (Committee on Teaching of Chemistry, CTI, 1978-1983), Prof. *G. Bayer* (Commission on High Temperature and Solid State Chemistry, II.3, 1975-1983), Dr. *J. Buffle* (Commission on Electro-analytical Chemistry, V.5, 1981-1983), Dr. *H. Brüscheiler* (Com-mission on Oils, Fats, and Derivatives, VI.3, 1981-1983), Prof. *D. Landolt* (Commission on Electrochemistry, I.3, 1983-1987), Dr. *H. Gutmann* (Commission on Nomenclature of Organic Chemistry, III.1, 1983-1987), Dr. *R. Battaglia* (Commission on Food Chemi-stry, VI.1, 1983-1987).

Internationale Beziehungen: Am 9. International Meeting of Che-mical Society Presidents and an der Generalversammlung der IU-PAC (18.-26.8.1983 in Lyngby/DK) wurde die Schweiz durch Prof. *A. Dreiding* und — im Council — durch Dr. *P. Rhyner*, Prof. *C.M. Venanzi* und Prof. *H. Zollinger* vertreten. Aktivitäten der Fe-

deration of European Chemical Societies (FECS), an denen sich Schweizer Delegierte beteiligten, waren: Generalversammlung 16. und 17.6.1983 in Sandefjord-Oslo (Prof. *H. Dutler* und Dr. *J.-J. Salzmann*), Working Party on Food Chemistry am 10. und 11.10.1983 in Wien (Dr. *R. Battaglia*), Working Party on Profession-al Affairs in Windermere (Dr. *J.-J. Salzmann*). An der Sitzung des Committee for EUCHEM Conferences am 25.2.1983 in Lon-don beteiligte sich Prof. *H. Dutler*. Die EUCHEM Conference «Stereochemistry» auf dem Bürgenstock fand vom 25.-30.4.1983 unter der Leitung von Prof. *J.E. Baldwin* statt.

Nationale Koordinationstätigkeit: Die Kommission für Öffentlich-keitsarbeit (Dr. *A. Furst*) setzte ihre Bestrebungen fort, zwischen Hochschuldozenten und Chemielehrern regelmässige Kontakte auf regionaler Basis zu etablieren. Eine erste Zusammenkunft fand am 12.11.1983 in Basel statt. Die Kommission für Unterrichtsfragen (Prof. *H. Dahn*) hat ihre Arbeit in den Bereichen «Gymnasium-Universität» und «Chemie-Unterricht für Mediziner» abgeschlos-sen. Im Bereich «Hochschule» (Prof. *G. Wagnière*) wurden folgen-de Themen bearbeitet: Diplomstudium, Doktorandenausbildung, Studentenstatistik und Vergleich zwischen 1970 und heute. Die In-formationstelle (Dr. *J.-J. Salzmann*) hat sich hauptsächlich mit der Weiterführung der Statistik über Studienanfang und Studienab-schluss in Chemie befasst. Im Bereiche der Zusammenarbeit mit der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft (SNG) (Prof. *P. Schindler*) bestand die Tätigkeit hauptsächlich in der Beurteilung der Budgetierung bei Beitritts-gesuchen und Gesuchen um finanziel-le Unterstützung von wissenschaftlichen Veranstaltungen und Pu-blikationsvorhaben.

Folgende Jahresberichte von Mitgliedgesellschaften des CSC liegen bis jetzt vor:

Schweiz. Chemische Gesellschaft

Präsident: Prof. *T. Gäumann*

Institut de Chimie Physique, EPFL-Ecublens

Wissenschaftliche Tätigkeit: Die Gesellschaft führte im Berichts-jahr zwei wissenschaftliche Veranstaltungen durch. Die Frühjahrs-versammlung fand am 25. März 1983 als gemeinsames Symposium der SCG und der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie an der ETH in Zürich statt. Mit fünf Vorträgen wurde ein Symposium über «Struktur und Reaktivität» abgehalten. In 8 Gruppen wurden 66 Kurzmitteilungen sowie 1 Vortrag eines Werner-Preisträgers 1983 vorgetragen.

In einem Symposium über «Strukturelle Aspekte der anorganischen Chemie» wurden 4 Hauptvorträge, darunter ein weiterer Werner-Preisträger-Vortrag, gehalten. Für die am Freitag Nachmittag durchgeführte Poster-Session standen 30 Posters zur Verfügung.

Publikationen: Die Gesellschaft hat die Herausgabe der Helvetica

Chimica Acta weitergeführt. Im Band 66 wurden 280 Originalmitteilungen veröffentlicht.

Mitgliederbestand: 1472 (1.1.84).

Schweiz. Chemikerverband

Präsident: Dr. P. Rhyner

Ciba-Geigy AG, Basel

Über die Tätigkeit des Schweiz. Chemikerverbandes im Jahre 1983 wurde bereits in der CHIMIA 38 (1984) 2, 58 eingehend berichtet.

Mitgliederbestand: 1106 (31.12.83).

Schweiz. Gesellschaft für klinische Chemie

Präsident: Prof. D.J. Vonderschmitt

Med.chem. Zentrallabor, Universitätsspital Zürich

Activités scientifiques: La 27^{ème} assemblée annuelle de la Société Suisse de Chimie Clinique s'est tenue à Berne les 24 et 25 juin 1983. Le programme scientifique était centré sur les métabolismes phosphocalcique et lipoprotéique, considérés d'un point de vue physiopathologique et méthodologique. Il était complété par des exposés sur les collagénoses, les lithiases, les aciduries et les lactacidoses.

Les groupes de travail de la Commission scientifique sont au nombre de quatre (éducation, méthodologie enzymologique, interférences médicamenteuses, analyses spéciales). La création de groupes de travail sur les *valeurs de référence* et sur la *biologie animale* sont à l'étude. La Commission scientifique maintient, d'autre part, des relations étroites avec le Centre Suisse de Contrôle de Qualité. Elle a mené à terme au cours de l'année écoulée ses travaux sur la spécification d'un standard biologique suisse et déposé ses conclusions devant l'assemblée générale.

Publications: Le Bulletin de la Société a paru régulièrement comme par le passé. Il constitue un lien essentiel entre les membres et un vecteur d'information d'intérêt immédiat pour le plus grand nombre (évaluations de méthodes, de réactifs, d'instruments, mises au point scientifiques, annonces de congrès, rapport des commissions et des groupes de travail, nouvelles internationales).

Relations internationales: Le maintien de contacts fructueux avec des organisations comme la IUPAC, la IFCC, l'ISO, l'OMS, le ECCLS et les commissions de standardisation correspondantes des autres pays européens pose des problèmes de temps et de coordination toujours plus difficile mais la société tient beaucoup à ces échanges et s'efforce de leur conserver leur caractère vivant et efficace.

Formation, Coordination: Les responsables locaux (coordinateurs) nommés par la société dans les centres hospitaliers de Zurich, Bâle, Genève ont continué d'enregistrer de nombreuses candidatures à la formation spécialisée en Chimie Clinique. La demande, dans ce domaine, excède nettement l'offre, à savoir les places de travail disponibles.

La société a pris l'initiative de contacts avec les industriels de la branche (instruments et réactifs) en vue de l'harmonisation des pratiques dans le domaine des recommandations internationales et de la standardisation (plus particulièrement dans les cas où nos recommandations touchent des produits brevetés).

Nombre de membres: 650 (31.12.83).

Schweiz. Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie

Präsident: Prof. J.T. Clerc, Pharmazeut. Institut, Universität Bern

Wissenschaftliche Tätigkeiten: Im Jahr 1983 hat die Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie zwei Tagungen veranstaltet. Die 31. Hauptversammlung 1983 fand am 27. Mai 1983 bei der Firma Hamilton AG in Bonaduz statt, wobei die Entwicklungslaboratorien und die Produktionsanlagen besichtigt wurden. Die Herbstversammlung wurde wie üblich im Rahmen der SNG-Jahresversammlung in Porrentruy abgehalten. Aus diesem Anlass wurde gemeinsam mit der Schweizerischen Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie ein Seminar mit dem Leitthema «Erhebungen und Vorbereitung von Proben» abgehalten.

Die Zusammenarbeit mit der Schweizerischen Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie erfolgt über das gemeinsame Koordinationskomitee.

Mitgliederbestand: 174 (1.3.84).

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft

24. Mai 1984: Dr. E. Kawashima (Biogen SA, Genève), Nucleotide Synthesis in Molecular Biology.

14. Juni 1984: Prof. Dr. J.M. Lehn (Institut le Bel, Université Louis Pasteur, 67000 Strasbourg), Molecular Recognition in Supramolecular Structures - Design of Receptor Molecules.

(Jeweils um 16.45 Uhr im grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel).

Berner Chemische Gesellschaft

6. Juni 1984: H. Tanner (Eidg. Forschungsanstalt Wädenswil), Vom Traubensaft zum Wein.

20. Juni 1984: Prof. Dr. F. Lohse (Ciba-Geigy AG, Basel), Synthetische Makromoleküle — Mitgestalter unseres Zeitalters.

(Jeweils um 16.30 Uhr im Gebäude der chemischen Institute, Freiestrasse 3, Bern).

Chemische Gesellschaft Fribourg

29. Mai 1984: F. Schweizer (Laboratoire des musées d'art et d'histoire, Genève), Archéologique und kunstwissenschaftliche Probleme — naturwissenschaftlich betrachtet.

19. Juni 1984: Prof. Dr. R. Tabacchi (Université de Neuchâtel), Des lichens — surprenante fabrique chimique: Les résultats de la sym-

biose algue/champignon analysés par le chimiste.

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

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

30. Mai 1984: Dr. J. Prost (C.N.R.S. Centre de recherche Paul Pascal, F-33405 Talence, Cedex), Polymorphisme et propriétés des cristaux liquides.

6. Juni 1984: Prof. Dr. D. Arigoni (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), Stéréochimie de réactions enzymatiques.

(Jeweils um 17.15 Uhr im Amphithéâtre du Bâtiment de Biologie, Université de Lausanne, Dorigny).

Chemische Gesellschaft Zürich

30. Mai 1984: PD Dr. A. Schweiger (Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH, Zürich), Moderne Methoden der Elektronen-Spin-Resonanz zur Untersuchung von Molekülstrukturen.

6. Juni 1984: Prof. Dr. A. Pines (University of California, Department of Chemistry, Berkeley), NMR with Regular and Irregular Radiation.

13. Juni 1984: Prof. Dr. C.N.R. Rao (Indian Institute of Science, Bangalore, India 560012), Adventures in Solid State Chemistry.

(Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal 15-G-19 der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich).

Ausland

Xth European Colloquium on Heterocyclic Chemistry

October 1-3 1984 Kaiserslautern, Germany

Plenary lectures: *W. Adam*/Würzburg (Germany), *A. Fava*/Bologna (Italy), *M. Franck-Neumann*/Strasbourg (France), *H. Fritz*/Basel (Switzerland), *R. Grigg*/Belfast (U.K.), *S. Hanessian*/Montreal (Canada), *R. Huisgen*/München (Germany), *G. L'abbé*/Leuven (Belgium), *G. Märkl*/Regensburg (Germany), *F. Mathey*/Thiais (France), *A. Meyers*/Fort Collins (U.S.A.).

Further information available from:

Prof. Dr. Manfred Regitz, Universität Kaiserslautern, Fachbereich Chemie, Erwin-Schrödinger-Strasse, D-6750 Kaiserslautern, Telefon: (0631) 2052431.

Dechema-Jahrestagung 1984

Das Programm für die Dechema-Jahrestagung 1984, die am 24. und 25. Mai 1984 in Frankfurt am Main in den Räumen des Dechema-Hauses und in den Vortragssälen des Canadian Pacific Plaza Hotels stattfindet, ist bei der DECHEMA Anfang März 1984 erschienen.

Die 3 Plenarvorträge während der Eröffnungssitzung am 24. Mai ab 10 Uhr im Saal A des CP Hotels sind dem Überblick über wichtige Themenstellungen gewidmet, die für die Zukunft der Chemischen Technik insgesamt von Bedeutung sein werden:

- K. Esser, Bochum: Aufgabe und Grenzen der Genetik in der Biotechnologie
- E.-D. Gilles, Stuttgart: Einsatzmöglichkeiten der dynamischen Anlagensimulation

R. Rehberg, Frankfurt am Main/Höchst: Deutsche Unternehmen in Japan — Erfahrungen aus mehrjähriger Tätigkeit als Technischer Leiter eines deutschen Unternehmen in Japan.

3 spezielle Veranstaltungen finden innerhalb der Dechema-Jahrestagung statt:

- Mit einem Kolloquium im Hörsaal des Dechema-Instituts am 24. Mai ab 14 Uhr gedenkt die Fachwelt eines Pioniers der Verfahrenstechnik in Deutschland und Ehrenmitglied der DECHEMA, Professor Dr. Friedrich Kneule, der im Jahr 1983 verstarb.
- Die Vortragsreihe «Processing of difficult wastes» am 25. Mai ab 8.30 Uhr im Saal F des CP Hotels ist das Ergebnis einer Zusammenarbeit innerhalb des «Steering Committee on Aspects of Chemical Engineering in the Protection of the Environment» der Europäischen Föderation Chemie-Ingenieur-Wesen.
- Mit dem Diskussionsnachmittag «Japan» am 24. Mai ab 14 Uhr im Gartensaal des Dechema-Hauses möchte die DECHEMA allen an technisch-wirtschaftlichen Fragen interessierten Mitgliedern Gelegenheit zu Information und zur Aussprache mit Fachleuten geben, die das fernöstliche Land aus eigener langjähriger Erfahrung oder aus intensiven Studien kennen.
- 8 Vortragsreihen am 24. Mai nachmittags und am 25. Mai ganztägig zu den folgenden Hauptthemen:
 - Umweltschutz: Abfall; Abgas; Abwasser
 - Technische Chemie
 - Computer-Anwendung in der Chemie
 - Chemischer Apparate-, Maschinen- und Anlagenbau
 - Membranverfahren
 - Sicherheit in der Chemie
 - Werkstofftechnik: Verhalten nichtmetallischer Werkstoffe und Überzüge; Korrosion unter extremen Beanspruchungen
 - Mess- und Regelungstechnik: Steuerung von Chargen-Prozessen; Spezielle Probleme der Regelungs- und Messtechnik

Hinweis:

Die Jahrestagung der Biotechnologen wird 1984 mit dem 3. Europäischen Kongress Biotechnologie in München (10. bis 14. September 1984) vereinigt.

Interessenten wenden sich wegen des vollständigen Programms der Dechema-Jahrestagung 1984 an die DECHEMA, Abt. Tagungen, Postfach 970146, D-6000 Frankfurt 97, Tel. 0611/7564-242/243.

Buchbesprechungen

Organic Chemistry in Colour

By *P.F. Gordon* and *P. Gregory*.

1983. 52 figs., 59 tabs. XI + 322 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price DM 178.—.

The chemistry of dyes represents the basis of an important component in organic chemical industry. It is therefore astonishing that, besides of the multiple work of *K. Venkataraman* and the short guide about the chemistry of dyes by *Rys & Zollinger*, published in first edition in 1970, no modern textbook about the chemistry of dyes is available.

«Organic Chemistry in Colour» promises indeed to fill up a gap that not only the chemistry students, but also the dyestuffs chemists in the industry, were experiencing for so long. The authors successfully describe the problems of the chemistry of dyes in the setting of the modern organic chemistry. Particularly in connection with the discussions about the colour-structure relationship the declarations of the Valence Bond- and the Molecular Orbital theory were also considered.

The book is written in a flowing and easily readable style and contains a multitude of valuable information. It is to hope that the numerous wrongly spelt author names in the text will get revised in a second edition. The structures for kermesic acid (page 3), carminic acid (page 3) and tyriverdin (page 4) are incorrect and do not meet today's state of our knowledge.

The nowadays important field of organic pigments unfortunately still remains unmentioned. There lacks e.g. any reference to the quinacridones or 4,4',7,7'-tetrachloro-indigo. The authors are satis-

fied by shortly pointing on the copper phthalocyanine pigments (page 225).

The mentioned small lacks however cannot derogate the good general impression of this book. Special consideration deserve the innumerable spectral data, that are interspersed within the text. The accompanying bibliography to each chapter is excellent and allows the reader a profounder penetration into the problems, that may interest him.

A large spreading is wished to «Organic Chemistry in Colour». Not only the chemistry student but also the dyestuffs chemist in the industry will read this book with great gain and will always revert to it for advice.

W. Jenny

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie.

8. Auflage. Sc, Y, La-Lu Rare Earth Elements, Part A7: Y, La and the Lanthanoids Minerals (Excluding Silicates). By *Isa Kubach* and *Peter Schubert*. 1984. 13 ills. XV + 248 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 753.—.

Zwei Bände der demnächst abgeschlossenen umfangreichen Gmelin-Dokumentation über Seltene Erden sind allein den Mineralien dieser Elemente gewidmet. Mit den Silikaten wird sich der in Aussicht gestellte Band A8 befassen, während der vorliegende Teil A7 alle andern Mineralien umfasst. Die wichtigsten Mineralgruppen sind in den folgenden Kapiteln behandelt: Halogenide, Oxide, Karbonate — das umfangreichste Kapitel —, Phosphate. Für jede

Mineralgruppe, bzw. für jedes wichtige Einzelfmineral werden in systematischer Weise Vorkommen, Analytik, insbesondere Verteilung der Seltenen Erden, Kristallhabitus und Struktur, optische Eigenschaften, Härte, Dichte, chemisches Verhalten zusammengestellt. Sehr oft finden sich ausgesprochen detaillierte Angaben, z. B. werden für das Mineral Synchysit, $\text{RECaF}(\text{CO}_3)_2$ die Gitterkonstanten von Kristallen von 15 verschiedenen Fundorten aufgeführt. Die Literatur dieses Bandes, der für Mineralogen und Geochemiker eine wahre Fundgrube darstellt, ist bis 1982 ausgewertet. *A. Ludi*

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Rh-Rhodium, Supplement Volume B 2: Coordination Compounds with O- and N-Containing Ligands. Ed. by *W.P. Griffith* and *K. Swars*. 1984. XX + 323 pages, 24 ills. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 1070.—

Im Anschluss an Band Rh B 1, der die binären Verbindungen und Komplexe mit anorganischen Sauerstoffsäuren behandelte, folgt mit zwei Jahren Abstand B 2 «Coordination Compounds». Als Autor und Herausgeber dieses Bandes zeichnet wiederum *W.P. Griffith*, eine bekannte Kapazität in der Chemie der Platin-Metalle. Die O- und N-Donoren sind entsprechend dem in analogen Gmelin-Bänden üblichen Schema unterteilt. Als Schwerpunkte sind dabei die folgenden Substanzklassen zu erwähnen: Rh(II) Carboxylate, Rh(III) β -Diketonate, Rh(III) Ammine, Komplexe mit en, Pyridin, Bipyridin und Phenanthrolin. Der auf aktuellen Stand (Literatur bis 1982) gebrachte Band bietet eine umfangreiche und lückenlose Dokumentation über einen grossen Ausschnitt der Rhodiumchemie. Die sorgfältige und detaillierte Präsentation wird oft den Rückgriff auf die Originalliteratur ersparen. *A. Ludi*

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Index, Formula 1st Supplement Vol. 2: B - B_{1,9}. Chief Editor: *R. Warncke*. 1984. IX + 227 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 750.—

Das angelaufene erste Ergänzungswerk zum Formel-Register wird insgesamt acht Bände umfassen. Registriert werden damit alle zwischen 1974 und 1979 veröffentlichten Gmelin-Bände. *A. Ludi*

Praxisbezogene Anwendung der Microcomputer in der Naturwissenschaft

Von *Rainer Wallwitz*.

1982. 399 Seiten mit 85 Basic-Programmbeispielen aus den Bereichen Mathematik, Physik und Chemie mit grafischen Darstellungen. Luther-Verlag Sprendlingen. Software SFr. 51.50.

Dieses Buch ist nicht für Anfänger gedacht. Vertrautheit mit (COMMODORE-)BASIC wird vorausgesetzt. Über 30 Listen von Rechenprogrammen sind abgedruckt. Sie sind schwer lesbar, spärlich kommentiert und wegen der erlaubten Unsitte des verwendeten BASIC's, ohne Wortabstände alles aneinander hängen zu dürfen, kaum oder nur mit übermenschlicher Geduld zu entziffern. Was soll man mit solchen Listings anfangen? Man lernt nichts daraus und kann sie nicht abtippen, weil das unzumutbar ist. Der Autor hätte diese Mängel leicht beheben können: Durch Einfügen von Wortabständen, der Verwendung eines besseren Druckers und dadurch, dass er seine Programme auf einem geeigneten Medium (Disk, Tape) verfügbar gemacht hätte. Da Speicherplatz heute fast nichts mehr kostet, gibt es keinen Grund mehr, Programme so schlecht darzustellen.

Das Buch wäre bei besserer Präsentation eine nützliche Fundgrube für Anwendungen in der Chemie: Mehrere Verfahren der numeri-

schen Integration (davon eines mit Approximation der Wertpaare durch Splinefunktionen); Matrizenoperationen bis zur Lösung von Gleichungssystemen (Inversion) und Eigenwertproblemen (Diagonalisierung); Differentialgleichungen, Interpolationsmethoden. Besonders wertvoll für den Experimentator sind weitere Verfahren zur Datenreduktion und zur Vorbereitung der Interpretation: Glättungsverfahren durch orthogonale Polynome, Approximation mit linearer Funktionsbasis, Fourier-Transformation und nichtlinearer Fit mit Gradientenverfahren zur Minimalisierung der Fehlerquadratsumme, Konvolution und Dekonvolution. Diese Methoden sind in zwei grösseren Programmen für die Analyse von Spektren zusammengefasst. Einfache Programme für die Quantenchemie sind enthalten, die (klassische) Bewegung eines Körpers in einem beliebigen Potential, Störungsrechnung, der anharmonische Oszillator und ein HMO-Programm.

Alle Programme werden von einer ausführlichen Einleitung in die mathematischen Grundlagen begleitet, die gut verständlich ist. Dieses Buch kann viele Anregungen vermitteln. Es hätte eine wesentlich bessere Ausstattung verdient. *E. Schumacher*

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Fe-Iron. Part A Division I. Gmelin-Durrer: Metallurgy of Iron. 4th edition. Vol. 7: Practice of Steelmaking 1. Vol. 7a: Text XXII + 241 pages. Vol. b: Illustration, English and German Subject Index. X + 352 pages. 1984. (In 2 vols. Not available separately.) Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 1983.—

Innerhalb der Spezialserie «Gmelin-Durrer, Metallurgie des Eisens» werden drei Bände allein der Stahlherstellung gewidmet sein. Nach der Behandlung der theoretischen Aspekte (Bände 5 und 6) bringt Band 7 dem Spezialisten eine auf den neuesten Stand gebrachte Darstellung der verschiedenen Aspekte der Stahlherstellung. In der für diese Serie üblichen Stoffaufteilung enthält Band 7a den Text, während insgesamt 517 Figuren sowie ein zweisprachiges Register im Teil 7b zusammengefasst werden. Der behandelte Stoff ist in die folgenden wichtigsten Kapitel unterteilt: Einsatzstoffe (Schrott, Fe-Oxide, Legierungszusätze), Probennahme und Temperaturmessung, Bessemer- und Thomas-Prozess. Fast zwei Drittel des Bandes sind den in Europa 1952 zur technischen Reife gelangten Varianten des Sauerstoffblasprozesses gewidmet. Die Literatur dieses für Metallurgen bestimmten Bandes wurde bis Ende 1982 verarbeitet. *A. Ludi*

Chymia Basiliensis

Episoden aus der Basler Chemiegeschichte.

Von *Bernhard Prips*. 1983. X + 126 Seiten, 57 Abbildungen. S. Karger Basel/München/Paris/London/New York/Tokyo/Sydney. Preis sFr. 39.—

«Chymia Basiliensis» heisst der Titel des ansprechend gestalteten Büchleins von *Bernhard Prips*, dem ehemaligen Mitarbeiter und Lektor am Anorganischen Institut unserer Universität. Allein schon von den liebevoll ausgesuchten Illustrationen her lädt es ein, in der Geschichte der Chemie der Stadt Basel zu verweilen und die grossen und kleinen Geister, die sie begleitet oder gar geprägt haben, an uns vorüberziehen zu lassen. Über einen Bereich von vier Jahrhunderten — begonnen bei der eindrucklichen, starken Persönlichkeit des Paracelsus — zeichnet der Autor mit feinsinnig humorvoller Sprache Gestalten wie *T. Zwinger*, *J. Bernoulli*, *B. Staelin*, *C.F. Schönbein*, *F. Miescher* bis hin zu den Chemieprofessoren der letzten Jahrzehnte und der Entstehungsgeschichte der Chemischen Institute der Universität Basel. *Bernhard Prips* versteht mit wenigen Worten, die Atmosphäre zu vermitteln, die jeder «Episode» einen eigenen Rahmen gibt und dem lokalen Geschehen der Zeit seinen Raum lässt. *Margareta Zehnder*

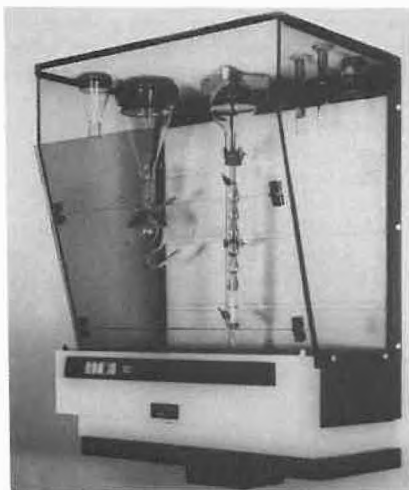
CHIMIA-Report

Berichte und Informationen aus Industrie und Wirtschaft

Laboratoriums- und Apparatechnik

Capitair Filterkapellen

Mit zunehmendem Bewusstsein unserer Luftverschmutzung sind die seit 14 Jahren bewährten Capitair Filterkapellen heute aktueller denn je. Weit über 15'000 Geräte stehen weltweit im Einsatz und leisten einen Beitrag zum Schutze der Gesundheit.



Mit den neun zur Verfügung stehenden Filtertypen werden fast alle giftigen, schädlichen oder unangenehmen Gase, Aerosole und Stäube bewältigt. Die neuen Filterzeichnungen und deren Anwendungsregeln entsprechen den internationalen Normen für Atemschutzgeräte. Zudem garantieren offizielle Testergebnisse des «Institut National de Recherche Chimique Appliqué» (Frankreich) für die optimale Filterwirkung. Die Capitair Filterkapelle ist ein mobiler Apparat, steckerfertig und ohne Anschluss an ein Abluftsystem, bestehend aus dem Arbeitsraum aus Acrylglas (4 verschiedene Typen) und dem aufgesetzten Filtergerät aus Polyäthylen-beschichtetem Stahlblech (ebenfalls 4 verschiedene Typen, mit oder ohne eingebauter Beleuchtung). Alle Gerätetypen arbeiten mit den gleichen Filtern. Ein Filter-Benutzungscode an der Frontseite jedes Geräts erleichtert die richtige Handhabung auch für Nicht-Fachleute. Die leichte Austauschbarkeit der Filter ermöglicht die Benutzung verschiedener Filtertypen im gleichen Gerät. Beim Einsatz mit Lösungsmitteln ist neuerdings ein elektronischer Filtersättigungs-Detektor als Zubehör erhältlich. Ebenfalls neu ist ein Spezial-Filter für Formaldehyd, mit einer Rückhaltekapazität von 300 Gramm.

Noch immer gibt es zuviele Arbeitsplätze wo täglich kleine Mengen toxischer Dämpfe eingeatmet werden, welche mit dem Capitair problemlos eliminiert werden könnten.

Leserdienst 50

Neue Kapillarsäulen mit chemisch gebundenen Phasen für die Spurenanalyse sowie die GC-MS und GC-FT-IR

Perkin-Elmer hat jetzt neue Kapillarsäulen auf dem Lieferprogramm, bei denen die stationäre Phase chemisch gebunden ist. Die Vernetzung der stationären Phase erhöht die Stabilisierung dieser Säulen und ermöglicht jetzt Filmdicken von bis zu 5 Mikrons. Diese Dickfilm-Säulen haben viele bedeutende Vorteile und lassen einen grösseren Betriebstemperaturbereich zu, indem sie den Bereich nach unten erweitern und das Säulenbluten bei hohen Temperaturen reduzieren. Durch eine genaue Überwachung der chemischen Zusammensetzung der flüssigen Phase und durch die erhöhte Inertheit der chemischen Bindung wird eine gleichmässige Leistungsfähigkeit von Säule zu Säule erzielt. Diese Kapillarsäulen haben überdies den zusätzlichen Vorteil, dass sie sich besonders für Anwendungen eignen, wo eine erhöhte Lösungsmittelmenge erforderlich ist, wie bei Spurenanalysen sowie bei GC-MS und GC-FT-IR.

Die Dickfilm-Säulen mit gebundener stationärer Phase sind in den Längen 25M und 50M und mit den zwei flüssigen Phasen Methyl-Silikon (gleich wie (OV-1) und Methyl 5% Phenyl-Silikon (gleich wie SE-54) erhältlich.

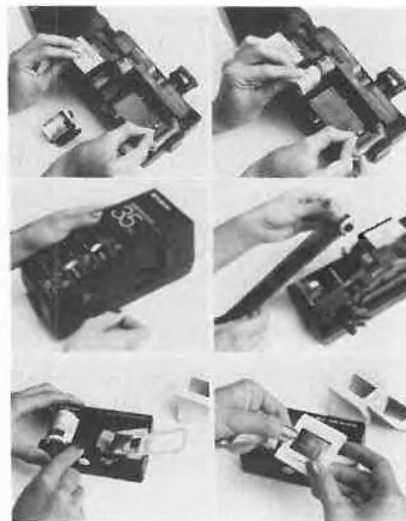
Für weitere Informationen wenden Sie sich bitte an:

Leserdienst 51

Polaroid 35mm Sofortdia-System jetzt im Handel

Das seit einiger Zeit angekündigte Polaroid 35mm Autoprocess System wird seit 1. März 1984 in den Schweizer Fotofachgeschäften angeboten. Es umfasst drei Diafilme, ein kompaktes Tischentwicklungs-Gerät und ein Rahmungsgerät, in dem die Einzelbilder abgeschnitten und in Rähmchen gefasst werden.

Die drei Sofortdiafilme können in jeder 35mm-Kamera belichtet werden. Der Polachrome Farbfilm basiert auf dem additiven



Legende:

Sofortentwicklung und -rahmung von Polaroid 35mm Diafilmen: 1) Oben: Entwicklerpack und Filmpatrone in Autoprocessor einlegen und Anfänge von Trägerstreifen und Film an der Transportspule einhaken. 2) Mitte: Gerät schliessen, Umschalthebel nach unten rücken und Handkurbel bis zum Anschlag drehen. Nach 60 Sekunden Entwicklungszeit Umschalthebel hochziehen, Handkurbel erneut bis zum Anschlag drehen und entwickelten Film entnehmen. 3) Unten: Film unter dem Schneidmesser des Rahmungsgeräts hindurch direkt in Diarahmen führen, Schritthebel drücken, Rahmen zuklappen und mit Fingerdruck fest verschliessen.

Verfahren; er liefert Diapositive von ausgezeichneter Farbsättigung, -echtheit und -differenzierung bei einer etwas höheren Grunddichte und Körnigkeit als konventionelle Dias. Mit dem Polagraph HC Schwarzweiss-Hochkontrastfilm erhält man klare Dias von Strichzeichnungen und Textvorlagen. Der feinkörnige Polapan Schwarzweiss-Halbtonfilm eignet sich für jede Art von Schwarzweiss-Fotografie. Nach der Belichtung wird der Film zusammen mit dem separaten Entwicklerpack, das jeder Filmschachtel beiliegt, in das Autoprocess-Gerät eingelegt. Die Entwicklung dauert ca. 3 Minuten. Danach ist der Film trocken; er kann sofort geschnitten, gerahmt und projiziert oder anderweitig verarbeitet werden.

Leserdienst 52

Modell AD-6, eine neue Microprozessor-gesteuerte Ultra-Mikro-Waage von Perkin-Elmer

Die neue Ultra-Mikrowaage Modell AD-6 weist verschiedene Merkmale auf, welche die Aufgabe des Wägens mehr denn je vereinfachen. Eigenschaften wie automatischer Nullabgleich und Tarierung sowie die einfache Kalibrierung wird der Anwender besonders schätzen. Das Modell AD-6 ist mit einem Speicher für 899 Proben versehen und erlaubt die additive und multiplikative Aufteilung von Gewichten und bietet überdies eine benutzerfreundliche Statistikfunktion.

Die Steuereinheit enthält eine Tastatur mit einer Doppel-LCD-Anzeige und eine Zubehörshublade für das Aufbewahren von Pinzetten und Gewichten.

Das separate Wägemodul ist sowohl von links als auch von rechts her zugänglich, wobei eine einzigartige Schalenhalterung die Probenhandhabung wesentlich erleichtert.

Die Ultra-Mikrowaage AD-6 hat einen Wiegebereich von 5 g und eine Auflösung von 0,1 Mikrogramm. Ein RS232C-Schnittstellen-Zubehör erlaubt die Ergänzung durch einen Drucker Modell 660 und den Anschluss an ein Computersystem.

Für weitere Informationen wenden Sie sich bitte an:

Leserdienst 53

Karl-Fischer-Titrationen auf Tastendruck

Die Wasserbestimmung nach Karl Fischer ist eine Analysenmethode, die aus dem modernen Labor nicht mehr wegzudenken ist. Die Nahrungsmittelindustrie, Chemie und Pharmazie, aber auch die Erdöl- und Kunststoffindustrie sind laufend auf präzise Angaben über den Wassergehalt ihrer Produkte angewiesen.



Mit dem Karl-Fischer Titrator DL18 von Mettler ist ein mikroprozessorgesteuertes Präzisionsinstrument auf dem Markt, welches die Wassergehaltsbestimmung nach dieser Methode auf einen Tastendruck reduziert. Zudem deckt der Anwender mit dem

DL 18 das gesamte Spektrum der Wasseranalyse, von der Spurenanalyse bis zur Bestimmung hoher Wassergehalte, mit einem einzigen Gerät ab. Die Bedienung ist denkbar einfach, der Benutzer wird im Dialog mit dem Gerät von der Probe bis zum Resultat geführt. Das Messergebnis wird automatisch in % oder ppm Wasser ermittelt. Damit erreicht man ein hohes Mass an Zuverlässigkeit und Resultatsicherheit. Die Titrationsdauer beträgt zwischen ein und zwei Minuten pro Probe, was im Routinebetrieb einen hohen Probendurchsatz ermöglicht.

Viele Extras wie Driftkompensation, frei wählbare Rührzeit, Blindwertverrechnung usw. sind standardmässig im Gerät integriert. Ausserdem lassen sich eine Waage sowie ein Drucker direkt an das Mettler DL18 anschliessen. Damit entsteht ein vollständiger Titrierplatz, bei dem das manuelle Übertragen von Daten erspart bleibt.

Leserdienst 54

Pecowriter/7000, die Textverarbeitungs-Software für die professionellen Computer der Serie 7000 von Perkin-Elmer

Das neue Softwarepaket *Pecowriter/7000* von Perkin-Elmer ist ein bildschirmorientiertes Textverarbeitungssystem, das besonders für die professionellen Computer der Serie 7000 dieses Unternehmens entwickelt wurde. Zu seinen bedienungsfreundlichen Vorteilen gehören die automatische Titelzentrierung und die zusätzlichen Druckbefehle wie Unterstreichen, Fettdruck, Textumbruch auf dem Bildschirm und leicht bedienbare, redaktionelle Funktionen. Der automatische Textumbruch erlaubt an jeder beliebigen Stelle des Schriftstückes Textabschnitte einzusetzen. Es können aber auch Textteile einfach verschoben, dupliziert, gespeichert oder gelöscht werden.

Zu den üblichen Anwendungsmöglichkeiten von *Pecowriter/7000* gehört das Schreiben von Briefen, besonders auf vorgedruckten Formularen, sowie das Herstellen von langen Dokumentationen, Protokollen und Berichten. *Pecowriter/7000* ist sehr bedienungsfreundlich und kann ohne weiteres mit jedem professionellen Computer der Serie 7000 eingesetzt werden. Alle mit dem Textverarbeitungssystem *Pecowriter/7000* abgespeicherten Dateien sind mit dem für die Computerserie 7000 erhältlichen Kompiler FORTRAN-77 und dem BASIC-Interpreter kompatibel.

Leserdienst 55

Fotometrische Feuchtemessung

Das Verfahren eignet sich für die Feuchtebestimmung in festen und pulverförmigen Stoffen.

Die Messeinrichtung arbeitet nach einem speziellen Wechsellichtverfahren, das sich

durch eine besonders hohe zeitliche Konstanz auszeichnet. Dadurch bewirken die üblichen Störeinflüsse nur einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf die Anzeige.



Ein mikroprozessorgesteuerter Messverstärker bietet eine Reihe neuer Anwendungsmöglichkeiten, z.B. Abspeichern und Abrufen verschiedenster eigener Messprogramme. Der Messprogrammspeicher ist mit einer Batterie versehen, so dass auch beim abgeschalteten Gerät, bezw. Netzausfall das Programm erhalten bleibt.

Anwendungen z.B. für Feuchtemessung in Zementgemenge, Holzfurnier- und Späne, Isolierplatten, Kunststoffen, Gummi etc. Weitere Geräteausführungen für die Analyse eines Stoffgemisches, z.B. Messung von Wasser in verschiedenen durchsichtigen Flüssigkeiten oder aber Bestimmung der Konzentration von undurchsichtigen flüssigen Stoffen.

Leserdienst 56

Binos®/Analysen-System «TA-Luft» für den Umweltschutz

Anspruchsvolle Gas-Messaufgaben verlangen heute anspruchsvolle Lösungen. Besonders für den Umweltschutz hat die Forderung nach verstärkter Emissionsüberwachung im Hinblick auf das Waldsterben aktuelle Bedeutung gewonnen.

Leybold-Heraeus entwickelte dafür komplette Binos®-Analysen-Systeme.

Speziell bei der Kontrolle von SO₂, CO, CO₂



und NO_x nach TA-Luft gibt das Binos®-Analysen-System «TA-Luft» ein Beispiel exakter Luftwert-Überwachung.

Die allgemeinen System-Aufgaben und -Anforderungen von Binos® «TA-Luft» umfassen:

- Die Steuerung von Gross-Feuerungs-Anlagen
- Die kontinuierliche Emissions-Überwachung von Gross-Feuerungs-Anlagen mit fossilen Brennstoffen auf: SO_2 , CO , CO_2 und NO_2 nach TA-Luft
- Die Unterdrückung der hohen Querempfindlichkeit der SO_2 -Messung gegenüber der Feuchte des Messgases
- Eine hohe Langzeit-Stabilität
- Geringen Bedienungs- und Wartungs-Aufwand

Die Hauptkomponenten des Binos®-Analysen-Systems «TA-Luft» sind zweikanalige Binos® 4 Analysatoren. Sie arbeiten für die CO -Messung im IR-Bereich, zur SO_2 -Bestimmung im UV-Bereich. So werden störende H_2 -Dampf-Einflüsse auf die SO_2 -Messung vermieden.

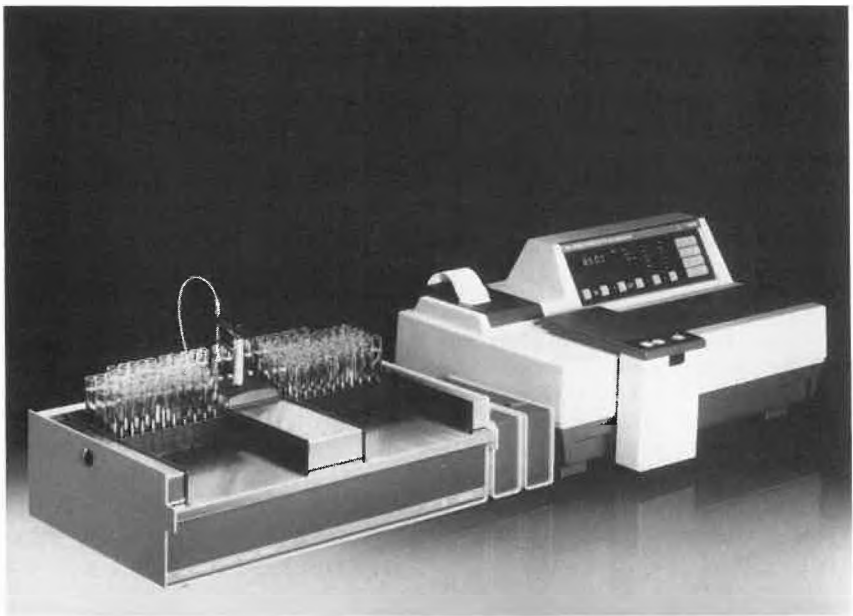
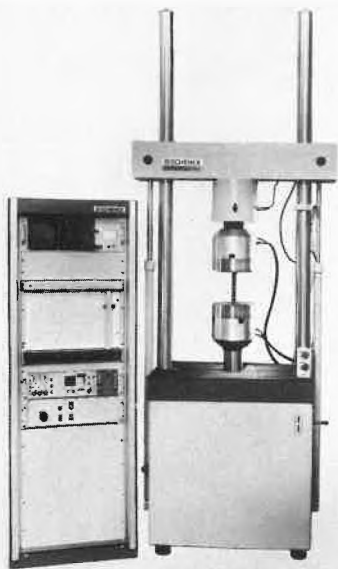
Darüberhinaus können mit diesem System auch die Schadgas-Komponenten CO_2 (IR) und NO_x (UV) analysiert werden.

Um die geforderte hohe Langzeit-Stabilität verbunden mit einem geringen Bedienungs- und Wartungs-Aufwand zu erfüllen, arbeitet das System mit einem automatischen Null- und Empfindlichkeits-Abgleich (ANE).

Leserdienst 57

Standard-Prüfmaschine PSB für universellen Einsatz

Als Erweiterung ihres Standard-Prüfmaschinen-Programms stellt die Carl Schenk AG, Darmstadt, die neuen Hydropuls-



Automatisches Analysieren kleiner Probensätze

Das neue UV/VIS-Spektralphotometer PU 8600 von Philips lässt sich zu einem System erweitern, das kleine Probensätze auf wirtschaftliche Weise automatisch analysiert. Bisherige automatische Systeme waren auf hohen Probendurchsatz zugeschnitten; bei Probenzahlen um 50 herum erwies sich der manuelle Betrieb wegen der Umrüstzeit in der Regel als wirtschaftlicher.

Mit dem neuen System lassen sich sowohl wenige als auch Hunderte von Proben automatisch oder im manuellen Betrieb analysieren. Die Messbedingungen für bis zu 10 verschiedene Probenreihen können im Speicher des PU 8600 abgelegt und durch Tastendruck oder automatisch abgerufen werden. Der automatische Probenwechsler fasst 100

Proben, er kann während des Betriebes laufend neu beschickt werden. Jede Probengruppe wird in ein Gestell eingesetzt und deren Anfang mit einem Kennzeichen versehen, das dem Aufrufen des gespeicherten Programms dient. Auf gleiche Weise gekennzeichnet werden Blind- und Kalibrierproben zur automatischen Kalibrierung. Die Liste der Parameter wird unmittelbar nach dem Lesen, die Analyseergebnisse nach Abschluss jeder Analyse ausgedruckt, so dass das Versuchsprotokoll unmittelbar nach dem Durchlauf der letzten Probe einer Serie vorliegt.

Zum Einsatz dürfte dieses System insbesondere in der Nahrungsmittel- und Pharmaindustrie sowie in landwirtschaftlichen Versuchslaboratorien gelangen, wo häufig wegen zu geringer Probenzahlen Analysen nicht automatisiert werden können. Leserdienst 58

Prüfmaschinen PSB 10 und PSB 25 für den universellen Einsatz in der Werkstoff- und Bauteilprüfung sowie zur Betriebslastsimulation vor. Sie können ruhende, zügige, periodische und randomartige Beanspruchungen erzeugen und finden daher sowohl in der Forschung und Entwicklung als auch in der Qualitätskontrolle ihren Einsatz. In Verbindung mit Hydropuls-Prozessrechnern lassen sich auch softwaregesteuerte Versuche und damit verbundene Auswertungen durchführen. Die Prüfmaschinen der Serie PSB sind für 100 kN (PSB 10) und 250 kN (PSB 25) mit einem Nennhub von 160 mm ausgelegt. Sie enthalten die Belastungseinheit aus Rahmen, Hydropuls-Zylinder und Kraftaufnehmer, die Druckölversorgung mit Hydraulikaggregat und sämtlichen Armaturen sowie die elektronische Ausrüstung. Die Standardelektronik umfasst alle Moduln der bewährten Serie 31 für kraft- und weggeregelte

Versuche. Sie kann mit einer Reihe weiterer Moduln ergänzt werden, z.B. mit dem adaptiven Digitalregler RA 311, einem Spitzenwertregler oder einem weiteren Messverstärker. Eine erweiterte Elektronik schliesst nicht nur die Moduln der Standardausrüstung ein, sondern dient zum Aufbau eines zweiten kompletten Regelpfades, mit dem auf eine Regelgröße umgeschaltet werden kann, ohne die Prüfmaschine auszuschalten. Zusätzlich sind mehrere Freiplätze zum weiteren Ausbau vorhanden. Auch umfangreiches mechanisches Zubehör steht zur Auswahl: Spannzeuge, Multiventile und eine Schallschluckzelle für das jeweilige Hydraulikaggregat. Als prüftechnisches Zubehör können Rüttelplatten, Hochtemperatur-Prüfeinrichtung TA, Splitterschutz, Klimakammern, Risslängen-Meßsystem OPS sowie alle Dehnungsaufnehmer DS eingesetzt werden. Leserdienst 59

Mess- und Regeltechnik

Chemseal Ring-Absperrklappen

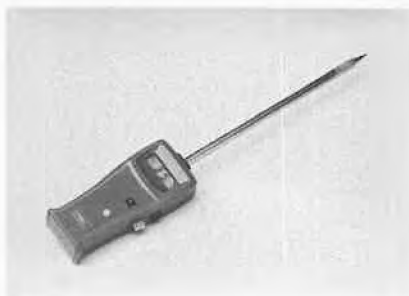
Seit Sommer 1983 gibt es in der Schweiz eine neue Firma auf dem Armaturen- und Antriebssektor: Die Autar AG in Basel. Als offizielle Werksvertretung des breiten Produktesortiments der BTR-Gruppe kann die Autar AG aus der Vielzahl der Armaturentypen und Automatisationsmöglichkeiten für alle Einsatz- und Anwendungsprobleme die richtigen Problemlöser liefern. So zum Beispiel die Chemseal Ring-Absperrklappe von Serck-Audco. Entstanden aus der bewährten



Slimseal-Reihe, ist sie das preisgünstige Absperrorgan für eine Vielfalt von Anwendungen, wo Korrosion gefürchtet ist. Durch die Auskleidung mit Elastomeren erreichen die einfach zu installierenden Klappen (keine zusätzlichen Flanschdichtungen nötig) eine hohe chemische Resistenz. Chemseal Absperrklappen können unabhängig von der Strömungsdichtung in jeder Einbaulage installiert werden. Neben dem gasdichten Abschluss zeichnen sie sich durch eine gute Regelcharakteristik aus. **Leserdienst 60**

Feuchtemessung in Pulver und Granulat

Das Rotronic Hygroskop GT-P Hygrometer ist ein Handgerät mit integriertem Stechfühler für Feuchte-/Temperatur-Messung. Es ist speziell geeignet für schnelle Messungen von Pulvern und Granulaten in der chemischen und pharmazeutischen Industrie, der Lebensmittelproduktion und der Landwirtschaft.



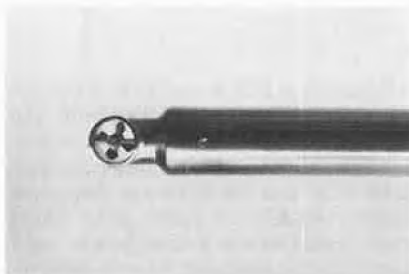
Das Rotronic Hygroskop GT-P hat eine Genauigkeit von 5...100%rF bei 25°C. Der Temperatureinsatzbereich erstreckt sich von -10...+50°C.

Die Eichung kann jederzeit kontrolliert werden, Rotronic liefert dazu eine zweckmässige Eichvorrichtung sowie fertige Feuchtenormale. **Leserdienst 61**

Extrem kleiner Flügelrad-Sensor für Strömungsmessungen in korrosiven Gasen bis 300°C

Der neue Messflügel von Schiltknecht vereinigt erstmals folgende Leistungsmerkmale in einem Sensor

- zylindrischer Schaft mit «Streamline» Messkopf*
- notwendige Einfahröffnung nur 15 mm Ø
- Ausführung aus rostfreiem Stahl
- Temperaturbeständigkeit 250°C, kurzzeitig 300°C
- niedrigster Anlaufwert, ab 0,6 m/s
- max. Belastbarkeit bis 100 m/s



*Dieser weltweit kleinste Flügelrad-Sensor unterscheidet sich zudem von den herkömmlichen, rein zylindrischen Fühlern dadurch, dass der Messkopf aerodynamisch entsprechend dem von Schiltknecht entwickelten «Streamline»-Prinzip geformt ist. Dies erlaubt eine wesentlich bessere Ausmessung von Randzonen. Zudem ist die Sonde viel unempfindlicher gegen schräge Anströmung, womit sich eine genaue Ausrichtung in die Strömungsrichtung erübrigt.

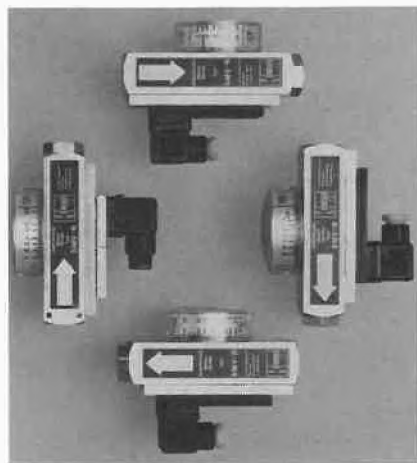
Die Anwendungsmöglichkeiten reichen in al-

le Gebiete der Technik. Extreme Bereiche wie Rauchgase, chemische Abgase, Fackelgase können mit den speziell dafür erhältlichen tragbaren Anzeigegegeräten auf einfache Weise ausgemessen werden. Ebenso sind passende Einfahrerschleusen zum dichten Einführen des Fühlers ohne Betriebsunterbrechung erhältlich. **Leserdienst 62**

Lageunabhängige Schwebekörper-Strömungsmesser — preisgünstig und funktionssicher

Um Folgeschäden zu vermeiden, muss der Durchfluss von flüssigen und gasförmigen Medien oft auch an Stellen gemessen werden, wo es nicht möglich ist, die Strömung von unten nach oben fließen zu lassen; bisherige Schwebekörper-Durchflussmesser konnten also hier nicht eingesetzt werden. Die neuen Kobold Schwebekörper-Durchflusswächter und -Strömungsmesser aber eignen sich hierzu bestens: dank neuartiger Konstruktion können sie in jeder beliebigen Lage eingebaut werden, sind kaum schmutzempfindlich und trotzdem sehr preisgünstig. Sie werden in der Schweiz durch die Firma Bestobell Mobrey AG, Birchenstrasse 46, 8600 Dübendorf, verkauft.

Das Neue am Kobold Strömungsmesser ist, dass sich der Schwebekörper in einem zylindrischen Führungsrohr bewegt, das nur konisch geschlitzt ist. Der relativ grosse, stets gleichbleibende Ringspalt zwischen Schwebekörper und Führungsrohr ergibt nun nicht nur eine wesentlich geringere Schmutzempfindlichkeit, sondern auch die Möglichkeit, eine der Strömung entgegenwirkende Feder einzubauen. Damit wird die Graviditätskraft durch die Federkraft ersetzt, und der Schwebekörper-Durchflussmesser ist in jeder Lage einbaubar. Da der Schwebekörper mit seinem Gewicht aber das Messresultat je nach Lage verändert, ist bei der Bestellung die beabsichtigte Einbaulage anzugeben oder alle Messskalen müssten mitbestellt werden;



Die aktuelle Fachzeitschrift für
**Chemiker, Physiker, Mediziner, Ingenieure
und Naturwissenschaftler**

ANKÜNDIGUNGEN von
VERANSTALTUNGEN
mit Schwerpunkt auf Fortbildungs-
veranstaltungen

INFORMATIONEN über
NEUE PRODUKTE

AKTUELLE NACHRICHTEN

REVIEWS

PROGRAMME
Programme für Labor-
anwendungen werden voll-
ständig aufgelistet und
erläutert

WISSENSCHAFTLICHE
ORIGINALBEITRÄGE
und Kurzmitteilungen über den
Einsatz von Computern im Labor-
Anwendungsbereich

HARDWARE- und
SOFTWARELÖSUNGEN

SERIEN
z. Zt. laufen Serien über Interfacing,
Personal Computer im Labor,
Assemblersprache FORTH, gebräuch-
liche Techniken der Datenanalyse

BUCHBESPRECHUNGEN



Bestellcoupon ausschneiden und einsenden an:

CAL – Computer-Anwendung im Labor, Vertriebsservice,
im Weiher 10, 6900 Heidelberg

- Ja, ich möchte
1 Probeheft CAL
- Abonnement/s zum Einführungs-
preis 1984 von DM 90, –
(ab 1985 DM 120, –) incl. Mwst.,
zzgl. Versandkosten**

Meine Anschrift:

Die Bestellung kann ich innerhalb von 7 Tagen schriftlich
beim Verlag widerrufen

Datum

Unterschrift

Man liebt uns. Man liebt uns nicht.



Je nachdem.

Wenn es um die Erleichterung und Erhaltung unseres Lebens geht, ist die Welt der Chemie noch in Ordnung.

Bei den meisten jedenfalls: Sie benutzen tagtäglich die Erzeugnisse der Chemie, sind im Krankheitsfall dankbar für Medikamente und brauchen sich dank Düngemitteln und Pflanzenschutz über Missernten und Hunger keine grossen Sorgen zu machen.

Das ist die eine Seite.

Auf der anderen Seite jedoch gibt es ein wachsendes Unbehagen an der chemischen Industrie.

«Sie belastet unsere Umwelt», sagen manche, «sie bedroht unseren Lebensraum.»

*Zielsetzungen
und Werte haben sich
geändert.*

Sicher, aus heutiger Sicht sind in der Vergangenheit, vor allem in der Zeit des Wohlstandsaufbaus, viele Fehler gemacht worden.

Von allen.

Denn damals sahen unsere Zielsetzungen, unsere Werte noch sehr viel anders aus:

Der industrielle, technologische und wirtschaftliche Fortschritt stand im Vordergrund. Und parallel dazu die Erhöhung des Lebensstandards.

Wie stolz waren wir damals auf all unsere neuen Errungenschaften.

Und heute?

Heute hat man sich an den Wohlstand gewöhnt und sieht sich nun den Folgen gegenüber: Einer Umwelt, die oft keine Idylle mehr ist.

*Die besondere
Verantwortung der
Chemie.*

Wir von Hoechst nehmen dieses Problem sehr ernst. Denn als eines der grössten Chemieunternehmen der Welt haben wir hier eine besondere Verantwortung.

Wir wissen um die Umweltproblematik unserer Arbeit.

Nur: Eine chemische Industrie, wie überhaupt eine Industrie, ohne Abfälle und ohne Nebenprodukte ist praktisch unmöglich.

Entscheidend ist, den Abfall möglichst gering zu halten und ohne grossen Schaden für die Umwelt sicher zu beseitigen.

Was wir hier tun können, tun wir.

Ob wir uns nun damit beschäftigen, aus dem Müll (auch aus dem anderer Industrien) neue Rohstoffe zu gewinnen. Oder ob wir versuchen, mit neuen Technologien die Reinigung von Abwasser und Abluft weiter zu verbessern. Für eine saubere Umwelt geben wir jeden Tag etwa 2 Millionen Mark aus.

Damit haben wir bis heute schon viel erreicht. Aber wir wissen auch, dass es noch viele Probleme gibt, die gelöst werden müssen.

Eine unserer wichtigsten Aufgaben für die Zukunft wird es sein, alle unsere technischen und wirtschaftlichen Möglichkeiten einzusetzen, um in einem hochindustrialisierten Land eine Umwelt zu erhalten, die sich jeder von uns zum Leben wünscht.

Generalvertretung
für die Schweiz:

Plüss-Staufer AG,
4665 Oftringen

Hoechst 

man kann die Skalen leicht selber austauschen.

Zur Ansteuerung von Sekundärfunktionen, wie Alarme, usw. sind die Kobold Strömungsmesser mit 1 oder 2 über den ganzen Messbereich verstellbaren Schaltkontakten ausgerüstet. Diese werden von einem Permanentmagneten im Schwebekörper betätigt, sind also vollständig vom Medium getrennt. Die Rückschaltdifferenz ist sehr gering und die Schaltleistung der Reedkontakte beträgt 100 VA. Für weitere Informationen:

Leserdienst 63

Neue Vertretung

Labomatic AG übernimmt die Generalvertretung von Vega Biotechnologies Inc. für die Schweiz

Die Labomatic AG, bekannt durch ein komplettes Programm für Flüssigchromatographie, hat auf Anfang Februar 1984 die Generalvertretung von Vega Biotechnologies Inc. für die Schweiz übernommen. Das Pro-

gramm umfasst Peptid- und Nukleotidsynthesemaschinen für Forschung und Produktion. Drei verschiedene mikroprozessor gesteuerte Kontrolleinheiten mit entsprechender Software stehen zur Verfügung. Ebenfalls gehören auch die entsprechenden Peptidsynthese-Reagenzien von sehr hoher Qualität zum Lieferprogramm.

Leserdienst 66

Chemie-Wirtschaft

Sandoz AG Basel — Geschäftsergebnis 1983

Der Verwaltungsrat der Sandoz AG hat an seiner Sitzung vom 22. März 1984 vom Ergebnis des Geschäftsjahres 1983 Kenntnis genommen.

Der Konzernumsatz stieg um 8,1% auf 6546 Mio. Franken.

Der Konzerngewinn nahm um 17,1% von 273 auf 320 Mio. Franken zu.

Der Cash Flow verbesserte sich um 67 Mio. oder 11,0% auf 677 Mio. Franken.

Die Investitionen in Sachanlagen betrugen 270 Mio. Franken; sie konnten vollständig aus den Abschreibungen finanziert werden, die sich auf 357 Mio. Franken beliefen.

Für Forschung und Entwicklung wurden 550 Mio. Franken oder 8,4% des Konzernumsatzes aufgewendet.

Der Mitarbeiterbestand im Konzern erhöhte sich infolge erstmaliger Konsolidierung der US-Gesellschaften SODYECO und ZOECON. Er liegt mit 38109 um 847 über der Vorjahreszahl.

Im Stammhaus nahm der Umsatz um 2,8% auf 1732 Mio. Franken zu. Der Reingewinn beträgt 100,7 Mio. Franken. Der Verwaltungsrat wird der Generalversammlung der Aktionäre die Ausschüttung einer Dividende von brutto Fr. 80.— (bisher Fr. 72.50) pro Aktie im Nennwert von Fr. 250.— resp. von brutto Fr. 16.— (bisher Fr. 14.50) pro Partizipationsschein im Nennwert von Fr. 50.— beantragen.

Die Generalversammlung findet am Freitag, den 18. Mai 1984, im grossen Festsaal der Mustermesse in Basel statt.

Für unsere Pharmazeutische Entwicklung suchen wir einen

Wissenschaftler(-in)

als Leiter(-in) eines Labors für Neuartige Darreichungsformen. Die Aufgaben umfassen die Evaluierung, Entwicklung und Erprobung von Labormethoden und -einrichtungen für die Herstellung und Prüfung von modernen Pharmazeutika. Eine eigene Werkstatt steht zur Verfügung.

Als Grundausbildung eignet sich ein abgeschlossenes Studium in Physikalischer Chemie, Experimentalphysik, Chemie-Ingenieurtechnik oder Verfahrenstechnik oder ein Studium der Pharmazie, Chemie oder Naturwissenschaften kombiniert mit technologischer Erfahrung. Ausgesprochenes experimentelles Geschick, Erfahrung in der Entwicklung von Laborgeräten, Initiative und erwiesenes Realisierungsvermögen sind unerlässliche Voraussetzungen.

Interessentinnen und Interessenten sind gebeten, ihre Bewerbungsunterlagen unter Kennwort «CHIMIA 505» zu senden an: Herrn Dr. U. Späti, CIBA-GEIGY AG, Personaldienst, Postfach, 4002 Basel.

CIBA—GEIGY

Forschung, Wissenschaft

Leben und Werk von Werner Kuhn* 1899-1963

Hans Kuhn

Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Postfach 2841, D-3400 Göttingen-Niklausberg



Abb. 1: Werner Kuhn (1949)

Das Lebenswerk von Werner Kuhn ist so vielseitig, und seine Arbeiten haben eine Ausstrahlung auf so unterschiedliche Bereiche, dass es mir unmöglich ist, in der zur Verfügung stehenden Zeit dem Inhalt und der Bedeutung dieser Arbeiten auch nur einigermaßen gerecht zu werden. Sie umfassen Probleme der Kernphysik, der physikalischen Chemie, technologi-

* Nach einem Vortrag, gehalten am Werner-Kuhn-Symposium, das von der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 23. März 1984 in Basel veranstaltet wurde.

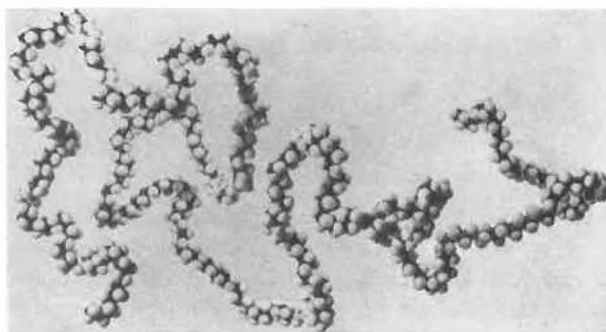


Abb. 2: Zufallsgestalt eines Fadenmoleküls

sche Prozesse, Probleme der Biophysik und Physiologie und der Geophysik.

Ich möchte daher so vorgehen, dass ich die wissenschaftliche Denk- und Arbeitsweise von Werner Kuhn, wie ich sie im Kontakt mit ihm erlebt habe, darzustellen versuche, um so an einem kleinen Ausschnitt aus seinem gewaltigen Werk ein möglichst lebhaftes Bild seines Wirkens zu geben. (Ich bitte um Verständnis dafür, dass bei diesem Vorgehen naturgemäss gemeinsame Arbeiten von Werner Kuhn und mir eingehender als andere besprochen werden). Von da aus möchte ich dann die entscheidenden Zielsetzungen im Lebenswerk von Werner Kuhn betrachten, was dieses Werk in heutiger Sicht bedeutet, welche Impulse die Arbeiten ausgelöst, welche Gebiete sie in besonders hohem Mass bereichert haben.

Als ich Werner Kuhn vor 42 Jahren in Basel fragte, ob ich bei ihm doktorieren dürfe, er war damals 43-jährig, drückte er mir zur Einführung eine Arbeit in die Hand mit dem Titel «Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen» [1]. Es war die Arbeit, deren Erscheinen vor genau 50 Jahren zum Anlass für die heutige Tagung gewählt wurde und zwar auf Grund einer Anregung von *Alexander Silberberg*. Etwas später gab mir Werner Kuhn die Korrekturfahnen einer Arbeit mit *Franz Grün* [2] zum Lesen. In der ersten Arbeit ging Werner Kuhn davon aus, dass ein Fadenmolekül (Abb. 2) wegen der freien Drehbarkeit um die Bindungen als Achsen eine Vielzahl energie-

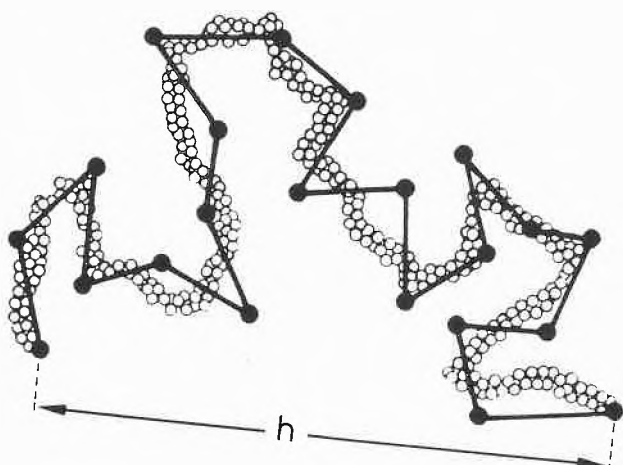


Abb. 3: Fadenmolekül und Modell aus statistischen Fadenelementen

gleicher Konfigurationen annehmen kann. Um zu einer sinnvollen Beschreibung dieser Formenvielfalt zu gelangen, verglich Werner Kuhn die zufällige Form eines Moleküls mit einem Irrweg (Abb. 3), indem er sich die wirkliche Molekülkette durch ein Modell ersetzt dachte, eine Kette aus sogenannten statistischen Fadenelementen. Die Richtung jedes statistischen Fadenelementes ist dem Zufall überlassen, jede Richtung ist apriori gleich wahrscheinlich. Für den Abstand h zwischen den beiden Fadenenden kann dann nach der Gausschen Statistik eine Wahrscheinlichkeitsverteilung angegeben werden. Es kann nach der Wahrscheinlichkeit dW gefragt werden, dass dieser Abstand zwischen h und $h + dh$ liegt (Abb. 4). Der Mittelwert des Abstandsquadrats ist gleich LA , wobei A die Länge des Elements, L die Länge des Molekülfadens ist.*

In der Arbeit von Werner Kuhn und Franz Gr \ddot{u} n wurde das Problem der Verteilungsfunktion des Abstandes h einer Kette von N Fadenelementen der Länge A exakt behandelt. Ferner wurde unter anderem gezeigt, wie man aus der optischen Anisotropie eines Fadenelements auf die optische Anisotropie des Gesamtmoleküls schliessen kann, oder auf die eines Netzwerks von Fadenmolekülen, d.h. zum Beispiel auf die Dop-

* In der unter [1] zitierten Arbeit dachte sich Werner Kuhn das Fadenmolekül in eine beliebige Zahl N genügend langer Fadenstücke unterteilt und bezeichnete den Abstand zwischen den Enden eines Fadenstückes als Länge des statistischen Fadenelements. Die hier gegebene Darstellung (Festlegung von N und A , indem verlangt wird, dass neben der Bedingung $NA^2 = h^2$ auch die Bedingung $NA = L$ gilt), wurde später [4] eingeführt, um zu einer Beschreibung zu gelangen, die die tatsächlichen Verhältnisse auch bei fast ganz entknäuelten Molekülen noch näherungsweise richtig wiedergibt. (Diese Festlegung ist z.B. für die Überlegungen zu Abb. 22 und 23 wichtig). Ein anderer Weg, das zu erreichen, wurde später von Kratky und Porod durch Einführen der Persistenzlänge eingeschlagen.

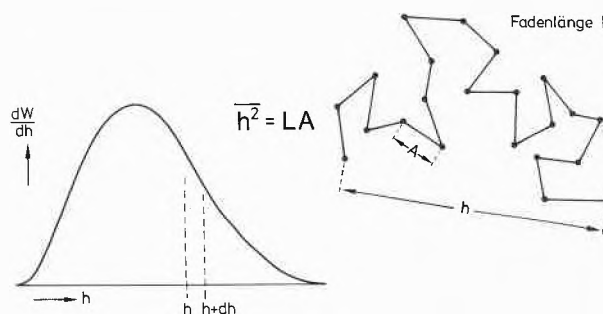


Abb. 4: Verteilungsfunktion des Abstandes h zwischen den Fadenenden

pelbrechung, die auftritt, wenn man ein Stück Kautschuk dehnt.

Werner Kuhn stellte mich nun vor die Aufgabe, zu untersuchen, was geschieht, wenn Fadenmoleküle in eine strömende Lösung gebracht werden (Abb. 5a), wenn wir uns also vorstellen, dass sich die Platte rechts mit der Geschwindigkeit v nach oben bewegt.

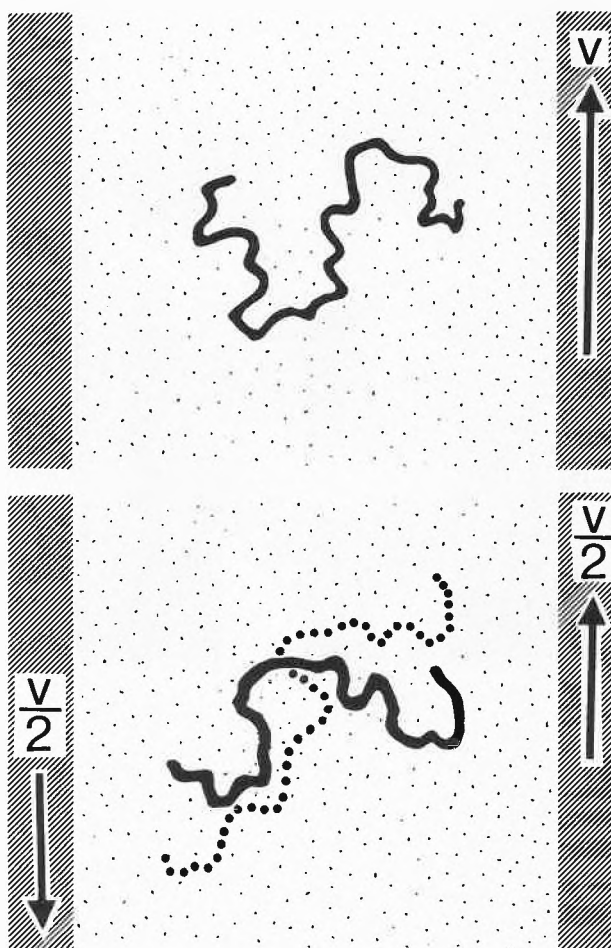


Abb. 5: Fadenmolekül in Flüssigkeit mit Strömungsgefälle
 a) Der Schwerpunkt nimmt die Geschwindigkeit der ihn umgebenden Flüssigkeit an
 b) Bewegung des Moleküls in einem Koordinatensystem, welches die Translation des Fadenschwerpunktes mitmacht

Um zu sehen, was passiert, ist es einfacher, das Koordinatensystem mit dem Molekül mitwandern zu lassen (Abb. 5b). Es bewegt sich dann die Platte links mit der Geschwindigkeit $v/2$ nach unten, die Platte rechts mit der Geschwindigkeit $v/2$ nach oben. Das Molekül wird herumgewirbelt, gestreckt und wieder zusammengestaucht (hier in zwei Phasen gezeichnet), es wird durch Brownsche Bewegung seiner Teile dauernd

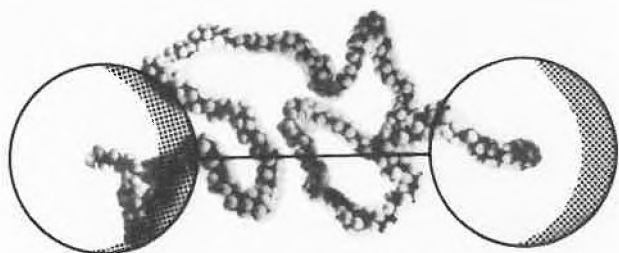


Abb. 6: Hantelmodell als Ersatz für Fadenmolekül

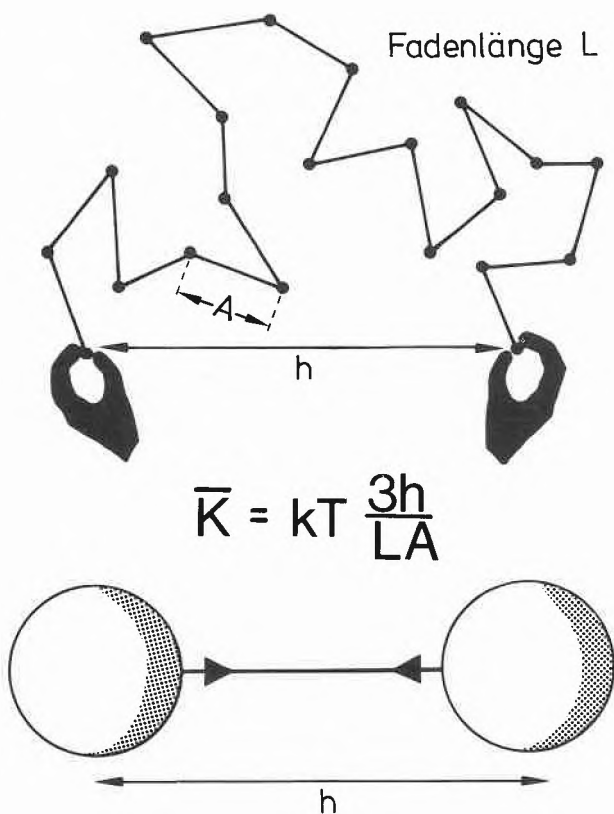


Abb. 7: Kraft \bar{K} , mit der die Fadenenden bzw. Hantelkugeln zusammengezogen werden

in seiner Form verändert, und dieser komplizierte Vorgang sollte nun vernünftig vereinfacht beschrieben werden. Diese anscheinend hoffnungslose Situation wusste Werner Kuhn durch einen genialen Einfall zu meistern. Er dachte sich das Molekül durch ein entsprechendes Hantelmodell ersetzt, mit den Hantelkugeln in den Fadenenden (Abb. 6). Könnten wir das Molekül an den Enden festhalten (Abb. 7) so hätte der Molekülfaden wegen seiner Brownschen Bewegung die Tendenz, sich mit der Kraft K zusammenzuziehen (k ist die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur). Die Kraft würde zunehmen, wenn wir den Abstand h vergrößerten. Diese Rückstellkraft hat ihre Ursache darin, dass der Molekülfaden im gestreckten Zustand weniger Realisierungsmöglichkeiten hat. Im Kautschuk sind solche Fäden zu einem Netz verknüpft. Beim Strecken nehmen die Abstände h zu. Die Rückstellkraft K wächst, und das ist die Ursache für die Kautschukelastizität, wie das Werner Kuhn kurz nach Erscheinen seiner ersten Fadenmolekularbeit gezeigt hatte [3].

Würden wir nun die Enden des Moleküls loslassen, so würden sie sich wie die zwei Teilchen (Hantelkugeln) verhalten, die mit der Kraft K zusammengezogen und wegen der Brownschen Bewegung dauernd herumgestossen werden. Der Abstand h würde sich dauernd ändern. Die Verteilungsfunktion von h und natürlich der Mittelwert des Abstandsquadrates wären wie beim richtigen Molekül.

In den Hanteln denkt man sich den hydrodynamischen Reibungswiderstand, den das Molekül beispielsweise einer Rotation entgegensetzt, konzentriert.

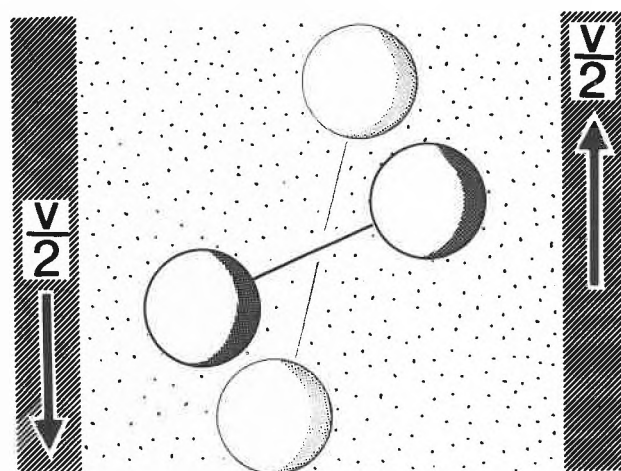


Abb. 8: Hantel in Flüssigkeit mit Strömungsgefälle. Bewegung in einem Koordinatensystem, welches die Translation der Hantelmitte mitmacht

Bringen wir nun das Modell in die strömende Lösung (Abb. 8), so werden die Kugeln zusätzlich in der Strömung mitgezogen, die Kugel rechts nach oben, die

Kugel links nach unten. Andererseits ziehen sich die Kugeln gegenseitig an und sind der Brownschen Wärmebewegung ausgesetzt. Das Modell wirbelt in der Lösung umher, es wird abwechselnd gestreckt und dann wieder zusammengestaucht usw., (was in Abb. 8 in zwei Phasen dargestellt ist). Es war nun einfach, eine geschlossene Lösung für die Verteilungsfunktion des Abstandes h in Abhängigkeit von der Richtung zum Strömungsgefälle zu finden [4].

Dieses Vorgehen von Werner Kuhn ist typisch für seinen Weg, ein komplexes Problem in den Griff zu bekommen, und ich sehe darin eines der ganz wichtigen Dinge, die er uns auch heute zu sagen hat: Die Theoretiker versuchen meistens ein komplexes Problem dadurch anzusteuern, dass sie es in seiner ganzen Komplexität formal zu fassen suchen, um dann zunächst vor einem unlösbaren Problem zu stehen. Sie versuchen dann das Problem durch Weglassen dieses und jenes Terms lösbar zu machen. Es wird also ein möglichst allgemeingültiges Formelgebäude aufgestellt, das aber dann nachträglich, um zu einem Vergleich mit der Erfahrung zu gelangen, in physikalisch oft schwer überschaubarer Weise so vereinfacht werden muss, dass vom ursprünglichen Gebäude wenig übrigbleibt. Werner Kuhn ging umgekehrt so vor, dass er vom drastisch gegenüber der Wirklichkeit vereinfachten Modell ausging, das das physikalisch Wesentliche wiederzugeben vermochte, aber andererseits noch so einfach war, dass die interessanten Konsequenzen aus dem Modell mathematisch konsequent abgeleitet werden konnten. Dieses Modell untersuchte er dann in allen Einzelheiten, indem er daraus neue experimentell prüfbarere Konsequenzen ableitete. Werner Kuhn wollte die Rechenergebnisse in jedem Teilschritt überschauen und hatte daher zu einer Berechnung mit elementaren Mitteln grösseres Vertrauen als zu mehr abstrakten mathematischen Formalismen.

Er war also bemüht, die Untersuchung am Modell exakt durchzuführen, die Konsequenzen aus dem Modell detailliert zu verfolgen. Das hat den Vorteil, dass man unmittelbar sieht, was wichtig ist und die Grenzen in der sinnvollen Beschreibung durch das Modell unmittelbar durchschaut. Er vermied durch sein Vorgehen den Aufwand einer überflüssigen Verallgemeinerung, der nur ablenkt vom Ziel der theoretischen Untersuchung, eine möglichst umfassende Deutung bestimmter Erscheinungen und eine Voraussage neuer Erscheinungen zu geben.

In dem erwähnten Modell für das Fadenmolekül wird das Molekül im Strömungsgefälle orientiert und bei zunehmendem Strömungsgefälle verstärkt entknäuelte. Das hat zur Folge, dass die Lösung anisotrop wird, es tritt eine Strömungsdoppelbrechung auf: der Brechungsindex für Licht, das in der Richtung schwingt, in der die Moleküle gestreckt werden und grössere Verweilzeiten haben, ist anders als der Brechungsindex für Licht, das in der Richtung senkrecht

dazu schwingt. Wegen der zusätzlichen Dehnung des Moleküls mit wachsendem Strömungsgefälle nimmt die Strömungsdoppelbrechung stärker als proportional zum Strömungsgefälle zu [4] (Abb. 9a). Der Effekt konnte durch Vergleich mit Messwerten von Signer und Mitarbeitern [5] (Punkte) bestätigt werden.

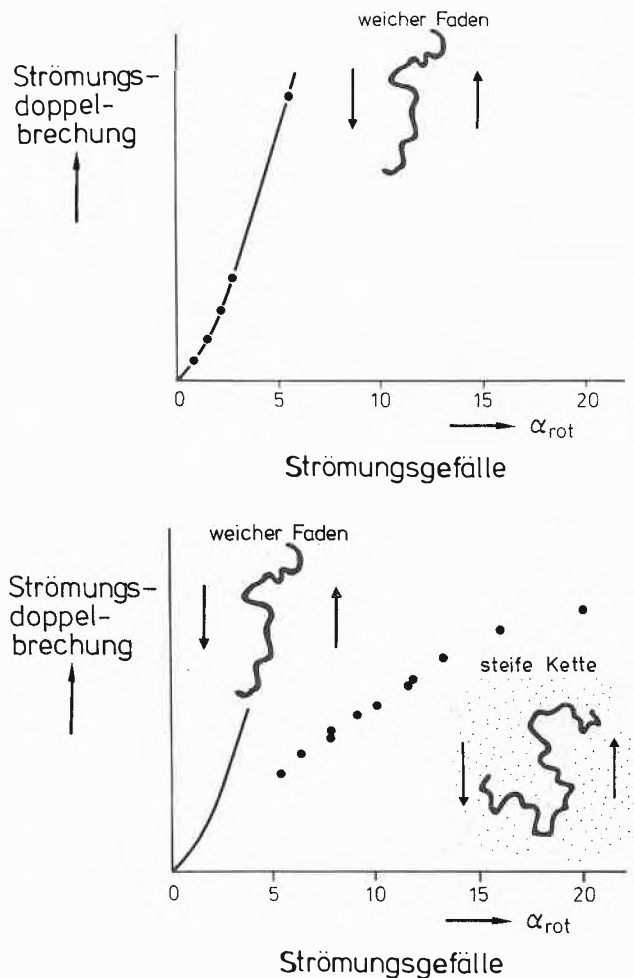


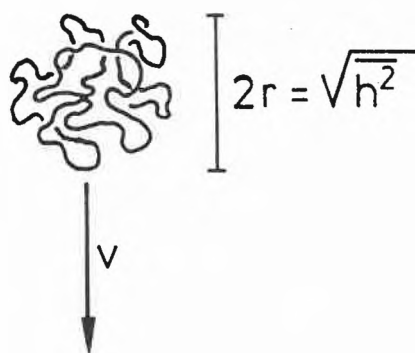
Abb. 9: Strömungsdoppelbrechung einer Lösung leicht deformierbarer Fadenmoleküle (a) und einer Lösung von Fadenmolekülen mit grosser Formzähigkeit (b). $\alpha_{\text{rot}} = q/4D_{\text{rot}}$, q Strömungsgefälle D_{rot} Rotationsdiffusionskonstante

Es ist mir eine grosse Freude zu sagen, dass Rudolf Signer, der damals in Bern die Messtechnik der Strömungsdoppelbrechung entwickelt und mit ihr Wichtiges für die Bestätigung der Theorien von Werner Kuhn beigetragen hatte, immer noch bei guter Gesundheit in der Nähe von Bern lebt.

Beim Vergleich der Theorie mit der von Signer und Mitarbeitern gemessenen Strömungsdoppelbrechung fand ich auch Fälle, in denen die Strömungsdoppelbrechung nicht überproportional, sondern ganz im Gegensatz zur Theorie schwächer als proportional anstieg (Abb. 9b), und ich dachte, dass das nur auf der Beschränkung der freien Drehbarkeit um die Bindungen als Achsen beruhen könnte, dass also die Molekü-

le so steif seien, dass sie nicht Zeit haben, beim Herumwirbeln in der Lösung gestreckt und dann wieder zusammengestaucht zu werden, ein Effekt, der sich umso stärker auswirken muss, je kürzer die Molekülkette, je kleiner also das Molekulargewicht ist. Dieser Gedanke war etwas ketzerisch, weil damals Einfachbindungen als praktisch frei um die Bindungsachsen drehbar betrachtet wurden.

Als ich mit dem Vorschlag und dem experimentellen Befund zu Werner Kuhn ging, war ich beeindruckt von seiner unmittelbaren Bereitschaft, die theoretische Vorstellung zu modifizieren, um mit den experimentellen Befunden in Einklang zu kommen. Die enge Bezogenheit seines Denkens auf das Experiment hat mich auch später immer wieder beeindruckt. Er versuchte sofort, aus der Formzähigkeit, die sich aus dieser experimentellen Feststellung ergab, quantitativ auf die Energiebarrieren für die Beschränkung der freien Drehbarkeit zu schliessen, und es ergaben sich plausible Werte. Wir konnten auf die Makrokonstellationswechselzeit schliessen, die Zeit, die der Molekülknäuel braucht, um seine Gestalt wesentlich zu verändern. Sie ist bei relativ kurzen Molekülketten und kleiner Lösungsmittelviskosität durch die Formzähigkeit des Molekülfadens bestimmt, im anderen Fall durch Knäuelgrösse und Lösungsmittelviskosität. In diesen Untersuchungen war es wichtig, die Grösse des hydrodynamischen Widerstandes abzuschätzen, den der Molekülfaden der strömenden Lösung entgegensetzt. Es ist einfacher, sich die Problematik am Fall der Sedimentationsgeschwindigkeit eines Fadenmoleküls im künstlichen Schwerfeld der Ultrazentrifuge zu überlegen (Abb. 10). Bei genügend grossem Molekulargewicht ist das Knäuel praktisch undurchspült,



$$K = 6\pi\eta r v$$

$$s = \frac{v}{g} \sim \sqrt{\text{Molmasse } M}$$

Abb. 10: Sedimentation eines undurchspülten Fadenmolekülknäuels

der Reibungswiderstand ist etwa so gross wie bei einer Kugel vom Radius r , wobei $2r$ dem Knäueldurchmesser entspricht, also etwa gleich $\sqrt{h^2}$. Der Reibungswiderstand einer Kugel, die sich mit der Geschwindigkeit v in einer Flüssigkeit der Viskosität η bewegt, ist nach dem Gesetz von Stokes $6\pi\eta r v$. Die Reibungskraft setzt sich mit der Schwerkraft im künstlichen Schwerfeld ins Gleichgewicht, und damit ergibt sich für die Sedimentationskonstante (Sedimentationsgeschwindigkeit v geteilt durch künstliche Schwerebeschleunigung g) eine Proportionalität mit $\sqrt{\text{Molmasse } M}$. Bei einer kurzen Kette ist das Knäuel durchspült; der Reibungswiderstand müsste also etwa proportional der Kettenlänge zunehmen und die Schwerkraft auch, also müsste s praktisch unabhängig von M sein [4] (Abb. 11). Die genauere Berechnung des Reibungswiderstandes ist sehr schwierig, man steht vor einem

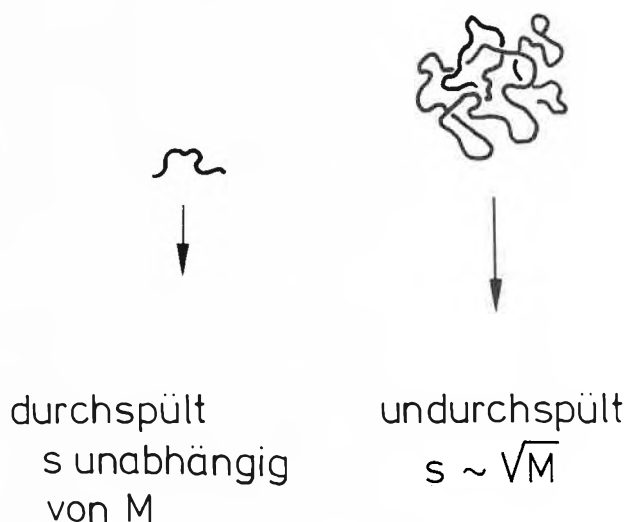


Abb. 11: Sedimentation einer kurzen Kette (durchspült) und eines stark geknäuelten Fadens (undurchspült)

kaum lösbares hydrodynamisches Problem, das man aber durch Versuche mit makroskopischen Modellen aus Draht beantworten kann (Abb. 12a), die man durch eine viskose Flüssigkeit fallen lässt und die Fallzeit abstoppt [7].

Lässt man ein Drahtmodell in einer viskosen Flüssigkeit fallen, in der eine Markierung angebracht ist, so ist der Grad der Durchspülung auch leicht zu sehen (Abb. 12b).

Beim Auftragen der aus Versuchen an makroskopischen Modellen gewonnenen Sedimentationskonstante s gegen $\sqrt{\text{Molmasse}}$ fand man eine Gerade, und das konnte durch Vergleich mit experimentellen Daten bestätigt werden (Abb. 13, eingezeichnete Messpunkte). Aus dem Ordinaten-Abschnitt ergab

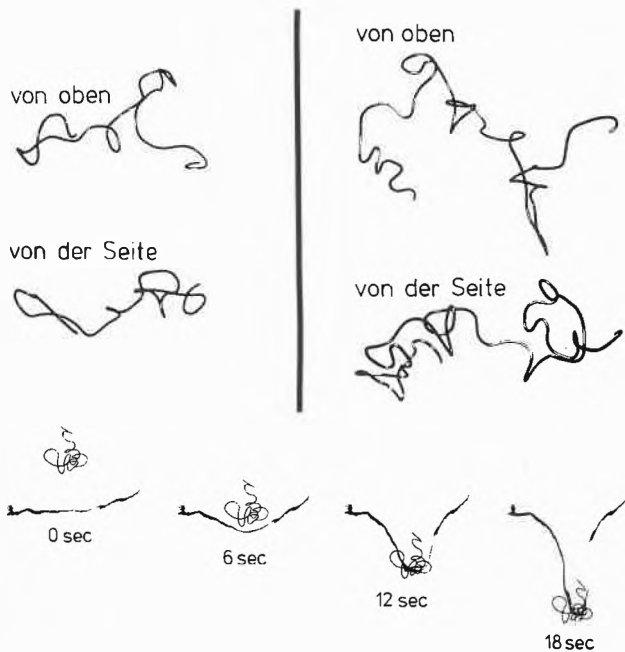


Abb. 12: a) Drahtmodelle von Fadenmolekülen
b) Drahtmodell zu verschiedenen Zeiten beim Fallen in einer viskosen Flüssigkeit
(nach L. Eckert, unveröffentlicht).

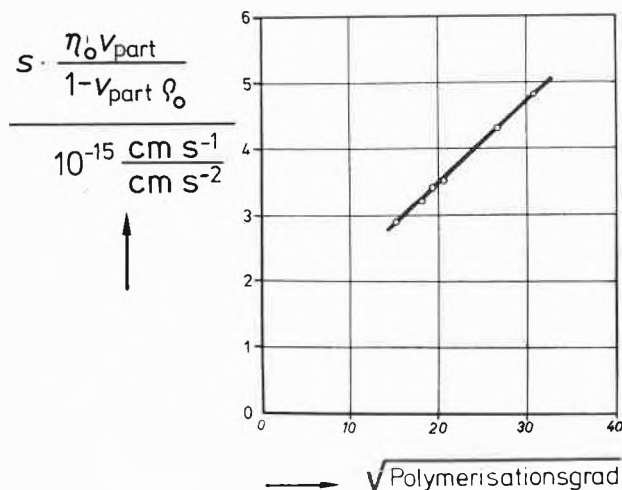


Abb. 13: Sedimentationskonstante s (Sedimentationsgeschwindigkeit/Beschleunigung im künstlichen Schwerfeld) in Abhängigkeit von der Wurzel aus dem Polymerisationsgrad. Acetylzellulose in Aceton. Theoretische Gerade, Messpunkte nach E.O. Kramer und J.B. Nicols. η_0 Viskosität, ρ_0 Dichte des Lösungsmittels, v_{part} partielles Volumen des Gelösten

sich die Dicke des Molekülfadens. Sie stimmt in den untersuchten Fällen mit der wahren Dicke ungefähr überein, und das zeigte, dass die hydrodynamische Betrachtungsweise von Werner Kuhn gerechtfertigt war, die Vorstellung, dass man im Modell das Lösungsmittel in befriedigender Näherung als Konti-

nuum betrachten kann, dem man die makroskopische Viskosität zuschreibt.

Diese Betrachtungsweise war damals durchaus nicht trivial (ich komme darauf zurück). Es war daher interessant, die betrachtete Sedimentationsgeschwindigkeit hochverdünnter Lösungen, also isolierter Fadenmoleküle mit der Sedimentationsgeschwindigkeit konzentrierter Lösungen zu vergleichen. In den Letzteren sind die Moleküle ineinandergknäuel, und die Sedimentationsgeschwindigkeit sollte daher ganz im Gegensatz zum Fall hochverdünnter Lösungen nicht mehr von der Molekülgröße abhängig sein, und das ist auch der Fall (Abb. 14). Man kann hier sehr leicht

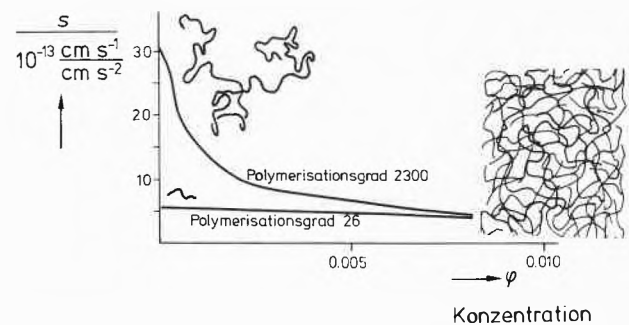


Abb. 14: Sedimentationskonstante s in Abhängigkeit von der Konzentration

aus makroskopischen Modellen auf die Sedimentationsgeschwindigkeiten der watteartig ineinander verschlungenen Molekülfäden schliessen, und es wird, wie Peter Baertschi [9] fand, befriedigende Übereinstimmung festgestellt mit dem Messwert in der Ultrazentrifuge oder mit dem gemessenen Widerstand, den ein Gel der Durchströmung von Lösungsmittel entgegensetzt. Kleinere Poren sind durchlässiger als nach der Hydrodynamik zu erwarten, in Übereinstimmung mit einem theoretischen Ansatz von Werner Kuhn [10].

Von ganz besonderem Interesse war nun für Werner Kuhn die Viskosität verdünnter Lösungen von Fadenmolekülen. Er war schon in seiner ersten Fadenmolekül-Arbeit von der Vorstellung des undurchspülten Knäuels ausgegangen und hatte die Viskosität mit der Viskosität η der Suspension von Kugeln verglichen, für die nach Einstein [11] gilt $\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi)$, wo η_0 die Viskosität des reinen Lösungsmittels ist, φ der Volumenbruch, d.h. das Verhältnis des Volumens, das von den Kugeln eingenommen wird zum Volumen der Suspension (Abb. 15). Daraus folgt für die Viskositätszahl $[\eta]$ die Beziehung in Abb. 15 (C Konzentration (Masse gelöster Substanz/Volumen)).

Auf der Basis hydrodynamischer Rotationsversuche an makroskopischen Modellen konnte die Viskosität viel besser theoretisch behandelt werden. Die zuneh-

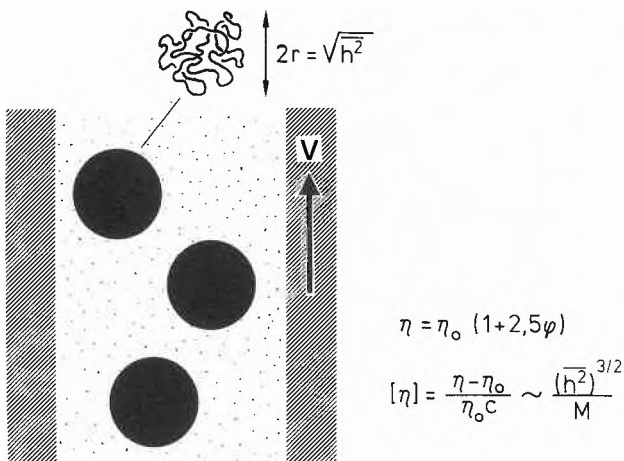


Abb. 15: Viskosität einer Suspension von Kugeln. Undurchspülter Knäuel als Kugel approximiert

mende Durchspülung der Knäuel mit abnehmender Molekülgröße konnte im einzelnen verfolgt werden. In diesem Zusammenhang war die Frage der Erweiterung der Einsteinschen Beziehung auf anisotrope Teilchen wichtig. Das Problem, wie sich die Brownsche Rotationsbewegung auf die Energiedissipation in der strömenden Lösung auswirkt, war eine harte Nuss. Es zeigte sich [12], dass durch die Brownsche Bewegung ein wichtiger Anteil zur Energiedissipation hinzutritt, der in allen vorangehenden Theorien unberücksichtigt geblieben war. Ich erinnere mich mit Freude an diese Zeit intensiver Zusammenarbeit. Ich hatte in einer Be-

Nitrozellulose in Aceton

aus Diffusion: $A = 19 \text{ nm}$
 $d_h = 1,4 \text{ nm}$

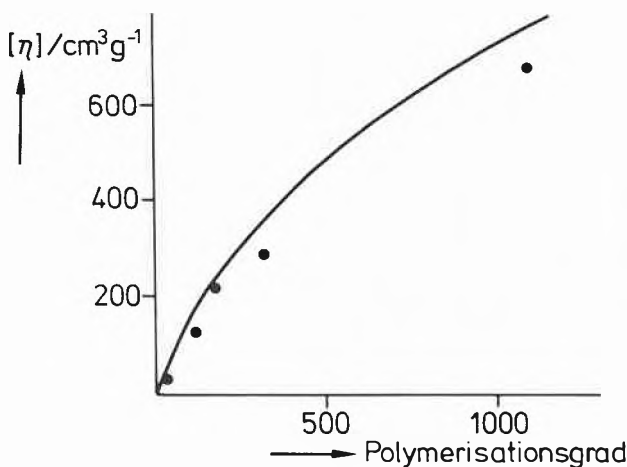


Abb. 16: Spezifische Viskosität in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad. Nitrozellulose in Aceton. Theoretische Kurve (festgelegt durch die aus Diffusionsmessungen stammenden Werte von A und d_h).

rechnung der Viskosität einer verdünnten Suspension von Stäbchen diesen Zusatzterm intuitiv eingeführt und ging mit dem Ansatz zu Werner Kuhn. Wir überlegten dann beide sehr lange, und es kam zu der witzigen Situation, dass ich Werner Kuhn zu überzeugen versuchte, mein Ansatz sei falsch und sein früherer Ansatz sei richtig, und Werner Kuhn gerade die umgekehrte Auffassung hatte. Er stellte später immer wieder neu die Frage: ist das so richtig, machen wir keinen Denkfehler. Er suchte immer wieder nach noch einfacheren Modellfällen, um die Denkschwierigkeiten zu überwinden. Ich erlebte damals besonders deutlich, wie tief er nachdachte, wie er nicht nachgab, bis er die Sache verstanden hatte.

Für die Viskosität verdünnter Lösungen von Hochpolymeren ergab sich auf Grund dieser theoretischen Überlegungen und Versuche an makroskopischen Modellen eine befriedigende Theorie der Viskosität verdünnter Lösungen von Makromolekülen. Das zeigt Abb. 16 am Beispiel von Lösungen von Nitrozellulose in Aceton [7]. Aus Diffusionsmessungen wurden die angegebenen Werte für die Länge des statistischen Fadenelements (A) und die hydrodynamisch effektive Fadendicke d_h erhalten. Mit diesen Werten konnte man die Viskositätszahl ausrechnen. Sie ist hier gegen den Polymerisationsgrad, die Zahl der Mo-

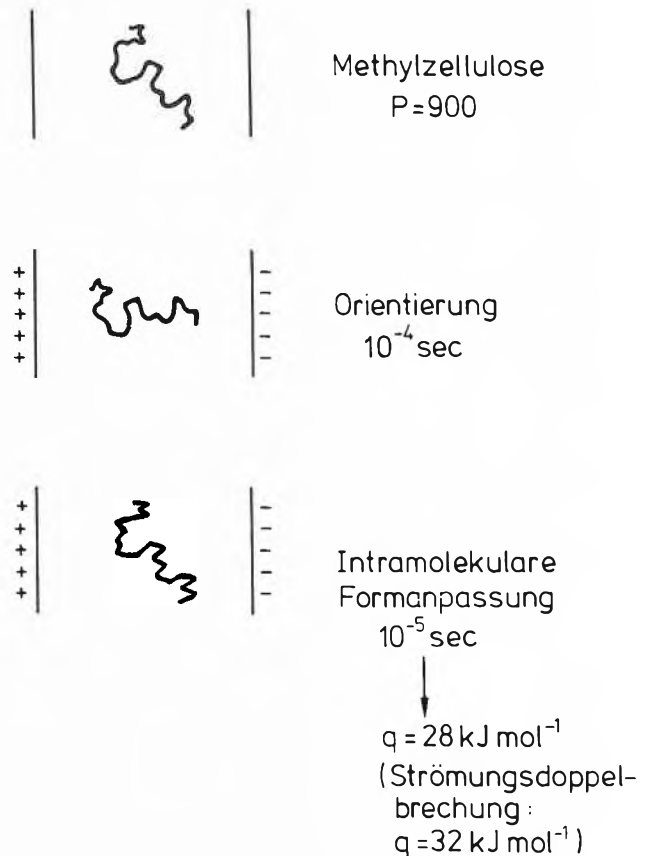
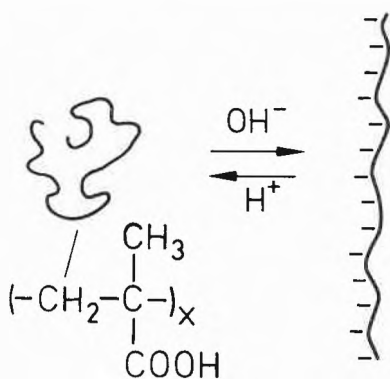


Abb. 17: Dielektrische Relaxation im elektrischen Feld durch Orientierung und intramolekulare Formanpassung

nomeren in der Kette, aufgetragen. Die experimentellen Punkte liegen gut auf der theoretischen Kurve. Aehnlich wie aus der Strömungsdoppelbrechung konnte aus der Viskosität bei grossem Strömungsgefälle (dem nicht Newtonschen Verhalten der hochpolymeren Lösung) auf das Ausmass der Entknäuelung, und damit auf die Formzähigkeit des Moleküls geschlossen und die Vorstellungen erhärtet werden [6]. Es war in diesem Zusammenhang interessant, nach dem Verhalten von Fadenmolekülen im elektrischen Feld zu fragen. Wenn sie steif sind, orientieren sie sich als Ganzes, wenn sie kleine Formzähigkeit besitzen, können sie sich schneller durch interne Bewegungen nach dem Feld richten (Abb. 17). Aus dem Relaxationszeitspektrum lässt sich auf die Grösse der Formzähigkeit schliessen. Dieser Gedanke ist später von Werner Kuhn mit *P. Moser* und *H. Majer* [13] verfolgt worden. Es zeigte sich im Fall von Methylzellulose, dass der Wert für die Schranke der freien Drehbarkeit (q) sehr gut mit dem Wert aus der Strömungsdoppelberechnung übereinstimmt. Es war auch sehr interessant, nach anderen Möglichkeiten Ausschau zu halten, wie man Fadenmoleküle entknäueln könnte. Wenn man zu einer hochverdünnten Lösung von Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure Alkali zusetzt, so nimmt die Viskositätszahl enorm, um beispielsweise einen Faktor 25 zu; die Moleküle müssen sich also durch die Coulombsche Abstoßung der Carboxylatgruppen gewaltig strecken.



$[\eta] = 100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ $[\eta] = 2500 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

Abb. 18: Entknäuelung durch Aufladung und Knäuelung durch Entladen

Werner Kuhn konnte mit *Othmar Künzle* und *Aharon Katchalski*, der später im Flughafen von Tel Aviv auf so tragische Weise ums Leben kam, zeigen, dass der Effekt auf einer praktisch vollständigen Entknäuelung beruht (Abb. 18). Die Vorgänge konnten im einzelnen auf dem Modell erklärt werden [14]. Wenn man solche Ketten zu einem Netz verknüpft, er-

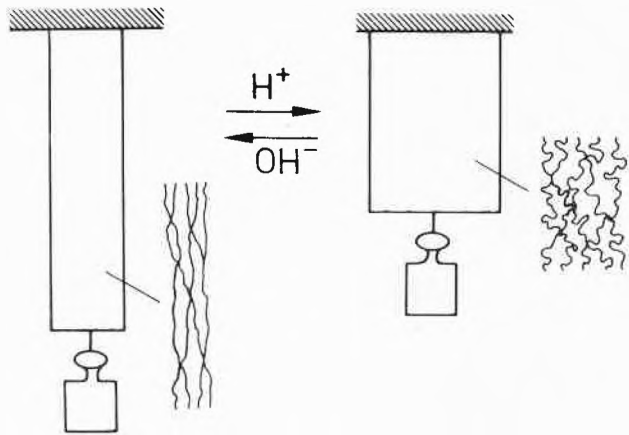


Abb. 19: Polyacrylsäuremuskel

hält man ein Material, das sich wie das Einzelmolekül bei Alkalizusatz aufweitet und bei Säurezusatz schrumpft, das also ähnliche Eigenschaften wie ein Muskel hat (Abb. 19). Werner Kuhn hat zusammen mit *Bartolomäus Hargitay* [15] solche künstlichen Muskeln hergestellt, eingehend untersucht und gezeigt, dass ein solcher künstlicher Muskel gleiches Gewicht heben kann wie ein natürlicher Muskel, wenn man sich beim Vergleich auf das gleiche Trockengewicht bezieht. Der Energieumsatz ist etwa derselbe, es wird also mit ähnlichem Wirkungsgrad freie chemische Energie in mechanische Energie umgesetzt. Einen anderen interessanten Effekt hat Werner Kuhn in dieser Zeit mit *Alexander Silberberg* genau studiert: Eine verdünnte Lösung zweier verschiedener Hochpolymerer (Polystyrol und Äthylcellulose in Benzol), die sich in zwei Phasen aufteilt [16]. Bei Anlegen eines

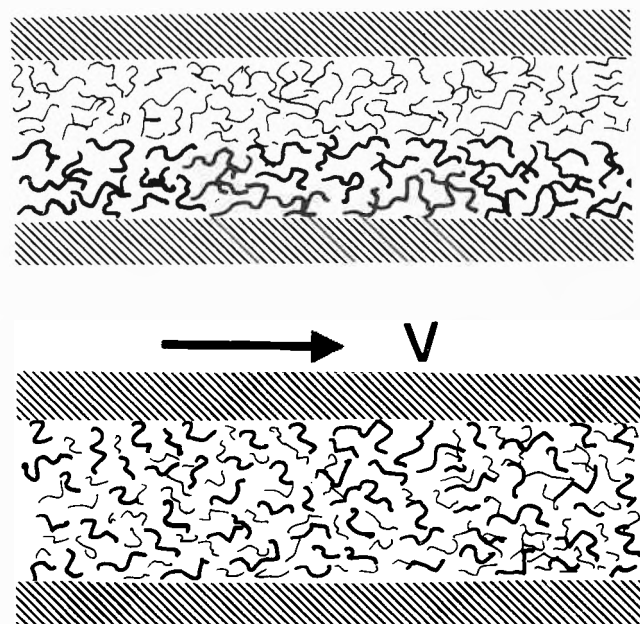


Abb. 20: Übergang vom Zweiphasensystem zum Einphasensystem durch Anlegen eines Strömungsgefälles

Strömungsgefälles, das nicht gross sein muss, geht interessanterweise das Zweiphasensystem in ein Einphasensystem über (Abb. 20).

Eine weitere damals studierte interessante Möglichkeit der Entknäuelung von Fadenmolekülen besteht darin, dass man am Ende des Fadens eine geladene Gruppe anbringt und den Faden in einem elektrischen Feld wandern lässt [17], oder, was auf dasselbe hinausläuft, wenn man das Ende fixiert und das Molekül in eine Strömung bringt (Abb. 21). Bei schwacher

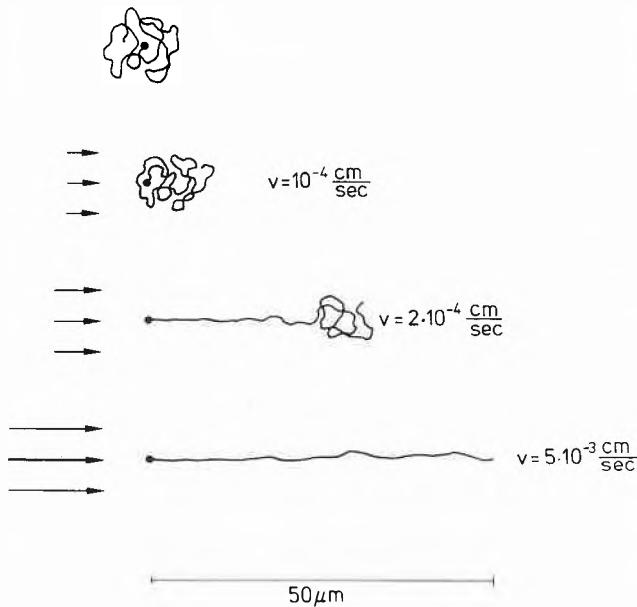
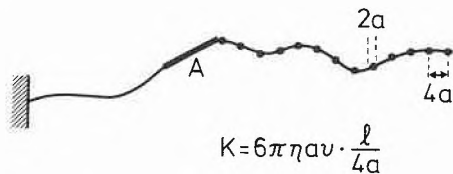


Abb. 21: Entknäuelung in der Strömung am Beispiel einer DNA Doppelhelix von 50 µm Fadenlänge



$$v = \frac{kT}{3\pi\eta A^2} = 5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{SEC}} \text{ (für DNA)}$$

Abb. 22: Hydrodynamische Kraft zum Strecken des Fadens, abgeschätzt unter Zugrundelegung des Perlenkettenmodells

Strömung wird das Knäuel nur geringfügig deformiert, bei stärkerer Strömung entknäuelst sich der Faden vom Fixpunkt aus. Der Fadenabschnitt am fixierten Ende steht unter dem stärksten Zug, da er das ganze restliche Molekül gegen die Strömung festhalten muss. Mit wachsender Strömung entknäuelst sich schliesslich der ganze Faden.

Bei einem DNA-Doppelstrang von 50 µm Länge sollte nach der damals entwickelten Theorie die vollständige Entknäuelung schon bei einer winzigen Strömungsgeschwindigkeit von 0,05 mm/s. erreicht sein. Man hat also hier einen sehr empfindlichen Sensor für Strömungen. Man kann den Wert leicht abschätzen. Für ein herausgegriffenes Fadenelement (Abb. 22) muss die Energie zur Orientierung, also Kraft K mal Weg $2A$ grösser als kT sein. K entspricht dem hydrodynamischen Widerstand des Kettenstückes. Mit einer Modellvorstellung von Werner Kuhn aus dem Jahr 1932 [18], dem Perlenkettenmodell, kann man K leicht abschätzen (Abb. 22). Da auch für das letzte Element die Energie zum Orientieren noch nicht klein gegen kT sein darf, ergibt sich für die Strömungsgeschwindigkeit v zum völligen Strecken der Wert in Abb. 22. Umgekehrt kann man fragen, wie schnell sich ein gestreckter Faden zusammenzieht (Abb. 23), wenn zur Zeit Null das eine Ende losgelassen wird und das andere weiterhin festgehalten bleibt. Es ergibt sich für x in Abhängigkeit von t die einfache Beziehung, die in Abb. 23 wiedergegeben ist.

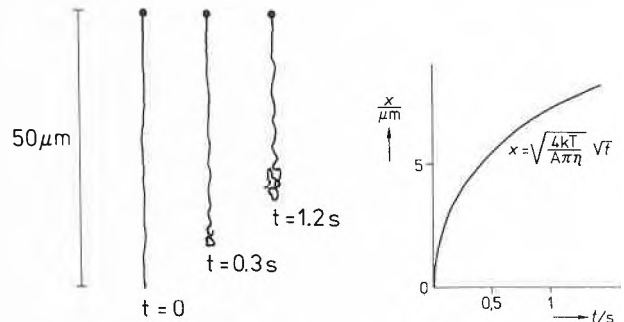


Abb. 23: Fadenende unten wird zur Zeit $t = 0$ losgelassen. Nach dem Modell von Abb. 22 ist $x = \sqrt{\frac{4kT}{\pi A \eta}} \sqrt{t}$.

Seit kurzem kann man dieses Verhalten direkt im Mikroskop mit elektronischer Bildverstärkung sichtbar machen und im Film darstellen, und zwar mit DNA-Molekülen, die fluoreszierende Farbstoffe tragen. Das ist von Yanagida et al. in Kyoto gezeigt worden [19]. Ich möchte einen Ausschnitt aus dem Film zeigen, den mir Herr Yanagida freundlicherweise zur Verfügung gestellt hat, weil man darin einen so direkten Nachweis für die Richtigkeit der Modellvorstellungen von Werner Kuhn sieht.

Im Film sieht man die geknäuelten Fadenmoleküle,

wie sie herumdifundieren und die Form wechseln. Durch Auswertung des Films kann man die Verteilungsfunktion des Abstandes H angeben (Punkte in Abb. 24a), und sie stimmt mit der Theorie (Kurve in Abb. 24a) überein; das gilt auch für den Mittelwert des Verhältnisses von Längenabmessung H zu Querabmessung des Knäuels. Die Längsabmessung ist im Mittel 2,1 mal so gross wie die Querabmessung. Die Theorie über die Verteilungsfunktionen der äusseren Abmessungen der Knäuel wurde ebenfalls in den 40er Jahren in Basel entwickelt [20]. Der Film zeigt DNA-Molekülfäden, die in der Strömung gestreckt wurden und an 2 Punkten fixiert sind; durch Lichteinwirkung werden sie plötzlich an einer Stelle aufgespalten und ziehen sich dann in der vorausberechneten Weise zusammen. Beim Auswerten des Films ergeben sich nach [19] die Messpunkte in Abb. 24b. Sie liegen im Mittel gut auf der theoretischen Kurve nach Abb. 23.

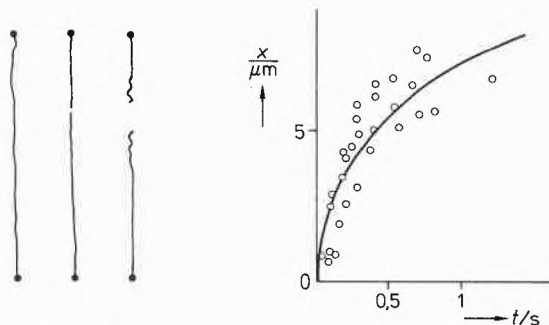
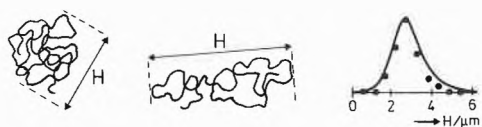


Abb. 24: a) Fadenknäuel in Brownscher Bewegung und Verteilungsfunktion von H

Kurve: theoretisch. Punkte: Experimentell nach Yanagida et al durch Auswertung eines Films

b) Gestreckter Faden bricht und zieht sich zusammen. Kurve theoretisch nach Abb. 23. Punkte: Experimentell nach Yanagida et al., durch Auswerten eines Films

Werner Kuhn war damals, Ende der 40er Jahre, der Auffassung, dass eine gewisse Abrundung im Verständnis der Makromoleküle erreicht sei. Er trug vielerorts mit grosser Begeisterung in seiner engagierten, überzeugenden Art über das hydrodynamische Verhalten von Fadenmolekülknäueln, der Formzähigkeit von Molekülfäden und über die makroskopischen Modellversuche vor.

Man kann sich fragen, was heute von all dem übriggeblieben ist. Die Arbeit, deren 50jährigen Jubiläums wir gedenken, wird allgemein als Ausgangspunkt für ein quantitatives Verständnis hochpolymerer Stoffe anerkannt. Die späteren Arbeiten über das hydrody-

namische Verhalten von Fadenmolekülen, für die sich Werner Kuhn so engagiert hat, sind fast vergessen. Wie ist das zu verstehen?

Zwei Jahre nach Erscheinen der Arbeiten mit den Versuchen an Drahtmodellen erschien eine Arbeit von Kirkwood und Riseman [21]. Darin wurde ebenfalls die Sedimentation und Viskosität von Fadenmolekülen betrachtet und die Auffassung vertreten, dass der Reibungsfaktor fast 100 mal kleiner sei als nach dem hydrodynamischen Modell zu erwarten, dass also das Makromolekül durch das Lösungsmittel sozusagen hindurch schlüpfen kann. Die Behauptung erschien unsinnig; die Untersuchungen in Basel hatten ja gezeigt, dass keine grossen Abweichungen vom hydrodynamischen Verhalten vorhanden sind.

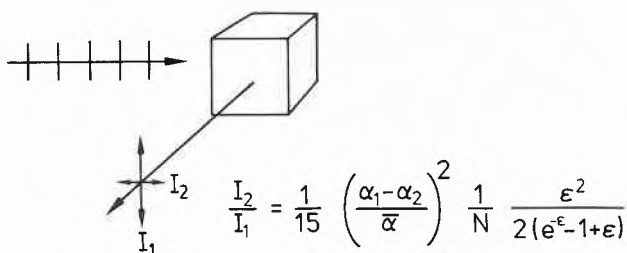
Und doch hat gerade die Arbeit von Kirkwood und Riseman aus heutiger Sicht das Rennen gemacht. 1953 veröffentlichte Flory sein Buch «Principles of Polymer Chemistry» [22a]. Das Buch, in der Geburtsstunde der Molekularbiologie erschienen, hatte eine kolossale Wirkung. Flory ging in seinem Buch bei der Besprechung der Sedimentation und Viskosität verdünnter Lösungen von Fadenmolekülen von der Arbeit von Kirkwood und Riseman aus, führte aber anstelle dieser fast 100 mal zu grossen Schlüpfrigkeit einen mit der hydrodynamischen Betrachtung übereinstimmenden Strömungswiderstand des Molekülfadenelements ein. Er nahm also an, wie Werner Kuhn und ich es getan hatten, dass Molekülknäuel durch hydrodynamische Modellvorstellungen einigermaßen zu beschreiben seien, ging aber von diesem korrigierten Kirkwood-Riseman-Modell aus. Das Modell beruht darauf, dass man die hydrodynamische Wechselwirkung der Fadenteile des kompliziert geknäuelten Gebildes rechnerisch, als Perlenkette approximiert, zu erfassen versuchte, was natürlich bei einem so komplizierten Gebilde nur mit groben Vernachlässigungen möglich war. Trotzdem führte die Rechnung in der Interpretation von Flory zu einem Ergebnis, das in den wesentlichen Punkten mit dem Ergebnis der makroskopischen Modellversuche übereinstimmte — die ja gerade gemacht wurden, um Unsicherheiten im Rechenansatz auf einfachste Weise zu umgehen. Der Rechenansatz von Kirkwood und Riseman erwies sich später bei der Anwendung auf andere Fälle als sehr fruchtbar. Ich möchte hier die Viskositätszahl im limes grosser Molekulargewichte betrachten, wo sich auf Grund der Rotationsversuche an Drahtmodellen der Ausdruck in Abb. 25 ergibt. Das Modell von Kirkwood und Riseman (Betrachtung des Knäuels als Perlenkette) ergibt einen etwas grösseren Zahlenwert (3,6), das etwa gleichzeitig von Debye und Bueche [23] vorgeschlagene Modell (Betrachtung des Knäuels als Schwamm) einen 3mal so grossen Wert (9,2). In der empirischen Formel von Flory steht der Zahlenwert 2,1. In seinem späteren Buch [22b] korrigierte Flory den Zahlenwert auf den Wert 2,6, der mit dem

$[\eta] = 2,6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} (\overline{h^2})^{3/2} / M$	
	Drahtmodellversuche
3,6	Knäuel als Perlenkette (Kirkwood, Riseman)
9,2	Knäuel als Schwamm (Debye, Bueche)
2,1	empirisch (Flory 1953)
2,6	empirisch (Flory 1969)

Abb. 25: $[\eta]$ bei grosser Molmasse M . Zahlenfaktor nach verschiedenen Ansätzen

Wert aus den makroskopischen Modellversuchen genau übereinstimmt. Die Flory-Formel geniesst grosse Popularität. In den Büchern von Flory wurde die vor 50 Jahren erschienene Arbeit von Werner Kuhn ausführlich diskutiert, doch fehlt jeder Hinweis auf die darauffolgenden Arbeiten über das hydrodynamische Verhalten der Fadenmoleküle, und in der modernen Hochpolymerenliteratur findet man den Namen von Werner Kuhn nur noch selten. Ich finde das sehr schade, da damit auch seine spezifische Art, die Dinge vorurteilsfrei anzupacken, nicht mehr als Impuls wirkt und formale Betrachtungsweisen, mechanisches Anwenden von Formalismen, beliebter werden. Es scheint mir gerade heute wichtig, das Vorgehen von Werner Kuhn vor Augen zu haben: völlig unbefangenen an ein Problem heranzutreten und nichts, mögen noch so hohe Autoritäten dahinterstehen, unbesehen hinzunehmen, das Problem genau zu durchdenken, immer wieder neu zu durchdenken und bei diesem Vorgehen ganz andere Aspekte zu entdecken und zu durchdringen.

Damals, zur Zeit des Weltkriegs, hat sich der fehlende Informationsaustausch mit dem Ausland in jeder Beziehung sehr erschwerend ausgewirkt. Beispielsweise führte eine in Basel entwickelte Theorie der Licht-



N Zahl statist. Fadenelemente

$$\epsilon = \frac{4\pi}{3} \frac{\overline{h^2}}{\lambda^2}$$

Abb. 26: Streulicht-Depolarisation (α_1 bzw. α_2 Polarisierbarkeit des Fadenelements parallel bzw. senkrecht zu seiner Achse, $\bar{\alpha} = (\alpha_1 + 2\alpha_2)/3$)

streuung von Fadenmolekülen in Lösung zu einer Beziehung [24a], die, wie sich später herausstellte, mit einer von Debye [24b] gleichzeitig in USA gewonnenen Beziehung identisch war. Die Debye-Beziehung ist heute allgemein bekannt, die Basler Bemühungen waren umsonst. Auch die Beziehung in Abb. 26 für die Depolarisation des Streulichts einer Fadenmoleküllösung, die nützlich sein könnte, blieb unbemerkt. Die Fadenmoleküle, die Werner Kuhn damals in den 40er Jahren so ausserordentlich engagiert bearbeitet hat, waren in der Zeit, als ich das grosse Glück hatte, in seinem Institut arbeiten zu können (bis 1953), keineswegs das einzige Thema, das sein Interesse in Anspruch nahm.

Werner Kuhn hatte kurz vorher eine Theorie der fraktionierten Destillation für den Fall entwickelt, dass der Dampf in einem engen Rohr hoch steigt und die Flüssigkeit an dessen Wand zurück fliesst [25] (Abb. 27a).

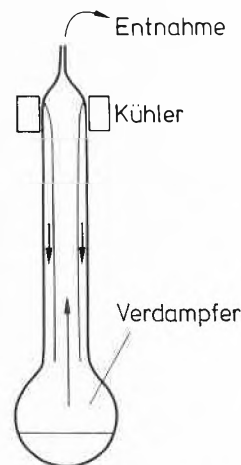


Abb. 27: a) Destillationskolonne, die auf dem Haarnadelgegenstromprinzip beruht
b) Destillationsanlage, die auf Grund einer Idee von Werner Kuhn entwickelt wurde. Im Bau und in Funktion

Er erkannte, dass bei strengem Einhalten der Bedingungen (Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit, Rücklaufverhältnis) die Trennstufenzahl viel höher gemacht werden kann als in üblichen Kolonnen. Auf Grund genauen Durchdenkens aller Gegebenheiten entwarf er Kolonnen für die Isotopentrennung, die er zuerst mit Kaspar Ryffel, dann mit Peter Baertschi, Peter Massini und Max Thürkau für die Gewinnung

von schwerem Wasser entwickelte [26]. Heute werden Destillationsanlagen, die auf der Basis dieser Ideen weiterentwickelt wurden, weltweit eingesetzt (Abb. 27b). Die destillative Isotopentrennung führte Werner Kuhn zur Frage nach den molekularen Ursachen der Dampfdruck-Isotopie-Effekte, einem Problem, zu dessen Lösung er mit *Peter Baertschi* Grundsätzliches beitrug [27].

Die Überlegungen zum Destillationsproblem hatten ihn auf den Gedanken gebracht, dass die hohe Konzentrationsleistung der Niere auf dem gleichen Prinzip beruhen könnte, und er versuchte den entscheidenden Effekt mit *Kaspar Ryffel* und später mit *Bartholomäus Hargitay* [28] an einem Modell zu realisieren, indem er zwei lange schmale Kammern durch eine Membran trennte, die für das Lösungsmittel durchlässig, für den gelösten Stoff undurchlässig war (Abb. 28). Die beiden Kammern verband er rechts mit

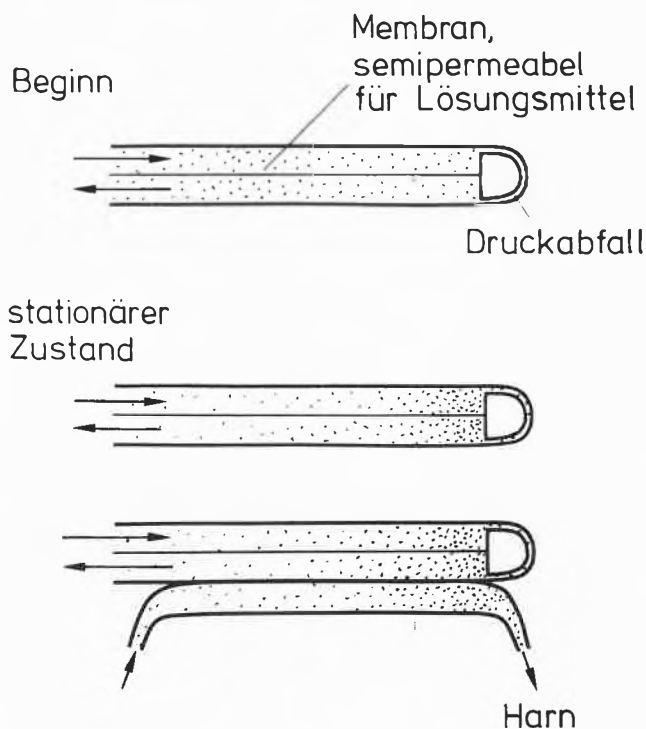


Abb. 28: Modell für Nierenfunktion als Beispiel des Haarnadelgegenstromprinzips

einer Kapillare. Man gibt links eine verdünnte Lösung zu, die nun sehr langsam durch die obere Kammer von links nach rechts strömt, über die Kapillare in die untere Kammer gelangt und dort von rechts nach links strömt. Die Kapillare sorgt für einen Druckabfall zwischen oberer und unterer Kammer. Der Überdruck beträgt z.B. 1/3 bar. An jeder Stelle der Membran stellt sich ein kleiner Konzentrationsunterschied ein, weil das Lösungsmittel von oben nach unten ge-

presst wird. Wegen der langsamen Strömung (oben nach rechts, unten nach links) ergibt sich nach genügend langer Zeit eine starke Konzentrationszunahme von links nach rechts. Man kann also mit einem kleinen Überdruck, der im Gleichgewicht zu einer winzigen Konzentrationszunahme führt, eine praktisch beliebig hohe Konzentration erreichen, wenn man nur die Trennkammer lang genug macht. Um dem biologischen Fall besser zu entsprechen, muss noch eine weitere Kammer angebracht werden (Abb. 28, unten).

Die spezielle Form des Gegenstromprinzips, die hier und bei der Destillation im dünnen Rohr angewendet ist, nannte Werner Kuhn Haarnadel-Gegenstromprinzip. Werner Kuhns Theorie vom Mechanismus der Nierenfunktion ist heute allgemein anerkannt.

Später erkannte Werner Kuhn, dass zum Auffüllen der Schwimmblase der Fische ein Mechanismus dient, der auf demselben Prinzip beruht. Bei Tiefseefischen ist in der Schwimmblase, die sie zur Höhenjustierung brauchen, Luft unter einem Druck von 200 bar. Das wird so erreicht, dass gelöster Sauerstoff und Stickstoff nach diesem Prinzip durch Vervielfältigung eines kleinen Aussalzeffektes auf immer höhere Konzentrationen gebracht wird, bis die Sättigungskonzentration unter dem vorhandenen hydrostatischen Druck von 200 bar erreicht ist [29].

Ich möchte auf 2 weitere Arbeitsrichtungen, die Werner Kuhn in den 40er Jahren ebenfalls beschäftigt haben, nachher zurückkommen, nämlich auf die Frage der Struktur des Erdinnern und auf Fragen, die mit der optischen Aktivität von Stoffen und mit dem biologischen Alterungsprozess zusammenhängen. Es wird Ihnen vielleicht Mühe machen, zu verstehen, wie Werner Kuhn einerseits so gründlich im Durchdenken komplexer Sachverhalte und andererseits so vielseitig sein konnte. Ich finde, dass in beidem, seiner Art Probleme anzupacken und was ihn zu dieser Vielseitigkeit geführt hat, das Wichtige liegt, das er uns auch heute noch zu sagen hat. Es wäre ganz falsch zu denken: heute ist alles ganz anders, da muss man mühsam eine Lücke im Forschungsdschungel erhaschen, und damals konnte man eben noch herumspringen und bald hier, bald dort eine Lücke finden. Die Vielseitigkeit in den Arbeiten von Werner Kuhn beruht genau auf dem Gegenteil vom glücklichen Erhaschen einer Lücke, sie beruht darauf, dass Werner Kuhn mit Tiefe und Gründlichkeit ein Problem bis in die letzten Konsequenzen durchdachte. Heute kann die Art seines Vorgehens zwar kaum mehr zu einer solchen Breite der Forschung führen, aber sein Vorgehen hat an Aktualität dennoch nichts verloren. Alle Themen, die Werner Kuhn bearbeitet hat, stehen im engen logischen Zusammenhang. Er hat nie plötzlich mit etwas völlig Neuem angefangen. Was völlig neu erscheint, entstand aus dem Vorangehenden, durch konsequentes Verfolgen einer Idee. Er erkannte ein Prinzip, den Kern eines komplizierten Sachverhaltes, mit einem ge-

nialen Weitblick, der wenigen gegeben ist, und das tiefe Durchdenken dieses Prinzips führte ihn in verschiedenste Bereiche. Er war davon überzeugt, dass sorgfältiges und konsequentes Ueberlegen neben genauer Kenntnis der speziellen Gegebenheiten mehr zur Lösung eines wissenschaftlichen Problems beiträgt als umfangreiches Fachwissen. Dadurch ist sein Mut und seine Selbstsicherheit zu verstehen, mit der er ohne jedes Zögern auf Gebieten, die ihm zunächst völlig fremd waren, zu arbeiten begann. Werner Kuhn hat nie auf Vorrat eine theoretische oder experimentelle Methode gelernt, sondern dann, wenn er sie für ein konkretes wichtiges Problem dringend brauchte. Heute ist es ja vielfach anders — man lernt früh das Anwenden aufwendiger Methoden, und es passiert leicht, dass man irgendein Problem für eine Methode sucht, statt sich bemüht, ein möglichst wichtiges Problem zu lösen.

In seiner Rektoratsrede hat Werner Kuhn [30] deutlich gemacht, wie die einzelnen speziellen Gebiete sich zunächst getrennt entwickeln können und müssen, um sich dann bei neuen, zunächst nicht vorhergesehenen Aufgaben zusammenzufinden, wie also die Lösung eines speziellen Problems auf einem Teilgebiet durch detaillierte Einzeluntersuchung zum Erreichen allge-

meiner Ziele verschiedenster Wissenschaftsbereiche entscheidend sein kann.

Besser als aus Worten sehen wir das, wenn wir die wichtigsten Etappen im Leben von Werner Kuhn kurz betrachten.

Werner Kuhn wurde am 6. Februar 1899 in Maur am Greifensee geboren, wo sein Vater Pfarrer war. Wir sehen ihn in Abb. 29 (rechts) mit Bruder und Schwester vor dem Pfarrhaus. Um diese Zeit hat er angefangen, Raupen zu züchten und zu verfolgen, wie sie zu Schmetterlingen wurden. Seine Beobachtungsgabe und sein unermüdliches Fragen und Ueberlegen sind dem Vater, wie sein Bruder schrieb, schon früh aufgefallen. Seine Experimentierlust und sein Grundsatz: «Man muss alles probieren» stempelten ihn bald zum Naturwissenschaftler. Abb. 30 zeigt ihn als 13-



Abb. 29: Werner Kuhn mit älterem Bruder und Schwester vor dem elterlichen Pfarrhaus



Abb. 30: Werner Kuhn 13 Jahre alt



Abb. 31: Werner Kuhn 17 Jahre alt

jährigen. Er besuchte die Literarabteilung des Kantonalen Gymnasiums in Zürich. Die Aufnahme der Abb. 31 wurde an seinem 17. Geburtstag gemacht. Nach der Maturität im Oktober 1917 begann er sein Studium der Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule. 1921 erhielt er das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Er wurde dann Assistent am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich bei *Victor Henri* und promovierte dort 1923 mit einer Arbeit über die photochemische Zersetzung des Ammoniaks, für die er eine besondere Auszeichnung erhielt [31]. Die Wechselwirkung von Licht mit der Elektronenhülle von Atomen und Molekülen faszinierte ihn, und so reizte es ihn, zu *Niels Bohr* nach Kopenhagen zu gehen. Wir sehen ihn in Abb. 32 in



Abb. 32: Werner Kuhn mit Freunden in Kopenhagen (Mitte)

der Mitte einiger Kollegen. Bei *Bohr* arbeitete er 2 Jahre als *Rockefeller*-Stipendiat. Er war sehr beeindruckt von der einfachen, stets nach anschaulichen Bildern und nach möglichst klaren und übersichtlichen Modellvorstellungen suchenden Denkweise Bohrs. Das Bohrsche Korrespondenzprinzip, die Erkenntnis, dass man sich viele Prozesse in gequantelten Systemen an klassischen Ersatzmodellen klar machen kann, hat seine Denkweise geprägt. Es entstand seine wichtige Arbeit über die Summenbeziehung für die Gesamtstärke der von einem Zustand ausgehenden Absorptionsbanden [32].

Um uns den Inhalt dieser Beziehung klar zu machen, denken wir uns ein Atom oder Molekül durch einen gedämpften Oszillator ersetzt, ein Teilchen der Masse und Ladung eines Elektrons, das mit einer elastischen Kraft an eine Gleichgewichtslage gebunden ist und auf das eine Reibungskraft wirkt (Abb. 33a). Im elektrischen Feld der Lichtwelle wird der Oszillator ange- regt, am stärksten, wenn die anregende Frequenz ν mit der Eigenfrequenz des Oszillators ν_0 übereinstimmt. In Abb. 33a ist die absorbierte Leistung gegen ν aufgetragen. Die Lage des Maximums hängt also von ν_0 ab, die Breite der Absorptionsbande von der Dämpfungskonstante, aber die schraffierte Fläche

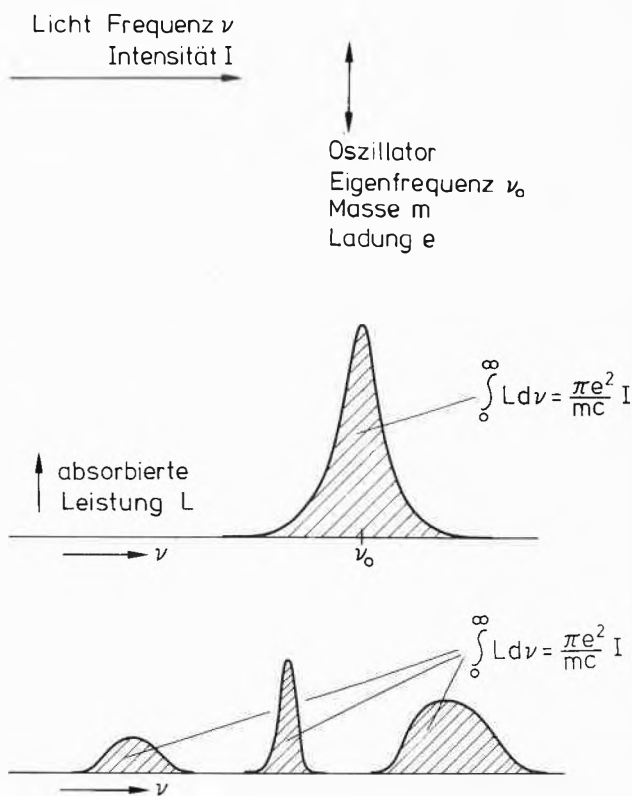


Abb. 33: Summensatz im Falle der Beteiligung von nur einem Elektron am Absorptionsprozess. Die Summe der Flächen der Absorptionsbanden des Moleküls (b) ist gleich der Fläche, die von der Absorptionsbande des klassischen Oszillators eingenommen wird (a).

hängt nur von der Bestrahlungsintensität I , der Lichtgeschwindigkeit c , der Ladung e und der Masse m des Elektrons ab.

Betrachten wir nun ein wirkliches Atom oder Molekül im Grundzustand, in dem einfachheitshalber nur *ein* Elektron am Absorptionsprozess beteiligt sein soll. Es treten dann mehrere Übergänge auf. Man hat mehrere Absorptionsbanden.

Der Summensatz von Werner Kuhn sagt aus, dass die Summe der schraffierten Flächen (Abb. 33b) gleich der Fläche sei, die wir vorhin betrachtet haben. Das Integral über alle Absorptionsbanden bleibt erhalten. Entsprechendes gilt für ein Vielelektronensystem. Werner Kuhn hat diesen Satz aus dem Korrespondenzprinzip in einer ganz einfachen kurzen Überlegung erhalten. Der Satz wurde später unabhängig von *Thomas* [33a] gefunden. Der *Thomas-Kuhn'sche* Summensatz hat für die Heisenbergsche Formulierung der Quantenmechanik eine wichtige Rolle gespielt. *Heisenberg* stellte in seiner epochemachenden Arbeit [33b] eine Beziehung auf, die mit dem Summensatz übereinstimmte, was er dort vermerkte. Die *Heisenbergsche* Arbeit erschien 1925 im selben Band der Zeitschrift für Physik, 2½ Monate nach der Ar-

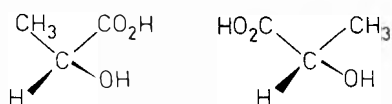
beit von Werner Kuhn eingereicht, was die Intensität und Faszination der grossen Kopenhagener Zeit in der Physik erkennen lässt. *Heisenberg* erhielt, etwas vereinfacht geschrieben, die Beziehung

$$4\pi m \sum_i |a_{0-i}|^2 \omega_{0-i} = h$$

wo a_{0-i} das Übergangsmoment und ω_{0-i} die Kreisfrequenz des i -ten Übergangs darstellt. Wird h (das *Planck'sche* Wirkungsquantum) auf die andere Seite gebracht, so entsteht dort der quantenmechanische Ausdruck für die Summe der Oszillatorenstärken. Diese Summe ist gleich 1, wie nach dem Summensatz von Werner Kuhn zu fordern war.

In Kopenhagen fand Werner Kuhn seine Gattin *Caroline Laursen*. Aus der glücklichen Ehe gingen die beiden Töchter *Erika* und *Sigrid* hervor.

Werner Kuhn habilitierte sich 1927 an der Universität Zürich für Physikalische Chemie mit einer Arbeit über die Stärke der anomalen Dispersion in Dämpfen von Kalium, Thallium und Cadmium [34]. Er arbeitete dann von 1927 bis 1930 an der Universität Heidelberg bei *Karl Freudenberg*, einem organischen Chemiker, der sich für Zucker und damit auch für optische Aktivität interessierte. Werner Kuhn wurde mit dem Problem konfrontiert, dass man die Konfiguration aller Zucker aufeinander und auf die Konfiguration der Milchsäure zurückführen kann, aber nicht wisse, ob *d*-Milchsäure sterisch gemäss Abbildung 34 links oder rechts gebaut sei. Er dachte nun daran, dass man jede absorbierende oder polarisierbare Gruppe im Sinn des Korrespondenzprinzips durch einen klassischen Oszillator ersetzt denken könnte und dass diese Ersatzoszillatoren in einem solchen Molekül asymmetrisch gekoppelt sein müssen.



d-Milchsäure ?

Abb. 34: Absolute Konfiguration von Milchsäure. Nach dem Modell der gekoppelten Oszillation muss die *d*-Milchsäure der Form links entsprechen.

Er überlegte nun in aller Sorgfalt, was passieren müsse, wenn man ein solches Modell aus Ersatzoszillatoren in das Feld einer Lichtquelle bringt, wie die Ersatzoszillatoren gekoppelte Schwingungen ausführen und wie es dadurch zur Beeinflussung des Feldes der Lichtquelle, zur zirkularen Doppelbrechung und zum Zirkulardichroismus, kommen muss. So entstand seine bekannte Theorie der optischen Aktivität [35], die ihn später zu der Aussage führte, dass die Form links der *d*-Milchsäure entspricht [36]. Er gab dadurch eine

Antwort auf eine Frage, die die Chemiker seit Pasteur immer wieder beschäftigt hatte. Er überlegte sich in Heidelberg, dass beim Bestrahlen eines Razemats mit zirkular polarisiertem Licht, dessen Wellenlänge in den Bereich einer Absorptionsbande fällt, der eine Antipode etwas stärker absorbieren muss und sich daher auch schneller photochemisch zersetzen sollte als der andere, dass also durch Bestrahlen von Razematen die Erzeugung optisch aktiver Stoffe möglich sein müsse. Das gelang ihm und seinen Mitarbeitern *Braun* und *Knopf* tatsächlich, und so konnte zum ersten Mal eine optisch aktive Verbindung, allerdings nur in winziger Konzentration, aus inaktivem Razemat photochemisch hergestellt werden [37] (Abb. 35).

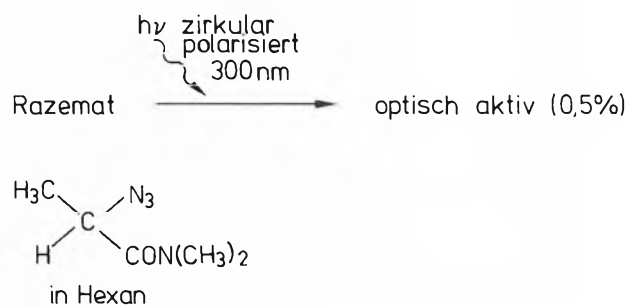


Abb. 35: Herstellung einer optisch aktiven Substanz durch photochemische Zersetzung

In Kopenhagen hatte er schon daran gedacht, dass die Betrachtungen mit den klassischen Ersatzoszillatoren, die sich für Prozesse in der Elektronenhülle so gut bewährt hatten, auf Atomkerne übertragbar sein müssten. Wenn man ein Natriumatom anregt, so sendet es ein Lichtquant aus, und dieses Lichtquant kann von

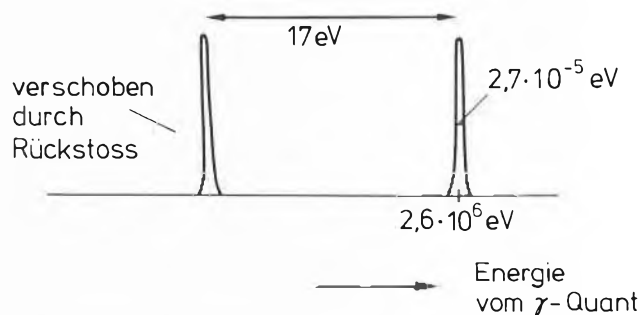


Abb. 36: a) Emission und Resonanzabsorption von γ Strahlen
b) γ Linienbreite und Rückstossverschiebung in heutiger Sicht

einem anderen Natriumatom wieder absorbiert werden, man hat die Resonanzabsorption. Er dachte sich nun, ob ein entsprechender Versuch nicht auch möglich wäre, wenn man das von einem angeregten Kern emittierte γ -Quant auf eine Substanzprobe mit gleichen, nicht angeregten Kernen auffallen lässt und schaut, ob man die Resonanzabsorption beobachten kann. Treu seinem Grundsatz «man muss alles probieren», ging Werner Kuhn für ein paar Monate zu *Rutherford* ins kernphysikalische Labor in Cambridge und versuchte, dort seine Idee zu realisieren, indem er Kerne von ^{208}Pb der γ -Strahlung aussetzte, die von angeregten Kernen von ^{208}Pb ausgesandt wird (die benötigten angeregten Kerne erhielt er als Produkt des natürlichen Zerfalls von Thorium C'') (Abb. 36a). Das Resultat war negativ [38].

Mössbauer hat 30 Jahre später ein ähnliches Experiment gemacht und ein positives Ergebnis erhalten [39]. Es interessiert natürlich, wie nahe Werner Kuhn daran war, den *Mössbauer*-Effekt zu entdecken.

Werner Kuhn führte das Experiment aus, weil er vorher, 1927, eine Theorie über das Zustandekommen der γ Strahlung aufgestellt hatte, die auf der Annahme beruhte, dass zwei Teilchen im Kern einen klassischen Oszillator bilden, der als Hertz'scher Dipol strahlt [40]. Er hatte sich überlegt, dass das emittierende γ -Quant einen Rückstoss am Kern erzeugt; aber nach seiner Theorie musste die Emission des Quants so schnell erfolgen, die Linienbreite also so gross sein, dass die Resonanzbedingung zwischen Emission und Absorption auch nach Verschiebung durch den Rückstoss noch ausreichend erfüllt war. In heutiger Sicht (Abb. 36b) ist die Linie um den Faktor 10^5 schmäler als damals angenommen worden war; die Resonanzbedingung ist wegen des Rückstosses also bei weitem nicht mehr erfüllt. Die entscheidende Idee von *Mössbauer* lag darin, zu merken, dass der Kern elastisch an das Gitter gebunden sei und dass daher die Rückstossenergie gequantelt sei, das γ -Quant also mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch rückstossfrei emittiert und absorbiert werden könne. Man fragt sich, warum Werner Kuhn bei seinem tiefen Nachdenken und seiner Verwurzelung mit der Korrespondenz von klassischem und gequanteltem Oszillator auf diesen Punkt nicht hingewiesen hat, aber in der damaligen Sicht war die Aufhebung der Resonanzbedingung durch den Rückstoss, wie schon erwähnt, nicht das entscheidende Problem.

Die andere Möglichkeit, dass Werner Kuhn auch auf Grund einer falschen Theorie die rückstossfreie Resonanzabsorption hätte finden können, war auch nicht gegeben, da die Kerne von Emitter und Absorber in seinem Experiment in einer unterschiedlichen Umgebung vorlagen, was zu einer Linienverschiebung ausserhalb der Resonanz führen musste.

Von Heidelberg siedelte Werner Kuhn 1930 nach Karlsruhe über, wo er bis 1936 als ausserordentlicher



Abb. 37: Werner Kuhn 32jährig

Professor tätig war. (Abb. 37 stammt aus dem Jahr 1931.) Die erste Arbeit über die Fadenmoleküle fällt in diese Zeit. Das Interesse an den Fadenmolekülen geht auf die Zeit in Heidelberg zurück, als Werner Kuhn im Zusammenhang mit den Untersuchungen über die optische Aktivität die Hydrolyse der Polysaccharide [41] studierte und so in die Problematik der Molekülgestalt hochmolekularer Stoffe hineinkam. 1936 folgte Werner Kuhn dem Ruf auf das Ordinariat der Universität Kiel. Hier kam er auf seine Versuche zur photochemischen Erzeugung optisch-aktiver Stoffe zurück. Er dachte, dass man das gleiche Prinzip anwenden könnte, um Isotope zu trennen. Er bestrahlte Chlordioxid mit einer geeigneten Absorptionslinie, und es gelang ihm und seinen Mitarbeitern *Martin* und *Eldau* eine schwache photoche-

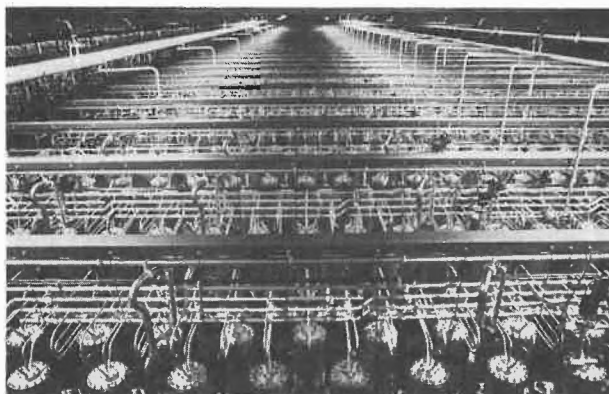
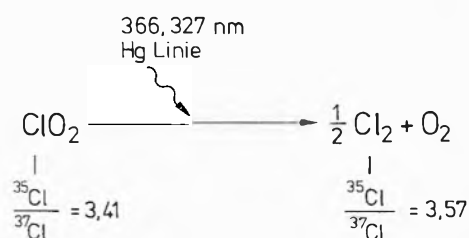


Abb. 38: a) Anreicherung von Isotopen durch selektive photochemische Zersetzung
b) Anlage zur Isotopentrennung durch Ultrazentrifugen unter Anwendung des Haarnadelgegenstromprinzips

mische Anreicherung von Isotopen nachzuweisen [42] (Abb. 38a). Die Verfahren zur photochemischen Isotopentrennung sind heute, wo mit dem Laser leicht hohe spektral scharfe Anregungsenergien zur Verfügung stehen, sehr aktuell. Damit war sein Interesse an Problemen der Isotopentrennung geweckt. Er dachte mit *Hans Martin* an die Möglichkeit, Isotope in der Ultrazentrifuge anzureichern und einen winzigen Einzeleffekt durch Anwendung des Multiplikationsprinzips in der Haarnadelgegenstromvorrichtung zu verstärken [43]. Das Prinzip haben wir uns vorhin am Beispiel der Destillation betrachtet, die *Werner Kuhn* kurz danach zu interessieren begann. Heute werden Ultrazentrifugen, die nach dem *Kuhn/Martin*'schen Multiplikationsprinzip arbeiten, in grosser Zahl in industriellen Trennanlagen zur Anreicherung von Uran-235 eingesetzt (Abb. 38b).

Werner Kuhn litt in diesen Jahren sehr unter dem politischen Druck und half, wo er konnte, seinen vom Nationalsozialismus bedrängten Bekannten. Als Ausländer und Nichtmitglied der Partei wurde es für ihn sehr schwierig. Es war deshalb für ihn und seine Frau eine Befreiung, als er 1939 einem Ruf auf das Ordinariat für physikalische Chemie der Universität Basel folgen konnte.

In Basel entwickelte er neben den Arbeiten, die ich schon erwähnt habe, Projekte, die im Zusammenhang mit vorangehenden Untersuchungen über optische Aktivität standen. Er studierte mit *Rudolf Rometsch* [44] optisch aktive Diphenylene als besonders einfachen Fall zur Berechnung der absoluten Konfiguration.

Mit *Kurt Weil* und *Karl Vogler* [45] untersuchte er den optischen Reinheitsgrad der Aminosäuren von Haaren, da er sich dachte, dass sich mit zunehmendem Alter des Individuums die falschen Antipoden ansammeln und dass der Alterungsprozess damit zusammenhänge. Er stellte sich vor, dass als Abwehr dagegen die falschen Antipoden mit metabolisch inaktivem Material wie Haar abgestossen würden. Er hatte vorher versucht, seine Vorstellungen zum biologischen Alterungsprozess in quantitativen Ansätzen zu formulieren [46], die auch heute von Interesse sind. Man wird allerdings an die Stelle des Verlusts an optischer Reinheit sicher den Informationsverlust auf der Nukleinsäureebene setzen.

Das Modell der klassischen Ersatzoszillatoren, das für das Verständnis der optischen Aktivität so wichtige Ergebnisse gebracht hatte, benutzte *Werner Kuhn* zur Behandlung der Lichtabsorption der Polyene [47]. Er ordnete jeder Doppelbindung einen klassischen Oszillator zu und untersuchte die Schwingungen des Systems gekoppelter Oszillatoren. Ich versuchte gleichzeitig, von einem anderen Ausgangspunkt auszugehen, indem ich ein π -Elektronensystem als Elektronengas betrachtete; so konnten die Spektren der Cyaninfarbstoffe und Polyene berechnet werden, ohne

dass anpassungsfähige Parameter eingeführt werden mussten. Die starke kurzwellige Verschiebung der Absorptionsbande beim Übergang vom Cyaninfarbstoff zum entsprechenden Polyen konnte auf eine Instabilität im Molekülgerüst zurückgeführt werden, die sich im Auftreten einer Bindungslängenalternanz auswirkt. Damit konnte die ursprüngliche Annahme bei der Ansätze begründet werden [48] (Abb. 39). Die

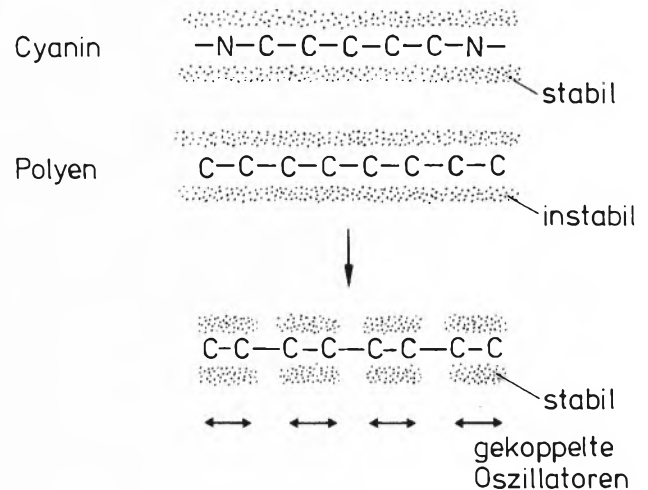


Abb. 39: Bindungsausgleich bei Cyaninen, Bindungslängenalternanz bei Polyenen. Polyen als System gekoppelter klassischer Oszillatoren

Vorstellung von *Werner Kuhn* und mir, dass ein langkettiges Polyen gleich starke Bindungsalternanz aufweist wie Butadien, stand im Widerspruch zu der damaligen allgemeinen Auffassung, wonach ein Bindungsausgleich auftreten müsse [49]. Heute ist die betrachtete Instabilität im Zusammenhang mit der Diskussion der Leitungsmechanismen in organischen Festkörpern wie Polyazetylen (Solitonen-Leitung) sehr aktuell. Man nennt sie *Peierls* Instabilität. (*Peierls* hat 5 Jahre später das gleiche Instabilitätsphänomen diskutiert [50]). Moderne Quantenchemiker, die sich mit den Polyenen und ähnlichen Verbindungen befasst haben, kennen die alten Arbeiten nicht mehr. Es interessiert kaum noch, wie einfach man das Entscheidende am Zustandekommen der Spektren der π -Elektronensysteme erfassen kann. Es besteht die Gefahr, bei immer komplizierteren Ansätzen, die in der Substanz kaum Neues enthalten, das Wesentliche total aus den Augen zu verlieren. *Werner Kuhn* hat immer wieder gezeigt, wie man sich einem Problem mit Augenmass, durch Orientierung am Konkreten, nähern muss.

Gleichzeitig entwarf *Werner Kuhn* in diesen Jahren eine Theorie über den Zustand des Erdinnern. An diesem Problem, das so total von den bisherigen Interessengebieten von *Werner Kuhn* abzuweichen scheint, möchte ich sein Vorgehen, seinen Forschungsstil nochmals klar zu machen versuchen.

Hochpolymere Stoffe, wie nicht vulkanisierter Kaut-

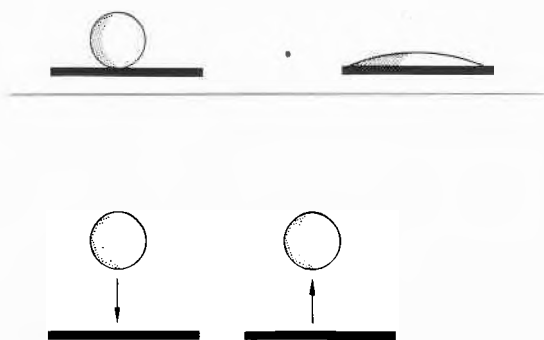


Abb. 40: Viskoelastisches Verhalten
Fließen bei langsamer Deformation (oben)
Springen bei schneller Deformation (unten)

schuk, haben die Eigenschaft, allmählich zu fließen, sich bei kurzzeitiger Deformation aber elastisch zu verhalten (Abb. 40). Werner Kuhn hat sich für dieses Phänomen seit Beginn seiner Arbeiten über die Kautschukelastizität interessiert. Bei langsamer Beanspruchung haben die Fadenmoleküle Zeit, sich zu arrangieren, bei schneller Beanspruchung sind die Moleküle ineinander verhakt und nur kurze Fadenstücke frei. Bei der Fortpflanzung von Wellen benimmt sich je nach Frequenz der gleiche Stoff wie eine Flüssigkeit oder wie ein fester, elastischer Stoff. Wenn wir in einem solchen Stoff ein gleichmässiges Temperaturgefälle von unten nach oben anbringen (Abb. 41a und b)

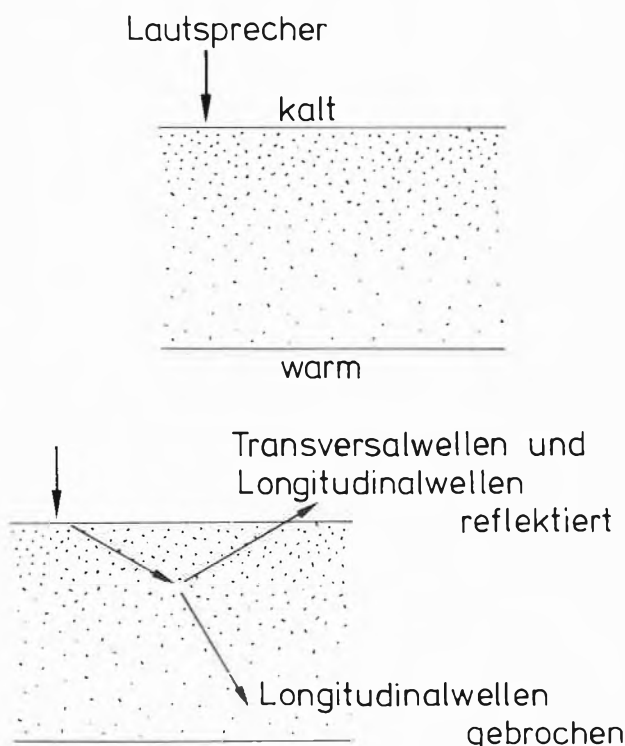


Abb. 41: Temperaturgefälle in viskoelastischem Material
a) Anregung
b) Reflexion und Brechung von Wellen

und oben mit einer geeigneten Frequenz anregen, so pflanzen sich bis zu einer bestimmten Tiefe Longitudinal- und Transversalwellen fort (der Stoff verhält sich in diesem Bereich als Festkörper); dann tritt in bestimmter Tiefe Reflexion der Transversal- und Longitudinalwellen auf, und die Longitudinalwellen werden gebrochen. Der Stoff verhält sich unterhalb dieser Zone für die untersuchte Frequenz als Flüssigkeit [51].

Aus diesen Überlegungen heraus hat Werner Kuhn den Schluss gezogen, dass man aus der Reflexion und Brechung von Erdbebenwellen in bestimmter Tiefe nicht unbedingt auf eine Phasengrenze in dieser Tiefe schliessen darf und dass das Erdinnere aus homogener Urmaterie bestehen könnte, also nicht aus diskreten Schalen. Er hat in einer Arbeit mit dem Basler Vulkanologen *A. Rittmann* die Vorstellung dadurch begründet, dass im Verlauf der Entstehung des Erdballs aus heisser Solarmaterie die Transportvorgänge im Erdinneren so langsam verlaufen mussten, dass die für die Ausbildung eines Eisenkerns nötigen Stofftransportvorgänge in der verfügbaren Zeit nicht stattgefunden haben konnten [52].

Ob sich diese Vorstellung durchsetzen wird, ist nicht klar (es wird heute vorwiegend angenommen, dass sich die Urerde eher allmählich durch Ansammlung von kosmischem Staub aufgebaut hat), aber unabhängig davon beeindruckt der geniale Gedanke und der Mut alteingesessene Vorstellungen in Frage zu stellen.

In den 50er Jahren studierte Werner Kuhn mit *Peter Läger* und anderen die Vorgänge an ultrafeinporigen Membranen [53] und mit *Heinz Majer* die Gefrierpunktniedrigung in Gelen [54], die durch die Netzwerkstruktur, in der sich nur ultrakleine Kriställchen bilden können, beeinflusst wird. Mit einer Reihe weiterer Mitarbeiter hat er seine verschiedenen Theorien ausgebaut. Insbesondere hat er sich mit seinen künstlichen Muskelmodellen eingehend beschäftigt. Dabei konnte er nachweisen, dass bei idealen experimentellen Bedingungen die freie chemische Energie vollständig in mechanische Arbeit umgewandelt werden kann und dass umgekehrt beim Strecken eines Polyacrylsäuregels Protonen freigesetzt werden, d.h., dass mechanische in chemische Energie umgewandelt wird [55].

1955 bekleidete Werner Kuhn das Amt des Rektors der Basler Universität. Abb. 42 zeigt ihn zusammen mit *Niels Bohr* bei der Ehrenpromotion von *Niels Bohr* durch die Basler Universität, Abb. 43 mit seinem langjährigen Mitarbeiter *Hans Martin*, anlässlich seiner eigenen Ehrenpromotion in Kiel 1959.

Werner Kuhn starb am 27. August 1963 an Herzversagen, mitten in seinem fruchtbaren Schaffen im Alter von 64 Jahren. Er hatte unter zahlreichen Ehrungen den *Marcel Benoist-Preis* erhalten, und war Ehren-



Abb. 42: Ehrenpromotion von Niels Bohr (2. von links) und Werner Kuhn als Rektor (3. von links), 1955



Abb. 43: Werner Kuhn mit Hans Martin bei der Ehrenpromotion von Werner Kuhn in Kiel, 1959

doktor der Universitäten Kiel und Heidelberg und Mitglied mehrerer Akademien.

Werner Kuhn hat theoretische und experimentelle Probleme mit derselben Selbstsicherheit und Unvoreingenommenheit in Angriff genommen. Er war ein Meister der Improvisation, und dadurch gelang ihm die Lösung heikler experimenteller Probleme mit geringem Aufwand und einfachsten Mitteln. Werner Kuhn delegierte wenig. Ungefähr jeder Mitarbeiter war an einem anderen Projekt tätig. Er hatte keinen grossen Mitarbeiterstab, der seine Ideen weiter trug. Da Werner Kuhn ein Problem so unmittelbar anpackte und es durch gründliches Nachdenken ohne viel Literatur-Studium vorantrieb, fanden sich Autoren, die ähnliche Gebiete bearbeiteten, oft nicht zitiert, und das hemmte manchmal die Verbreitung seiner Arbeiten, obgleich ihm wichtig war, seine Ideen anderen mitzuteilen.

Werner Kuhn war begeistert von seiner Arbeit. Er trug seine Ideen mit grossem Engagement vor und wusste seine Zuhörer zu fesseln. Die erbarmungslose Konsequenz der logischen Schlüsse aus seinen Ideen führte oft zu Konfrontationen. Die Arbeit, deren wir nach 50 Jahren gedenken, beginnt mit der Feststellung, dass die von *Staudinger* vertretene Vorstellung,

dass Moleküle wie Kautschuk oder Zellulose in Lösung langgestreckte starre Fäden seien, durch die von *Staudinger* selbst veröffentlichten Experimente ausgeschlossen würden. Das musste zu Schwierigkeiten führen, die noch Jahre später beim 60. Geburtstag von *Staudinger* ihren dichterischen Ausdruck «die Kuhn'schen Knäuel sind uns hier ein Greuel» fanden.

Mein zentrales Anliegen war es, zum Ausdruck zu bringen, was Werner Kuhn für uns *heute* ist. Ich versuchte die Arbeiten, die vergessen wurden, und die nach meiner Meinung auch jetzt noch viel Sprengkraft haben, etwas in Erinnerung zu rufen. Noch wichtiger erscheint es mir, seine Art Probleme zu sehen und anzupacken, wissenschaftliche Aufgaben zu lösen, besonders jüngeren Forschern nahe zu bringen.

Der Mut und die Unvoreingenommenheit, mit der Werner Kuhn in ein neues Gebiet einstieg mit der Grundüberzeugung, dass nicht umfangreiches Fachwissen, sondern Gründlichkeit im Durchdenken eines Problems und genaue Kenntnis der speziellen Verhältnisse entscheidend sind, war mir Richtschnur für die eigene Arbeit. Ebenso seine Tendenz, zu versuchen, den Kern der Sache durch Entwerfen eines sinnvoll vereinfachenden Modells zu erfassen, das Prinzipielle dadurch einzufangen, dass man einen speziellen Fall möglichst tiefgreifend durchdenkt statt imponierende



Abb. 44: Werner Kuhn (1960)

allgemeine, aber im konkreten Fall nutzlose Formalismen aufzustellen.

Ich habe mich immer sehr bemüht, die Orientierung am Vorgehen von Werner Kuhn an meine Mitarbeiter weiterzugeben, die Tradition zu wahren. Ich glaube daher, dass es nicht Zufall ist, dass von meiner Arbeitsgruppe, ohne mein Zutun, zwei äusserst wichtige Entwicklungen ausgegangen sind, die Erfindung und Entwicklung des Farbstofflasers durch *Fritz-Peter Schäfer* und die Einzelkanalmesstechnik durch *Erwin Neher*. Der Farbstofflaser ist deshalb so wichtig, weil er die moderne Laserspektroskopie erst ermöglicht hat und, wie sich vor ganz kurzer Zeit gezeigt hat, in der Picosekundenspektroskopie zu entscheidenden neuen Möglichkeiten führt. Die Einzelkanalmesstechnik hat in der Neurophysiologie und in der gesamten Membranphysiologie einen Umschwung gebracht.

Herr *Schäfer* ist ganz im Geiste von Werner Kuhn vorgegangen, nicht nur, indem er am klassischen Oszillator überlegt hat, wie ein Farbstofflasereffekt zustande kommen müsste, sondern im ganzen weiteren Vorgehen, im exakten Durchdenken jeder Idee und im genauen Durchdenken der experimentellen Realisation. Er sagte mir öfters, mit welchem Gewinn er die Arbeiten von Werner Kuhn gelesen habe.

Werner Kuhn hat immer wieder gezeigt, wie man durch geschicktes Überlegen mit einfachsten Mitteln zu Grenzen experimenteller Realisierbarkeit vorantreiben kann. In diesem Sinne habe ich nach Wegen zur Manipulation in der molekularen Dimension gesucht, zur Konstruktion molekular dimensionierter elektrischer und optischer Systeme und zum Ankoppeln der künstlichen Systeme an die Biomembran, und Herr *Neher* hat mit seiner Einzelkanalmesstechnik ein ausserordentlich nützliches Werkzeug für das Manipulieren im molekularen Bereich geschaffen.

Das reiche und erstaunlich vielfältige Werk von Werner Kuhn ist aus einem starken Bedürfnis entstanden, die Naturvorgänge um uns und in uns zu ergründen, und aus dem Bewusstsein, dass dieses Ziel nur durch sehr detaillierte Einzeluntersuchungen erreicht werden kann.

In seiner Rektoratsrede hat Werner Kuhn am Beispiel der Fadenmoleküle gezeigt, wie hier die Forschungsergebnisse auf einem engen Spezialgebiet die biologischen Wissenschaften entscheidend beeinflusst haben, und wie in dieser Weise — ich zitiere den Schlusssatz seiner Rektoratsrede «auf einem Spezialgebiet bestimmte Vorstellungen entwickelt und gefestigt werden und diese Vorstellungen zusammen mit dem, was auf allen anderen Wissensgebieten vor sich geht, zur langsamen Wandlung unserer Lebensbedingungen und unserer gesamten Vorstellungswelt beitragen».

Werner Kuhn hat an diesem Prozess in unvergleichlich vielfältiger und tiefgreifender Weise teilgenommen.

Literaturverzeichnis

- 1 *W. Kuhn*: Koll. Z. 68, 2 (1934).
- 2 *W. Kuhn* und *F. Grün*: Koll. Z. 101, 248 (1942).
- 3 *W. Kuhn*: Koll. Z. 76, 258 (1936).
- 4 *W. Kuhn* und *H. Kuhn*: Helv. Chim. Acta 26, 1394 (1943).
- 5 *R. Signer* und *H. Gross*: Helv. Chim. Acta 17, 59 (1934).
- 6 *W. Kuhn* und *H. Kuhn*: Helv. Chim. Acta 28, 1533 (1945); 29, 71 (1946); 29, 609, 830 (1946); J. Coll. Sci. 3, 11 (1948); *Chimia* 2, 173 (1948).
- 7 *H. Kuhn* und *W. Kuhn*: J. Polymer Sci. 5, 519 (1950); 9, 1 (1952); *H. Kuhn, W. Kuhn* and *A. Silberberg*: J. Polymer Sci. 14, 193 (1953); *W. Kuhn, H. Kuhn* and *P. Buchner*: *Ergebn. Exakt. Naturwiss.* 25, 1 (1951).
- 8 *H. Mosimann*: Helv. Chim. Acta 26, 61 (1943); *E.O. Kraemer* and *J.B. Nichols*: in *Th. Svedberg* and *K.O. Pederson*, The Ultracentrifuge, Oxford University Press London, 1940, S. 93.
- 9 *P. Baertschi*: Helv. Chim. Acta 34, 1324 (1951).
- 10 *W. Kuhn*: Z. El. Ch. 55, 207 (1951).
- 11 *A. Einstein*: *Ann. d. Physik* 17, 549 (1905); 19, 289 (1906); 34, 591 (1911).
- 12 *W. Kuhn* und *H. Kuhn*: Helv. Chim. Acta 28, 97 (1945).
- 13 *W. Kuhn* und *H. Kuhn*: Helv. Chim. Acta 27, 493 (1944); *W. Kuhn, P. Moser* und *H. Majer*: Helv. Chim. Acta 44, 770 (1961); *W. Kuhn*: Helv. Chim. Acta 31, 1092, 1259 (1948); 33, 2057 (1950).
- 14 *W. Kuhn, O. Künzle* and *A. Katchalsky*: *Bull. Soc. Chim. Belg.* 57, 421 (1949); Helv. Chim. Acta 31, 1994 (1948); *A. Katchalsky, A. Künzle* and *W. Kuhn*: J. Polym. Sci. 5, 283 (1950).
- 15 *W. Kuhn*: *Exper.* 5, 318 (1949); *W. Kuhn* and *B. Hargitay*: *Exper.* 7, 1 (1951); *Angew. Chem.* 63, 283 (1951); *W. Kuhn, B. Hargitay, A. Katchalsky* und *H. Eisenberg*: *Nature* 165, 514 (1950); *W. Kuhn*: *Z. angew. Physik* 4, 108 (1952).
- 16 *A. Silberberg* und *W. Kuhn*: *Nature* 170, 450 (1952); *Polymer Sci.* 13, 21 (1954).
- 17 *W. Kuhn* und *H. Kuhn*: Helv. Chim. Acta 27, 493 (1944).
- 18 *W. Kuhn*: *Z. Physikal. Chem.* [A] 161, 1 (1932).
- 19 *M. Yanagida, Y. Hiraoka* and *I. Katsura*: *Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology* 47, (2) 177 (1982).
- 20 *J. Weidmann, H. Kuhn* und *W. Kuhn*: *J. Chimie Physique* 50, 226 (1953); *H. Kuhn*: *Exper.* 1, 28 (1945). Helv. Chim. Acta 31, 1677 (1948).
- 21 *J.G. Kirkwood* and *J. Risemann*: *J. Chem. Phys.* 16, 565 (1948); 17, 442 (1949).
- 22 a) *P.J. Flory*: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York 1953, p. 610.
b) *P.J. Flory*: *Statistical mechanics of chain molecules*, *Interscience* 1969, p. 37.
- 23 *P. Debye* und *A.M. Bueche*: *J. Chem. Phys.* 16, 573 (1948).
- 24 a) *H. Kuhn*: Helv. Chim. Acta 29, 432 (1946);
b) *P. Debye*: *J. Phys. Coll. Chem.* 51, 18 (1947).
- 25 *W. Kuhn*: Helv. Chim. Acta 25, 252 (1942).
- 26 *W. Kuhn* und *K. Ryffel*: Helv. Chim. Acta 26, 1693 (1943); *P. Baertschi, W. Kuhn* und *H. Kuhn*: *Nature* 171, 1018 (1953); *W. Kuhn, P. Baertschi* und *M. Thürkuf*: *Exper. suppl.* 8, 30 (1960).
- 27 *P. Baertschi* und *W. Kuhn*: Helv. Chim. Acta 40, 1084 (1957).
- 28 *W. Kuhn* und *K. Ryffel*: *Hoppe-Seyler's Zeitschrift physiol. Chemie* 276, 145 (1942); *B. Hargitay* und *W. Kuhn*: *Z. Elektrochem.* 55, 539 (1951).
- 29 *W. Kuhn* und *H.J. Kuhn*: *Z. Elektrochem.* 65, 426 (1961); *W. Kuhn, A. Ramel, H.J. Kuhn* und *E. Marti*: *Exper.* 19, 497 (1963).
- 30 *W. Kuhn*: *Rektoratsrede «Die Gestalt grosser Moleküle als Beispiel für das Wesen spezieller und allgemeiner Forschung»* 1955, *Basler Universitätsreden*, Heft 36.
- 31 *W. Kuhn*: *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* 177; 956 (1923); *Inaugural-Dissertation* Zürich 1926.
- 32 *W. Kuhn*: *Z.f.Phys.* 33, 408 (1925).
- 33 a) *W. Thomas*: *Naturwissenschaften* 13, 627 (1925).
b) *W. Heisenberg*: *Z.f.Physik* 33, 879 (1925).

- 34 *W. Kuhn*: Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Mathematisk-fysiske Meddelelser 7, 12 (1926); Z. f. Phys. 38, 440 (1926).
- 35 *W. Kuhn*: Naturwissenschaften 19, 854 (1931); Theorie und Grundsätze der optischen Aktivität. Abschnitt der von Karl Freudenberg herausgegebenen «Stereochemie», Verlag Deuticke 1932; Ann. Review of Physical Chemistry 9, 417 (1958).
- 36 *W. Kuhn*: Z. phys. Chem. (B) 31, 23 (1935).
- 37 *W. Kuhn* und *E. Braun*: Naturwissenschaften 17, 227 (1929); *W. Kuhn* und *E. Knopf*: Z. phys. Chem. (B) 7, 292 (1930).
- 38 *W. Kuhn*: Philosophical Magazine, 8, 625 (1929).
- 39 *R.L. Mössbauer*: Z. Physik 151, 124 (1958); Naturwissenschaften 45, 538 (1958); Z. Naturforsch. 14a, 211 (1959).
- 40 *W. Kuhn*: Z. f. Phys. 43, 56 (1927); 44, 32 (1927); 52, 151 (1928).
- 41 *W. Kuhn*: Ber. d. Deutschen Chemischen Gesellschaft 63, 1503 (1930); *K. Freudenberg*, *W. Kuhn*, *W. Dürr*, *F. Bolz* und *G. Steinbrunn*: Ber. d. Deutschen Chemischen Gesellschaft 63, 1510 (1930); *K. Freudenberg* und *W. Kuhn*: Ber. d. Deutschen Chemischen Gesellschaft 65, 484 (1932); *W. Kuhn*: Z. physikal. Chem. (A) 159, 368 (1932); *W. Kuhn*, *C.C. Molster* und *K. Freudenberg*: Ber. d. Deutschen Chemischen Gesellschaft 65, 1179 (1932).
- 42 *W. Kuhn* und *H. Martin*: Naturwissenschaften 20, 772 (1932); *W. Kuhn*, *H. Martin* und *K.H. Eldau*: Z. f. physik. Chemie (B) 50, 213 (1941).
- 43 *H. Martin* und *W. Kuhn*: Z. Elektrochem. 47, 216 (1941); Z. phys. Chem. (A) 189, 219 (1941).
- 44 *W. Kuhn* und *R. Rometsch*: Helv. Chim. Acta 27, 1080 (1944); Helv. Chim. Acta 27, 1346 (1944); 29, 1483 (1946).
- 45 *K. Weil* und *W. Kuhn*: Helv. Chim. Acta 27, 1648 (1944); 29, 748 (1946); *W. Kuhn* und *K. Vogler*: Z. Naturforschung 6b, 232 (1951).
- 46 *W. Kuhn*: Forsch. und Fortsch. 14, 91 (1938); Naturwissenschaften 26, 289 (1938); Z. Altersforschung 1, 325 (1939); Exper. 11, 429 (1955).
- 47 *W. Kuhn*: Helv. Chim. Acta 31, 1780 (1948).
- 48 *H. Kuhn*: Chimia 2, 11 (1948), 4, 203 (1950); *H.D. Försterling*, *W. Huber* und *H. Kuhn*: International Journal of Quantum Chemistry 1, 225 (1967). *H.D. Försterling* und *H. Kuhn*: Moleküle und Molekülanhäufungen, Springer Verlag, Heidelberg, 1983, S. 97.
- 49 *J.E. Lennard-Jones*: Proc. Roy. Soc. [London] (A) 158, 280 (1937); *C.A. Coulson*: Proc. Roy. Soc. [London] A 169, 413, (1939); *R.S. Mulliken*: J. Chem. Physics 7, 364 (1939).
- 50 *R.E. Peierls*: Quantum Theory of Solids, Oxford Clarendon Press 1955 S. 118.
- 51 *W. Kuhn*: Angew. Chem. 52, 289 (1939); *W. Kuhn* und *O. Künzle*: Helv. Chim. Acta 30, 839 (1947); *W. Kuhn*: Die Makromolekulare Chemie 6, 224 (1951); *W. Kuhn* und *S. Vielhauer*: Geochimica et Cosmochimica Acta 3, 169 (1953); Z. physikal. Chemie 202, 124; 161 (1953).
- 52 *W. Kuhn* und *A. Rittmann*: Geologische Rundschau 3, 215 (1941); *W. Kuhn*: Exper. 2, 391 (1946); Naturwissenschaften 33, 311 (1946); Exper. 4, 23 (1948); Naturwissenschaften 30, 689 (1942).
- 53 *W. Kuhn*, *R. Bloch* und *P. Läger*: Kolloid-Zeitschrift 193, 1 (1963); *W. Kuhn* und *P. Läger*: Helv. Chim. Acta 45, 22 (1962).
- 54 *W. Kuhn*, *E. Peterli* und *H. Majer*: Z. Elektrochemie 62, 3, 296 (1958); *W. Kuhn*, *R. Bloch* und *P. Moser*: Exper. 18, 197 (1962).
- 55 *W. Kuhn* und *M. Thürkauf*: Kolloid Zeitschrift 184, 114 (1962); *W. Kuhn*, *I. Toth* und *G. Ebner*: Nature 195, 1164 (1962); *W. Kuhn*, *I. Toth* und *H.J. Kuhn*: Helv. Chim. Acta 45, 2325 (1962); *W. Kuhn*, *S. Müller*, *H.J. Kuhn* und *A. Eisenberg*: Makromolekulare Chemie 62, 40 (1963); *W. Kuhn*, *A. Ramel* und *D.H. Walters*: Chimia 12, 123 (1958); *W. Kuhn*: Chimia 12, 297 (1958); *W. Kuhn*, *H.J. Kuhn*, *D.H. Walters* und *G. Ebner*: Z. Elektrochem. 64, 5 (1960); *D.H. Walters*, *W. Kuhn* und *H.J. Kuhn*: Nature 189, 4762 (1961); *W. Kuhn*, *G. Ebner*, *H.J. Kuhn* und *D.H. Walters*: Helv. Chim. Acta 44, 325 (1961).

Vortragsreferate

Schweizerische Chemische Gesellschaft Werner-Kuhn-Symposium in Basel 23. März 1984

Cinquante ans de statistiques sur les chaînes flexibles

Prof. Dr. *P.G. De Gennes*, Collège de France, Paris

Comme l'indique le titre de sa conférence, le Professeur de Gennes traite des propriétés statiques des chaînes polymères linéaires flexibles. Les modèles abstraits (du point de vue du chimiste) utilisés par les théoriciens sont sensés reproduire l'essentiel des propriétés des polymères.

Chaînes rigides ou chaînes flexibles

Le modèle de Staudinger, un bâtonnet de longueur $R = aN$ où N est le nombre et a la longueur de chaque chaînon se relève rapidement insuffisant. En postulant que les segments de chaîne successifs s'orientent de manière indépendante et aléatoire Kuhn ouvre la voie à un développement fructueux de la théorie. Selon ce modèle, les polymères flexibles forment une pelote dont l'écart entre les extrémités R croît avec $N^{1/2}$ et dont l'élasticité («ressort de Kuhn») est proportionnelle à N . Cette force mécanique est due à la résistance du polymère à toute déformation entraînant une diminution d'entropie.

Entre le bâtonnet de Staudinger et la pelote de Kuhn, la nature (et la

chimie) ont su construire une gamme de molécules aux propriétés et/ou variables en fonction de leur environnement. Ces polymères se distinguent par leur rigidité partielle que Porod caractérise par la longueur de persistance l_p . Pour une pelote, l_p est beaucoup plus petit que l'écart entre ses extrémités (R). La relation inverse vaut pour une molécule rigide.

Le degré de rigidité, mesuré par l_p , détermine pour l'essentiel les propriétés d'une macromolécule en solution. Le Professeur de Gennes distingue deux cas:

- 1) l_p est peu sensible à l'environnement (T , pH ...), propriété que l'on observe chez de nombreuses molécules (polypeptides).
- 2) l_p adopte des valeurs extrêmes comme dans
 - les transitions hélice \leftrightarrow pelote
 - les polyélectrolytes sans sel (faiblement chargés)
 - les polymères nématiques.

La conformation des polymères faiblement chargés est très sensible au nombre de charges N_c . La pelote sera distordue dès que la force électrostatique ($\propto N_c$) est suffisante pour déformer le «ressort de Kuhn». Le nombre de charges critique N_{c0} , nécessaire à l'équilibre de ces deux forces est proportionnel à $N_c^{1/4}$; une petite modification de pH peut donc entraîner, par ionisation, une modification de structure importante.

Selon le Professeur de Gennes, les transitions de phase des polymères nématiques sont régies par des lois analogues à celles qui commandent l'alignement des spins dans les matériaux paramagnétiques. Au voisinage de la température critique, la longueur de persi-

stance de ces molécules constituées de segments rigides reliés entre eux par des chaînes flexibles varie brusquement entraînant une modification abrupte de leurs propriétés.

L'influence du solvant

Le Professeur de Gennes décrit ensuite le comportement des chaînes flexibles dans un bon solvant. On distingue les systèmes dilués et semi-dilués. En régime dilué, Flory calcule le rayon moléculaire qui résulte d'un équilibre entre la pression osmotique interne et la force élastique du «ressort de Kuhn». Il obtient $R \propto aN^{3/5}$ qui se vérifie dans les mesures de la viscosité intrinsèque en fonction du poids moléculaire. Cette relation est le premier exemple d'un exposant «non-classique» tel qu'on les rencontre dans la théorie des transitions de phase.

En augmentant leur concentration, on atteint un seuil où les molécules se chevauchent mutuellement. Elles perdent alors une part de leur individualité: la dimension caractéristique comme la pression osmotique dépendent avant tout de la concentration en monomères et non de N .

Le comportement des polymères au contact d'une surface

L'interaction d'un polymère et d'une surface peut être attractive ou répulsive. Ces deux types de comportement sont bien connus et souvent exploités en chimie colloïdale: les interactions répulsives permettent par exemple de provoquer la floculation de particules colloïdales ou de modifier la perméabilité de matériaux poreux. La stabilisation de colloïdes par adsorption de polymères met en jeu un équilibre délicat. Le «nuage» de polymères au voisinage d'une surface attractive s'organise selon une loi de similaire résultant de la lutte des segments moléculaires pour s'approcher de la surface. La concentration varie en fonction de la distance à la surface Z selon une relation comportant, ici encore, un exposant «non classique» ($C(Z) \propto Z^{-4/3}$).

Conclusions

Le Professeur de Gennes insiste sur la pertinence des vues et des déductions de pionniers tels que Kuhn et Flory. Ce dernier a par exemple très tôt reconnu qu'en phase fondue les chaînes conservent la conformation de Kuhn. Leurs modèles se sont révélés très efficaces. Depuis, la théorie des chaînes a connu des développements très utiles quant à la compréhension des phénomènes mais de portée pratique limitée. Le conférencier termine en énumérant les domaines où selon lui nos connaissances comportent de nombreuses lacunes. Il cite notamment les solutions semi-diluées, l'élasticité du caoutchouc, les transitions sol-gel et la cristallisation.

Auteur du compte-rendu: *M. Ribeaud*

Vom Makromolekül zur makromolekularen Architektur: Zu Bau und Funktionsweise übermolekularer Strukturen

Prof. Dr. G. Wegner, Albert-Ludwigs-Universität, D-5800 Freiburg im Breisgau

Mit grundlegenden Betrachtungen über den strukturellen Aufbau und die statistische Anordnung von Makromolekülen, die mit dem Namen Werner Kuhn eng verbunden sind, wurden die Ausführungen über die neuesten Ausrichtungen der Polymerforschung eingeleitet.

Die einzigartigen Eigenschaften der Makromoleküle und ihre vielseitigen technischen Einsatzgebiete als Thermo- oder Duroplaste basieren im wesentlichen auf unseren Kenntnissen über Struktur/Eigenschaftsbeziehungen und unseren Möglichkeiten, übermolekulare Anordnungen im Makromolekül zu beeinflussen oder gezielt auszubilden.

Es wurde im besonderen darauf hingewiesen, dass Polymerüberstrukturen gezielt, mit Hilfe ausgewählter chemischer Struktursegmente in Polymeren, oder durch Einsatz entsprechend strukturierter

Monomere - durch topochemische Polymerisation - erhalten werden können.

Schon beim strukturell einfachsten Polymeren, dem Polyethylen, sind grundlegende Prinzipien darstellbar. So lassen sich die Eigenschaften des polymeren Werkstoffs kaum aus dem Monomeren — dem Ethylen — ableiten, zudem entscheidet das rheologische Geschehen im Verarbeitungsprozess, wie das thermodynamische Verhalten im Abkühlungsprozess über die Werkstoffeigenschaften. So resultieren schlagzähe Materialien mit niedrigem Elastizitätsmodul z.B. aus der Spritzgussverarbeitung, beim Schmelzspinnen und nachfolgenden Recken werden Fasern mit E-Moduln höher als Stahl erhalten.

Die unterschiedlichen Moduln sind Folge der verschiedenen Orientierung der Kettenmoleküle. Beim Spritzgussmaterial liegen die Fadenmoleküle z.T. als Faltkristalle in Sphärolithen vor, die Festigkeit wird durch wenige, die Kristallite verbindende Kettenmoleküle erreicht. Der hohe E-Modul der Faser erklärt sich aus der Orientierung der Makromoleküle in Faserrichtung und der Optimierung der Zahl der Moleküle, die benachbarte Kristallite in Faserrichtung verbinden.

Copolymere entstehen aus verschiedenen Monomeren. Durch ihre Anordnung in der Kette — statistisch, alternierend oder blockförmig — wird eine «eindimensionale Ordnung» vorgegeben. Besonders bedeutsam sind die Eigenschaften vom Copolymeren, die aus Blöcken nicht mischbarer Monomersequenzen bestehen. Es tritt dabei Entmischung unter Domänenbildung auf, wobei Molenbruch und Segmentlänge für die Grösse und Form der Domänen und damit für die Überstruktur verantwortlich sind. Sie bestimmen damit die thermischen, mechanischen und optischen Eigenschaften des Werkstoffs. Ein transparentes Material z.B. wird erhalten, wenn die Domänen kleiner als die Lichtwellenlänge sind, kugelige quasi-flüssige Domänen in einer glasartigen Matrix charakterisieren ein schlagzähes Material. Bei Blockcopolymeren aus kristallisationsfähigen («Hart») und amorphen («Weich») Segmenten resultiert im festen Zustand ein «Netzwerk», dessen Netzpunkte die nun kristallisierten Domänen oder Hartsegmente darstellen. Sie sind mitbestimmend für die mechanischen Eigenschaften der hochfesten elastischen Materialien. Überstrukturen aus Makromolekülen entstehen aufgrund der Mischungsthermodynamik und der Kinetik der Kristallisation. Erst im Bereich der übermolekularen Dimensionen findet eine Kontrolle der Eigenschaften aufgrund der makromolekularen Architektur statt. Notwendigerweise zeigen die durch Kinetik- und Thermodynamik geschaffenen Überstrukturen Defekte.

Der Weg, übermolekulare Architekturen bereits im Monomerverband vorzugeben, führt zur topochemischen Festkörperpolymerisation, wo das Kristallgitter des Monomeren im wesentlichen als Polymergitter erhalten bleibt.

Die am besten untersuchte Festkörperpolymerisation, die Polymerisation von Diestern liefert perfekte, farbige Polydiacetylen-Einkristalle. Die Kontrolle der Dimensionen gelingt aber schon auf Ebene der Einzelmoleküle bei den einfachsten zweidimensionalen Strukturen, den Monoschichten, wie sie oberflächenaktive Substanzen bilden. Methoden zur Erzeugung von Monoschichten, besonders die Langmuir-Blodgett-Technik, wurden entscheidend von H. Kuhn, Mitarbeiter W. Kuhns, entwickelt. Durch geeignete Anordnung lassen sich Monoschichten, in der Folge auch Multischichten, in genau definierter Zahl und Folge erhalten. Dabei können sie chemisch-strukturell durchaus verschieden sein. Multischichten aus Molekülen mit topochemisch polymerisierbaren Gruppen und Photosensibilisatoren lassen sich durch Licht polymerisieren. Sensibilisiert man in einem Multischichtsystem jede Monoschicht für jeweils verschiedene Lichtwellenlängen, so erhält man ein Farbphotographie-System in molekularen Dimensionen. Weitere mögliche Anwendungen von Multischichten beinhalten Sensoren, synthetische Membranen oder Schaltelemente in der Mikroelektronik.

Auch natürliche Membranen wie Zellmembranen sind aus Multischichten aufgebaut, als Modelle dafür sind Liposomen aus pho-

spholipidanalen Seifenmolekülen ganz besonders geeignet. Diese an sich labilen Gebilde lassen sich durch Einbau polymerisationsfähiger Gruppen stabilisieren, wodurch derartige Liposomen als Modellsysteme für Untersuchungen über das Verhalten der Zellwand bei Immunreaktionen herangezogen werden können.

Die Funktion von Makromolekülen ist durch ihre übermolekulare Struktur bestimmt. Der gezielte Aufbau derartiger Moleküle eröffnet neue Möglichkeiten zur Gewinnung polymerer «Wirkstoffe». Als Beispiel seien synthetische Hämoglobinanaloge zur Sauerstoffversorgung von Zellen in biotechnologischen Systemen genannt. Der Weg, in Anlehnung an die Natur synthetische Polymere mit Porphyrinringsystemen einzusetzen, führt nun allerdings nicht zum Ziel. Es ist hingegen bekannt, dass Siloxane hohe Löslichkeit für Sauerstoff zeigen und dass nicht-ionische Tenside geringe Affinität zu den biogenen Tensiden (Phospholipiden) der Zellmembran erwarten lassen. Micellen mit Poly(siloxan)kern und einer Hülle aus nicht-ionischen Tensidmolekülen sollten daher geeignete Sauerstoffcarrier sein. Neuere Untersuchungen zeigten, dass Blockcopolymere aus hydrophilen Polyethylenoxidblöcken und sauerstofflösenden Polydimethylsiloxanblöcken Micellen ergeben, deren Dimension durch die Blocklänge definiert wird. Sie zeigen die gewünschten Eigenschaften.

Die gewaltige Entwicklung der makromolekularen Chemie seit W. Kuhns Aufsatz über die Struktur der Makromoleküle in Lösung basiert letztlich auf der Erkenntnis, dass das entscheidende Charakteristikum der Makromoleküle, das letztlich die Polymereigenschaften prägt, ihre Anordnung im Raum zu einer molekularen Architektur ist.

Referent: J. Finter

Mobility of Actin Filaments and Muscle Contraction

Prof. Dr. F. Oosawa, Department of Biophysical Engineering Science, Osaka University, Japan

In his introduction Prof. Oosawa shortly reviewed the structure of muscle in which contraction is caused by a sliding of thin filaments (F-actin) and thick myosin filaments. The force is produced by interaction of F-actin with myosin, a process which is coupled to the splitting of ATP. In non-muscle cells the organization of both actin and myosin is often quite different. For example in *Nitella* (plant) cells cytoplasmic streaming is generated by interaction of polar bundles of F-actin in the ectoplasm and myosin molecules in the endoplasm. In the sliding filament model F-actin is considered by many authors as a rigid matrix which provides the interaction sites for myosin cross-bridges (see lecture by Prof. W.F. Harrington at the same symposium). Prof. Oosawa suggests a more active role of F-actin in the generation of force and movement. His group studied the flexibility and mobility of F-actin *in vitro* and *in vivo*. Various physical methods were applied which yielded values of the elastic modulus of bending ϵ (10^{17} dyn cm²):

in vitro:

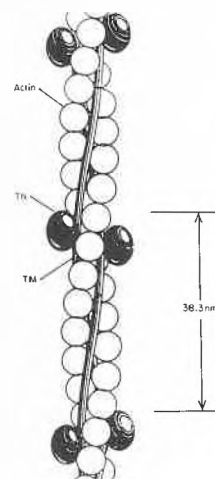
light scattering	1.7
electron microscopy	1.7
optical microscopy	2.7 (F-actin labelled with phalloidin)

in vivo:

electrooptic effect	3.1
polarized fluorescence	5.3

A break-through was achieved with the direct visualization of single actin filaments and their motions by dark field and fluorescence microscopy. F-actin was labelled with phalloidin to which a fluorescent dye (rhodamine, fluorescein) was covalently attached. Phalloidin binds strongly to F-actin protomers. It prevents the dissociation into monomers, but does not influence the dynamic properties of the filaments. The diameter of single actin filaments (about 6 nm) is below the resolution of light microscopy (about 200 nm) and the diameter of the fluorescent images therefore appears too large. Length dimensions, end to end distances and curvatures can however be evaluated. The direct visualization method was used to study

the effect of tropomyosin (TM) and troponin (TN) which are associated with F-actin (FA). Results are summarized in the table where ϵ (10^{17} dyn cm²) is the elastic modulus of bending and τ (sec) the period of bending



		ϵ	τ
FA	+ Ca	6.5	
	+ Ca	4.9	
FA + HMM	+ Ca + ATP	3.5*	
		7.4	
FA + TM + TN	+ Ca	5.2	
		8.3	
FA + TM + TN + HMM	+ Ca	4.6	
	+ ATP	7.7	3-6
	+ Ca + ATP	3.9*	1-3*

Calcium ions (Ca) activate muscle contraction by binding to TN which in turn changes the arrangement of TM. This increases flexibility. The influence of heavy meromyosin (HMM) which contains the cross bridge forming heads of myosin but does not form myosin filaments was also studied. A dramatic effect was observed when HMM was added to F-actin in the presence of both Ca and ATP. Active motions instead of thermal motions were observed (values with asterisk). For thermal motions the period of bending motion should increase with decreasing ϵ . The opposite was observed in the presence of ATP and Ca which was taken as diagnostic for active movement. Prof. Oosawa demonstrated the various systems and their movements by showing impressive movies which were taken by a high sensitivity television camera and a video recorder attached to the microscope.

The movements which were due to interactions of single F-actin filaments and soluble myosin fragments (HMM) were not directional. The situation in muscle was more closely modelled when F-actin and intact myosin were «superprecipitated» in solution at physiological salt concentration in the presence of ATP. Under these conditions myosin forms thick filaments. Directional sliding motions were observed and the aggregates showed extensions and concentrations and sometimes amoeba-like movements. By suitable labelling the indirectional movements of individual F-actin filaments in the aggregates was made visible. In the movie taken by Dr. Higashi Fujime, another interesting form of directional movement was observed for short myosin filaments added to polar bundles of F-actin filaments. In the presence of ATP myosin filaments which

met one end of the bundle by chance were quickly moved to the other end at which they were released from the bundle. During sliding of the myosin filaments actin bundles often showed large discontinuous bending movements which may indicate a transformation of activated motions of F-actin into sliding forces.

Summarized by *J. Engel*

References:

Yanagida T., Nakase, M., Nishiyama, K. and Oosawa F.: Direct observation of motion of single F-actin filaments in the presence of myosin. *Nature* 307, 58-60 (1984).

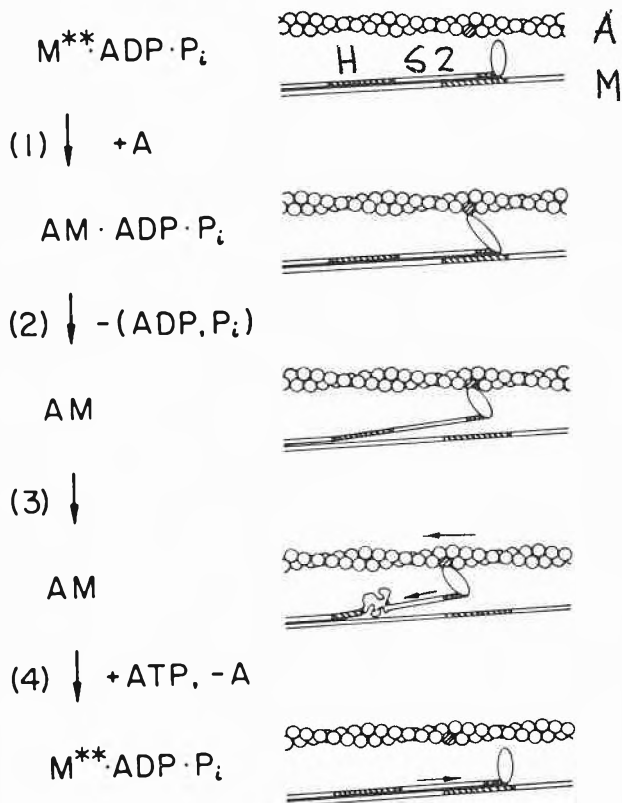
Oosawa, F.: Macromolecular Assembly of Actin, chapter 3 in *Muscle and Nonmuscle Motility*, vol. 1, 151-216, Academic Press, 1983.

Higashi-Fujime, S.: Cold Spring Harbor Symposia 46, 69-75 (1981).

Cross Bridge Movement and the Origin of Contractile Force in Muscle

Prof. Dr. *W.F. Harrington*, Dept. of Biology, The Johns Hopkins University, Baltimore, MD 21218, USA

Prof. Harrington proposed a helix \rightleftharpoons coil transition in a region of the myosin tail as the force generating mechanism in the cross-bridge cycle during muscle contraction.



According to his model the S2 region of the myosin tail is destabilized by its release from the surface of a myosin filament M (step 2). This release is triggered by the binding of the myosin head(s) to actin filaments A (step 1) which induces a bending out of part of the myosin molecule containing the S2 region. The flexible region of the myosin tail at which the bending occurs is the so-called hinge H. The essential feature of the model is a transition of the hinge domain of S2 from its originally elongated double α -helical conformation to a randomly coiled state (step 3). According to equations already derived by Werner Kuhn this will lead to a shortening of the end to end distance of the tail segment and to force generation. Melting of 165 residues per polypeptide stand would account for a contraction by about 10 nm and a generation of force of about 3 piconewtons per molecule. These values are consistent with observed values for a power stroke of a myosin cross-bridge in muscle contraction. Step 3 is the power stroke in which the actin and myosin filaments are sliding relative to each other and in which a force is generated. The myosin heads are released from their first site at the actin filament (dashed actin protomer) by ATP binding and hydrolysis and the original conformation of myosin is restored (step 4). For a next cycle the heads can now bind to a new site at the actin filament. In the popular Huxley-Simmons model of cross-bridge movement a head rotation is considered to be the force-generating event. It was, however, pointed out by Prof. Harrington that many techniques failed to detect a change of angle between myosin head and tail during the cycle or when rigor muscle was extended by an external force. Positive evidence for the helix \rightleftharpoons coil mechanism was obtained in the authors laboratory in the past years. Thermal melting monitored by optical rotation demonstrated that the hinge domain of S2 is a segment of low stability in monomeric myosin. Temperature jump experiments revealed that this region can undergo a α -helix \rightleftharpoons coil transition on a time scale which is consistent with the cycle time of a cross-bridge in muscle. The local melting of the double α -helical myosin rod was also monitored by following the temperature dependences of the rate constants of proteolytic digestion. The resulting peptide fragments were identified and in this way the susceptible sites were localized. They were indeed found in or near the hinge domain. Similar enzyme-probe experiments were combined with chemical cross-linking experiments and applied to muscle fibres and myofibrils under resting, rigor and activating conditions. According to the interpretation of the author these results suggest that the polypeptide chains within the hinge region of S2 undergo a conformational transition to a more open, proteolytically sensitive structure when the S2 region is released from the myosin fibril.

Summarized by *J. Engel*

References:

W.F. Harrington, H. Ueno and T.Y. Tsong: in *Mobility and Function of Proteins and Nucleic Acids*, Ciba Foundation Symposium 93, 186-201 (1982)

H. Ueno and W.F. Harrington: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78, 6101-6105 (1981)

H. Ueno and W.F. Harrington: *J. Mol. Biol.* 173, 35-61 (1984)

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

A Retrospection on Ten Years of Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*

Geoffrey Bodenhausen

Laboratorium für Physikalische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, CH-8092 Zürich, Switzerland

Abstract

In a brief historical review of the development of two-dimensional NMR spectroscopy, a tentative explanation is given why this method was originally met with scepticism, and suddenly came to enjoy widespread popularity.

It may appear either premature or belated to celebrate the tenth anniversary of two-dimensional (2D) nuclear magnetic resonance spectroscopy. Indeed, the first experimental results were reported only nine years ago in the April 1975 issue of CHIMIA [1], while some of the basic ideas have been formulated by Jeener [2] as early as 1971 in a meeting which has now entered the realm of mythology, since no written records appear to exist.

Actually, the tenth anniversary refers to a personal recollection. When I first joined the group of R.R. Ernst at ETH in Zürich as a student in March 1974, I was given a choice of topics for my diploma thesis. One of the proposals was to have far-reaching consequences, which I of course failed to recognize: it was suggested to carry out the very first 2D experiments. Scared away by apparently formidable software problems, I foolishly opted for a more conventional subject and missed a golden opportunity. Of course, my decision did not affect the course of history, and the first 2D experiments were carried out a few months later by Anil Kumar, Welte and Ernst [3,4], and soon lead to a fundamental paper by Aue, Bartholdi and Ernst [5] that is now recognized as a classic in this field. Freeman and co-workers in Oxford soon joined the phalanx of 2D pioneers [6,7], but the intense activity of the two groups in Zürich and in Oxford was to be largely ignored by the remainder of the NMR community for many years.

This situation has dramatically changed. In the latest issues of the venerable «Journal of Magnetic Resonance», 2D spectroscopy takes such a predominant

position that one may wonder whether it would not be appropriate to speak of a «Journal of Two-Dimensional Magnetic Resonance». A survey of the 1984 programme of the Experimental NMR Conference (a yearly event which plays a similar role for the NMR community as the Salon de l'Automobile in Geneva for the car industry) shows that 11 out of 24 plenary lectures involve some aspect of 2D spectroscopy. In fact, one needs some very good ideas nowadays, and indeed some courage, to stand up and present a talk on old-fashioned one-dimensional spectroscopy! Which are the factors that have been decisive in this development? Why has it taken years to achieve a break-through? Several apprehensions that were very much on our mind in the early days turned out to be unjustified:

- (i) 2D spectroscopy was thought to be very insensitive and time-consuming.
- (ii) Extensive software and costly peripherals such as data storage and display devices are required.
- (iii) The analysis of the pulse sequences presented conceptual difficulties, often requiring familiarity with the quantum-mechanical density operator formalism.
- (iv) The prescriptions for the implementation of 2D experiments involved complicated pulse sequences and (often contradictory) recipes for phase-cycles that lacked transparency and uniform notation. The requirements that must be fulfilled to obtain phase-corrected pure 2D absorption spectra have been the subject of much confusing controversy.
- (v) Last but not least, the most relevant practical implications of 2D spectroscopy were not always identified from the outset.

Many of these seemingly formidable obstacles have now been largely overcome.

(i) Information obtained per unit time

In the beginning, it was feared that 2D spectroscopy would be exceedingly time-consuming and therefore unlikely to be of much practical use. Indeed, the signal-to-noise ratio per unit time is generally lower than in conventional 1D spectra, particularly in appli-

* Editorial remarks:

This review was written for CHIMIA by the author in recognition of the award of the Association of Swiss Chemist which he received for his contributions to 2D-NMR-Spectroscopy (see CHIMIA 38, 136 [1984]).

cations requiring high resolution [8]. (Ironically, some early developments focussed on the analysis of multiplet structures by J-spectroscopy [6,7], where the resolution was pushed beyond the limitations set by the inhomogeneity of the static field. This belongs to the most unfavourable applications of 2D spectroscopy in terms of sensitivity.)

It has become apparent in recent years that the crucial parameter is not signal-to-noise, but the amount of information obtained per unit time. Measured in these (as yet ill-defined) terms, the efficiency of 2D spectroscopy often greatly surpasses that of 1D methods, particularly in complex systems such as macromolecules [9,10].

Thus a single 2D correlation spectrum [5] reveals all resolved scalar couplings in a molecule of arbitrary complexity in one single experiment. Such a spectrum is not merely a substitute for an extensive series of selective decoupling experiments, but it allows one to unravel numerous couplings that would normally be hidden in overlapping regions of the spectra. It is also

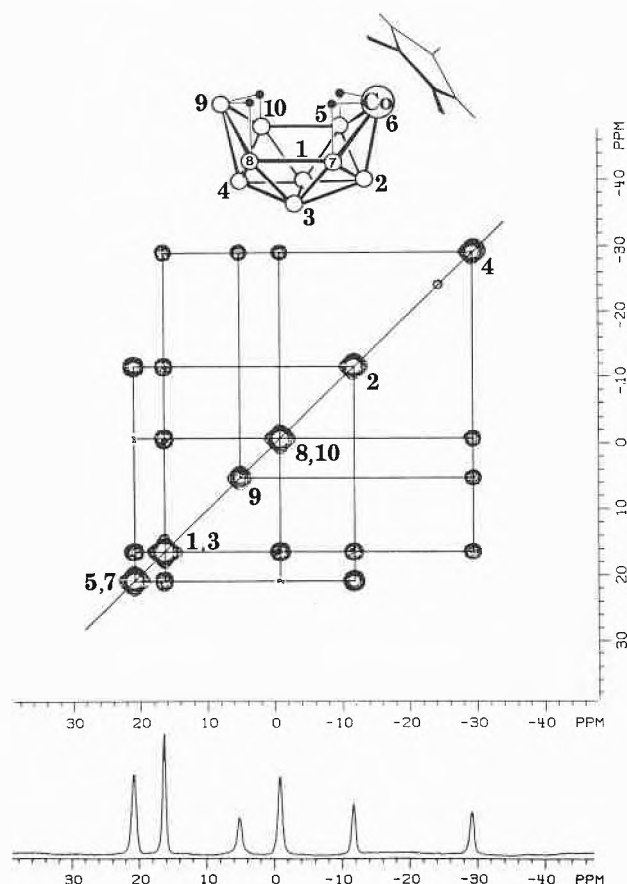


Fig. 1: 2D correlation spectrum of the ^{11}B resonances in the cobaltaborane $6\text{-}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{CoB}_9\text{H}_{13}$. Each cross-peak (i.e. each signal with different frequency coordinates ω_A and ω_B in the two dimensions) reveals the existence of a scalar coupling between a pair of ^{11}B nuclei. Note that the couplings are not resolved in the conventional 1D spectrum shown below because of line-broadening due to quadrupolar relaxation. Reproduced with permission from Venable et al [11].

possible to identify small couplings in spite of relatively broad lines. An eloquent example is shown in Fig. 1, which reveals the existence of scalar couplings between ^{11}B nuclei in the cobaltaborane $6\text{-}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{CoB}_9\text{H}_{13}$, where the lines are broadened by quadrupolar relaxation ($I = 3/2$) [11].

Slow dynamic phenomena such as chemical exchange and cross-relaxation (Overhauser effects) can be studied very effectively by 2D exchange spectroscopy [9,12-14]. This method is particularly effective for studying large molecules with long motional correlation times, where Overhauser effects are not masked by the competition of spin-lattice relaxation. Thus a single 2D cross-relaxation map (a so-called «NOESY» spectrum), obtained typically in an overnight run, can reveal the presence or absence of Overhauser effects between hundreds of pairs of nuclei in a complex molecule [9,10]. The same technique can also be used to unravel complex rearrangement mechanisms [12], such as shown in Fig.2 for *cis*-2,3-diphenyl-1,3-oxaphosphorinan- $^3\eta$ -allylpalladiumchlorid [15].

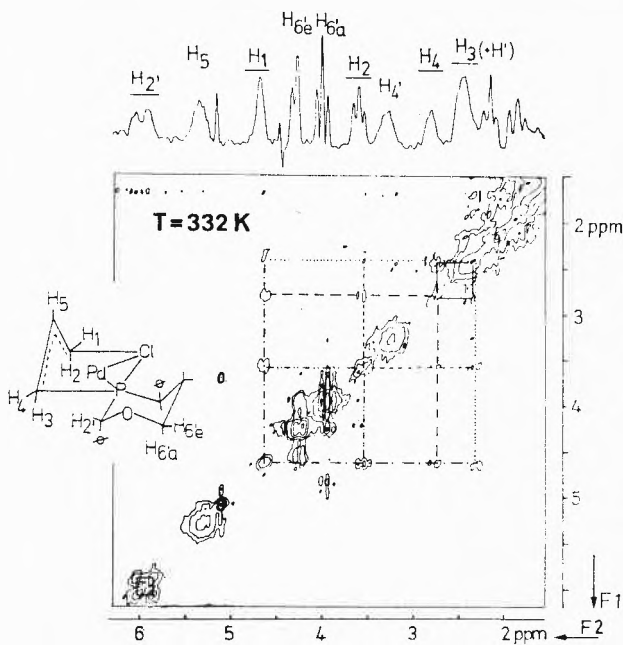


Fig. 2: 2D exchange spectrum of the proton resonances in *cis*-2,3-diphenyl-1,3-oxaphosphorinan- $^3\eta$ -allylpalladiumchlorid. In this type of spectrum, a cross peak with frequency coordinates ω_A and ω_B indicates slow chemical exchange between two sites with chemical shifts ω_A and ω_B . At $T = 322\text{ K}$, all allyl protons H_1 , H_2 , H_3 and H_4 exchange (dashed lines) while at $T = 300\text{ K}$ (not shown), only H_3 and H_4 exchange. Reproduced with permission from Zschunke et al [15].

(ii) Technical requirements

Clearly, 2D spectroscopy has greatly benefitted from the unprecedented development of computer technology in the last decade. Large random-access memories, mass storage devices, array processors and sophisticated display devices are increasingly incorporated into modern NMR spectrometers. The progress may

plings, which are usually negative, can easily be distinguished, and that Karplus-type conformation-dependent J couplings can readily be mapped out. Although the two views are, strictly speaking, equivalent, the later approach was immediately recognized for its practical relevance.

A similar evolution occurred in multiple-quantum spectroscopy [24,25]. Some earlier papers [26] emphasized the fact that the number of transitions, and hence the redundancy inherent to NMR spectra of coupled spin systems, can be reduced by indirect detection of so-called forbidden transitions. Although this represents a genuine advantage, it can really only be exploited if the nature of the spin system is largely known beforehand. More recently [27], multiple-quantum spectroscopy has been applied in a way that is more likely to appeal to analytical chemists who are interested in identifying unknown compounds: the signals in multiple-quantum spectra can be interpreted as «finger print patterns» that allow one to identify characteristic fragments (say AMX or AX₂ subunits) within extended networks of coupled spins.

(vi) Concluding remarks

Although there can be no doubt that 2D spectroscopy represents a significant step forward, it may be feared that the popularity it enjoys today is based in part on somewhat over-rated expectations. The esthetic fascination of 2D spectra plays an undeniable role: terms like «elegant», «striking», or even «beautiful» are frequently encountered in discussions of 2D spectra. This somewhat frivolous aspect will probably wear off as the years go by, thus opening the way for a more rational assessment of the new methods. 2D spectroscopy should be reserved for truly complex systems that defy analysis by conventional means. In the long run, the reputation of the new methods can only suffer if they are used as an easy substitute for deductive thinking.

Acknowledgement

Im am indebted to Dr. R.R.Ernst, Dr M.H.Levitt, L. Braunschweiler, P.Caravatti, O.W.Sørensen, G.Wagner and many others for illuminating discussions, and to Dr. A.Zschunke, Dr R.N.Grimes and Dr K.Wüthrich for permission to reproduce figures.

References

- 1 R.R.Ernst: *Chimia* 29, 179 (1975).
- 2 J.Jeener: Ampere International Summer School, Basko Polje, Yugoslavia, 1971.
- 3 Anil Kumar, D.Welti and R.R.Ernst: *Naturwiss.* 62, 34 (1975).



Geoffrey Bodenhausen

studied chemistry at ETH in Zürich (1974), obtained a D.Phil in Oxford (1977), spent a year as post-doc at the University of California in San Diego (1978), and a year and a half as research staff at Massachusetts Institute of Technology. Since 1980 he has been assistant, and recently Privatdozent at ETH.

- 4 Anil Kumar, D.Welti and R.R.Ernst: *J.Magn.Reson.* 18, 69 (1975).
- 5 W.P.Aue, E.Bartholdi and R.R.Ernst: *J.Chem.Phys.* 64, 2229 (1975).
- 6 G.Bodenhausen, R.Freeman and D.L.Turner: *J.Chem.Phys.* 65, 839 (1976).
- 7 G.Bodenhausen, R.Freeman, R.Niedermeier and D.L.Turner: *J.Magn.Reson.* 26, 133 (1977).
- 8 W.P.Aue, P.Bachmann, A.Wokaun and R.R.Ernst: *J.Magn.Reson.* 29, 523 (1978).
- 9 K.Nagayama, K.Wüthrich, P.Bachmann and R.R.Ernst: *Biochem.Biophys.Res.Comm.* 78, 99 (1977).
- 10 G.Wider, S.Macura, Anil Kumar, R.R.Ernst and K.Wüthrich: *J.Magn.Reson.* 56, 207 (1984).
- 11 T.L.Venable, W.C.Hutton and R.N.Grimes: *J.Am.Chem.Soc.* 104, 4716 (1982); 106, 29 (1984).
- 12 B.H.Meier and R.R.Ernst: *J.Am.Chem.Soc.* 101, 6441 (1979).
- 13 J.Jeener, B.H.Meier, P.Bachmann and R.R.Ernst: *J.Chem.Phys.* 71, 4546 (1979).
- 14 S.Macura and R.R.Ernst: *Molec.Phys.* 41, 95 (1980).
- 15 A.Zschunke, H.Meyer and I.Nehls: *Z.Anorg.Allg.Chem.* 494, 189 (1982).
- 16 D.Marion and K.Wüthrich: *Biochem.Biophys.Res.Comm.* 113, 967 (1983).
- 17 G.Bodenhausen and R.Freeman: *J.Magn.Reson.* 36, 221 (1979).
- 18 A.Bax: «Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids», Reidel, Dordrecht, 1982.
- 19 O.W.Sørensen, G.W.Eich, M.H.Levitt, G.Bodenhausen and R.R.Ernst: *Progr.NMR Spectrosc.* 16, 163 (1983).
- 20 A.D.Bain: *J.Magn.Reson.* 56, 418 (1984).
- 21 G.Bodenhausen, H.Kogler and R.R.Ernst: *J.Magn.Reson.* 58, 000 (1984).
- 22 R.Benn and H.Günther: *Angew.Chem.* 95, 381 (1983).
- 23 A.Bax and R.Freeman: *J.Magn.Reson.* 44, 542 (1981).
- 24 G.Bodenhausen: *Progr.NMR Spectrosc.* 14, 137 (1981).
- 25 D.P.Weitekamp: *Adv.Magn.Reson.* 11, 111 (1983).
- 26 A.Wokaun and R.R.Ernst: *Molec.Phys.* 36, 317 (1978).
- 27 L.Braunschweiler, G.Bodenhausen and R.R.Ernst: *Molec.Phys.* 48, 535 (1983).

Nachrichten aus Wissenschaft und Technik

Ideenskizze zu einem Entsorgungskonzept der Schweizer Chemie

(IC) Anlässlich der Pressekonferenz der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) mit den Bundeshausjournalisten, die am 31. Januar 1984 in Bern stattfand, präsentierte Herr Dr. H. Jucker, Delegierter des Verwaltungsrates der Lonza AG und Vorstandsmitglied der SGCI, sieben Grundsätze zur Entsorgung von Chemieabfällen. Dr. Jucker legte den Standpunkt der chemischen Industrie wie folgt dar:

«Eine gesunde Umwelt ist Grundlage für die Lebensqualität und damit ein wesentlicher Bestandteil der Wohlfahrt eines Landes: Aus dieser Erkenntnis heraus steht die SGCI dem Schutz des Menschen und seiner natürlichen Umwelt positiv gegenüber. Dies hat sie auch öfters in verschiedenen Stellungnahmen zum Bundesgesetz über den Umweltschutz bekundet, auch wenn sie die geplanten Massnahmen nicht immer vorbehaltlos bejaht hat.

Zuerst gilt es im Zusammenhang mit der Umweltbelastung die chemische Industrie in Relation zur übrigen Industrie, zum Gewerbe, zum Verkehr und den privaten Haushalten zu sehen. Gemessen an diesen anderen Energieumsätzen, aber auch an den Produktion von Abfallstoffen, Abluft und Abwasser ist die chemische Industrie in der Schweiz weiträumig ein wenig relevanter Umweltbelasteter. Dennoch hat die Schweizer Chemie schon früh begonnen, sich systematisch und mit grossen Investitionen mit dem Entsorgungsproblem zu befassen. Denn schliesslich ist der sparsame Umgang mit Rohstoffen und Energie ganz besonders in der Chemie rentabel.

Leitlinie zur Entsorgung.

Als oberstes Ziel gilt es, den Anfall von Abfällen zu minimieren. Abfälle sind umweltkonform, d.h. mit geringer Umweltbelastung — wenn immer möglich vom Ausland unabhängig — in der Schweiz zu entsorgen.

Sieben Grundsätze zur Entsorgung

- 1) Die chemische Industrie ist bestrebt, mit Rohstoffen und Energie so haushälterisch wie möglich umzugehen und somit den Anfall von Abfällen möglichst klein zu halten.
- 2) Durch Einsatz von Forschung und Entwicklung sind für alle Prozesse, Produkte und deren Anwendungen laufend die Ökologie/Nutzen- und die Kosten/Nutzen-Verhältnisse zu optimieren.
- 3) Bestehende und neue Deponieräume, Vorfluter und Luftraum sind in der Schweiz als kostbare und beschränkt zur Verfügung stehende Güter zu betrachten und erfordern deshalb grösste schonende Rücksichtnahme.
- 4) Die Fabrikationsbetriebe der chemischen Industrie sind möglichst als geschlossene Systeme zu betreiben. Die Abfälle (Abluft, Abwasser und Abfallstoffe) sind vorteilhaft an Ort und Stelle durch nicht umweltgefährdende Methoden zu entsorgen (zu verarbeiten oder zu beseitigen). Die Entsorgung hat z.B. zu erfolgen:
 - durch Recycling (Wieder- oder Weiterverwendung), dem die Verbrennung organischer (aufkonzentrierter) Abfälle unter Erzeugung von Energie gleichzusetzen ist,
 - oder falls die Vernichtung von Abfällen nicht möglich ist, durch Umwandlung (chemische und physikalische oder biologische Prozesse) in weniger umweltbelastende Stoffe
 - und/oder durch Deponie, insbesondere von anorganischen Abfallstoffen (Schlacken).
- 5) In gesicherten Sondermülldeponien sind Sonderabfallstoffe so konzentriert als möglich — eventuell unter Aufkonzentration — zu entsorgen. Sonderabfallstoffe, die in unproblematische Abfallstoffe übergeführt werden können, sind in Hauskehrichtdeponien unterzubringen.
- 6) In der Schweiz muss der freie Austausch von Abfällen — wie

auch von Sonderabfällen — aus und innerhalb der chemischen Industrie, der übrigen Wirtschaft wie auch von staatlichen Sammelstellen zwecks Sicherstellung der ständigen problemlosen Entsorgung gewährleistet sein.

Für Schadstoffe, deren Beseitigung besonderes Know-how und spezielle Anlagen erfordert, ist eine Spezialisierung innerhalb der schweizerischen chemischen Industrie anzustreben.

- 7) Der problemlose nationale und internationale Transport von jeglichen Abfällen und Sonderabfällen muss — wie das heute der Fall ist — auch in Zukunft gewährleistet sein. Die jederzeit sichere Entsorgung von Sondermüll aus dem Inland und Ausland ist zumindest auf europäischer Ebene durch zwischenstaatliche Vereinbarungen gegenseitig sicherzustellen.»

Gedanken zur akademischen Ausbildung des Chemikers

Einer Anregung aus Hochschulkreisen und der KGF folgend, hat eine Gruppe von Forschungschemikern der Hoffmann-La Roche versucht, aus industrieller Sicht die notwendigen Ausbildungsinhalte für einen in der Forschung tätigen Chemiker zu definieren. Damit wurde für die wohl auch in absehbarer Zukunft grösste Gruppe der in der Basler chemischen Industrie tätigen, akademisch ausgebildeten Chemiker eine Art Anforderungskatalog zusammengestellt.*

Es ist geplant, entsprechende Unterlagen auch für den Biochemiker und für den in Produktion und Entwicklung tätigen Chemiker zu erarbeiten.

H.-J. Hansen, A. Kaiser, P. Rhyner

1. Einleitende Bemerkungen

Die sinkenden Studentenzahlen in der Chemie in den letzten Jahren geben Anlass zur Sorge und sollten auch an den Hochschulen zu einer verstärkten Diskussion des Studienplanes der Chemie führen, um die Attraktivität dieses Studiums zu erhalten. Die vorliegende Studie, die sich mit dem Berufsbild des heutigen Chemikers aus industrieller Sicht und mit einem darauf abgestimmten Studienplan beschäftigt, wurde auf Anregung aus Hochschulkreisen von Forschungschemikern der Roche ausgearbeitet und mit den Basler Kollegialfirmen Ciba-Geigy, Lonza und Sandoz abgestimmt. Sie bezieht sich hauptsächlich auf den Chemiker, der in Forschung und Entwicklung biologisch orientierter Industriesparten, d.h. organisch chemisch, tätig ist. Berücksichtigt wurden dabei die Gebiete Pharma, Vitamine, Riechstoffe und Agro. Mit geringen Verschiebungen der Ausbildungsschwerpunkte gilt sie jedoch grundsätzlich auch für andere Industriebereiche, beispielsweise die Farbstoff-Industrie und Feinchemikalienbranche.

Die nachstehende Tabelle zeigt, dass von den zur Zeit (Anfang 1984) insgesamt bei Roche Basel beschäftigten 410 Hochschulchemikern** 53% in Forschung und Entwicklung tätig sind.

* KGF: Kontaktgruppe für Forschungsfragen der Basler Chemie-Firmen Ciba-Geigy, Hoffmann-La Roche, Lonza, Sandoz.

** z.Zt. sind bei Ciba-Geigy 1220, bei Lonza 164 und bei Sandoz 473 Chemiker beschäftigt.

Statistik der Hochschulchemiker bei Roche Basel (1984)

Gebiete	Anzahl	% prom.	% nicht prom.
F & E	218	96	4
Betrieb	47	94	6
Analytik	37	81	19
Patentwesen	16	63	37
Spezialaufgaben	14	93	7
Allgemeine Verwaltungsaufgaben	78	81	19

Tatsächlich beginnen wesentlich mehr als diese 53% ihre Laufbahn in Forschung und Entwicklung, denn häufig treten erfahrene Chemiker mit Firmenkenntnissen von dort in andere Abteilungen über. Die Studie betrifft also weit mehr als die Hälfte der bei Roche tätigen Chemiker, von denen 96% promoviert haben und zwar 89% in organischer (und anorganischer) Chemie, 4% in physikalischer Chemie und 7% in Biochemie. Für die anderen grossen Basler Chemiefirmen ist die Situation ähnlich.

2. Berufsbild des synthetisch tätigen organischen Chemikers

War der Chemiker früher Dreh- und Angelpunkt der Forschungsaktivitäten der chemischen Industrie, so stellt er heute ein wichtiges Mitglied in einem Forschungsteam dar, in dem meistens auch Mediziner, Biologen, Pharmakologen und Physiker vertreten sind. Dementsprechend muss der Chemiker heute seine Forschungsarbeit vermehrt mit anderen Naturwissenschaftlern abstimmen. Seiner Fähigkeit zur interdisziplinären Zusammenarbeit kommt deshalb neben allgemeinen Forscherqualitäten wie Kreativität, kritischem Denkvermögen, Initiative, Sorgfalt und Ausdauer hohe Bedeutung zu.

Für die fachliche Qualifikation des Chemikers sind *assoziatives, strukturanalytisches und syntheseorientiertes Denken* auf der Grundlage eines breiten Faktenwissens unerlässlich. Weitere wichtige Fähigkeiten sind räumliches Denk- und Vorstellungsvermögen sowie ein gutes Verständnis der Zusammenhänge von Struktur, Energie und Reaktivität. Der Chemiker muss in der Lage sein, geeignete Zielstrukturen im Rahmen eines vorgegebenen Projektes zu entwerfen und zu synthetisieren.

Neben einer allgemeinen naturwissenschaftlichen Ausbildung, die insbesondere ein gutes Fundament der organischen und anorganischen Chemie vermitteln soll, scheinen uns die nachstehend aufgeführten Kenntnisse für einen Chemiker besonders wichtig:

- Beherrschung der modernen synthetischen Methoden in Theorie und Praxis
- Kenntnisse in metallorganischer Chemie und Komplexchemie, insbesondere im Hinblick auf katalytische und biochemische Prozesse
- Spezialkenntnisse in heterocyclischer Chemie
- Grundkenntnisse in bioorganischer Chemie, insbesondere Verständnis für wichtige Biotransformationen inkl. der Wirkungsweise von Enzymen und Cofaktoren sowie des Einsatzes von Enzymen in der organischen Synthese
- Kenntnisse in physikalisch-organischer Chemie im Sinne des Verständnisses von thermodynamischen und kinetischen Struktur-Eigenschaftsbeziehungen unter besonderer Berücksichtigung biologisch aktiver Substanzen und der in den Materialwissenschaften verwendeten Produkte.
- Beherrschung moderner Trennmethoden
- Ausreichende Kenntnisse der instrumentellen Analytik im Sinne des Verständnisses der in den Daten vorhandenen Information sowie der Beurteilung des Potentials einer Methode
- Beherrschung der Literaturbearbeitung unter Einbeziehung von Computerrecherchen
- Kenntnisse der Möglichkeiten des Einsatzes von Computern in der chemischen Forschung

3. Ausbildungskonzept zum Berufsbild

Für das Ausbildungskonzept wurde vom gegenwärtigen Zeitrahmen des Studiums von 4 Jahren (inkl. Diplom) ausgegangen. Rechnet man mit einem etwa dreijährigen Doktorat und einem mindestens einjährigen Postdoktorat, so ergibt sich eine Gesamtstudien-dauer von etwa neun Jahren. Eine Verlängerung erscheint problematisch, da für die Industrie die geistige Beweglichkeit und die Begeisterungsfähigkeit junger Neueintretender wichtig sind. Dazu kommen wirtschaftliche Nachteile für den erst spät ins Erwerbsleben eintretenden Hochschulchemiker. Eine Gesamtstudien-dauer von 10 Jahren sollte daher nicht überschritten werden.

Nach diesem Konzept beansprucht die Spezialisierung (Doktorat und Postdoktorat) ungefähr die Hälfte der Gesamtstudienzeit. Während des vierjährigen Studiums bis zum Diplom sollte eine breite Wissensbasis ohne zu starke Spezialisierung vermittelt werden. Diesen Studienabschnitt teilen wir in eine Grundausbildung von 3-4 Semestern und eine mittlere Ausbildung von 4-5 Semestern auf.

4. Grundausbildung

Die Grundausbildung soll im wesentlichen aus einführenden Vorlesungen in anorganischer, organischer und physikalischer Chemie sowie in Biologie, Mathematik und Physik bestehen. Ziel dieser Vorlesungen muss sein, den angehenden Chemikern sowie den anderen Naturwissenschaftlern und Medizinern ein breites naturwissenschaftliches Wissen als Grundlage der mittleren Ausbildung zu vermitteln. Sie ermöglichen ebenfalls, den unterschiedlichen Wissensstand bei Studienbeginn auszugleichen.

Die einführenden Vorlesungen sollen verstärkt interdisziplinäre Gebiete berücksichtigen, um die Kommunikation zwischen Chemikern, Biologen, Medizinern und Physikern zu fördern. Die Vielfalt der an der Grundausbildung beteiligten Disziplinen erfordert eine sorgfältige Abstimmung der Vorlesungsinhalte in zeitlicher und thematischer Hinsicht. Dies setzt eine gute Kooperation und Koordination zwischen den Dozenten der einzelnen naturwissenschaftlichen Institute voraus. In diesem Sinne sind heutige Studienpläne neu zu überdenken. Grundvorlesungen sollen, sofern dies die Thematik erlaubt, als Experimentalvorlesungen abgehalten werden.

5. Mittlere Ausbildung

Während der mittleren Ausbildung sollen folgende Kenntnisse vertieft werden:

- Präparative organische Chemie nebst Syntheseplanung unter Einbeziehung von Biotransformationen
 - Metallorganische und Komplexchemie; Katalyse
 - Aromatische und heterocyclische Chemie
 - Reaktionsmechanismen
 - Stereochemie
 - Instrumentelle Analytik
 - Trenn- und Reinigungsverfahren
- Die Zeit der mittleren Ausbildung sollte auch dazu benützt werden, spezifischere Interessensgebiete — immer aber im Sinn einer Allgemeinbildung — zu fördern:
- Bioorganische Chemie unter Berücksichtigung von Protein-, Nukleotid- und Kohlehydratchemie
 - Chemie hochmolekularer Stoffe
 - Biochemie
 - Physikalisch-organische und biophysikalische Chemie

Eine systematische Naturstoffvorlesung wird als wenig nützlich erachtet. Vielmehr sollten gut ausgewählte Naturstoffe bzw. Naturstoffklassen als Exerzierfeld für die Anwendung der erworbenen Kenntnisse dienen (z.B. für Komplexchemie, heterocyclische Chemie, Stereochemie, Syntheseplanung, Biosynthese, Reaktionsmechanismen etc.).

Die Lehrgänge in physikalischer Chemie sind neu zu überdenken. Die physikalisch-chemische Ausbildung soll in erster Linie auf ein vertieftes Verständnis chemischer Zusammenhänge auf möglichst breiter physikalisch-chemischer Grundlage ausgerichtet sein. Eine

Straffung bestehender Lehrgänge, insbesondere in Spektroskopie und theoretischer Chemie, könnte eine willkommene Ergänzung des Unterrichts durch biophysikalische Lehrgebiete ermöglichen. Möglichst frühzeitig sollte der Student systematisch mit der Bearbeitung der Literatur vertraut gemacht werden. Eine Vorlesung über Computeranwendungen in der Chemie erscheint uns angebracht.

Während der mittleren Ausbildung sollte die persönliche Initiative des angehenden Chemikers durch anforderungsreiche Übungen und Praktika gefördert und die Fähigkeit zur Darstellung naturwissenschaftlicher Zusammenhänge durch Seminarvorträge und Seminararbeiten entwickelt werden.

Die Ausführung einer Diplomarbeit sollte dem Studenten die Möglichkeit geben, ein aktuelles, aber der zeitlichen Begrenzung thematisch angepasstes Forschungsproblem kennenzulernen und zu bearbeiten.

6. Praktische Ausbildung

Die praktische Ausbildung ist wesentlicher Bestandteil sowohl der Grundausbildung als auch der mittleren Ausbildung. Die wachsende Stofffülle hat dazu geführt, dass der Anteil der praktischen Ausbildung am Studium bis zum Diplom stark zurückgedrängt wurde. Praktika sind jedoch keine «quantité négligeable». Ihnen sollte von den Dozenten höhere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Sie sind ebenso wichtig wie Vorlesungen und fördern die Experimentierfreude des angehenden Chemikers.

Ziele einer umfassenden praktischen Ausbildung sollten die Vermittlung einer sicheren und effizienten Arbeitstechnik, das Vertrautwerden mit modernen Methoden, die Anwendung erworbener chemischer Kenntnisse, die Schulung der Beobachtungsgabe und das Erlernen einer sauberen und vollständigen Berichterstattung sein.

Es erscheint uns nicht sinnvoll, alle Praktika kursusmässig durchzuführen (Herunterkochen von Vorschriften). Der Praktikumssteilnehmer sollte eigene Erfahrungen sammeln und lernen, Resultate zu interpretieren sowie eine seiner Arbeit entsprechende Analytik anzuwenden. Dazu könnte eine möglichst frühzeitige praktische Mitarbeit des Studenten an aktuellen Forschungsproblemen der verschiedenen Arbeitsgruppen eines Institutes beitragen.

7. Doktorat

In der Regel erfolgt ein Doktorat im Rahmen einer begrenzten Thematik und führt damit zu einem vertieften Einblick in ein Spezialgebiet. Um das chemische Wissen auch auf anderen Gebieten zu fördern, sollte ein breitgefächertes Angebot an Spezialvorlesungen

und Seminaren für Doktoranden bestehen. Eine Doktorarbeit sollte zur wissenschaftlichen Selbständigkeit und Urteilsfähigkeit führen. Aus diesen Gründen wird eine Promotionsarbeit aus industrieller Sicht im allgemeinen als sehr nützlich, wenn nicht sogar als notwendig erachtet. (Tatsächlich liegt der Anteil an promovierten Chemikern in Forschung und Entwicklung weit über 80%.) Wünschbar wäre eine zeitliche Begrenzung der Dissertationszeit auf etwa 3 Jahre.

8. Postdoktorat

Wünschenswert erscheint ein Postdoktorat (1-2 Jahre, wenn möglich im Ausland), insbesondere, wenn es auf einem neuen Arbeitsgebiet erfolgt. Neben der zusätzlichen fachlichen Ausbildung ist die Bewältigung der Adaption an eine neue Umgebung und das Beherrschen von Fremdsprachen für einen Industriechemiker sehr wertvoll.

9. Schlussbemerkung

In der Studie wurde versucht, Vorschläge zur akademischen Ausbildung des organisch tätigen Chemikers zu formulieren.

Es wurde bewusst darauf verzichtet, die voruniversitäre Ausbildung in die Betrachtungen miteinzubeziehen. Es steht aber wohl ausser Zweifel, dass die Mittelschulausbildung die Basis zum Grundlagenvverständnis der Naturwissenschaften legt und somit eine besondere Bedeutung besitzt. Kontakte zwischen Mittelschule und Hochschule sind deshalb sehr wichtig.

Holzfäller sollten im Dunkeln tappen

(*ips*) Das Institut für Forstschutz der Forstlichen Bundesversuchsanstalt in Wien-Schönbrunn hat herausgefunden, dass Holz immer dann besonders gern vom Borkenkäfer befallen wird, wenn die Bäume in der Vollmond-Phase geschlagen werden. Man führt dies auf die reichlichere Produktion von organischen Substanzen zurück, die auf Borkenkäfer als Lockstoffe wirken. In der Vollmond-Phase sollen sie durch einen beschleunigten Stoffwechsel im Kambium der Bäume entstehen. Abraham a Santa Clara hatte bereits vor 300 Jahren beobachtet, was nun experimentell bewiesen ist: «Warum ein Holz so geschlacht im Vollmond, dem Wurmstich unterworfen, und selbes so geworfen im Neumond, dieses nagenden Gasts befreit?» Die Ursache weiss der Philosophus.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Bodenhausen Geoffrey, Dr. Universität Oxford, Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, 8092 Zürich

Hodler Martin, Dr. Universität Bern, Morillontreppe 44, 3028 Spiegel.

Martin Olivier-Richard, Dr. Universität Genf, 425 Jensen Rd., Vestal NY 13850 U.S.A.

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

Chronik

Hochschulnachrichten

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Zu Privatdozenten wurden ernannt:

- Dr. *Othmar Käppeli* für Biotechnologie
- Dr. *Christoph Richter* für Biochemie.

Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 23. März 1984 in Basel

Die Versammlung begann 9.30 Uhr im Zentrum für Lehre und Forschung des Kantonsspitals Basel unter dem Vorsitz des Präsidenten Dr. *K. Heusler* mit dem geschäftlichen Teil. Die statutarischen Traktanden (Protokoll, Bericht des Vorstandes über das Jahr 1983, Rechnungsablage) gaben zu keinen Diskussionen Anlass.

Neu gewählt wurden

Dr. *F. Kunz*, Wander AG, Bern, als Beisitzender des Vorstandes und Prof. Dr. *Ch. Tamm*, Basel, als 3. Vizepräsident des Redaktionskomitees.

Die Herbstversammlung der Gesellschaft wird am 19. Oktober 1984 in Bern stattfinden.

Zwei Mitteilungen des Präsidenten unter «Varia» verdienen noch Erwähnung:

1. Es sind Bestrebungen im Gange, im Rahmen der SCG eine Sektion für «Medizinische Chemie» zu gründen. Eine vierköpfige Studiengruppe wird diese Frage weiter bearbeiten.
2. Die Vorstände der SCG und des Schweizerischen Chemiker-Verbandes haben beschlossen, in Zukunft enger zusammenzuarbeiten. Dazu wurde zu Beginn dieses Jahres allen Mitgliedern der SCG das Publikationsorgan des SCV, die «CHIMIA» zugestellt.

Im anschliessenden *wissenschaftlichen Teil* erfolgten drei Ehrungen, über die hier schon früher berichtet wurde (CHIMIA 38, 96 (1984)):

Prof. Dr. *Elias J. Corey* Cambridge, Mass., USA, erhielt den Paracelsus-Preis mit Medaille.

PD Dr. *Albrecht Salzer*, Zürich und PD Dr. *Max Dobler*, Zürich, erhielten beide den Werner-Preis mit Medaille.

Den Vortragsteil bildete das *Werner-Kuhn-Symposium*.

Es galt dem Gedenken des 1963 verstorbenen Direktors des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Basel, Prof. Dr. W. Kuhn.

Den Hauptvortrag «Leben und Werk von Werner Kuhn» hielt der frühere Schüler und Mitarbeiter des Gewürdigten, Prof. Dr. Hans Kuhn vom Max-Planck-Institut in Göttingen. Sein Vortrag kann in diesem Heft der CHIMIA (S. 191) nachgelesen werden.

Weitere Vorträge befassten sich mit heutigen Problemen in verschiedenen Gebieten der makromolekularen Chemie, die seinerzeit von den Ideen Werner Kuhns wesentlich beeinflusst worden waren.

P.G. De Gennes, Collège de France, Paris:

«Cinquante ans de statistiques sur les chaînes flexibles»

G. Wegner, Albert-Ludwig-Universität, Freiburg i.Br.:

«Vom Makromolekül zur makromolekularen Architektur: Zu Bau und Funktionsweise übermolekularer Strukturen»

F. Oosawa, Nagoya University, Nagoya, Japan:

«Mobility of Actin Filaments and Muscle Contraction»

W.F. Harrington, John Hopkins University, Baltimore, USA:

«Crossbridge Movement and the Origin of Contractile Force in Muscle».

Von diesen Vorträgen finden sich Kurzreferate ebenfalls in diesem Heft (S. 211-214). H.N.

Veranstaltungen

Inland

Chemische Gesellschaft Zürich

27. Juni 1984: Prof. Dr. *D. Seyferth* (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass. 02139/USA), Organosulfur Ligand Bridge Design and Construction in $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ Complexes.

4. Juli 1984: Prof. Dr. *Barry M. Trost* (University of Wisconsin, Madison, Wisconsin 53706/USA), The Chemists Enzymes: New Approaches for Selectivity.

11. Juli 1984: Prof. Dr. *P. Sinay* (Université d'Orléans, F-45046 Orléans-Cedex), The Use of Organic Synthesis for the Determination of the Active Site of Heparin.

18. Juli 1984: Prof. Dr. *H.J. Neusser* (Technische Universität München, D-8046 Garching), Zwei-Photonen-Spektroskopie innerhalb der Dopplerbite — ein neuer Weg zur Untersuchung von innermolekularen Energieumverteilungsprozessen.

(Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal 15-G-19 der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich).

Association of Swiss Chemists:

Modern Trends of Colloid Science in Chemistry and Biology

International Symposium on Colloid & Surface Science
October 17-19, 1984 Interlaken Switzerland

The aim of this symposium is to review recent trends of colloid sciences and to promote interdisciplinary discussions. The lectures will be presented by: J. Th.G. Overbeek, T. Kunitake, J. Lyklema, G. Findenegg, G.J.T. Tiddy, H. Kuhn, A. Henglein, R.J. Hunter, G.G. Shipley, C. Nicolau, D.C. Wiley, H. Sonntag, J. Seelig, D.M. Engelman, W. Kaenzig.

Programme and application forms are available at the Secretary's office, Institute of Organic Chemistry, Freiestrasse 3, CH-3012 Berne, Switzerland.

Association of Swiss Chemists:

8th International Macromolecular Symposium

Macromolecules — Interdisciplinary Developments
September 6/7, 1984 Interlaken Switzerland

The aim of this Symposium is to give a review of interdisciplinary developments in the field of macromolecules. The chemical, physical, biological aspects, as well as aspects in application will be presented by P.J. Flory, K. Dinges, L. Monnerie, W. Burchard, G. Wegner, H. Cherdrone, W. Kleeberg, H.R. Zeller, J. Economy, P. Rempp, G. Riess, J. Pfeiffer, H. Ringsdorf, J. Nüesch, P.L. Luisi, M. Mutter.

Programme and application forms are available at the Secretary's office, Institute of Organic Chemistry, Freiestrasse 3, CH-3012 Berne, Switzerland.

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. W-Tungsten, Supplement Volume B5: Tungstates of Group IIIA and IIIB Metals. Chief-Editor: *Hartmut Katscher*. 1984. 100 ills. XVI + 306 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 987.—.

Im vorliegenden Band wird die Beschreibung der wasserfreien Wolframate fortgesetzt: Er enthält Angaben über M(III)-Wolframate (M(III): Al-Tl, Sc, Y, La-Lu), über M(I)M(III)- und M(II)M(III)-Wolframate. Die Verbindungen werden in der Regel direkt aus stöchiometrischen Mischungen der betreffenden Oxide bei höheren Temperaturen erhalten. Der Band beschreibt die Herstellung der einzelnen Verbindungen hinreichend detailliert, so dass dem interessierten Leser die Suche nach der nicht immer leicht zugänglichen Originalliteratur erspart bleibt. Das chemische Verhalten dieser vorwiegend reaktionsträgen Festkörper ist nicht besonders aufregend und beansprucht wenig Platz. Dagegen sind Strukturen, elektrische, magnetische und optische Eigenschaften eingehend untersucht worden. Der Band ist wie üblich gut organisiert und übersichtlich gestaltet. Einzig die Wiedergabe der thermodynamischen Daten gibt zu einigen kritischen Bemerkungen Anlass. Zunächst sind die auf S. 76 gegebenen ΔS° -Werte bezüglich Vorzeichen und Einheiten falsch. Bei den auf S. 93 aufgeführten «Gibbs free energy ΔG_T° »-Werten (für $M_2^{III}(WO_4)_3$) handelt es sich vermutlich um Freie Bildungsenthalpien, die dann allerdings das Symbol $\Delta G_{f(T)}^\circ$ haben müssten. Überhaupt scheinen die Autoren mit Gibbs auf Kriegsfuss zu stehen: Die mit einer gegebenen Reaktion verknüpfte Änderung der Freien Enthalpie, die im Englischen korrekt «change in Gibbs free energy» heisst, wird meist einfach als «the Gibbs free energy (of the reaction)» oder zur Abwechslung (S. 108) als «Gibbs free energy function» wiedergegeben. Amüsant ist schliesslich der Hinweis (S. 170): «For ΔS° see the poorly printed value in the paper...». Wenn die Zahl in der Originalarbeit so schlecht gedruckt ist, dass die Kompilatoren sie nicht ausmachen konnten, so fragt man sich, was es wohl für den Leser zu «sehen» gibt.

P. Schindler

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. U - Uranium. Supplement Vol D 1: Properties of Uranium Ions in Solutions and Melts. Chief Editors: *R. Keim* and *C. Keller*.

1984. 108 ills., XVII + 380 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 1360.—.

Die vierbändige Gmelin-Serie «Uranium, Chemistry in Solution» findet mit dem Band D1 ihren Abschluss. Das in vier Kapiteln zusammengestellte Material lässt sich mit folgenden Stichworten kurz umreissen: 1. «Physikalische Eigenschaften von Uran in Lösung». In diesem Abschnitt werden — sehr oft in übersichtlichen Tabellen — die Untersuchungsergebnisse über Dichten, Kompressibilitäten, Aktivitätskoeffizienten, osmotische Eigenschaften und thermochemische Messungen an wässrigen Lösungen der verschiedenen Uran-Spezies zusammengefasst. 2. «Elektrochemie von Uran in Lösung» bringt eine Zusammenstellung der Standardpotentiale und gibt einen Überblick über Polarographie und Voltammetrie. Schwerpunkt des dritten Kapitels «Chemische Reaktionen» ist eine Sammlung von Stabilitätskonstanten von Urankomplexen mit anorganischen und einer grossen Zahl organischer Liganden. Die Behandlung von Redoxreaktionen und der Mitfällung von Uran aus Lösung ist ebenfalls Gegenstand dieses Kapitels. Das vierte Kapitel «Uran in geschmolzenen Salzen und Metallen», befasst sich vor allem mit den Fluorid- und Chlorid-Schmelzen und schliesst mit zwei kurzen Abschnitten über Schmelzen in Salzen von Oxoanionen und Metallschmelzen.

A. Ludi

Ion-selective electrodes

Second edition.

By *J. Koryta* and *K. Stulik*. 1983. 217 pages. Cambridge University Press Cambridge/London/New York/New Rochelle/Melbourne/Sydney. Price \$ 49.50.

Ein sehr empfehlenswertes Buch, sowohl für den vertrauten als auch für den erstmals interessierten Benützer dieser Messtechnik aus verschiedensten Arbeitsgebieten.

Der allgemein gehaltene Titel des Buches zeigt schon an, dass der Autor keinen Anspruch erhebt, Details eingehend zu diskutieren, sondern vielmehr einen Überblick zur Potentiometrie mit ionenselektiven Elektroden anbietet. Die ausgesprochen rasche Entwicklung dieser Analysetechnik hat bewirkt, dass diese Ausgabe im Vergleich zur Erstausgabe (1975) ein vollständig neu überarbeitetes Buch darstellt. Auf den 200 Seiten wird eine kompakte, reviewartige Behandlung von Theorie, Technik und Applikation ionenselektiver Membranelektroden gegeben.

Das Buch beginnt mit einem sehr interessanten Rückblick zur Entstehungsgeschichte von Membransystemen für die Potentiometrie.

Es folgen zwei Kapitel zur Theorie von ionenselektiven Elektroden. Anschliessend werden Eigenschaften von Sensoren aufgearbeitet (Bauarten, Kenngrössen). Ein weiteres Kapitel behandelt verschiedenste Einsatztechniken, wobei mit Recht betont wird, dass diese anfänglich eher einfach scheinende Methodik doch mit einiger Kenntnis und unter kontrollierten Bedingungen eingesetzt werden muss, um relevante Messergebnisse erwarten zu können. Es schliessen drei Kapitel an, über Fest- oder Glasmembranen, Flüssigmembranen sowie Biosensoren. Das Buch schliesst mit der Behandlung der Voltametrie an der Grenzfläche von zwei nichtmischbaren Elektrolyten.

Die Qualität des Buches ist getragen von der überlegenen fachlichen Kompetenz des Autors sowie von seinem durch die in den letzten Jahren wiederholt durchgeführten Reviewartikel angeeigneten, aussergewöhnlichen Überblick zu dieser Thematik. So beinhaltet das Buch mehr als 1300 Literaturstellen, aufgearbeitet bis etwa Mitte 1981. Schliesslich wird der gute Eindruck noch durch die sorgfältige Präsentation des Textes untermauert.

D. Ammann

Analytiker Taschenbuch

Band 3

Von R. Bock, W. Fresenius, H. Günzler, W. Huber und G. Tölg. 1983. 81 Abb., 102 Tab., VIII + 410 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis DM 78.—.

Wie in den vorhergehenden Bänden, werden unter den Abschnitstiteln I. Grundlagen / II. Methoden / III. Anwendungen / IV. Basisteil kürzere Übersichten aus den verschiedensten Spezialgebieten der chemischen Analytik vereinigt. Es handelt sich dabei um Beiträge ausgewiesener Autoren, die zum Teil allgemein interessierende Themen betreffen, zum Teil jedoch sehr spezieller Art sind. Zur ersten Kategorie gehören etwa Titel wie Raman-Spektroskopie, UV-VIS-Spektroskopie bzw. Indikatoren und ihre Eigenschaften. Nur wenige Mitglieder der Analytikergemeinde werden sich jedoch mit Fragen der Blutanalyse oder der Pyrolyse von Tensiden befassen. Es bleibt somit wieder die Frage an wen sich diese fortlaufend erscheinende Serie richten könnte. Nachschlagen wird man dort erst, wenn einmal das Werk soweit gediehen ist, dass es das Gebiet der Analytik in den wichtigsten Kapiteln abdeckt. Dies dürfte jedoch noch einige Zeit in Anspruch nehmen. Hingegen ist ein Blättern auch in diesem 3. Band für den analytisch tätigen Chemiker allemal interessant und anregend.

H. Stauffer

Römpps Chemie-Lexikon

Band 3, H-L. Neubearbeitete und erweiterte 8. Auflage. Von Dr. Otto-Albrecht Neumüller. 1983. Seiten 1577-2430. Franck'sche Verlagshandlung Stuttgart. Preis sFr. 179.40.

Welcher Benutzer der 7. Auflage des «Römpp» hätte sich 1979 nicht entschlossen, die neue, 8. Auflage zu subscribieren, als deren erster Band erschien? Dies nur zwei Jahre nach dem Abschluss der vorhergehenden Ausgabe. Die ganz ausgezeichnete Betreuung durch den Herausgeber und Autor O.A. Neumüller liess wieder ein Werk von grösster Aktualität erwarten. Die sechs Bände der 7. Auflage erschienen in regelmässigen Abständen zwischen 1972 und 1977. Es ist zu bedauern, dass seit 1979 nun erst der dritte Band vorliegt. Dies wird dazu führen, dass von der Bearbeitung der Stichwörter unter dem Buchstaben A bis zur Herausgabe des letzten Teiles mit Z, 10-12 Jahre verstreichen werden. Eine sehr lange Zeit in der Chemie!

Beim Durchblättern des neuen Folianten (Buchstaben H-L) stösst man immer wieder auf Dokumente der Akririe des Herausgebers: Hinweise auf aktuellste Arbeiten (in Einzelfällen von 1983), wo zu treffend Einbezug der Gefahrensymbole für Chemikalien und Aktualisierung der Nomenklatur gemäss den geltenden IUPAC-Regeln.

Lobend hervorgehoben seien die etwas ausführlicheren Übersich-

ten, die man z.B. zu Stichwörtern wie Kolloide, Kristallstrukturanalyse etc. findet.

Im Ganzen, im deutschen Sprachgebiet (und darüber hinaus!) ein einmaliges Werk, das überall zugänglich sein sollte, wo in irgendeiner Form Chemie betrieben wird.

H. Stauffer

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie

Band 24: Wachse bis Zündhölzer. Herausgegeben von E. Bartholomé et al. 1983. XV + 810 Seiten, 356 Abb., 334 Tab. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel. Preis DM 610.—.

Mit dem vierundzwanzigsten Buch von Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie ist nun auch der alphabetisch nach Stichworten geordnete Teil des Gesamtwerks abgeschlossen. Damit liegen sechs systematisch geordnete Bände, die allgemeine Fragen der technischen Chemie behandeln, und achtzehn alphabetische Bände vor. Die vierte Auflage der Encyklopädie wird Mitte 1984 durch ein Register für das Gesamtwerk vollständig sein.

Wie auch die Inhaltsübersicht dieses 24. Bandes zeigt, ist der Ullmann ein nützlicher Ratgeber für alle, die sich mit Problemen der Chemie und chemischen Technologie im weitesten Sinne befassen. Er hat sich zu einem Standard-Nachschlagewerk entwickelt, das in Zukunft auch weltweite Verbreitung finden soll. Die fünfte Auflage des Ullmann wird daher in englischer Sprache herausgegeben. Sie wird 36 Bände umfassen, wobei der erste Band bereits Ende 1984 erscheinen wird.

Man mag diesen Entscheid des Verlags bedauern, dass er im Trend der Zeit liegt ist jedoch unzweifelhaft. Nach dem Verschwinden des Chemischen Zentralblattes zugunsten der Chemical Abstracts wird nun also mit dem Ullmann ein weiteres Flaggschiff der deutschsprachigen Chemie-Literatur verschwinden. Dass dies nötig sein kann um die Qualität zu halten oder, über die zu erwartenden grösseren Auflagen, noch zu verbessern, leuchtet ein. Dem verlegerischen Unternehmen ist auf jeden Fall ein voller Erfolg zu wünschen.

Band 24 geht sehr ausführlich auf die Stichworte Zucker, Waschmittel, Wasser, Wein und Wachse ein. Dem Zucker allein sind drei Kapitel gewidmet, und zwar «Rüben- und Rohrzucker», «Zucker, Zuckeralkohole und Gluconsäure» sowie «Zuckerwaren». Das Kapitel «Waschmittel» berücksichtigt schwerpunktmässig die Theorie des Waschprozesses; Waschmittel-Inhaltsstoffe; Waschmittel für den Haushalt und den gewerblichen Sektor; Herstellung, Analytik und anwendungstechnische Prüfung von Waschmitteln sowie ökologische Aspekte. Beim Stichwort «Wasser» stehen die Themen Struktur und Eigenschaften, Trink- und Betriebswasser, Kesselspeisewasser, Kühlwasser und Meerwasserentsalzung im Mittelpunkt, während Umweltprobleme nur kurz skizziert sind. Sie wurden bereits im Band 6 der Encyklopädie ausführlich abgehandelt. Alles Wissenswerte über Wein erfährt der Leser auf rund 50 Seiten: von Rebsorten und Rebenzüchtungen über Traubenverarbeitung und Ausbau der Weine bis zur Physiologie und Toxikologie. Ebenso umfangreich wird auch auf das Stichwort «Wachse» eingegangen. Weitere Stichworte seien als Beispiele genannt: Wismut, Wolfram, Wolle, Xylole, Zement, Zink, Zinn und Zirkon.

H. Stauffer

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

(Keine Besprechung)

Angewandte Statistik. Anwendung statistischer Methoden.

Von Lothar Sachs.

Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo.

Thermochemistry and Its Applications to Chemical and Biochemical Systems.

Ed. by Manuel A. V. Ribeiro da Silva. NATO ASI Series.

D. Reidel Publishing Company Dordrecht/Boston/Lancaster.

Polymérisation des monomères vinyliques. Procédés et matériaux nouveaux.

De Jean P. Mercier. Presses polytechniques romandes, Lausanne.

CHIMIA-Report

Berichte und Informationen aus Industrie und Wirtschaft

Laboratoriums- und Apparatechnik

Das DMS 70 — ein neues preisgünstiges Spektralphotometer von Varian

Varian hat zur Vervollständigung seiner UV/VIS Spektralphotometer-Serie ein neues preisgünstiges Spektralphotometer vorgestellt. Der mit DM 14'000.— angegebene Preis macht das DMS 70 zum günstigen Doppelstrahl-Spektralphotometer im Markt. Das neue DMS 70 rundet die Varian UV/VIS Spektralphotometer-Serie im Routinebereich ab. Es wurde für das kostenbewusste Laboratorium entwickelt und bietet viele Leistungsmerkmale, die in dieser Preisklasse sonst nicht vorhanden sind.



Die Leistungsfähigkeit der Zweistrahloptik mit holographischem Gitter ist in dieser Geräteklasse unerreicht. Der weite Wellenlängenbereich von 200-800 nm schafft ideale Voraussetzungen für fast alle Anwendungen. Die reine Reflexionsoptik in einem absolut dichten Gehäuse garantiert gleichbleibend hohe Leistungsfähigkeit.

Das übersichtliche Tastenfeld ist leicht zu bedienen. Die Messwertanzeige kann in Extinktion, Transmission oder Konzentration erfolgen. Die Bedienungstasten sind nur mit einer Funktion belegt und ermöglichen so eine sehr einfache Handhabung des Gerätes.

Eine breite Auswahl an leistungsfähigem Zubehör, darunter ein programmierbarer Küvettenwechsler für kinetische Messungen. Müssen viele Proben bei einer bestimmten Wellenlänge gemessen werden, so ist die automatische Durchflussküvette mit Probengeber das ideale Hilfsmittel: bis zu 60 Proben können damit automatisch gemessen werden. Ein Gelscanner, Zubehör für Fluoreszenz- und Reflexionsmessungen und die Probenhandhabung sind erhältlich. Die hochwertige Optik, einfache Bedienung und das umfangreiche Zubehör machen das DMS

70 zum idealen Analysensystem für verlässliche und präzise Ergebnisse im Routinebereich. **Leserdienst 50**

Verbesserte Untersuchungsmethode bei Störungen der Hormontätigkeit

Der Bereich Diagnostica des finnischen Konzerns Farnos hat eine neue und in ihrer Art einzigartige Methode zur immunoradiometrischen Bestimmung von Globulin entwickelt. Die als SHBG-IRMA (Sex Hormone Binding Globuline — Immunoradiometric Assay) bezeichnete Methode erleichtert in erheblicher Weise die Untersuchung von Hirsutismus (übermäßiger Haarwuchs) im Fall des erhöhten Auftretens des männlichen Geschlechtshormons Testosteron bei Frauen. Hirsutismus kann einhergehen mit Störungen des Menstruationszyklus und sogar mit Unfruchtbarkeit. Das Protein Globulin hat unter anderem die Eigenschaft, das Hormon Testosteron zu binden und zu passivieren. Zur Vornahme der SHBG-Bestimmung — und zwar mit Hilfe eines sogenannten Testosteronbindungstest — sind bislang nur sehr wenige Laboratorien in der Lage gewesen. Methoden zur SHBG-Bestimmung in der Praxis stehen überhaupt noch nicht zur Verfügung, weil vor allem die Bevorratung von SHBG in testgerechter Form Schwierigkeiten bereitet.

Die neue SHBG-Methode zeichnet sich nicht nur durch grössere Einfachheit und Schnelligkeit, sondern insbesondere auch durch erhöhte Zuverlässigkeit aus. Da die SHBG-Bestimmung mit einem Testosteron-Test einhergeht, lässt sich auch über Androgenia verlässlicher als früher Aufschluss gewinnen. Der Vorgang dauert nicht mehr als etwa drei Stunden. Die Genauigkeit erhöht sich von rund 35 auf volle 85 Prozent. Die SHBG-Methode kann von vielen Hormonlaborato-



rien angewandt werden, die bislang zu vergleichbaren Tests nicht in der Lage waren. Die früheren Schwierigkeiten bei der SHBG-Bestimmung haben die Farnos-Wissenschaftler durch den Einsatz neuester Technologie in den Griff bekommen. In diesem Sinne kann SHBG-IRMA mit einer ganzen Reihe medizinisch-technischer Verbesserungen aufwarten. Vor allem entfällt die Vorbehandlung der Proben. Ferner ist die Wirkungsweise unabhängig von der Temperatur, der Reaktionszeit und der Zahl der vorzunehmenden Bestimmungen. Der Ausrüstungsstand eines normalen RIA-Labors ist voll ausreichend für SHBG-Bestimmungen nach der neuen Methode. Wie aus dem Bereich Diagnostica des Farnos-Konzerns verlautet, haben insbesondere Konzentration auf die Geschlechtshormonanalytik, gezielter Einsatz von Biotechnik wie auch Forschungsergebnisse aus dem internationalen Bereich zur erfolgreichen Entwicklung der SHBG-IRMA-Methode beigetragen.

Das nach Umfang und Bedeutung grösste Leistungsangebot von Farnos-Diagnostica sind radioimmunologische Versuchsreihen. Aber auch Stoffe aus dem Enzyimbereich gehören zum Produktsortiment. Etwa die Hälfte der Erzeugnisse aus diesem Farnos-Bereich geht in den Export.

Der praxisgerechten SHBG-Bestimmung standen bisher unter anderem die Schwierigkeiten bei der Aufbewahrung von gereinigtem SHBG-Protein entgegen. Ein von dem finnischen Farnos-Konzern neu entwickeltes Verfahren überwindet diese Schwierigkeiten und erschliesst damit der SHBG-Bestimmung breite Anwendungsmöglichkeiten in Hormonlaboratorien. **Leserdienst 51**

Auflegen und ablesen — bis zu sechs Tonnen

Das neue E 1200 Auswertegerät für die MultiRange Waagen von Sauter, der deutschen Schwwestergesellschaft von Mettler, vereinfacht den Wägevorgang auf die Kurzformel «auflegen und ablesen». Dies für Lasten bis zu sechs Tonnen, je nach verwendeter Wägebrücke.

Die einfache Bedienung der E 1200 trägt ebenso zur Resultatssicherheit bei, wie eine übersichtliche Gewichtsanzeige. Die anschliessbaren Wägebrücken zeichnen sich

überdies durch den grossen, dreiteiligen Wägebereich mit flexibler Genauigkeit, den sogenannten MultiRange von Sauter, aus. So leistet beispielsweise eine E 1200 für 60 kg Höchstlast soviel wie drei konventionelle Waagen, dank drei Wägebereichen mit jeweils höchstmöglicher Genauigkeit: bis 15 kg auf 5 g, bis 30 kg auf 10 g und von 30 bis 60 kg arbeitet sie mit 20 g Genauigkeit. Die höchste Genauigkeitsstufe von 5 g ist dennoch über den gesamten Wägebereich verfügbar. Liegt zum Beispiel eine Last von 58 kg auf der Wägebrücke und soll eine weitere Komponente mit hoher Genauigkeit zugewogen werden, reicht ein Tastendruck und das Einwägen beginnt wieder mit der Ablesbarkeit von 5 g.

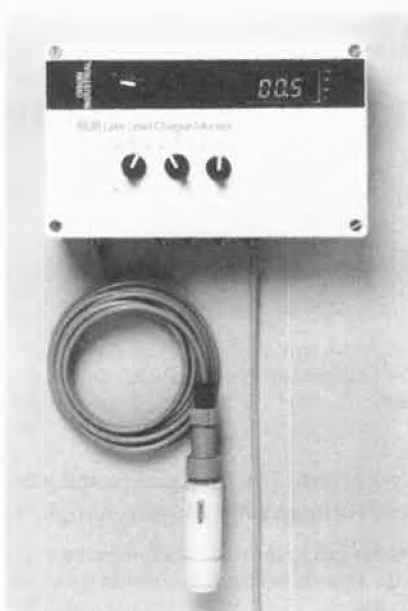


Die MultiRange Wägebrücken lassen sich vielseitig einsetzen, sei es als Bock- oder Tischwaage, als überfahrbare Bodenwaage oder integriert in eine Rollbahn. Für den harten Industrialltag sind sie dank Schutzart IP 65 (Strahlwasser) und Oberlastschutz bestens gerüstet, ebenso wie für den Anschluss an ein betriebsinternes Datenverarbeitungssystem. **Leserdienst 52**

O₂-Monitor

Orion Research hat ihr erfolgreiches Lieferprogramm von Spurenanalysatoren zur chemischen Überwachung von Dampferzeuger-Anlagen um den *neuen digitalen* Sauerstoff-Monitor, Modell 1808 erweitert.

Der Monitor zeichnet sich durch eine hohe Messempfindlichkeit aus. Die untere Erfassungsgrenze für gelösten Sauerstoff ist 1 ppb. Derselbe Monitor kann jedoch auch für höhere Konzentrationsbereiche eingesetzt werden. Es stehen 4 Messbereiche zur Verfügung: 0 bis 20 ppb, 0 bis 200 ppb, 0-20 ppm und 0-200 ppm Sauerstoff. Das Modell 1808 ist somit ein echtes Universalgerät, das sich für einen weiten Einsatzbereich eignet. Typische Anwendungen sind die kontinuierliche



Überwachung von Kraftwerkeinrichtung und deren neuralgische Messpunkte wie Kondensatrücklauf, Entgaserausgang, Kesselspeisewasser und Ecco-Eingang. Der Monitor wurde auch erfolgreich in der chemischen Industrie erprobt und eignet sich in Fischzuchten ebenso wie für Abwasseranlagen.

Die Messelektrode ist eine Clarkzelle mit Blei- und Silberelektroden. Der spezielle Elektrolyt und die PTFE-Membrane sorgen für die gute Erfassungsgrenze und Selektivität. Die Messeinrichtung ist sehr stabil: eine monatliche Eichung genügt. Der mechanische Aufbau ist einfach und robust, um die Wartung auf ein Minimum zu reduzieren. Die ganze Messeinrichtung ist klein, handlich und einfach zu montieren. Die Konstruktion entspricht den höchsten Qualitätsansprüchen, die heute im modernen Industriebetrieb gefordert werden. **Leserdienst 53**

Gasanalytoren für Arbeitsplatzüberwachung

Das Messprinzip der hier vorgestellten Geräteserie basiert auf einem Gasetektor, bei dem das Messgas durch eine Membrane diffundiert, auf einer elektrokatalytischen Elektrode adsorbiert und bei geeigneter Elektrodenpotenz zur elektrochemischen Reaktion gebracht wird. Der Sensor ist für Dauerbe-



trieb ausgelegt und kann durch den Anwender selbst regeneriert werden; die Lebensdauer liegt bei ca. 2-3 Jahren.

Für folgende Gase stehen bereits Sensoren zur Verfügung: CO, NO, NO₂, H₂O, SO₂, Cl₂, HCl, HCN sowie Hydrazin. Je nach Ausführung sind Konzentrationen zwischen 0-1 ppm und 0-600 ppm messbar. Die kompakte Bauweise ermöglicht es, in ein 19"-Gehäuse zwei unabhängige Messgeräte einzubauen. Die Genauigkeit beträgt 2% vom Messbereichsendwert. Zur Weiterverarbeitung des Messwertes steht wahlweise ein 0-100 mV- oder ein 4-20 mA-Ausgang zur Verfügung.

Weiter lieferbar ist eine tragbare Version mit eingebautem Ladegerät sowie ein Personal-Monitor mit Digitalanzeige, akustischem und optischem Alarm. **Leserdienst 54**

Uvikon 860, intelligent, hochwertig und vielseitig

Das neue Uvikon 860 ist die kompromisslose Erweiterung einer erfolgreichen Photometerlinie.

Festhaltend an der bewährten Zweistrahl-Optik, wurden bei diesem Gerät die neuesten Entwicklungen der Elektronik integriert.



Erst die hier verwirklichte Kombination eines Bildschirms mit einem umfangreichen RAM-Speicher erlaubt es, den Bildschirm nicht nur zur Bedienungvereinfachung, sondern auch im Sinne eines eingebauten Rechners zu benutzen. Alle Spektren-Daten werden in einem grossen Speicher zum späteren Gebrauch abgelegt. Operationen wie Spreizung, Mehrfachüberlagerung, Addition und Subtraktion, Bildung von Ableitung und Flächenintegration, können sofort nach erfolgter Messung vorgenommen werden. Die «Hard-Copy» ist in gewünschter Form über einen Printer/Plotter darstellbar.

Neben der normalen Spektrenaufnahme und Verarbeitung können mit dem Uvikon 860 auch Messmethoden wie Absorption gegen Zeit, Fixe-Wellenlänge, Endpunktkinetik und Enzym-Kinetik durchgeführt werden.

Die Eingabe der Messparameter ist denkbar einfach. Das übersichtliche Tastenfeld verfügt über wenige Bedienungselemente. Einmal erstellte, anwenderspezifische Programme werden in einem separaten Speicher abgelegt und können per Knopfdruck wieder abgerufen werden. Zusammen mit dem kom-

pletten Zubehörprogramm ermöglicht das neue Uvikon 860 nahezu alle denkbaren Anwendungen.

Das Gerät wurde von Kontron in der Schweiz entwickelt und wird auch da gefertigt. Dies gewährleistet auch für das Uvikon 860 den überdurchschnittlich hohen Qualitätsstandard, der zum wesentlichen Erfolg der gesamten Produktlinie beigetragen hat.

Leserdienst 55

Reco® — die Elektronik Geräte Serie der Kinematica

Zur Analytica 84 in München bringt Kinematica einen neuen Sammelkatalog über die von ihr hergestellten elektronischen Geräte heraus.

Als Peripherie-Geräte zu den von Kinematica hergestellten und weltweit vertriebenen Homogenisier- und Dispergierapparaten werden eine ganze Anzahl von Drehzahl Stell-, Regel-, Mess- und Konstanthaltegeräten produziert.



Da die zu regelnden Laborapparaturen in alle Welt geliefert werden, müssen auch die elektronischen Geräte den jeweiligen Spannungen, aber auch Vorschriften und Normen entsprechen.

Alle Geräte werden in 110 Volt und 220 Volt hergestellt und sind in SEV/VDE-Versionen lieferbar.

Elektronische Regel- und Messgeräte werden überall da eingesetzt, wo reproduzierbar gearbeitet werden soll, also Versuche mehrmals nachvollzogen oder massstabgetreu von einer Pilotanlage auf eine Industriemaschine umgerechnet werden soll. Kinematica bietet nicht nur Laborgeräte an, sondern auch entsprechende Produktionsmaschinen.

Deshalb schliesst das Reco-Programm auch einen neuentwickelten Leistungsmesser ein. Dieser wird einfach zwischen Antriebsmotor und Regler geschaltet. Er eignet sich für Messbereiche zwischen 0 und 4000 Watt und zeigt den effektiven Leistungsbedarf digital an.

Leserdienst 56

Multiphor II

Das auf dem neuen Multiphor II aufgebaute Horizontalelektrophoresesystem von LKB ist eine weitere bedeutende Errungenschaft der langen LKB-Tradition auf dem Gebiet der Elektrophorese. Seine Entwicklung



verbindet die Erfahrung von gestern mit dem Wissen von heute.

Dieses System wurde von LKB so ausgelegt, dass es ein möglichst breites Applikationsspektrum deckt und zwar alles mit einem einzigen System.

- Unvergleichliche Flexibilität beim analytischen Elektrofokussieren
- Wahlweise drei verschiedene präparative Methoden
- Vollständige Agar- und Immunoelktrophoreseverfahren
- Herkömmliche, SDS-, Disk- und Gradient-PAG-Verfahren
- Neue 2-D-Applikationen und Titrationskurvenanalyse

Die wichtigsten Vorteile des neuen Multiphor II sind:

- Die Aluminium-Kühlplatte (20 x 26 cm) sorgt für höhere Leistung, bessere Auflösung und wirksame Wärmeabfuhr.
- Das Standardgerät LKB Multiphor II umfasst die grosse Kühlplatte sowie sämtliche für das Elektrofokussieren und die Elektrophorese benötigten Elektroden.
- Die Elektrofokussierelektroden sind verschiebbar, um die Flexibilität zu erhöhen und eine dritte Elektrode als Option gestattet die gleichzeitige Analyse von bis zu 96 Proben.
- Das ganze Gerät ist für den sicheren Betrieb mit bis zu 5 kV ausgelegt, somit können Immobiline und ultradünne Gele optimal verwendet werden.

Weitere Informationen über das System Multiphor II erhalten Sie mit: **Leserdienst 57**

Variomag-Vielfachrührsystem

Eine völlig neue Technik im Labor eröffnet ein vollelektronischer Vielfachrührer mit 60 synchron drehenden Rührplätzen. Das Gerät stellt eine bisher nicht bekannte Alternative zu konventionellen Schüttelvorrichtungen dar.

Dieses kompakte Vielfach-Rührsystem eignet sich hervorragend für Reihenuntersuchungen in der Mikrobiologie, Biochemie und Pharmakologie. Es lohnt sich, dieses System bei bestehenden Rühraufgaben einzusetzen bzw. zukünftige Methoden darauf abzustimmen.

Wie alle vollelektronischen Variomag-Rührsysteme arbeitet das Gerät im Dauerbetrieb wartungsfrei. Die Drehzahlen bzw. auch Schüttelfrequenzen können digital eingestellt werden und sind damit reproduzier-

bar.

Die elektronisch erzeugten Rührkräfte sind so effektiv, dass für den gesamten Magnettantrieb nur 7 Watt aufgewendet werden. Dies sind umgerechnet 0,1 Watt pro Rührstelle (!) in dieser leistungsminimierten Ausführung. Trotzdem können viskosere Flüssigkeiten als Wasser damit gerührt werden. In einer etwas stärkeren «P»-Ausführung ist es sogar für cremeartige Medien geeignet.

Diese äusserst geringe Antriebsleistung erlaubt z.B. einen Betrieb in Kälte- oder Klimaschränken, ohne die von konventionellen Rühr- und Schüttelgeräten abgegebene Wärme mit berücksichtigen zu müssen.

Ebenfalls geeignet ist das Rührsystem für Brutschränke mit 100% Luftfeuchte oder für einen Betrieb in korrosiver Atmosphäre.

Wegen der meist hohen Anforderungen an die Hygiene ist das ganze Gerät überall glatt, dazu hermetisch dicht gekapselt und kann so zum Reinigen voll in ein Wasserbad getaucht werden.

Die Stromversorgung mit einem separaten Stecker-Netzteil gewährleistet ein Höchstmass an elektrischer Betriebssicherheit. Dadurch kann die eigentliche Rührvorrichtung mit der bei labormedizinischen Geräten empfohlenen Schutzkleinspannung betrieben werden.

Leserdienst 58

Lambda 7, das schnelle UV/VIS-Spektrophotometer von Perkin-Elmer

Das neue UV/VIS-Spektrophotometer Lambda 7 für die computerunterstützte Analytik von Perkin-Elmer gewährleistet durch seine hohen Registriergeschwindigkeiten von bis zu 1400 nm/min einen ausserordentlichen Probendurchsatz. Das Lambda 7 verfügt über acht «Soft Keys», die mit einer Mehrfach-Bezeichnung versehen sind, welche von der gewählten Methode und Betriebsart sowie von den Parametern abhängen. Diese programmierbaren Funktionstasten ermöglichen dem Analytiker das Instrument sehr schnell einzustellen und die Analysen in minimaler Zeit durchzuführen.

Lambda 7 kann überdies in Verbindung mit dem Softwarepaket PECVU für die computerisierte UV-Spektroskopie und der Datenstation 3600 von Perkin-Elmer gesteuert werden. Dieses Software-Paket stellt für die schnelle Verarbeitung von UV/VIS-Spektraldaten mehr als 45 Befehle zur Verfügung. Typische Anweisungen sind ADDITION, MULTIPLICATION, SUBTRACTION sowie MERGE und DIFF für die Berechnung von Differenzspektren. Dieses abgerundete Softwarepaket offeriert den umfassendsten Befehlssatz für die Datenhandhabung und erlaubt ausserdem auf einer einzigen Diskette 125 Spektren abzuspeichern.

Die Optik des Lambda 7 reduziert das Streulicht auf weniger als 0,002 Prozent, wodurch genaue und lineare Probenmessungen bei Werten von bis zu 4 Extinktionseinheiten möglich sind.

Leserdienst 59

Verfahrenstechnik

Abfüllen von Schüttgütern mit hoher Genauigkeit

Die Kokeisl AG, Aarau, präsentiert an der Interpack 84, Düsseldorf, ihre neuartige Abfülltechnik. Die patentierte Austrag- und Dosiermechanik, speziell geeignet auch für mässig- bis schwerfließende Schüttgüter, gewährleistet eine einfache, produkteschonende und präzise Produkte-Entnahme.



Ohne zusätzliche Abzugseinrichtungen wie Schnecken, Vibratoren und andere mechanische oder pneumatische Einrichtungen erfolgt die Entnahme *direkt* auf die unter dem Austragungsorgan positionierte Waage. Zusammen mit der eigens dazu entwickelten Abfüllsteuerung lassen sich die Entnahmen derart ansteuern, dass die Abfüllgenauigkeit praktisch der Messgenauigkeit der eingesetzten Waage entspricht.

Die Messgenauigkeit ergibt sich aus der vom Eichgesetz zugelassenen Teilung, welche von der Kapazität der Waage abhängig ist. Je nach Sollgewichten der vorgesehenen Abfüllungen können eine oder mehrere Waagen unter die Entnahmestationen positioniert werden. Mit dem Kokeisl-Abfüllsystem werden somit die Wiegegenauigkeiten voll und ganz ausgenutzt.

Aufgrund der Universalität der Kokeisl-Standard-Elemente und der damit gegebenen präzisen Materialstrom-Abfüllungen ergeben sich neue Möglichkeiten für Einzelkomponenten-Abfüllungen wie z.B. in Fässer, Säcke, u.a. sowie für die automatische Zusammenstellung mehrerer Komponenten.

Leserdienst 60

Andritz-Siebbandpressen von Alfa

Die Firma Alfa Ingenieurbüro AG in Rheinfelden hat ihr Angebot für die industrielle und kommunale Schlammentwässerung durch einen weiteren Baustein erweitert:

die Siebbandpressen von der Maschinenfabrik Andritz AG.

Die Maschinenfabrik Andritz AG ist ein österreichisches Unternehmen, an dem die Firma Sulzer-Escher Wyss Zürich beteiligt ist.

Andritz verfügt als Hersteller von Maschinen für die Papierherstellung über grosse Erfahrung in der Konstruktion von Siebbandpressen, die in der kommunalen und industriellen Abwasserreinigung für die Schlammentwässerung eingesetzt werden.

Weitere Unterlagen über die Andritz-Siebbandpressen erhalten Sie mit:

Leserdienst 61

Fasswärmekammern

In Produktionsbereichen wo regelmässig Fassinhalte erwärmt oder warmgehalten werden müssen, ist der Einsatz einer Wärmekammer angebracht.

Solche Wärmekammern bestehen in der Regel aus Stahlblech innen und aussen. Die doppelwandige Konstruktion wird durch Stahlprofile (U- oder T-Profile) verstärkt. Jede Kammer ist mit einer ausreichenden starken Mineralwollschicht nach aussen abgedämmt: je nach Kammergrösse zwischen 80 und 120 mm.

Die Heizung erfolgt über Spiral-Rippenrohre oder elektrische Heizstäbe, die je nach Kammerbauart in der Rückwand oder in beiden Seitenwänden angeordnet sind. Bei Dampf-Wärmekammern wird auf dem Gehäusedach der Dampfregler aufgebaut; Sollwerteneinstellung: 30 bis 100°C, 50 bis 120°C oder 80 bis 150°C (Sonderbereiche sind möglich). Der günstigste Einbauort zur Platzierung des Thermostatfühlers wurde durch Versuchsanordnungen ermittelt. Bei der Elektroversion ist der Schaltkasten an einer Seite angeordnet. Er enthält die komplette Elektrosteuerung mit Schaltschützen, Klemmen und die thermostatische Regelung mit nachgeschaltetem Begrenzer. Einstellbereich normal 30 bis 100°C oder 50 bis 300°C (auch hier sind Sonderbereiche möglich). Auf dem Kammerdach befinden sich ein oder — je nach Ausführung und Grösse — mehrere Umluftventilatoren, die für ein gleichmässiges und schonendes Aufheizen der Fassinhalte sorgen. Auf die aufgebaute Drosselklappe kann, bei in der Kammer entstehenden Dämpfen, bauseits ein Absaugkanal vorgesehen werden. Die Wärmedämmtüren, ein- oder doppelflügelig, sind je nach Ausführung und Grösse an beiden Stirnseiten, sog. Durchlauftyp, mit Kugelfederverschluss ausgestattet. Die Kammern sind somit auch von innen zu öffnen. Anschlussspannungen sind 220/380 Volt. Sonderspannungen sind möglich.

Die Fässer können einzeln, über einen Rollenbahnvorbau oder Paletten per Gabelstapler, dann z.B. auf Gitterrosten stehend, eingebracht werden. Ein Spundloch der Fässer



ist vor Heizbeginn zu öffnen, da sonst im Fass ein Überdruck durch freiwerdende Dämpfe entstehen könnte.

Für evtl. ausgelaufenes Medium kann eine Auffangwanne mit seitlichem Auslaufstutzen eingebaut werden.

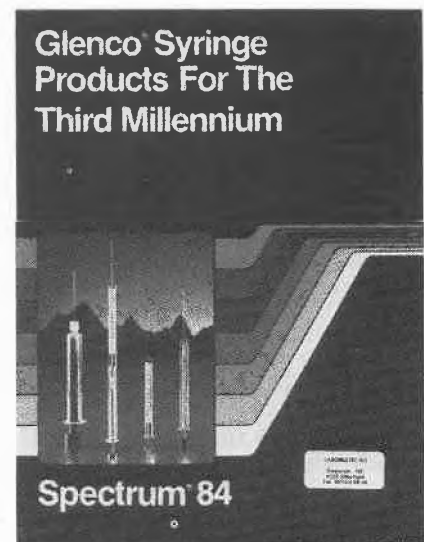
Leserdienst 62

Neue Firmenschrift

Neuer Spritzen-Katalog

Neuer Spritzen Katalog der Firma Spectrum Laboratories Inc. (USA, ehemals Glenco Scientific Inc. (USA) ist ab sofort bei der Firma Labomatic AG, Allschwil, Tel. 061/63 6040 erhältlich. Das Programm umfasst Mikroliter-Spritzen, gasdichte Hochdruck-Spritzen und diverses Zubehör.

Leserdienst 63



Solbox®: Ein neuer Verdampfer

Der Solbox-Destillationsapparat zur Rückgewinnung stark verschmutzter Lösungsmittel (auch brennbarer und wasserlöslicher) ist weiter verbessert worden. Er hat sich besonders bei der Aufarbeitung von Abfällen mit klebrigen und hochviskosen Rückständen bewährt, welche in den herkömmlichen Ap-



paraten sehr problematisch sind. PVC-Massen für Bodenbeläge, Textilbeschichtungsabfälle und Ablagerungen können ebenso gut wie Abfälle aus der Lack- und Farbenproduktion aufgearbeitet werden. Dank Schaber, welche die Heizfläche sorgfältig säubern, werden Hot-spots und unerwünschte Zersetzungen vermieden. Die Produktionsleistung bleibt gleichmässig und die Destillationsrückstände fallen fast ausnahmslos in fester, leicht zu entsorgender Form an.

Das Destillat von hoher Qualität kann normalerweise in den Produktionsprozess zurückgeführt werden und erlaubt sehr kurze Amortisationszeiten. Die marktgerechte und problemorientierte Entwicklung hat zu einem kompakten, praktischen und effizienten verfahrenstechnischen Apparat geführt. Die Totalreinigung lässt sich auch in extremen Fällen durch Ausfahren des Rührwerks und Kippen der Blase leicht durchführen.

Die neu konzipierte Steuereinheit erlaubt einen weitgehend überwachungsfreien Betrieb und bietet Gewähr für absolute Sicherheit. Die getrennte Überwachung der Blasen- und Heizflächentemperaturen erlaubt es zudem, den Destillationsprozess nach den jeweiligen Anforderungen präzise zu führen.

Die Vakuumdestillation und der halbkontinuierliche Betrieb sind ebenfalls möglich.

Leserdienst 64

Chemie-Wirtschaft**Der Chemie-Aussenhandel im 1. Quartal 1984: markante Zunahme sowohl bei den Exporten wie bei den Importen**

(IC) Im 1. Quartal 1984 ist bei den Chemie-Exporten ein Anstieg von 14,4% auf 3'241,4 Mio. Fr. zu verzeichnen (Vorjahr: + 0,1%). Die gesamtwirtschaftliche Veränderung bei den Exporten beträgt 14,0% (Vorjahr: -3,0%).

Was die Chemie-Importe betrifft, so haben sich diese im 1. Quartal 1984 um 14,9% auf 1'953,0 Mio. Fr. erhöht (Vorjahr: + 3,9%). Die gesamtwirtschaftliche Importzuwachsrate beläuft sich auf 15,5% (Vorjahr: + 6,2%).

Der weltweite Konjunkturaufschwung hat sich auf die Tätigkeit der Chemie relativ rasch übertragen. Als Sonderfaktor muss die amerikansiche Landwirtschaftspolitik erwähnt werden. Die im Jahre 1983 erlassenen Einschränkungen der Produktionsflächen spielen dieses Jahr keine bedeutende Rolle mehr, sodass bei Agrochemikalien ein grosser Nachholbedarf besteht.

Wir suchen für die Leitung eines Labors in der Analytischen Forschung und Entwicklung Pharma einen promovierten

Hochschul-Chemiker

Die Tätigkeit umfasst sowohl die selbständige Bearbeitung der analytischen Aufgaben von Entwicklungsprojekten wie auch die Ausarbeitung neuer Analysemethoden für die Qualitätskontrolle, z.B. Gehalts- und Reinheitsbestimmungen für Wirk- und Hilfsstoffe.

Dem Stelleninhaber bieten sich Möglichkeiten für angewandte Forschungsarbeiten inkl. Vorträge und Publikationen.

Wesentliche Voraussetzung für diese Aufgabe sind solide Kenntnisse in moderner Analytik, besonders Bioanalytik. Zudem erwarten wir Selbständigkeit und Verantwortungsbewusstsein.

Interessenten für diese Stelle bitten wir um eine ausführliche schriftliche Bewerbung.

Sandoz AG, Personalabteilung, Ref. 8440
Postfach, 4002 Basel
Tel. 061 24 22 75 (Herr J. Brunner)

SANDOZ

Exporte: + 14,4%

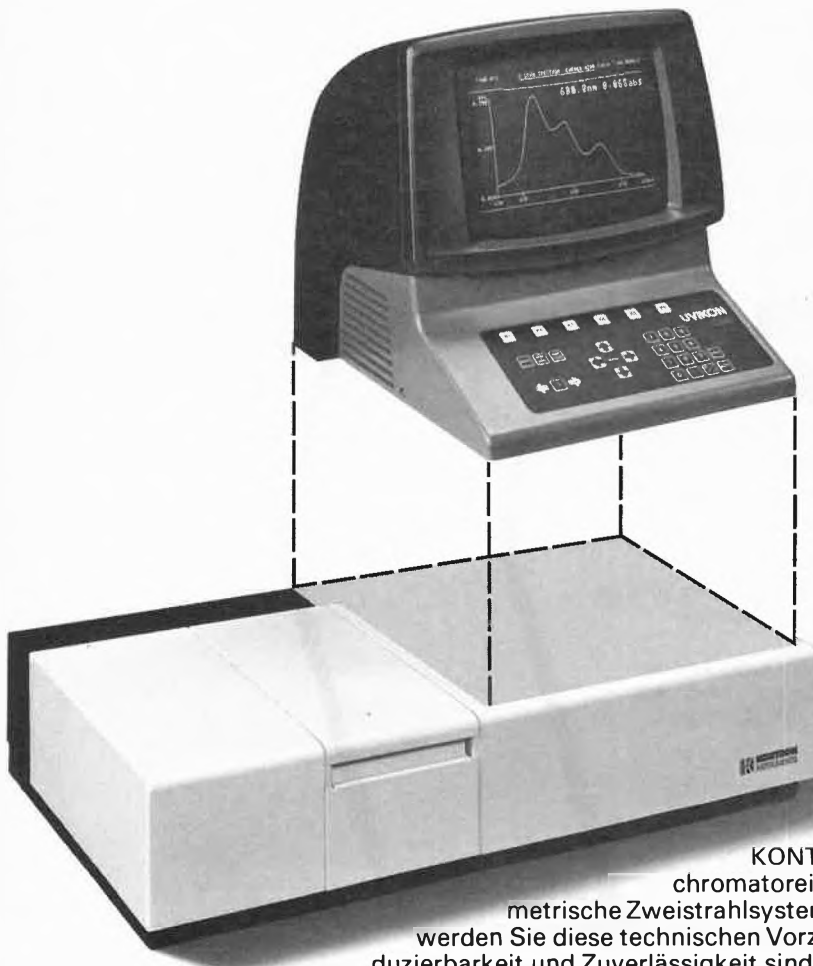
Im Verlaufe des 1. Quartals 1984 verzeichneten alle Produktgruppen Exportzunahmen. Überdurchschnittliche Zunahmen wiesen die folgenden Gruppen auf: Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel (+ 55,5% auf 289,8 Mio. Fr.), Sprengstoffe und pyrotechnische Waren (+ 34,9% auf 6,5 Mio. Fr.), photochemische Erzeugnisse (+ 32,7% auf 53,1 Mio. Fr.), anorganische Erzeugnisse (+ 25,6% auf 68,7 Mio. Fr.), aetherische Öle, Riech- und Aromastoffe (+ 22,4% auf 182,2 Mio. Fr.), sowie Farbstoffe (+ 22,0% auf 395,4 Mio. Fr.). Positive Entwicklungen kennzeichneten auch die restlichen Produktgruppen: Gerbstoffe, Lacke, Farben, Kitte (+ 19,3% auf 70,5 Mio. Fr.), Hilfsmittel und andere Chemikalien (+ 19,2% auf 83,9 Mio. Fr.), organische Erzeugnisse (+ 15,0%

auf 619,7 Mio. Fr.), Reinigungsmittel (+ 13,6% auf 62,5 Mio. Fr.), ungeformte Kunststoffe, ohne Halbzeuge (+ 13,0% auf 157,3 Mio. Fr.), Eiweiss- und Klebstoffe (+ 12,7% auf 22,9 Mio. Fr.), Kosmetika und Parfümerien (+ 10,0% auf 58,0 Mio. Fr.), chemische Düngemittel (+ 4,2% auf 3,4 Mio. Fr.) und Pharmazeutika (+ 2,7% auf 1'67,4 Mio. Fr.).

Importe: + 14,9%

Unterschiedliche Entwicklungen wiesen die einzelnen Produktgruppen bei den Importen auf. Überdurchschnittliche Steigerungen konnten bei folgenden Gruppen festgestellt werden: Chemische Düngemittel (+ 28,0% auf 59,2 Mio. Fr.), aetherische Öle, Riech-

und Aromastoffe (+ 27,5% auf 78,2 Mio. Fr.), ungeformte Kunststoffe, ohne Halbzeuge (+ 24,3% auf 279,1 Mio. Fr.) sowie Farbstoffe (+ 20,6% auf 141,0 Mio. Fr.). Ferner wiesen folgende Gruppen Zunahmen auf: Hilfsmittel und andere Chemikalien (+ 18,5% auf 100,7 Mio. Fr.), photochemische Erzeugnisse (+ 18,4% auf 90,1 Mio. Fr.), Kosmetika und Parfümerien (+ 16,3% auf 63,6 Mio. Fr.), organische Erzeugnisse (+ 15,0% auf 546,5 Mio. Fr.), anorganische Erzeugnisse (+ 12,0% auf 126,6 Mio. Fr.), Pharmazeutika (+ 10,2% auf 322,5 Mio. Fr.) sowie Eiweiss- und Klebstoffe (+ 0,4% auf 18,1 Mio. Fr.). Die Sprengstoffe und pyrotechnischen Waren verzeichneten einen Rückgang von 76,8% auf 4,6 Mio. Fr. und die Reinigungsmittel gingen um 0,1% auf 36,1 Mio. Fr. zurück.



UVIKON 860

1

Das Uvikon 860 lässt die Intelligenz des Mikroprozessors für Sie arbeiten. Standardmässig sind eine grosse Anzahl von Mess- und Rechenmethoden integriert.

Intelligent.

Der grosse, hochauflösende Bildschirm ermöglicht die übersichtliche Darstellung von Parametern und Daten. Dank UVISOFT-Keys können die Möglichkeiten des Bildschirms voll ausgenutzt werden.

2

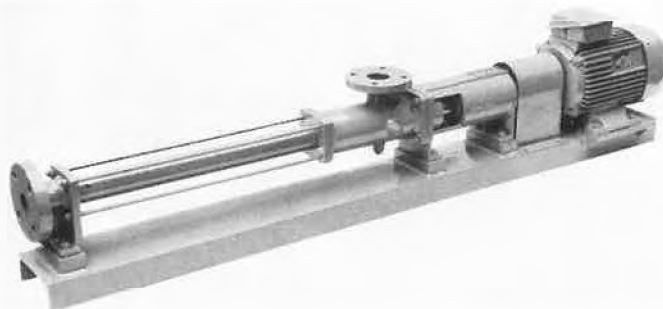
Die Präzisions-Optik verfügt über ein holographisches Konkavgitter (blazed) und hat sich schon in Tausenden von

Hochwertig.

KONTRON-Spektralphotometern bewährt. Vom Monochromatoreingang bis zum Photomultiplier ist das absolut symmetrische Zweistrahlensystem abgedichtet. Beim Arbeiten mit dem Uvikon 860 werden Sie diese technischen Vorzüge schätzen. Denn hohe Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit sind hervorragende Merkmale der Uvikon-Optik.



Neue Hochdruckpumpen für Umkehrosmoseanlagen



BORNEMANN ANLAGENTECHNIK AG

Dornacherstrasse 210 · 4053 Basel · Tel. 061-35 67 67/35 67 66 · Telex 63649 bag ch

Umkehrosmose-Ultrafiltration

Stofftrennung, z.B. in der Wasseraufbereitung, Rückgewinnung bzw. Abscheidung von Schwermetallen, Konzentratherstellung, Anwendung in der Biomedizin, Reinstwasserherstellung, z.B. für die Elektronikindustrie.

Chemische und petrochemische Industrie

Absorptionsprozesse unter Hochdruck, Akylierung, Einsatz in Lösungsmittelrückgewinnungsanlagen, Entkrustung bzw. Entschlackung, Einspritzen oder -sprühen in Prozessanlagen, Ätzzvorgänge, Laugenbehandlung.

Leserdienst 8



3. Vielseitig.

Umfangreiche Methoden- und Datenspeicher stehen zur Verfügung. Durch freie Programmierung haben Sie Zugriff auf alle internen Kommandos des Gerätes. So können Sie eigene Programme für Ihre speziellen Applikationen erstellen.

Beim Durchführen eines Wellenlängenscans erfolgt eine sofortige Darstellung des Spektrums, gleichzeitig werden alle Daten abgespeichert. Die Darstellungsform der Spektren können Sie später beliebig ändern und als «Hardcopy» ausplotten lassen.

Bis zu 12 Spektren können gleichzeitig auf dem Bildschirm dargestellt werden. Für spezielle Anwendungen steht Ihnen ein umfangreiches Zubehörprogramm zur Verfügung.

UVIKON 860. Der neue Standard in der Spektroskopie.



KONTRON AG Analytik · 8048 Zürich · Bernerstrasse-Süd 169 · Tel. 01/435 4111
Bern 031/45 96 25 · Birsfelden 061/42 88 66 · Lausanne 021/33 38 11

Leserdienst 15

Unsere Chemie- Förderung

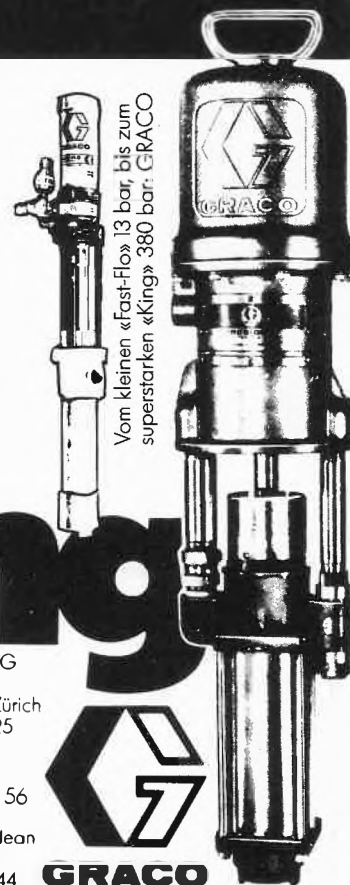
Unser Beitrag zur Chemie-Förderung: pneumatisch, hydraulisch oder elektrisch betriebene Förderpumpen. Zum Fördern, Ab- und Umfüllen oder zur Umwälzung nahezu aller niedrig- und hochviskosen Flüssigkeiten. GRACO – einer der weltgrössten Hersteller von Pumpensystemen, offeriert für jeden Einsatz die richtige Systemlösung. Verlangen Sie mehr Informationen unter dem Stichwort «Chemie-Förderung», denn wir beraten Sie gerne massgeschneidert.

GRACO – Hochdruck dank Kolbentechnik.

dimatec System AG
Schulhausstrasse 3
8617 Mönchaltorf-Zürich
Telefon 01/948 05 25
Looslistrasse 14
3027 Bern
Telefon 031/56 00 56
dimatec SA
27D, ch. Source-St-Jean
1219 Aire-Genève
Telefon 022/96 44 44



Vom kleinen «Fast-Flo» 13 bar, bis zum superstarken «King» 380 bar: GRACO



Leserdienst 16

An der **ilmac 84*** werden wir uns ganz sicher bei einem Freundschaftstrunk treffen!

In der Halle 321
Stand 333

Auf alle Fälle laden wir Sie herzlichst ein, an unserem CHIMIA-Stand vorbeizukommen und einige ganz ungezwungene Momente bei uns mit einem kühlen Trunk zu verbringen. Gerne werden wir Ihnen bei dieser Gelegenheit erklären, dass die CHIMIA als offizielles Organ des Schweiz. Chemiker-Verbandes nichts Gemeinsames mit, wir möchten fast sagen, «Chemieboulevard-Publikationen» hat.

Übrigens machen Sie es doch so wie wir: Zeigen Sie mit einem Inserat, dass auch Sie der Chemiewelt an der Ilmac etwas zu sagen haben. Wir beraten Sie gerne und stehen auch telefonisch, 061 23 66 06, und persönlich immer zu Ihrer Verfügung. Wir freuen uns auf ein baldiges Wiedersehen.

Die Formel für Ihre Werbung, wenn Sie Chemiefachleute lückenlos ansprechen möchten:



In Partnerschaft für eine Top-Fachzeitschrift: Schweizerischer Chemiker-Verband, Herausgeber; Birkhäuser AG, Gesamtherstellung; Assa Schweizer Annoncen AG, Inseratenregie.

* 9. Internationale Chemie-Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik vom 11.–14.9.1984 in Basel, veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband.

Forschung, Wissenschaft

Uses of the Chiral Sulfoxide Group in Asymmetric Synthesis*

Guy Solladié

Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Université Louis Pasteur, F-67008 Strasbourg, France

Abstract

The purpose of this article is to show how useful a chiral sulfoxide group can be in asymmetric synthesis. Only two kinds of reactions [1] will be described: aldol type condensation of ester enolates activated by a chiral sulfoxide group and reduction of β -ketosulfoxides. Furthermore several synthetic applications will be described, one of these being the access to optically active α -Tocopherol (vitamine E).

It has been known for decades that suitably substituted tricoordinate sulfur compounds having a pyramidal structure, such as sulfonium salts, sulfoxides and sulfinate esters, contain a chiral sulfur atom and thus in principle, are resolvable into optically active enantiomeric forms.

The sulfoxide group is peculiarly characterized with respect to any other chiral group by the presence of at least three different kinds of ligands from the stereoelectronic point of view: the lone-pair of electrons, the oxygen atom and two alkyl or aryl groups. The activation parameters for pyramidal inversion for several series of dialkyl, diaryl and alkyl aryl sulfoxides have been determined [2].

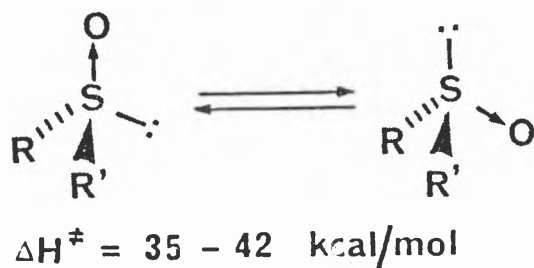


Fig. 1: Thermal stability of sulfoxides

These values show that, in most cases, the thermal stereomutation of sulfoxides occurs at a fairly high rate only at about 200°C. Sulfoxides have therefore a notable optical stability.

However the pyramidal inversion of sulfoxides can be also promoted by acidic catalysis. The first report [3] was the observation that 1-menthyl 1-p-Toluenesulfinate underwent mutarotation very slowly. It was later shown that indeed this epimerization as well that of sulfoxides was also catalyzed by hydrogen

*) Lecture given at the University of Basel on March 2, 1984.

chloride and proceeded through an achiral dichloro-intermediate [1a, 4]:

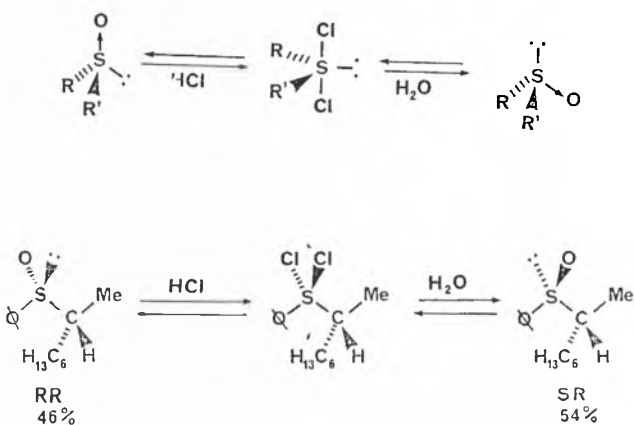


Fig. 2: Acido-catalyzed racemization of sulfoxides

The synthetic utility of sulfoxides arises from the ability of sulfur to stabilize negative charges on an adjacent carbon atom, a property which has been especially important in the development of new ways to form carbon-carbon bonds.

It is well known that the presence of a sulfide, sulfoxide or sulfone group enhances the thermodynamic acidity of an adjacent proton. The results given in the next table show that the acidity of a proton α to a sulfoxide group is just in between those of a benzylic proton and a proton α to a carboxylate function.

Table 1:

Compound	PK_A
R-CH ₂ NO ₂	10
R-CH ₂ COR	20
R-CH ₂ CO ₂ R	25
CH ₃ -SO ₂ -CH ₃	29
CH ₃ -SO-CH ₃	33
AR-CH ₃	41
CH ₄	44

I. Aldol Type Condensations

Our first study concerning the use of chiral sulfoxide in asymmetric synthesis was in the field of aldol type condensations of ester enolates.

The *Reformatsky* reaction was certainly the first asymmetric synthesis described in this area. However the results [5] reported in fig. 3 show two typical examples of the condensation of menthylbromoacetate. The enantiomeric excesses are generally poor and chemical yields are good only from aromatic carbonyl compounds.

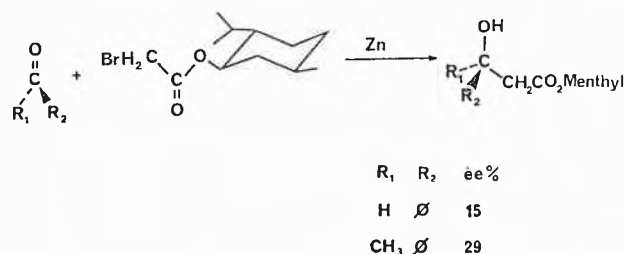


Fig. 3: Asymmetric Reformatsky reaction

More recently we published a complete study [6] concerning the condensation of menthyl acetate at low temperature in presence of diethylamino magnesium bromide. The main advantage of this reaction with respect to the *Reformatsky* reaction is the low reaction temperature which lead to enantiomeric excesses around 50%. But again this reaction gave good chemical yields only from aromatic ketones.

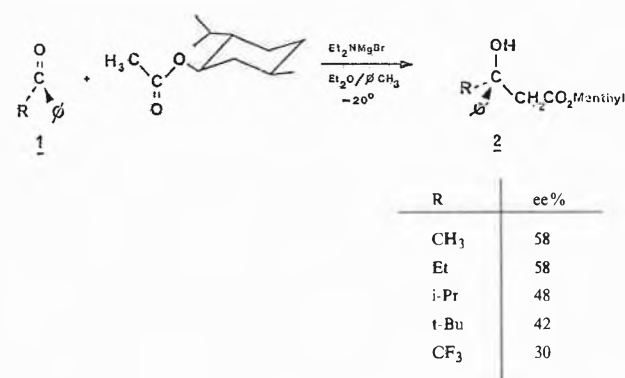


Fig. 4: Asymmetric aldol condensations of methylacetate

For such aldol type condensation of ester enolates, a cyclic transition state is generally admitted. In the case of menthyl acetate or menthyl bromoacetate, the relatively low steric interactions between the prochiral and the chiral centers should explain the low asymmetric induction.

However if we consider this cyclic transition state it can be imagined that an inducing chiral moiety might also be placed around the metal atom (zinc or magnesium) by chelation of a chiral ligand. Alternatively, the methylene carbon might carry a chiral group other

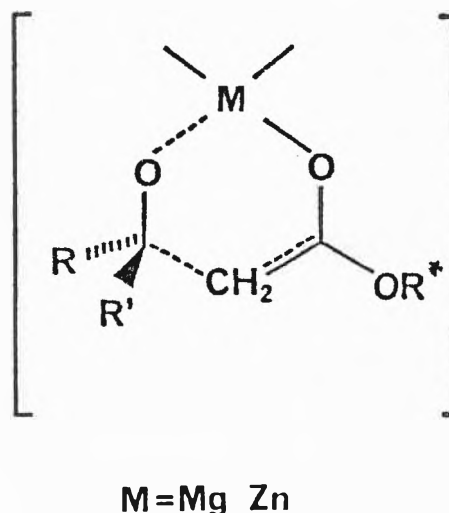


Fig. 5: Aldol type condensation of ester enolates

than a chiral ester group in order to increase the interactions with the prochiral center.

The first approach was developed by Guette [7], who used, in a *Reformatsky* reaction, the bidentate ligand sparteine. Condensation of benzaldehyde with ethyl bromoacetate under such conditions yielded 21% of the corresponding β -hydroxy ester with 94% ee. From acetophenone the ee was only 38% and the chemical yield was 16%. In the favored transition state there is a minimization of interactions between hydrogens attached to C-15 of the sparteine and the phenyl ring of the carbonyl compound. Although in the case of benzaldehyde the stereoselectivity was remarkable, the low chemical yield makes this reaction of little synthetic utility.

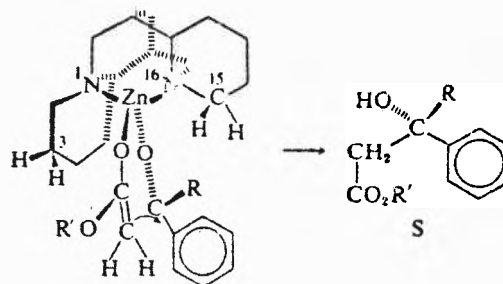


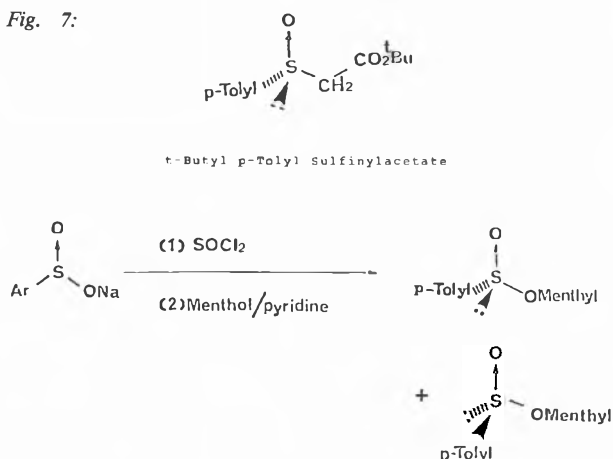
Fig. 6: Asymmetric *Reformatsky* reaction in presence of (-) sparteine

We developed the second approach by introducing a chiral sulfoxide group on the methylene carbon atom α to the ester function.

The question was: how to prepare optically active *t*-butyl *p*-Tolylsulfinyl acetate?

The usual way to obtain optically active sulfoxides is from menthylsulfinates which is obtained as a mixture of two diastereoisomers by esterification of sulfinic acid with *l*-menthol followed by separation of the 2 diastereoisomers by crystallization.

Fig. 7:



In order to avoid this diastereoisomers separation we choosed to use the acidic epimerization of sulfur to isomerize one diastereoisomer into the other. As shown on fig. 8, in acetone-hydrochloric acid the two diastereoisomers are equilibrated and the equilibrium is readily displaced towards the diastereoisomer (-) S which precipitates from the solution: in 2 days a 90% yield was obtained through this second order asymmetric transformation [8].

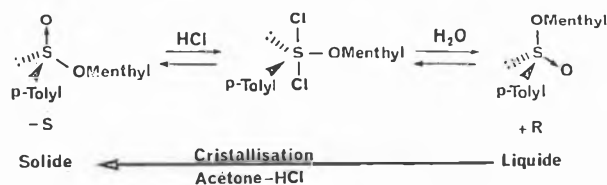


Fig. 8: Sulfur epimerization of menthyl sulfinate

As shown by Andersen [9] optically active sulfoxides are readily obtained by displacement of the O-menthyl group of the menthylsulfinate by a Grignard reagent through a S_N2 -process. In order to get the corresponding sulfinyl ester we displaced the menthyl group by the magnesium enolate of t-butylacetate with a 90% yield [9, 10]. The R absolute configuration at sulfur was determined by ORD from a positive Cotton effect at 250 nm [11].

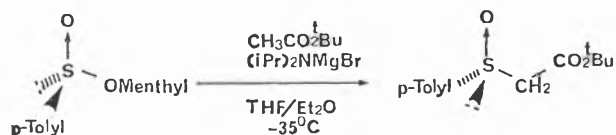


Fig. 9: Synthesis of chiral t-butyl p-tolyl sulfinyl acetate

The enantiomeric purity of sulfinyl ester was easily determined by NMR in presence of a chiral europium complex [10].

The next figure reports the general synthetic scheme to prepare optically pure t-butyl p-tolyl sulfinyl acetate (+) R, with a 90% yield in each step.

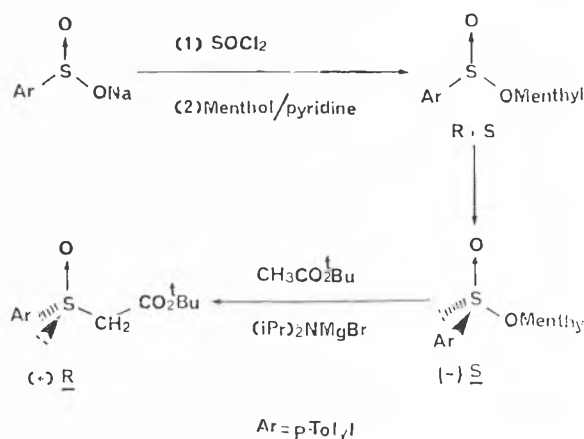


Fig. 10: Synthesis of optically active t-butyl p-tolyl sulfinyl acetate

Aldol type condensations of the enolate anion of racemic ethyl phenylsulfinyl acetate on carbonyl compounds had already been reported by Kunieda and co-workers [12] who showed that such condensations could occur only if the enolate anion was prepared using a Grignard reagent as a base. However the product diastereoisomeric ratios were not determined.

We have thoroughly investigated the condensation of R (+) t-butyl p-tolylsulfinyl acetate with aldehydes and ketones in the presence of t-butylmagnesium bromide and have demonstrated the high stereoselectivity of this aldol type condensation [13].

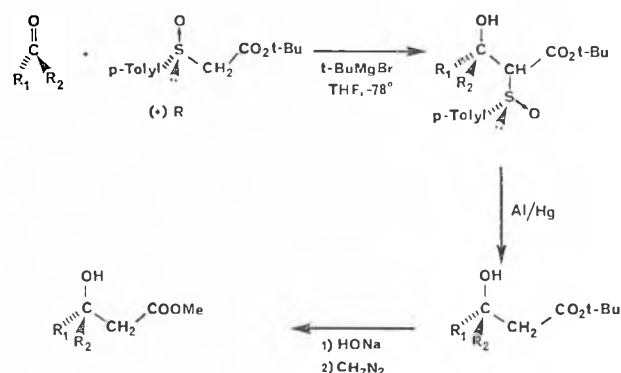
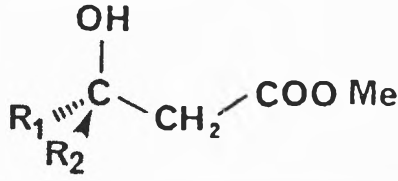



Fig. 11: Asymmetric aldol type condensation of (+) R t-butyl p-tolylsulfinyl acetate

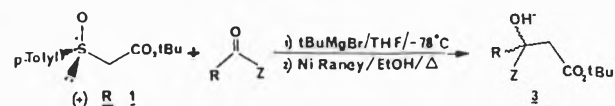
The results listed in table 2 show that chemical yields are generally higher than for most aldol-type condensations of ester enolates, mainly because of the chemical activation of the methylene group by the sulfoxide which makes this reaction suitable for any aldehyde or ketone. This is in contrast to the Reformatsky reaction or the condensation of menthylacetate, either of which gave good yield only with aromatic ketones. The results also show that high asymmetric induction is generally observed. Two exceptions are α -ketoesters (ethyl pyruvate) and trifluoro-methylphenyl ketone.

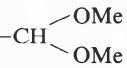
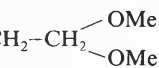
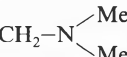
Table 2: Asymmetric syntheses of β -hydroxyesters from chiral *t*-butyl α -sulfinylacetate


R ₁	R ₂	Chemical yield	Enantiomeric excess %	Absolute configuration
H	Ph	85%	91%	(-) <i>S</i>
CH ₃	Ph	75%	68%	(-) <i>S</i>
Ph	CF ₃	75%	20%	(+) <i>R</i>
H	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	80%	86%	(-) <i>R</i>
H	C ₃ H ₇ 	65%	70%	<i>S</i>
H	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	74%	80%	<i>R</i>
H	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	80%	83%	<i>R</i>
CH ₃	cyclohexyl	88%	95%	(-) <i>S</i>
CH ₃	CO ₂ Et	80%	8,5%	(+) <i>S</i>
CH ₃	(CH ₂) ₂ OAc	90%	40%	

The presence of oxygen atoms in β , δ or α with respect to the prochiral carbonyl decreases drastically the asymmetric induction [14] and a β -aminoketone does not react anymore with sulfinyl-ester probably because of chelating effects (table 3).

Table 3:



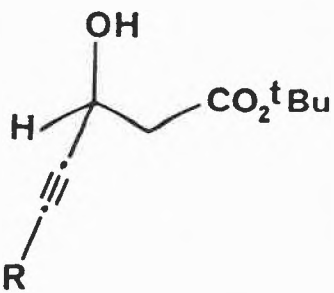
R	Z	Yield %	ee %
CH ₃	-CO ₂ Et	80%	8%
CH ₃	-CH 	60%	10%
CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ 	57%	8%
CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -OAc	90%	40%
CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ Me	63%	50%
H	-(CH ₂) ₃ -CO ₂ Me	76%	60%
CH ₃	-CH ₂ -N 	-	-

α - β unsaturated aldehydes as well as propargylic aldehydes [15] gave also very high enantiomeric excesses (table 4).

In defining the role of the base in such a condensation we confirmed that no condensation product is obtained from reactions using *t*-butyl lithium or sodium hydride as a base.

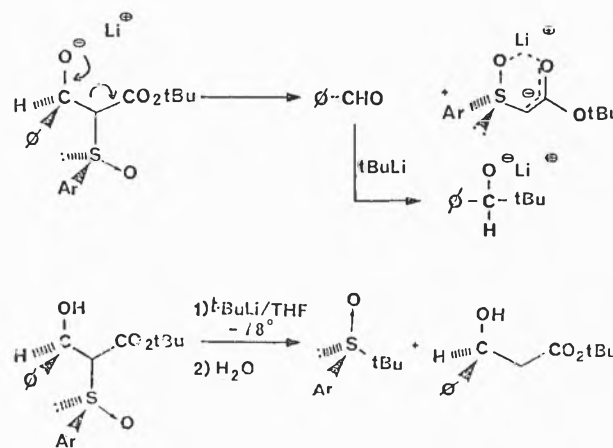
Furthermore when the adduct, the β -hydroxy β sulfinyl ester is treated by *t*-BuLi, we observed two competitive processes: a retroaldolisation reaction and a li-

Table 4:



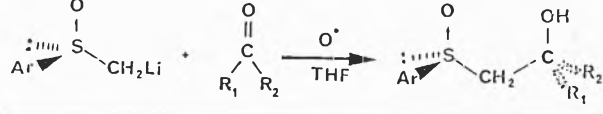
R	Chemical Yield %	enantiomeric excess %
Ph	75%	> 90
<i>n</i> -Pr	73%	90
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	53	90
<i>t</i> -Bu	60	84

gand exchange on sulfur [8]. The retroaldol process in the *t*-butyllithium case is due mainly to the more ionic nature of an O-Li bond than an O-Mg bond.

Fig. 12: Stability of β -hydroxy β -sulfinyl acetates in presence of *t*-BuLi

Some literature results [12] showed also that the condensation of carbanions α to a chiral sulfoxide to car-

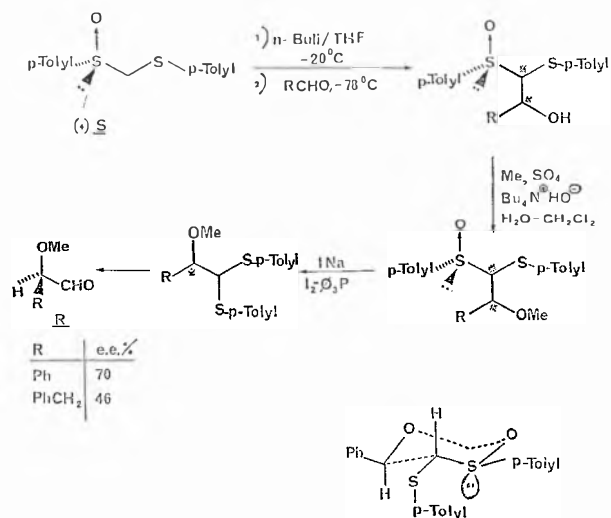
Table 5:



R ₁	R ₂	% diastéréoisomères
Me	Et	50/50
	<i>i</i> Pr	51/49
	<i>t</i> Bu	53/47
∅	CH ₃	67/33
	<i>t</i> Bu	70/30
	C ₆ H ₁₁	59/41

bonyl compounds gave poor asymmetric induction (table 5) results showing that the ester function is also an important factor in the stereo-chemical recognition.

The sharp contrast between the extent of asymmetric induction for carbanions α to a chiral sulfoxide and enolate anions of α -sulfinyl esters can be attributed to the capacity of the ester function to chelate. The presence of magnesium permits the formation of highly chelated transition states or intermediates, in addition to providing electrophilic assistance to the carbonyl approach. A result reported later by *Scolastico* [16] for the condensation of the chiral thioacetal monosulfoxide with aldehydes has confirmed the importance of a chelating function: in this case the sulfide cannot be chelated on the metal and the extent of asymmetric induction is lower.



A spectroscopic study of metallated α -sulfinylesters by ¹³C-NMR did not show any significant difference between lithium and magnesium species which could be responsible for disparate behavior [17].

The determination of the absolute configuration of the second chiral center formed during the condensation (that of the hydroxylic center was determined by desulfuration leading to known β -hydroxy esters) was performed by stereospecific pyrolytic elimination of the sulfoxide group giving an enol acetate. The relative stereochemistry of this enol was determined by Nuclear Overhauser Effect in ¹H-NMR [8].

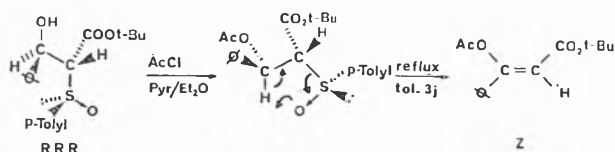


Fig. 14: Determination of the relative configuration of the two chiral centers created by asymmetric addition of *R* t-butyl sulfinyl acetate to benzaldehyde

From these results it is now possible to propose a model that can be useful for predicting the absolute configuration of the major diastereoisomer.

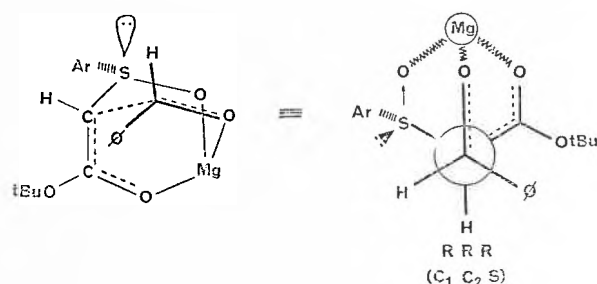


Fig. 15: Model for predicting the absolute configuration in the asymmetric additions of *R* t-butyl p-tolyl sulfinyl acetate to carbonyl compounds

Starting from the O-metallated and chelated structure from the enolate anion and assuming electrophilic assistance of magnesium to the carbonyl approach, the model results from the following considerations:

1. The carbonyl compound approaches the anion from the side where the sulfur lone pair is located, not on the side where the aromatic ring is located.
 2. That face of the carbonyl is preferred for which the steric and electronic interactions between the carbonyl substituents and the sulfoxide group are minimized.
- An application of this aldol-type asymmetric synthesis was reported by Corey during the later stages of the total synthesis of maytansine [18]. The asymmetric induction was 86%.

Fig. 16 see next page

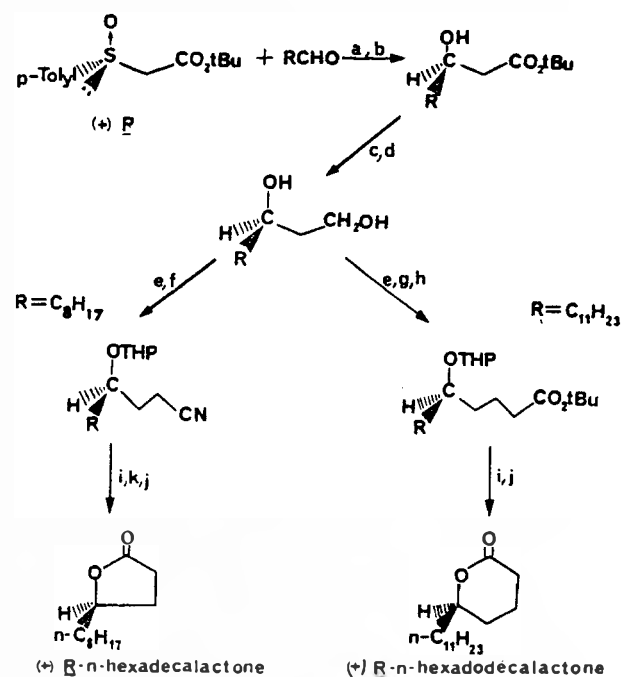


Fig. 17: Asymmetric synthesis of lactones

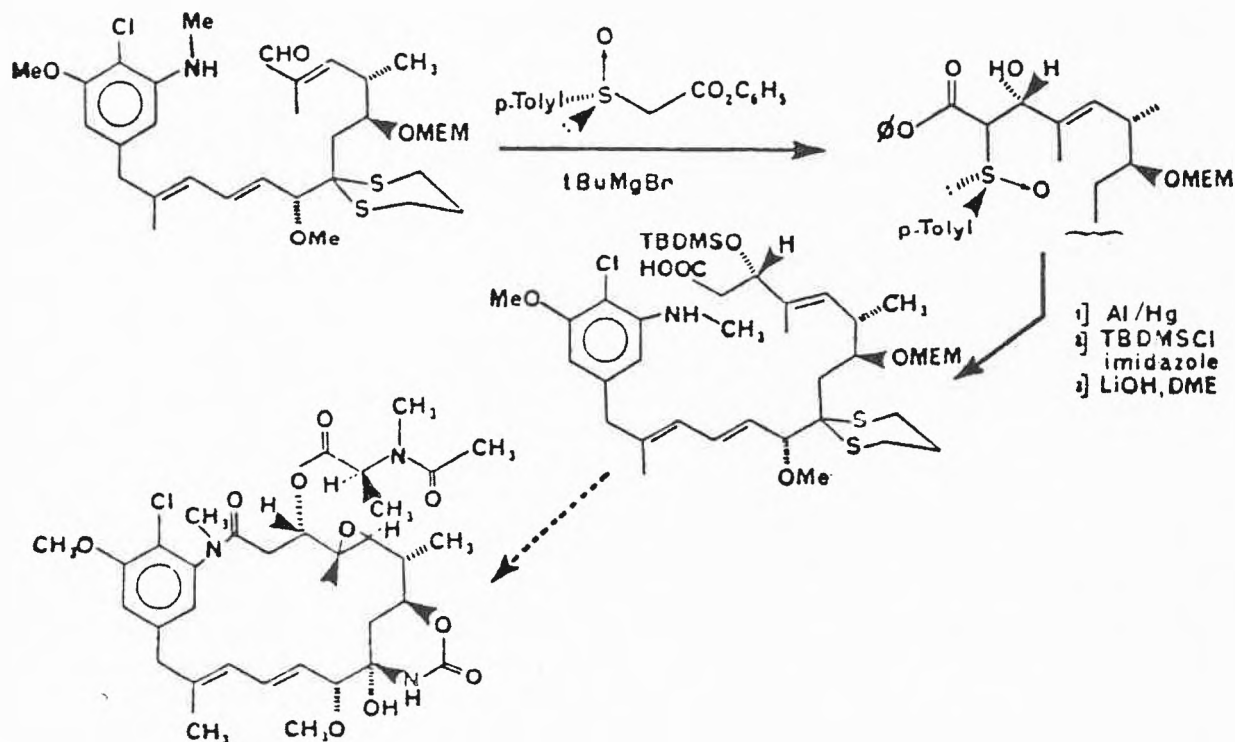


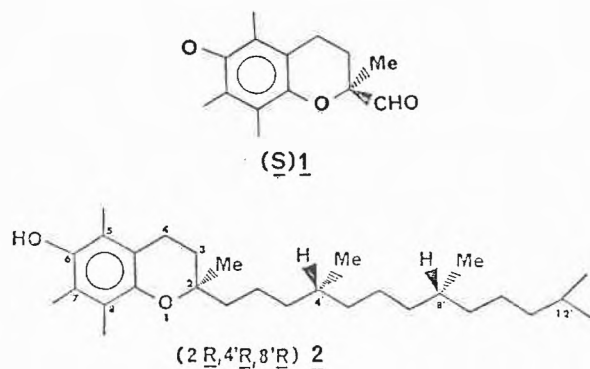
Fig. 16: Asymmetric synthesis of Maytansine

We applied this asymmetric addition to the synthesis of optically active five and six-membered lactones, molecules of importance as insect pheromones [19].

II. Enantiospecific Synthesis of the Chromane Ring of α -Tocopherol [30]

Our synthetic target was the *S* chroman-2 carboxaldehyde **1**, a key intermediate in the total synthesis of naturally occurring (2*R*,4'*R*,8'*R*) α -Tocopherol **2**.

Fig. 18:



The optically active aldehyde **1** was till now mainly prepared through optical resolution of the corresponding carboxylic acid [20, 21] or synthesized from an optically active precursor [22, 23, 24]. Only one report mentioned an attempt of asymmetric synthesis with a poor ee.

Our first approach was to cyclize the vinylic sulfone **3** in a precursor of the aldehyde **1**.

Fig. 19:

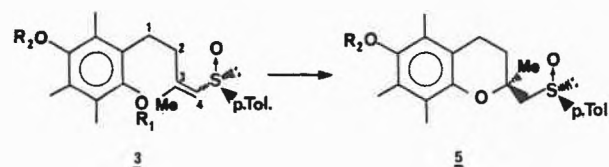
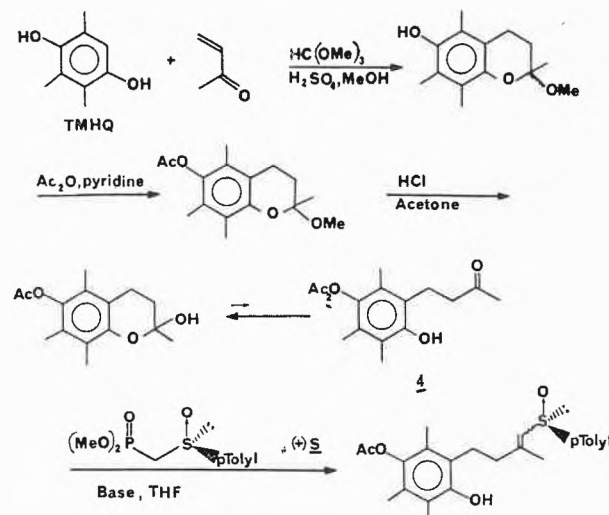


Fig. 20:



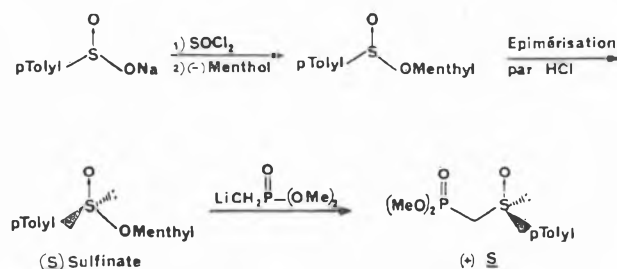
It is known from literature that nucleophiles react with vinylic sulfoxides [26, 27, 28] and that it is not always necessary to activate the double bond by a carboxylic function as shown by *Posner* [29].

The synthesis of the vinylic sulfoxide **3** derived from a work of *Isler* [20] who showed that the hydroxyketone **4**, which mainly exists as an hemi-ketal, was able to react in a *Wittig* reaction through the open form. Therefore we prepared this ketone by the standard procedure from trimethylhydroquinone allowed to react with methylvinyl ketone in presence of methyl orthoformate, followed by acetylation of the phenol group and acidic hydrolysis to the hemi-ketal.

Then we intended to use the *Mikolajczyk* [31] reagent, a β -sulfinylphosphonate, to introduce the vinylic sulfoxide by a *Wittig* reaction.

The chiral β -sulfinylphosphonate was prepared from menthyl-sulfinate and lithium dimethyl methylphosphonate according *Mikolajczyk's* procedure.

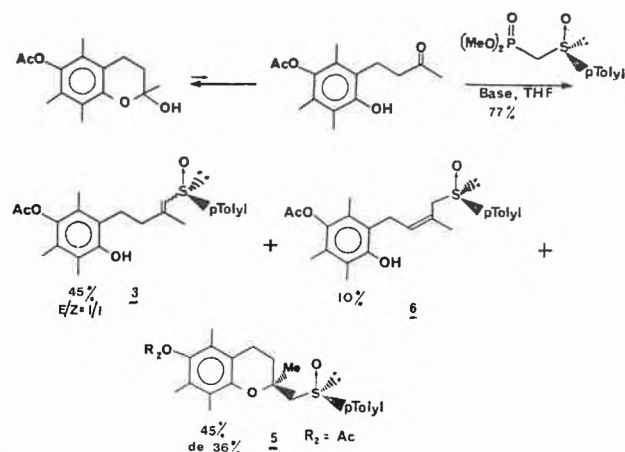
Fig. 21:



However when we allowed the β -sulfinyl phosphonate lithium salt to react with the hemi-ketal in basic medium, we obtained, whatever was the base used to obtain the corresponding phenolate, a mixture of 3 products. The results shown, in fig. 22, obtained with 2 equivalents of β -sulfinylphosphonate lithium salt, are the following:

- 45% of vinylic sulfoxide **3** as a 1 to 1 mixture of E and Z isomers as shown by ^{13}C NMR

Fig. 22:



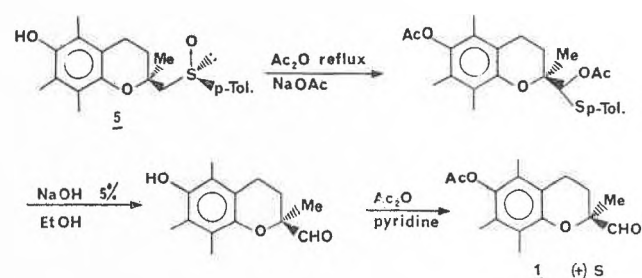
- 40% of chromane **5** as a mixture of diastereoisomers (68/32) as shown by ^1H NMR from the 2 non-equivalent singlets of the methyl group on C_2 .

- 10% of allylic sulfoxide **6** resulting from isomerisation of the double bond.

The moderate diastereoselectivity (36%) is probably the result of the low stereoselectivity of the *Wittig* reaction leading to a 1/1 mixture of E and Z isomers. It was not possible to separate these 2 geometric isomers even by HPLC. The direct cyclization of this mixture with NaOH gave a 25% de.

We could slightly modify the E/Z ratio of this vinylic sulfoxide **3** by making the corresponding lithium salt (LDA-THF, -78°) giving after protonation a ratio E:Z = 2/1. The cyclization of this novel mixture with sodium hydroxide gave a 12% d.e., confirming the importance of the double bond stereochemistry in the cyclization reaction.

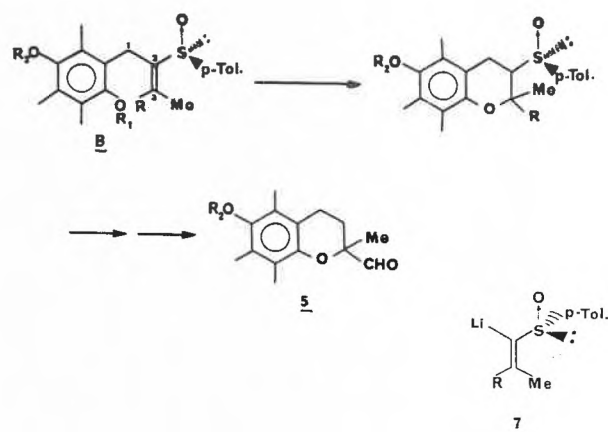
The absolute configuration of the main diastereoisomer was determined by using a *Pummerer* reaction which yields the known aldehyde **1**.

Fig. 23: Determination of the absolute configuration of **5**

Our next approach which appears to be the good one was to cyclize the vinylic sulfoxide **B** having a pure stereochemistry on the double bond.

The synthetic strategy was to prepare first the vinylic sulfoxide **7**, stereochemically pure and then to obtain molecule **B** from this metallated vinylic sulfoxide and the corresponding benzylic bromide. The R group

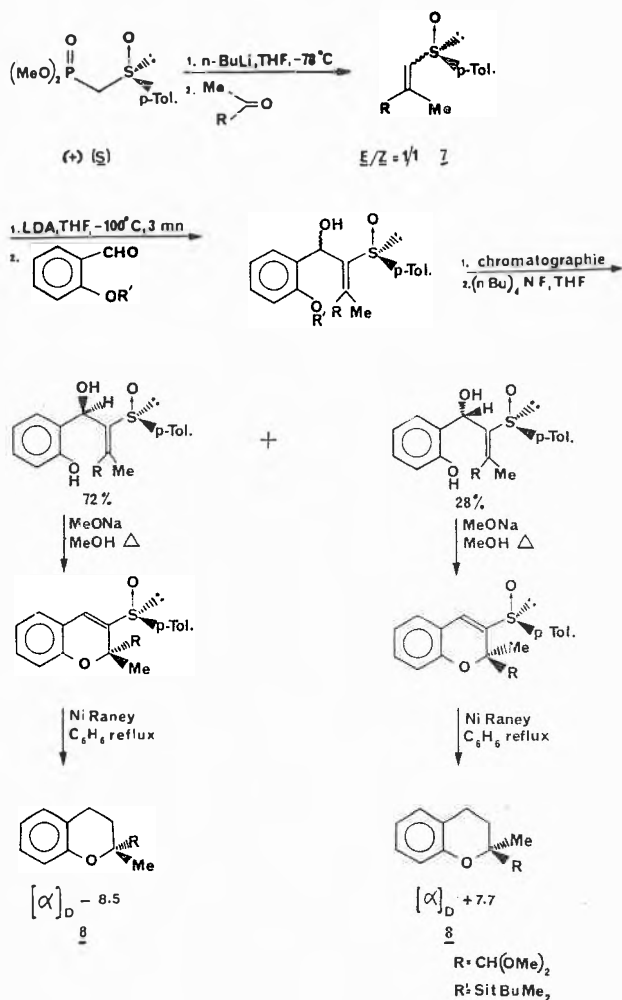
Fig. 24:



must be a ketal in order to have a precursor of the aldehyde function.

Unfortunately it was not possible to displace the benzylic bromide by such a reagent and we had to replace the benzylic bromide by a benzylic carboxaldehyde. This synthetic strategy was first applied to a model molecule, salicylaldehyde.

Fig. 25:



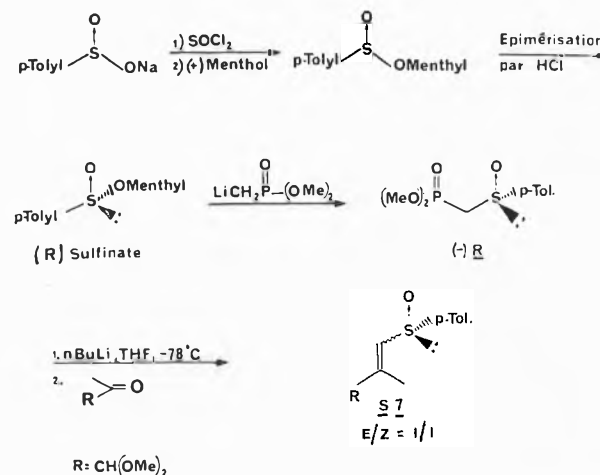
The Mikolajczyk phosphonate allowed to react in a Wittig-Horner reaction with the dimethylketal of pyruvic aldehyde afforded the optically vinylic sulfoxide **7** in 98% yield as a 1/1 mixture of E/Z isomers.

The E,Z mixture of sulfoxide **7** was readily isomerized with LDA in THF to the E isomer. This result is fully consistent with that of Okamura [32]: the exclusive formation of the E isomer might be due to a substantial lowering of the inversion barrier of the vinylic anions [33], the driving force for the isomerisation being the chelation of lithium with the two oxygens of the ketal. The equilibration in the same experimental conditions of the vinylic sulfoxide R = phytol did not allow to prepare the corresponding pure E isomer but only a 1/1 mixture of the two isomers.

Addition of the lithium salt of the E isomer of sulfoxide **7** to salicylaldehyde gave in 76% yield a mixture of diastereoisomers in the ratio 72/28 which could be easily separated by chromatography.

After removing the phenol protecting group it was possible to cyclize quantitatively each diastereoisomer with sodium methoxide in methanol. This cyclization was shown to be completely stereo-specific, the desulfurization with Raney Nickel giving the two enantiomers of the chromane **8**.

The mechanism of the cyclization could be a $\text{S}_{\text{N}}2'$ mechanism with elimination of the hydroxyl group activated by the sulfoxide. We observed actually that no cyclization occurs in absence of the sulfoxide group. After these results we decided to apply the synthetic methodology to the synthesis of the chromane carboxaldehyde **1**, precursor of vitamine E. In order to get the natural isomer it was necessary to prepare vinylic sulfoxide **7** having a S configuration.

Fig. 26: Synthesis of S vinylic sulfoxide **7**

(+)*R*(+) Menthyl p-tolylsulfinate readily prepared in 70% overall yield from (+) Menthol followed by epimerization of the *S*-sulfinate towards the *R*, was treated with 2 moles of dimethyl-phosphorylmethyl lithium at -70° in THF to give the (-)*R* β -sulfinylphosphonate in about 50% yield. Wittig-Horner reaction of its lithio derivative with the dimethyl ketal of pyruvic aldehyde afforded the optically active vinylic sulfoxide **7** *S* in 98% yield as a mixture of isomers (E/Z = 55/45).

This E,Z mixture was readily isomerized with LDA in THF to the E isomer of the metallated species of **7**. Addition of the lithio reagent **7** to TMHQ aldehyde at -78° provided the allylic alcohol **9a** in 75% yield as a sole diastereoisomer as shown by ^1H - and ^{13}C -NMR. Removal of the silyl protecting group was smoothly achieved with tetrabutyl ammonium fluoride in THF at room temperature to give the air sensitive hydroquinone **9b** in 60% yield.

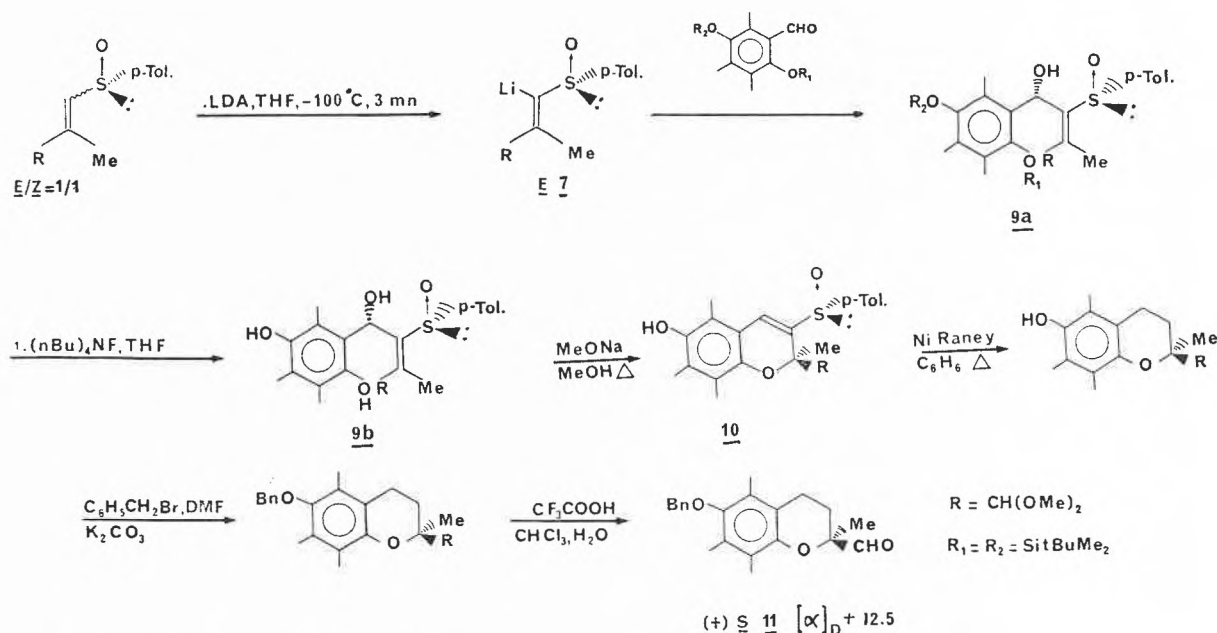
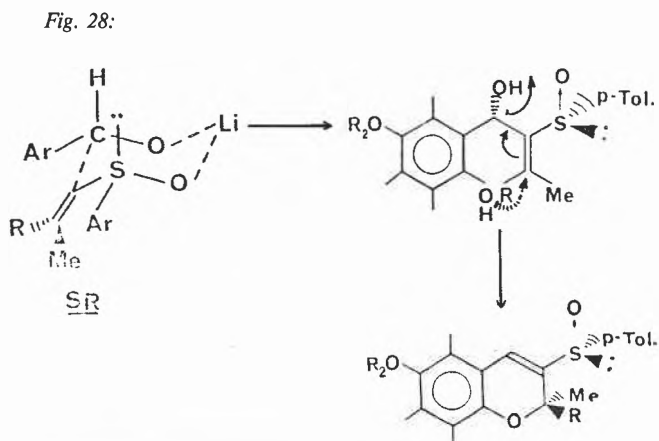


Fig. 27: Asymmetric synthesis of the formylchromane 11

The cyclization was achieved in refluxing methanol in presence of a three fold excess of sodium methoxide leading to the stereospecific formation of chromene **10** in 96% yield.

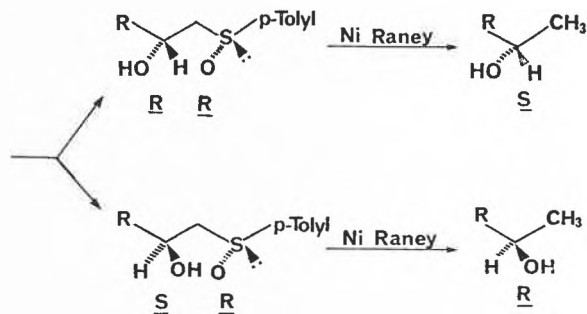
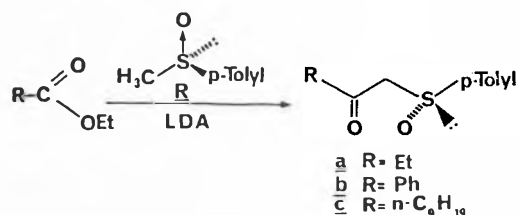
The last synthetic steps were straight forward: reductive desulfurization with Raney Nickel (76% yield), benzylation of the phenol (87% yield), acidic cleavage of the ketal (98% yield) leading to optically pure (+) *S* formylchromane **11**.

The absolute configurations of compounds **9** and **10** were not established. However from the models generally used to explain the asymmetric induction of chiral sulfoxides it is possible to predict the chirality *S* for the created hydroxylic center. In such a case the observed *S* chirality of the formyl chromane **11** would support a syn $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanism for the stereospecific cyclization of molecule **9**.



III. Reduction of β -Ketosulfoxides [34]

β -ketosulfoxides are easily prepared in high yields from carboxylic esters (or the corresponding acid chlorides or imidazoles). A stereospecific reduction of the ketone would give after desulfurization optically active methylcarbinols or alkyl carbinols by the way of a substitution on the carbon atom α to the sulfoxide.

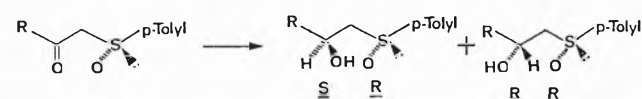
Fig. 29: Reduction of β -ketosulfoxides

Cinquini [35] already showed that NaBH_4 or LiAlH_4 reduction of β -ketosulfoxides lead to the corresponding carbinols with 60% diastereoselectivity.

We investigated the reduction of these β -ketosulfoxides with two reagents: LiAlH_4 and DIBAL. The results listed in Table VI showed that the stereoselectivity of both reagents was opposite: LiAlH_4 gave the *RR* β -hydroxysulfoxide in 80% d.e. while DIBAL lead to the *SR* isomer in 90% d.e.

Therefore according the reagent used for the reduction it is possible to get one or the other diastereoisomer in high e.e. from the same chirality at sulfur. It is interesting to remark that it is quite possible to apply the reduction to $\alpha\beta$ -unsaturated or propargylic β -ketosulfoxides.

Table 6: Reduction de β -ketosulfoxides



R (t°C)	LiAlH_4 (Et_2O -THF)		DIBAL (THF)	
	Rdt %	RR/SR	Rdt %	RR/SR
Et (-100°C)	85	93/7	90	12/88
\emptyset (-100°C)	80	90/10	95	18/82
i-Pr (-78°C)	93	83/17	85	5/95
t-Bu (-78°C)	90	82/18	80	5/95
n-C ₉ H ₁₉ (-78°C)	80	90/10	83	0/100
Ph (-78°C)	90	80/20	95	5/95
CH ₃ (-78°C)	91	81/19	90	10/90
Ph (-78°C)	80	91/9	82	5/95
nC ₃ H ₇ (-78°C)	92	75/25	97	8/92

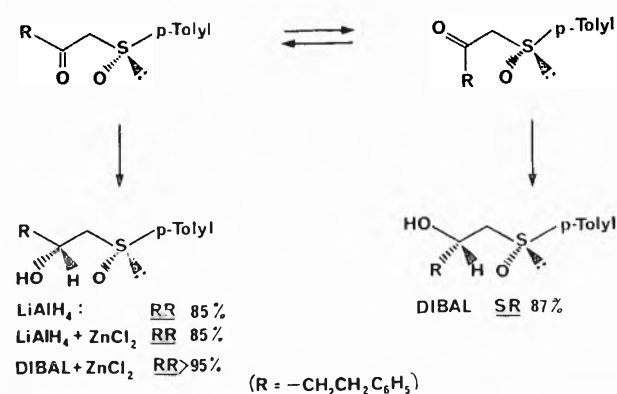
The different stereochemical pathway of the reduction according the reducing agent is probably due to a different conformation of the β -keto sulfoxide in the transition state.

This point was clearly demonstrated by the following experiments:

The reduction of the ketosulfoxide shown in fig. 30 gave with LiAlH_4 85% of the *RR* diastereoisomer and with DIBAL 87% of the *SR* diastereoisomer (the chirality at sulfur being *R* in both cases).

Now if we add to the reaction mixture zinc chloride, a

Fig. 30:



well-known chelating agent, we observed no change in the diastereoselectivity with LiAlH_4 but with DIBAL the main diastereoisomer has now the *RR* absolute configuration.

Therefore it is possible now to conclude that the reaction proceeds with LiAlH_4 through a chelated transition state with the aluminium chelated between the carbonyloxygen and the sulfoxide oxygen, while with DIBAL the β -ketosulfoxide is in a conformation which does not allow the chelation on the two oxygen atoms. In both conformations the hydride attacks on the less hindered side of the molecule where the sulfur lone-pair is located.

Acknowledgements

For the work here from my laboratory described I want to thank my collaborators who are individually recognized in the cited references. I also want to thank CNRS and Rhône-Poulenc S.A. for financial support.

Bibliography

- A more completed description was published in 2 reviews:
 - G. Solladie. *Synthesis* 1981, 185
 - G. Solladie in «Asymmetric Synthesis», Academic Press, Edited by J.D. Morrison, 1983, Vol. 2, 157-199.
- D.R. Rayner, A.J. Gordon and K. Mislow. *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4854 (1968).
- H. Philipps: *J. Chem. Soc.* 127, 2552 (1925).
- K. Mislow, T. Simmons, J.T. Melillo and A.L. Ternay: *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1452 (1964).
- M.H. Palmer and J.A. Reid: *J. Chem. Soc.* 1962, 1762.
- E.B. Dongala, D.L. Dull, C. Mioskowski and G. Solladie: *Tetrahedron Letters* 1973, 4983.
- M. Guette, J. Capillon and J.P. Guette: *Tetrahedron* 29, 3659 (1973).
- C. Mioskowski and G. Solladie: *Tetrahedron* 36, 227 (1980).
- K.K. Andersen: *Tetrahedron Letters* 1962, 93 and *J. Org. Chem.* 29, 1953 (1964).
- C. Mioskowski and G. Solladie: *Tetrahedron Letters* 1975, 3341.
- K. Mislow, H.M. Green, P. Laur, J.T. Melillo, T. Simmons and A.L. Ternay: *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1958 (1965).
- N. Kunieda, J. Nokami and M. Kinoshita: *Tetrahedron Letters* 1974, 3397 and *Chem. Letters* 1977, 289.
- C. Mioskowski and G. Solladie: *J. Chem. Soc. Commun.* 1977, 162.
- G. Solladie, C. Luttmann: Unpublished work
- G. Solladie, C. Frechou and G. Demailly: Unpublished work
- L. Colombo, C. Gennari, S. Scolastico, G. Guanti and E. Narisano: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 591 and *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 1278 (1981).
- A. Solladie-Cavallo and C. Mioskowski: *Org. Magn. Res.* 16, 273 (1981).
- E.J. Corey, L.O. Weigel, A.R. Chamberlin, H. Cho and D.H. Hua: *J. Am. Chem. Soc.* 102, 6613 (1980).
- G. Solladie and F. Matloubi: *J. Org. Chem.* 47, 91 (1982).
- H. Mayer, P. Schudel, R. Ruegg and O. Isler: *Helv. Chim. Acta* 46, 650 (1963).
- J.W. Scott, F.T. Bizarro, D.R. Parrish and G. Saucy: *Helv. Chim. Acta* 59, 290 (1976).
- N. Cohen, R.J. Lapresti and G. Saucy: *J. Am. Chem. Soc.* 101, 6710 (1979).
- R. Borner and M. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 62, 2384 (1979).
- C. Fuganti and P. Grasselli: *J. C. S. Chem. Commun.* 1982, 205.
- J.M. Akkerman, H. De Koning and H.O. Huisman: *Heterocyc-*

- les 15, 797 (1981).
- 26 S. Colonna, C.J.M. Stirling: J.C.S. Chem. Commun. 1971, 491.
- 27 D.J. Abott and C.J.M. Stirling: J.C.S. Chem. Commun. 1971, 472.
- 28 G.I. Tshuchihashi, S. Mitamura, S. Inoue and K. Ogura: Tetrahedron Letters 1973, 323.
- 29 G.H. Posner, J.P. Mallamo and K. Miura: J.Am.Chem.Soc 103, 2886 (1981).
- 30 G. Solladie and G. Moine: Unpublished work.
- 31 M. Mikokajczyk, S. Grzejszczak and A. Zatorski: J.Org.Chem. 40, 1979 (1975) and 43, 473 (1978).
- 32 H. Okamura, Y. Mitsuira, M. Miura and H. Takei: Chem. Letters 1978, 517.
- 33 K.N. Houk and P. Caramella: Tetrahedron Letters 22, 819 (1981).
- 34 G. Solladie, C. Greck, G. Demailly and A. Solladie-Cavallo: Tetrahedron Letters 23, 5047 (1982).
- 35 R. Annunziata, M. Chinguini and F. Cozzi: J.Chem.Soc. Perkin Trans I, 1687 (1981).

Struktureller Vergleich von Kobalt(III)- und Rhodium(III)-Komplexen als Sauerstoffträger*

Margareta Zehnder

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel, Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel

Abstract

Structures of some cobalt and rhodium peroxy and superoxy complexes as determined by X-ray analysis are compared. Mainly two types of binuclear μ -peroxy- und μ -superoxy complexes may be distinguished: (1) Singly bridged complexes which usually have an exactly planar M-O-O-M-unit. An exception is [(dtma)(NH₃)Co-O-O-Co(NH₃)(dtma)](NO₃)(PF₆) (dtma = N,N-bis(2-aminoethyl)glycine) where the dihedral angle is 152°. (2) Doubly bridged structures with OH⁻ as a second bridging ligand have a M-O-O-M-unit which deviates by about 63° from planarity. This is true for cobalt as well as for rhodium species. In μ -superoxy complexes the M-O-O-M-unit is closer to planarity: for cobalt and rhodium species the deviations are 23° and 7° respectively. The red [(NH₃)₄Rh(O-O,OH)Rh(NH₃)₄]⁴⁺ superoxy cation deprotonates in alkaline solution to form a planar deep-blue μ -superoxy- μ -oxo-dirhodium(III) cation.

While the binuclear products are normally much more stable, in rare cases mononuclear species may be isolated. The structures of [Co(bipy)₂(O₂)](ClO₄)₂ and of [Rh(NH₃)₄(O₂)(OH)](ClO₄) are described.

(1) Kobalt(III)-Sauerstoffträger

Disauerstoffkomplexe lassen sich ihrer Geometrie nach in vier verschiedene Typen einteilen [1]. Einerseits erfordert der Oxidationszustand der Disauerstoffgruppe eine Klassifizierung in Superoxy- und Peroxykomplexe, andererseits unterscheidet man mononukleare und binukleare Formen von beiden Vertretern.

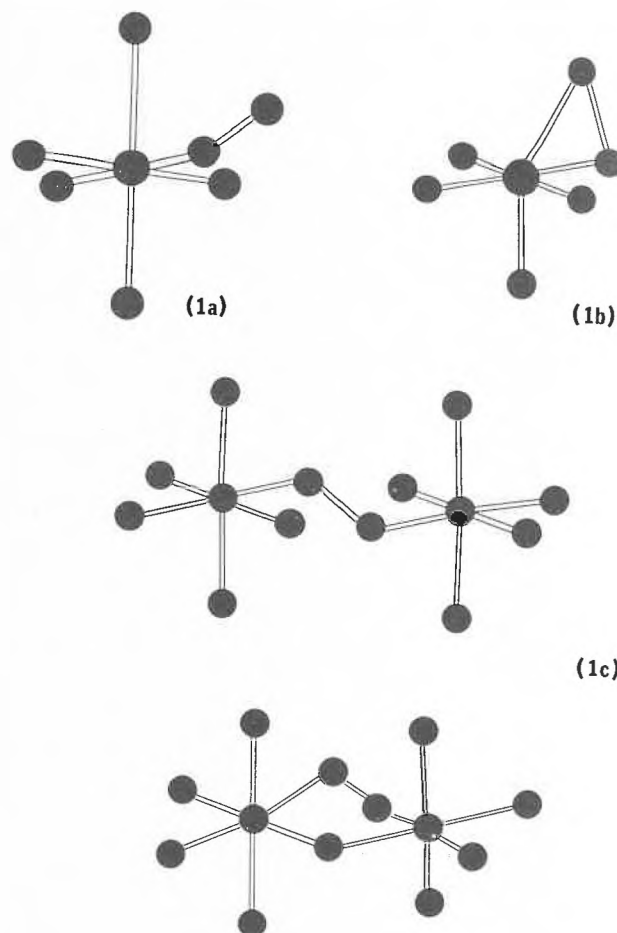


Abb. 1: Geometrien mononuklearer und binuklearer Disauerstoffkomplexe: (1a) «end-on-fashion»-gebundene Superoxygruppe; (1b) «side-on-fashion»-gebundene Peroxygruppe; (1c) binukleare Superoxy- und Peroxykomplexe, einfach und doppelt verbrückt.

* Redaktioneller Hinweis:

Der Artikel ist eine gedrängte Fassung des Vortrages, den die Autorin als Empfängerin des Werner-Preises 1983 an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 14. Oktober 1984 in Bern gehalten hat.

Mononukleare Superoxokomplexe haben einen O-O-Abstand von etwa 1.32 Å und einen Metall-O-O-Winkel von etwa 120°. Das Zentralatom ist häufig Kobalt³⁺, kann aber auch Rhodium³⁺ sein, die Liganden sind Salene, Cyanid, oder wie ein neuer Vertreter von Kobalt³⁺ zeigt, Bipyridin (vide infra). Rhodium³⁺ bildet dieses Komplexkation auch mit NH₃ als Liganden.

Der zweite Typ von Superoxokomplex ist binuklear, er weist wiederum den charakteristischen O-O-Abstand von etwa 1.32 Å auf sowie den typischen Metall-O-O-Winkel von etwa 120°. Diese zweikernigen Formen, bei welchen das Metall vorwiegend Kobalt³⁺ ist — aber auch Rhodium³⁺ bildet diesen Vertreter — können einfach oder doppelt verbrückt sein. In der doppelt verbrückten Form bildet die Metall-Disauerstoff-Metall-Einheit mit dem zusätzlichen Brückenliganden einen fünfgliedrigen Brückenring, wobei die zentrale Einheit des Komplexmoleküls dann zwangsläufig eine cisoide Anordnung einnimmt. Der Metall-O-O-Metall-Diederwinkel hat dabei einen nahezu konstanten Wert für die Kobalt-Vertreter von 23°. Die wenigen, bisher untersuchten Beispiele von binuklearen Rhodium-Superoxokomplexen sind planar und zeigen einen Diederwinkel von etwa 7°. Als zweite Brückenliganden im fünfgliedrigen Brückenring sind Hydroxo- oder Amidbrücken bekannt.

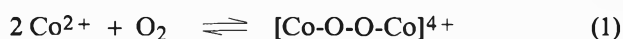
Liegt ein einfach verbrücktes System vor, so findet man die zentrale Metall-O-O-Metall-Einheit immer in transoider Anordnung vor, wobei diese häufig — zumindest im festen Zustand — exakt planar ist und mit der O-O-Achse auf einem Symmetriezentrum der Elementarzelle sitzt.

Der dritte Typ von Disauerstoffadditionsprodukt, den ich nur kurz erwähnen möchte, stellt die mononukleare Form eines Peroxokomplexes dar mit dem charakteristischen O-O-Abstand von etwa 1.48 Å. Hier besetzt die Peroxogruppe zwei einander benachbarte Koordinationsstellen am Metall, der Metall-O-Metall-Winkel beträgt etwa 45°. Diese Geometrie wird beobachtet, wenn sich in der Koordinationssphäre des Metalles Phosphinliganden aufhalten und die Bildung des Komplexmoleküls in nichtwässrigem Medium erfolgt [1].

Die vierte Klasse von Disauerstoffkomplexen, auf die ich hauptsächlich eingehen möchte, sind die zweikernigen Peroxokomplexe, deren Metallzentren mit einer Peroxogruppe als Brückenliganden miteinander verknüpft sind. Der O-O-Abstand hat wiederum den charakteristischen Wert von etwa 1.48 Å und der Metall-O-O-Winkel beträgt etwa 113°. Zur Realisierung dieses Typs von Disauerstoffkomplex müssen N-Donorliganden — NH₃ oder aliphatische Amine — am Metall koordiniert sein und zwar mindestens drei pro Koordinationsoktaeder [2]. Auch hier finden sich, wie bei den Superoxoformen mit analoger Gerüstgeometrie sowohl einfach wie auch doppelt ver-

brückte Vertreter, deren Diederwinkel sowohl für Kobalt(III) wie auch für Rhodium(III) etwa 63° beträgt [3,4]. Für die einfach verbrückten Systeme gilt ebenso, dass das Metall-Peroxogerüst häufig in exakt planarer Anordnung im Festkörper vorliegt, wobei diese zentrosymmetrische, transoide Form durch ein System von Wasserstoffbrücken stabilisiert wird [5]. Dabei bilden die Peroxosauerstoffatome jeweils je zwei Wasserstoffbrücken aus und zwar mit Protonen, die vom Nachbaroktaeder stammen [6].

Die Geometrie, die ein Disauerstoff-Additionsprodukt also einnehmen wird, hängt nebst dem Metallzentrum weitgehend von dessen Koordinationssphäre ab und auch vom Medium, in welchem das Sauerstoffträger-Molekül gebildet wird. Die Ausgangsprodukte, die eine Superoxo- oder Peroxogruppe koordinieren sollen, müssen gewisse Spielregeln erfüllen, um die erwarteten Produkte bilden zu können. Für binukleare Peroxokomplexe zum Beispiel muss ein Kobalt(II)-Komplex als Ausgangsprodukt vorliegen, der wie bereits erwähnt drei N-Donorfunktionen koordiniert hat und dessen Liganden im übrigen keine zu grosse sterische Hinderungen aufweisen. Diese Ausgangssituation ist speziell im Falle von Kobalt extrem günstig, weil ein derart zusammengesetzter Komplex mit molekularem Sauerstoff in alkalischem pH-Milieu eine oxidative Addition eingeht unter Veränderung des Metalloxidationszustandes von der zweiwertigen zur dreiwertigen Stufe, währenddem das Sauerstoffmolekül zur Peroxostufe reduziert wird.



Zur Darstellung analoger Rhodium-Verbindungen ist kein so bequemes Ausgangsprodukt abrufbar; es stehen lediglich reaktionsträge Rhodium(III)-Amine zur Verfügung.

Um zu zweikernigen μ -Peroxo-dikobalt(III)-Komplexen zu gelangen, ist der experimentelle Aufwand also denkbar einfach. Man leitet einfach Sauerstoffgas oder Luft durch eine alkalische Kobalt(II)-Aminligandlösung und die sofort eintretende tiefe Braunfärbung des Reaktionsgemisches zeigt die Bildung des zweikernigen Komplexmoleküls an. Auf diese Weise entsteht aus einer stark ammoniakalischen Kobalt(II)-Lösung der wohl am längsten bekannte Disauerstoffkomplex: $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-O-O-Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ [7]. An diesem einfachen Peroxokomplex sind drei unabhängige Röntgenstrukturen durchgeführt worden [8,9,10], weil die erste Strukturermittlung am Disulfat — vermutlich bedingt durch eine besonders günstige Gitterpackung — einen Diederwinkel von 145° ergab. Die Kationen der als Tetrathiocyanat bzw. Tetranitrat gefassten Verbindungen zeigen jedoch beide exakt planare, zentrosymmetrische Anordnungen. Dieses planare Grundgerüst wird in den meisten Fällen beibehalten, wenn Polyaminliganden anstelle von NH₃ verwendet werden. In dieser Anord-

nung nimmt der Kobalt-Kobalt-Abstand der zweiker-nigen Verbindung den grösstmöglichen Wert ein, und es ist deshalb spekuliert worden, dass Coulomb'sche Abstossungseffekte der beiden Metallzentren den Grund für die so häufig anzutreffende Planarität der transoiden Metall-Sauerstoff-Einheit seien [11]. Zur Prüfung dieser Hypothese lag es deshalb nahe, Li-gandsysteme einzusetzen, die negative Ladungen auf-weisen und die Bruttoladung des Kations teilweise oder ganz kompensieren. Dabei hat es sich gezeigt, dass solche Ladungseffekte keine Rolle spielen.

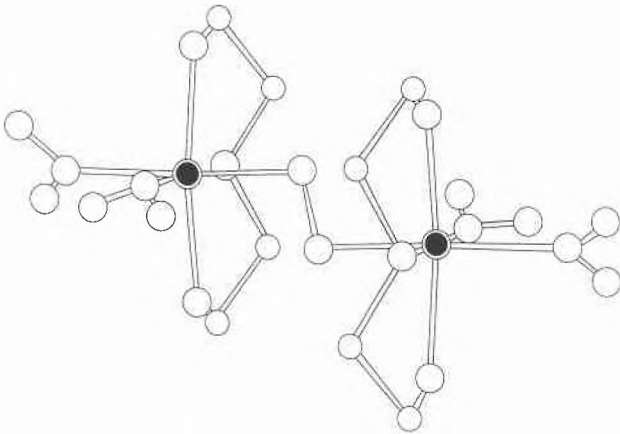


Abb. 2: [(dien)(NO₂)₂Co-O-O-Co(NO₂)₂(dien)]

[(NO₂)₂(dien)Co-OO-Co(dien)(NO₂)₂] (Abb. 2) [12] zeigt die gleiche Geometrie wie [(NO₂)(en)₂Co-O-O-Co(en)₂(NO₂)₂]²⁺ [13] und [(NH₃)₂(dien)Co-O-O-Co(dien)(NH₃)₂]⁴⁺ [14]. (dien = diethylentriamin)

Alle drei Verbindungen sind exakt planar und liegen mit ihren O-O-Achsen auf Symmetriezentren der Elementarzellen.

Eine saubere Darstellungsmethode, um zu solchen bi-nuklearen Peroxokomplexen mit Polyaminliganden im Koordinationsverband zu gelangen, ist nicht die direkte Oxygenierung eines alkalischen Kobalt(II)-Ligandgemisches. Besser legt man eine alkalische Lösung des (oder der) Polyaminliganden vor und trägt direkt als Festkörper den leicht löslichen [(NH₃)₅Co-O-O-Co-(NH₃)₅](NO₃)₄-Komplex ein. Es gibt zwar Hinweise dafür [15], dass der Amminkomplex zerfällt und somit nicht eine direkte Ligandsubstitution ein-geht unter Erhaltung des Kobalt-Disauerstoff-Gerüsts. Trotzdem liefert diese Methode weitaus sauberere Produkte als die direkte Oxygenierung, die schliesslich eine Zwischenstufe eines uralten Chemie-praktikumsversuches zur Darstellung mononuklearer Kobalt(III)-Komplexe darstellt. Denn beim Syntheseweg über den Amminkomplex arbeitet man mit einer definierten Menge von O₂, gleichgültig, ob das Aus-gangsprodukt erhalten bleibt oder nicht. Verhindern kann man damit allerdings nicht, dass mit dem Ein-setzen von Polyaminliganden die Statistik zu spielen beginnt und verschiedene Möglichkeiten isomerer An-ordnungen gleichzeitig realisiert werden können. Dies mag erläuternd an einem sehr einfachen Beispiel illu-striert werden. Das einfachste Polyamin mit zwei N-Donorfunktionen — ethylendiamin — bildet in Ge-genwart von NH₃ mit Kobalt(III) einen Peroxokom-plex der Zusammensetzung

[(en)₂(NH₃)Co-O-O-Co(en)₂(NH₃)₂]⁴⁺. Bei der Syn-these sind drei isomere Produkte fassbar, in denen (i) in beiden Koordinationsoktaedern NH₃ cis zur Pero-xogruppe steht, (ii) in beiden Koordinationsoktaedern NH₃ trans zur Peroxobrücke steht und (iii) NH₃ in einem Koordinationsoktaeder cis und im andern trans zur Peroxobrücke steht [16].

Natürlich treten Isomerien auch bei den doppelt ver-

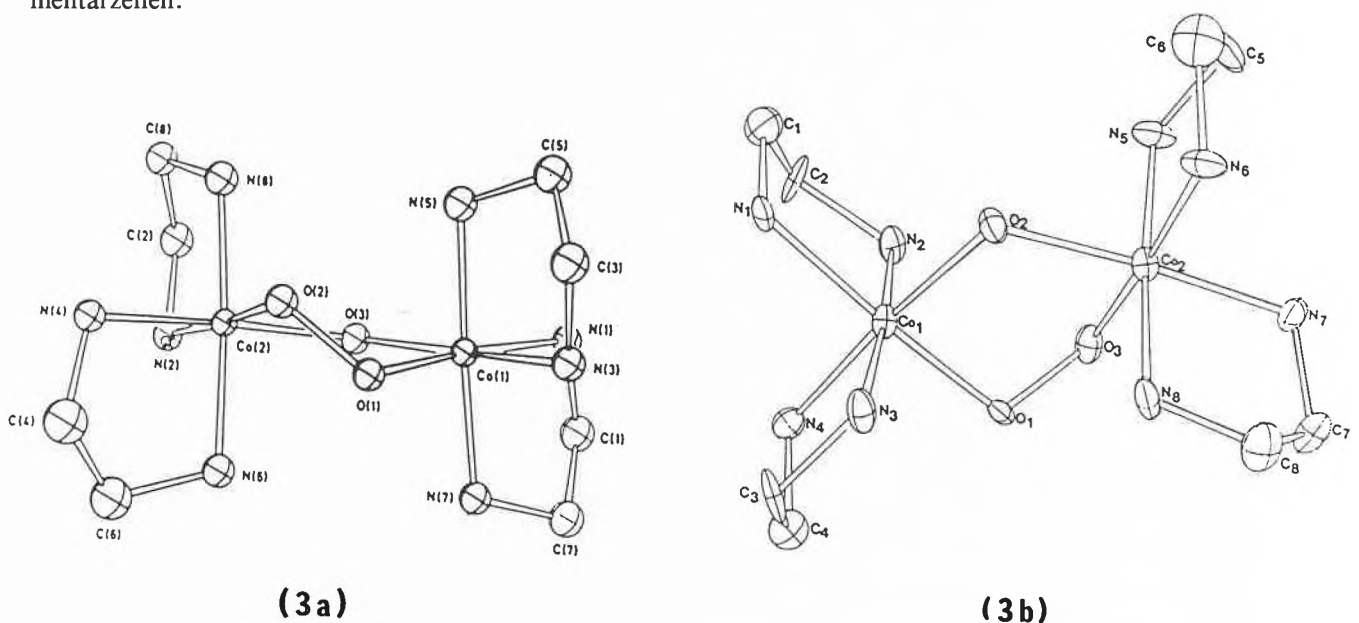


Abb. 3: [(en)₂Co(O₂,OH)Co(en)₂]³⁺: (3a) racemische ΔΔ-Form; (eb) meso ΔΔ-Form

brückten Disauerstoffkomplexen auf. Ebenfalls mit zwei Ethylendiaminmolekülen pro Kobalt entstehen in schwach alkalischer Lösung zwei Isomere in etwa gleichen Anteilen, eine racemische $\Delta\Delta$ -Form und eine meso $\Delta\Lambda$ -Form (Abb. 3) [17,18].

Bei Polyaminliganden mit mehr als zwei Donoratomen und längeren Ketten, z.B. bei trien (trien = triethylen-tetramin), tritt dann noch zusätzlich die Isomeriemöglichkeit der fakultativen Liganddisposition auf, wo sich die Polyaminkette in verschiedener, mehr oder weniger gewinkelten Anordnung um das Metallzentrum gruppieren kann.

Die Vielfältigkeit, mit der diese zweikernigen Chelatmoleküle ihren Koordinationsverband anordnen können, zwingt den Kinetiker, wenn er interpretierbare Lösungsversuche durchführen will, nach Ligandsystemen oder aber nach Synthesewegen Ausschau zu halten, die einheitliche Produkte bezüglich der Isomerie liefern. Tris(2-aminoethyl)-amin (= tren) bildet beispielsweise immer stereoselektiv dieselben Oxygenierungsprodukte. Von den drei möglichen isomeren Anordnungen für einen einfach verbrückten zweikernigen Komplex wird immer nur diejenige Anordnung realisiert, bei welcher die tertiäre Aminogruppe des Chelatliganden cis zur Peroxogruppe steht. Die fünfte Koordinationsstelle am Metallzentrum, die normalerweise mit einem einzähnigen Ligandmolekül besetzt wird, steht dann zwangsläufig ebenfalls cis zur Peroxogruppe. Nebst einfach verbrückten Vertretern mit NH_3 oder CN^- an der fünften Koordinationsstelle [5,19] wurde auch eine Reihe von doppelt verbrückten Vertretern synthetisiert und röntgenographisch untersucht. Abb. 4 zeigt ein Beispiel:

$[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}-\text{O}, \text{N}_3^-)\text{Co}(\text{tren})]^{3+}$, das als Perchlorat isoliert wurde [20].

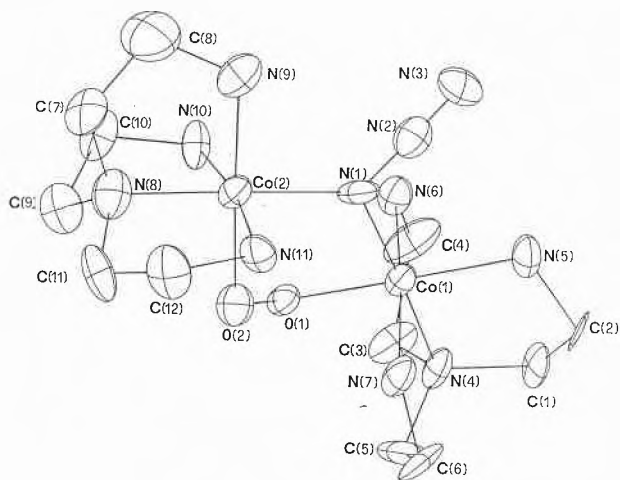


Abb. 4: $[(\text{tren})\text{Co}(\text{Co}(\text{O}_2, \text{N}_3)\text{Co}(\text{tren}))]^{3+}$

Mit dem gleichen Liganden entsteht bei einem relativ geringen Ligandüberschuss auch ein zweikerniger Peroxokomplex, der ein tren-Molekül als Brückenligan-

den koordiniert hat und in einer transoiden Anordnung einen Diederwinkel von 160° zeigt [21]. Obwohl betont worden ist, dass einfach verbrückte Peroxokomplexe meistens eine exakt planare, zentrosymmetrische Gerüstgeometrie zeigen, gibt es auch Ausnahmen unter ihnen.

$[(\text{dtma})(\text{NH}_3)\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}-(\text{NH}_3)(\text{dtma})](\text{PF}_6)(\text{NO}_3)$ (dtma = Bis(2-aminoethyl)glycin) zum Beispiel weist einen Diederwinkel von 152° auf [22]. Über einen möglichen Zusammenhang zwischen der Zahl der UV/VIS-Banden im Bereich von 250-450 nm und der Konformation der Co-O-O-Co-Einheit in einfach verbrückten Peroxokomplexen haben Gray und Miszkowski [23] spekuliert. Sie gehen von der Beobachtung aus, dass bei transplanarer Gerüstgeometrie im UV/VIS-Spektrum oft noch eine sehr schwache Schulter im Bereich von 350-450 nm zu beobachten ist. Beide Banden werden als $\pi^*(\text{O}_2^{2-}) \rightarrow d^2_2(\text{Co})$ Übergänge gedeutet.

Bei planarer Konformation ist nur das eine der π^* -Orbitale der Peroxogruppe stark bindend, das andere, vertikal zur Co-O-O-Co-Ebene stehende, ist höchstens schwach bindend und könnte Anlass zur erwähnten Schulter geben. Trifft diese Situation tatsächlich zu, so müssten sich Bindungsverhältnisse und somit das Absorptionsspektrum stark ändern, wenn eine Torsion der Co-O-O-Co-Einheit eintritt. Im Spektrum könnten dann zwei charge-transfer-Banden von vergleichbarer Intensität erwartet werden. Für das erwähnte Beispiel,

$[(\text{dtma})(\text{NH}_3)\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{dtma})](\text{PF}_6)(\text{NO}_3)$ trifft diese Hypothese nicht zu.

Lösungsspektrum und Festkörperspektrum (Substanz in KBr zwischen zwei Quarz-Plättchen) weisen eine einzige charge-transfer-Bande bei 310 nm auf.

Hält man Ausschau nach Darstellungsmethoden, um die grosse Anzahl der Isomeriemöglichkeiten bei der Verwendung von Polyaminen mit längeren Ketten einzudämmen, so findet sich ein Syntheseweg von der mononuklearen Kobalt(III)-Seite her, mittels dem man isomerenreine Produkte bezüglich der fakultativen Liganddisposition erhalten kann. Indem man zum Beispiel ausgeht von $\alpha\text{-}[\text{Co}(\text{trien})(\text{CO}_3)]^+$, das Kation in einem ersten Schritt zu $\alpha\text{-}[\text{Co}(\text{trien})(\text{OH})(\text{OH}_2)]^{2+}$ hydrolysiert und mit H_2O_2 umgesetzt. Auf diese Weise gelingt es, den gewünschten trien-Komplex in seiner μ -peroxo- μ -hydroxo-Form zu erhalten [24]. Allerdings liegen dann immer noch die racemische $\Delta\Delta$ -Form und die $\Delta\Lambda$ -meso-Form in der Reaktionslösung nebeneinander vor. Um auch diese optischen Isomeren in reiner Form zu erhalten, muss das entsprechende Kobalt(III)-Diol synthetisiert und mit H_2O_2 umgesetzt werden. So entsteht aus $\Delta\Lambda\text{-}[(\text{en})_2\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{en})_2]^{4+}$ [25] beispielsweise reines $\Delta\Lambda\text{-}[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}-\text{O}, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$, wobei offensichtlich eine direkte Substitution an einer OH-Brücke des Ausgangsproduktes stattfindet [26].

Betrachtet man nun die Eigenschaften dieser μ -Peroxo-dikobalt(III)-Verbindungen, so ist deren auffallendste sicher die reversible Bindungsfähigkeit der Disauerstoffgruppe. Herstellbar durch eine oxidative Addition aus Kobalt(II) und molekularem Sauerstoff, werden diese Verbindungen zu Sauerstoffspendern bei Änderung des pH-Milieus nach der sauren Seite, indem sie in ihre Ausgangsprodukte zerfallen. Diese Charakteristik hat sie, je nach der Linse, durch die man sie betrachtet, einerseits zu Modellsystemen für biologische Sauerstoffträgersysteme heraufstilisiert [27] oder andererseits zu potentiellen kristallinen Sauerstoff-Vorratslagern für Notzeiten propagiert [28].

Setzt man nun anstelle aliphatischer Aminliganden aromatische Stickstoffträger ein, so ändern sich die Eigenschaften der Kobalt(II)-Ligandlösung drastisch. Verwendet man beispielsweise ein oxidationsempfindliches Ligandensystem wie 1,2-Diaminobenzol, so entsteht in Gegenwart von molekularem Sauerstoff über eine intensiv violette Zwischenstufe schliesslich 2,3-Diaminophenazin und Kobalt²⁺.

Die stark gefärbte Intermediärstufe ist verschiedentlich als Sauerstoffadditionsprodukt interpretiert worden und wird es auch heute noch [29]. Die Röntgenstrukturanalyse der verantwortlichen Verbindung ergab jedoch einen einkernigen, fünffach koordinierten Kobalt(II)-Komplex, dessen intensive Färbung nicht von einem Kobalt-Sauerstoff-Ladungstransfer herrührt, sondern von einem der drei aromatischen Liganden, der in pseudosemichinonoider, radikalischer Form vorliegt und nur mit einem Stickstoffatom am Metall koordiniert ist, währenddem die beiden andern Liganden zu Benzochinondiimiden oxidiert worden sind [30] (Abb. 5).

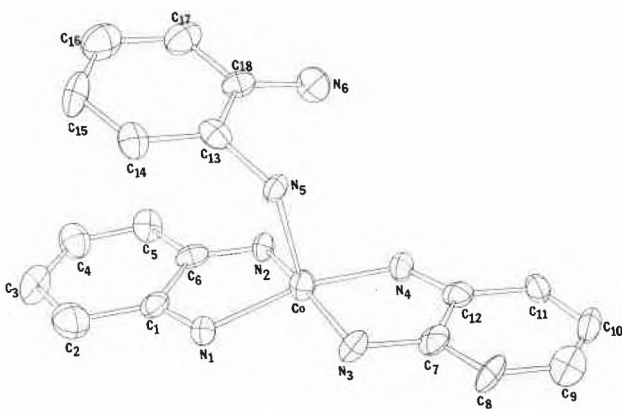


Abb. 5:
[Co(1,2benzosemichinondiimid)(1,2-benzochinondiimid)₂]⁺

Trägt man dagegen $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_4$ in eine sauerstofffreie Bipyridin-Lösung ein, so erhält man neben $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ einen mononuklearen Superoxokomplex mit einer «end-on-fashion» gebundenen Disauerstoffgruppe [31] (Abb. 6).

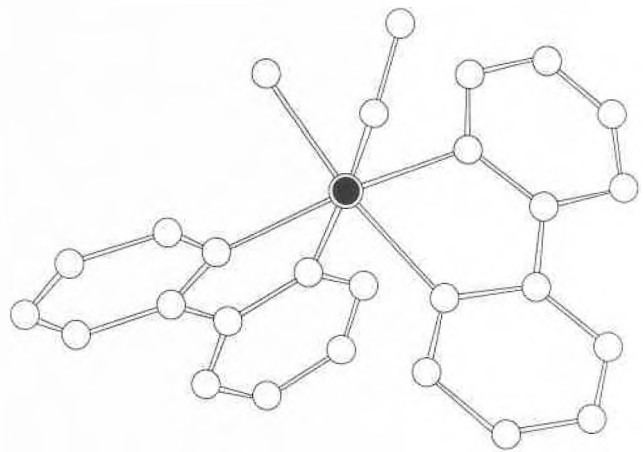


Abb. 6: $[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{OO})(\text{OH}_2)]^{2+}$

Trägt man diese Verbindung in eine sehr stark alkalische Lösung ein, entsteht ein μ -Peroxo- μ -hydroxodikobalt(III)-Komplex mit der gewohnten Geometrie [32].

(2) Rhodium(III)-Sauerstoffträger

Wie eingangs erwähnt wurde, steht für die Bildung von Rhodium(III)-Disauerstoffaddukten nicht ein experimentell so leicht zugänglicher Weg offen wie die oxidative Addition im Falle von Kobalt. Es müssen Methoden gesucht werden, um an den als reaktionsträge bekannten Rhodium(III)-Aminen eine Disauerstoffgruppe mittels einer Substitutionsreaktion einzuführen. Gillard et al. [33] beschrieben einen Syntheseweg zur Darstellung von binuklearem $[(\text{Cl})(\text{py})_4\text{Rh}-\text{O}-\text{O}-\text{Rh}(\text{py})_4(\text{Cl})]^{3+}$ ausgehend von $\text{trans}[\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{py})_4]^+$ und O_3 (py = Pyridin). Das dimere Kation wurde als Perchlorat isoliert und gemäss seinen magnetischen und spektroskopischen

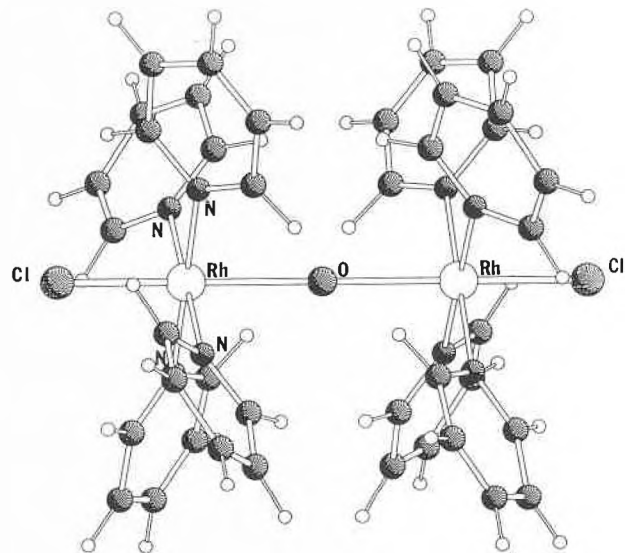


Abb. 7: $[(\text{Cl})(\text{py})_4\text{Rh}-\text{O}-\text{O}-\text{Rh}(\text{py})_4(\text{Cl})]^{n+}$ (n = 2, 3, 4)

Eigenschaften als μ -Superoxodirhodium(III)-Verbindung charakterisiert. Die Röntgenstrukturanalyse ergab jedoch einen exakt linearen, oxoverbrückten Komplex, der als Perchlorat in der tetragonalen Raumgruppe I422 kristallisiert und mit seiner zentralen Oxo-Brücke auf einer «42»-Position der Elementarzelle sitzt. (Abb. 7) [34].

Ladung, magnetische Eigenschaften und molare Extinktion lassen auf eine «mixed-valence»-Verbindung schliessen, deren formale Ladungen für die Metallzentren $3+$ bzw. $4+$ betragen, wobei für das Elektron eine symmetrische Verteilung innerhalb der M-O-M-Einheit anzunehmen ist. Der Rh-O-Abstand ist mit $2.436(6)$ ungewöhnlich gross. Das Kation lässt sich in saurer Lösung mit Fe^{2+} zur analogen Rh(III)-O-Rh(III)-Verbindung reduzieren. Die Struktur dieser zweikernigen, ebenfalls symmetrischen Verbindung ergab einen Rh-O-Abstand von $2.111(4)$ Å. Weitere Versuche, mittels Ozonisierung zu einem Disauerstoff-Additionsprodukt von Rhodium(III) zu gelangen, ergaben noch ein weiteres, oxoverbrücktes Dimeres, dessen Metallzentren die Ladungen $4+$ aufweisen und dementsprechend reaktiv sind.

Ein Syntheseweg, der auch im Falle von Kobalt zu einem binuklearen μ -Peroxo-Komplex führt, zeigte sich auch für Rhodium(III)-Analoge erfolgreich. Ausgehend von $[(\text{NH}_3)_4\text{Rh}(\text{OH})_2\text{Rh}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ gelangt man durch Umsetzen mit H_2O_2 in pH-neutralem Bereich zu einem peroxo-verbrückten Komplex, der eine zusätzliche OH-Brücke koordiniert hat [35]. Abstände und Winkel entsprechen denjenigen der Kobalt-Analogen und ebenso zeigt der Rh-O-O-Rh-Diederwinkel mit 63° einen Wert wie die entsprechenden Kobalt-Verbindungen. Dagegen zeigen sich wesentliche Unterschiede in der Reaktivität. In saurem Milieu gehen die Rhodium-Peroxo-Komplexe spontan in ihre Superoxoformen über, deren Struktur mit einem Diederwinkel der Rh-O-O-Rh-Einheit von 7° einen planarereren Brückenring zeigt als die Kobalt-Analogen [36]. Ebenso beobachtet man in stark alkalischer Lösung eine Reaktion der μ -Superoxodirhodium(III)-Verbindungen, die die Kobalt-Analogen nicht eingehen. Die OH-Brücke im fünfgliedrigen Brückenring wird zur Oxo-Brücke deprotoniert und der fünfgliedrige Brückenring zeigt in dieser Form exakte Planarität (Abb. 8) [37].

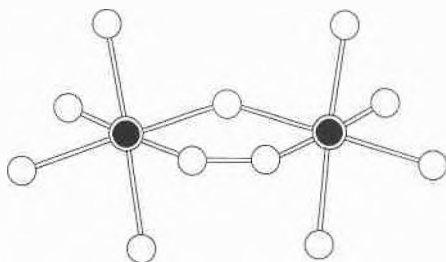


Abb. 8: $[(\text{NH}_3)_4\text{Rh}(\text{O}-\text{O})\text{Rh}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$

Bei der Umsetzung von $[(\text{NH}_3)_4\text{Rh}(\text{OH})_2\text{Rh}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ mit H_2O_2 zu $[(\text{NH}_3)_4\text{Rh}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Rh}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ entsteht ein Nebenprodukt, dessen Röntgenstrukturanalyse einen mononuklearen Superoxo-Komplex mit einer «end-on-fashion» gebundenen Disauerstoffgruppe ergab, die im oktaedrisch koordinierten Metallion einer OH-Gruppe benachbart ist. Die übrigen vier Koordinationsstellen sind mit NH_3 besetzt [38]. Der Rh-O-O-Winkel beträgt 124° und der O-O-Abstand liegt mit 1.34 Å im erwarteten Bereich. Diese Verbindung ist in neutralem pH-Bereich verhältnismässig stabil und somit zeigt es sich, dass die Trägheit der Rhodium(III)-Aminkomplexe auch ihre Vorteile bietet. Denn im Falle von Kobalt ist die entsprechende Verbindung zu instabil, um präparativ gefasst werden zu können. Abb. 9 zeigt das Kation $[\text{Rh}(\text{OO})(\text{OH})(\text{NH}_3)_4]^+$.

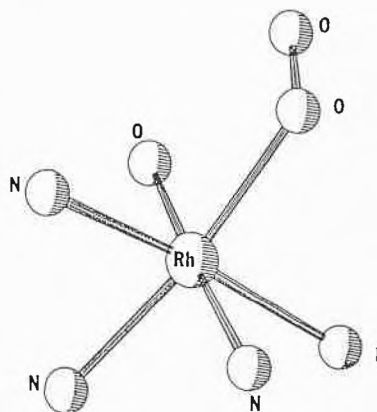


Abb. 9: $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4(\text{O}-\text{O})(\text{OH})]^+$

Die Autorin dankt dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung ihrer Studien über Sauerstoffträger von Kobalt(III)- und Rhodium(III)-Komplexen (Projekt-Nr. 2.432-0.79).

Literaturverzeichnis

- 1 M.H. Gubelmann und A.F. Williams: Structure and Bonding, 55, 1 (1983).
- 2 A. Conzetti: Diss. Basel 1970.
- 3 M. Zehnder, U. Thewalt und S. Fallab: Helv. 59, 2290 (1976).
- 4 J. Springborg und M. Zehnder: unveröffentlicht.
- 5 U. Thewalt, M. Zehnder und S. Fallab: Helv. 60, 867 (1977).
- 6 M. Zehnder und U. Thewalt: Z. Anorg.Chem. 461 (1980).
- 7 E. Frémy: J. Liebig's Ann.Chem., 83, 227 (1852).
- 8 W.P. Schaefer: Inorg.Chem. 7, 725 (1968).
- 9 F.R. Fronček, W.P. Schaefer und R.E. Marsh: Acta Cryst. B 30, 117 (1974).
- 10 U. Thewalt: Z.Anorg.Chem. 485, 122 (1982).
- 11 J.R. Fritch, G.G. Christoph und W.P. Schaefer: Inorg.Chem. 23, 2170 (1973).
- 12 M. Zehnder: unveröffentlicht.
- 13 T. Shibahara, S. Koda und M. Mori: Bull.Chem.Soc.Japan, 46, 2070 (1973).
- 14 M. Zehnder: unveröffentlicht.
- 15 S. Fallab, H.P. Hunold, M. Maeder und P.R. Mitchell: J.C.S.Chem.Comm. 470 (1981).
- 16 M. Zehnder: unveröffentlicht.
- 17 U. Thewalt und G. Struckmeier: Z.Anorg.Chem. 419, 163 (1976).

- 18 S. Fallab, M. Zehnder und U. Thewalt: *Helv.* 63, 1491 (1980).
19 S. Fallab und M. Zehnder: *Helv.* 67, 392 (1983).
20 M. Zehnder und S. Fallab: unveröffentlicht.
21 M. Zehnder, U. Thewalt und S. Fallab: *Helv.* 62, 2099 (1979).
22 M. Zehnder: unveröffentlicht.
23 H. Gray und V. Miskovski: *Inorg.Chem.* 14, 2319 (1975).
24 M. Zehnder und S. Fallab: *Helv.* 58, 13 (1975).
25 U. Thewalt und M. Zehnder: *Helv.* 60, 2000 (1977).
26 M. Zehnder: unveröffentlicht.
27 D. Burk, J. Hearon, L. Caroline und A.L. Schade: *J.Biological Chem.* 165, 753 (1946).
28 M. Calvin, R.H. Bailes und W. K. Wilmath: *J.Amer.chem.Soc.* 68, 2254 (1946).
29 S. Nemeth und L.I. Simandi: *Inorg.Chem.* 22, 3151 (1983).
30 M. Zehnder und H. Löliger: *Helv.* 63, 754 (1980).
31 M. Zehnder: unveröffentlicht.
32 M. Zehnder: unveröffentlicht.
33 A.W. Addison und R.D. Gillard: *J.Chem.Soc. A*, 2523 (1970).
34 M. Zehnder: unveröffentlicht.
35 M. Zehnder und J. Springborg: unveröffentlicht.
36 M. Zehnder: unveröffentlicht.
37 M. Zehnder: unveröffentlicht.

Computer-Assisted Modeling and Examination of Protein-Molecule Complexes*

Klaus Müller

Central Research Units, F. Hoffmann-La Roche & Co. Ltd., CH-4002 Basel/Switzerland

Abstract

Three applications of the new Roche Interactive Molecular Graphics system are outlined. They include (i) the computer-assisted fitting of various brodimoprim derivatives into the active sites of *L.casei* and *E.coli* dihydrofolate reductases (DHFR), (ii) the modeling of complexes of *L.casei* DHFR with its natural substrate and reaction product, dihydrofolate and tetrahydrofolate, respectively, and (iii) the docking of the cofactor NADPH into the binary complex of *E.coli* DHFR and methotrexate.

Some features of the Roche Interactive Molecular Graphics (RIMG) system are discussed. This software package [1] is being developed at *Hoffmann-La Roche*, Basel, on a DEC VAX-11/780 computer connected to (i) an *Evans & Sutherland* Color Multi-Picture System with dials, function switches, a data tablet, and a VT100-type control terminal as parallel interactive devices and (ii) a Tektronix TEK-4113 color raster terminal with a TEK-4662/31 eight-color XY-plotter. RIMG provides various facilities for interactive examination of protein structures and cavity analyses, for modeling, superposition, and comparison of small molecules, and for design and evaluation of protein-molecule complexes. Efficient new algorithms for complete topological analyses of complex molecular structures enhance many features of molecular modeling and structure matching. An extended module for interactive and computer-assisted superposition of fully or partially flexible molecular structures with various optional constraints is a major asset of RIMG. Several graphic techniques are available for examination of intermolecular packing, such as dotted-surface, space-filling, chicken-wire, or body/surface-differentiated raster representations of molecules.

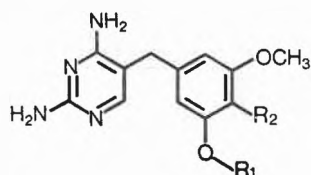
* Editorial remark: This article is a condensed version of the lecture that the author after having received the Werner-Award 1983 has given at the fall session of the Swiss Chemical Society on October 14, 1983 in Berne.

Three applications of the new graphics system are briefly discussed. They are based on refined X-ray structural data for complexes of *L.casei* and *E.coli* dihydrofolate reductases (DHFR) with methotrexate (MTX) and reduced nicotinamide adenine dinucleotide phosphate (NADPH), as obtained by the group of *J. Kraut* [2] and available through the Brookhaven Protein Data Bank.

All applications were performed at the *Evans & Sutherland* Color-MPS. A large set of color slides was taken directly from the monitor and used to document the discussions below. Since these slides cannot be reproduced here, a few relevant pictures were regenerated, using our Tektronix facilities, and are included here to illustrate the main points.

The first application involves a series of homologous brodimoprim derivatives [3,4], which exhibit a pronounced affinity to both *L.casei* and *E.coli* DHFR's (Fig. 1). Comparison of the binding constants shows that binding to *L.casei* DHFR does not change monotonically with increasing length of the alkanolic acid side chain, but reaches a maximum for the pentanoic acid derivative. By contrast, highest affinity for *E.coli* DHFR is obtained for the hexanoic acid derivative, and even the next higher homologue seems to be well accommodated by the enzyme. The biochemical data for brodimoprim derivatives and *E.coli* DHFR are well paralleled by those for corresponding trimethoprim derivatives [5].

In an attempt to rationalize the differences in chain length accommodation by the two enzymes, the five brodimoprim derivatives with two to six carbon atoms between the phenyl ring and the terminal carboxylate group were modeled, using X-ray structural data for trimethoprim [6] and standard structural parameters for the elongated side chains. These models



R ₁	<i>E. coli</i> DHFR K ₁ (nM)		<i>L. casei</i> K ₁ (nM)
	R ₂ *= OCH ₃	R ₂ = Br	R ₂ = Br
CH ₃	1.37	0.605	11.3
CO ₂ H	2.6	1.590	14.2
CO ₂ H	0.37	0.585	2.71
CO ₂ H	0.035	0.032	0.893
CO ₂ H	0.066	0.040	0.203
CO ₂ H	0.024	0.012	0.383
CO ₂ H	0.050	0.029	0.580

Fig. 1: Inhibitor constants for brodimoprim and brodimoprim derivatives [3,4] and corresponding trimethoprim derivatives [5].

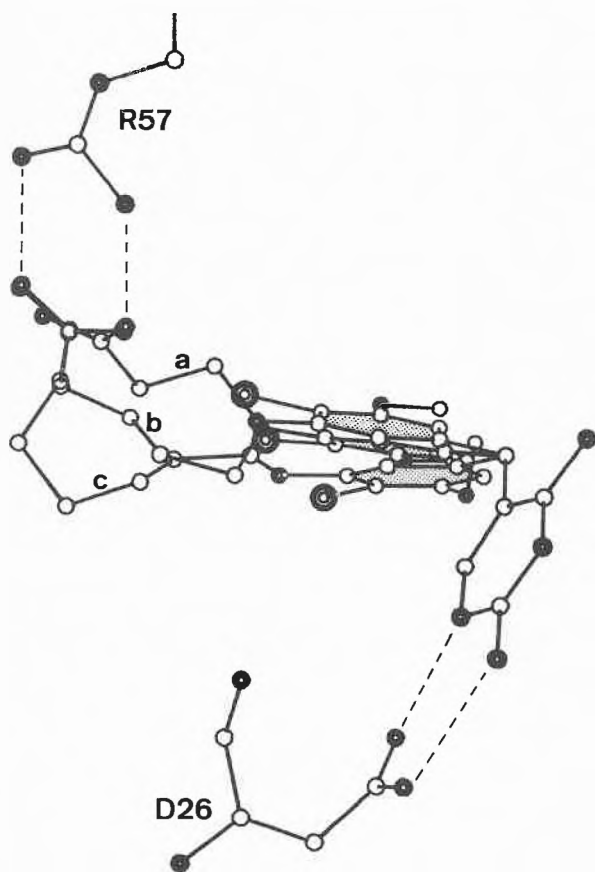


Fig. 2: Superposition of (a) propionic, (b) pentanoic, (c) heptanoic acid derivatives of brodimoprim, conformationally optimized to fit into the active site of *L. casei* DHFR; phenyl rings shaded.

were introduced into each DHFR by placing their diaminopyrimidine rings exactly into the positions, where methotrexate is known to bind [2].

Using multiparametric nonlinear optimization techniques, each brodimoprim molecule was then conformationally optimized in order to maximize the interaction of its terminal carboxylate group with Arg57 in either protein, while simultaneously minimizing conformational strain and interatomic collisions with the surrounding protein. During this process the protein was not allowed to relax and the diaminopyrimidine ring was held fixed in place for tight binding to Asp26 (*L. casei* DHFR) or Asp27 (*E. coli* DHFR).

The resulting conformations for the propionic, pentanoic, and heptanoic acid derivatives of brodimoprim are superimposed in Fig. 2 and 3 for the *L. casei* and *E. coli* cases, respectively. In both cases, the propionic acid side chain cannot reach Arg57. Similarly, the butyric acid side chain is still too short to form a symmetrical complex between the terminal carboxylate and the guanidinium group. Such a complex is easily achieved for the pentanoic acid derivative in either case. The higher homologues, however, are not easily accommodated within the *L. casei* DHFR. The longer side chains have to adopt rather puckered (strained) conformations in order to approach Arg57 properly

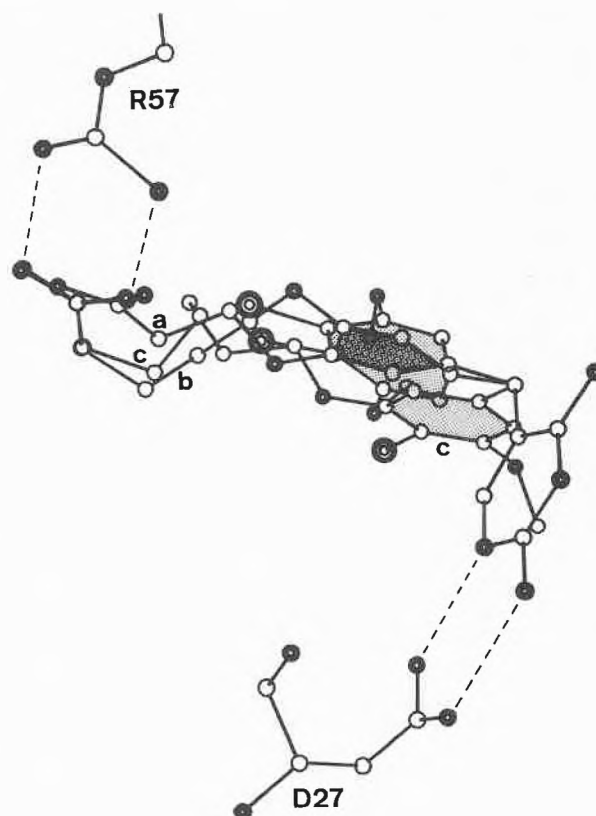


Fig. 3: Superposition of (a) propionic, (b) pentanoic, (c) heptanoic acid derivatives of brodimoprim, conformationally optimized to fit into the active site of *E. coli* DHFR; phenyl rings shaded.

within the spatial constraints of the enzyme cavity. This is particularly evident for the heptanoic acid side chain, which folds into a strained loop when forced to complex with Arg57.

By contrast, both the hexanoic and heptanoic acid derivatives are easily accommodated within the *E. coli* enzyme (Fig. 3) due to less stringent cavity constraints. Specifically, the tight cavity of *L. casei* DHFR confines the benzyl moiety to a relatively narrow conformational space, thus leaving little choice as to the optimum length for the side chain. *E. coli* DHFR, on the other hand, offers a wider cavity, allowing the benzyl moiety to swing back to accommodate a longer side chain.

While structural details of the computed conformations must remain hypothetical, qualitative aspects correlate well with available binding data. Our conclusions are further confirmed by recent X-ray crystallographic studies of binary complexes of structurally related propionic and hexanoic acid derivatives of trimethoprim with *E. coli* DHFR, using difference Fourier techniques [5].

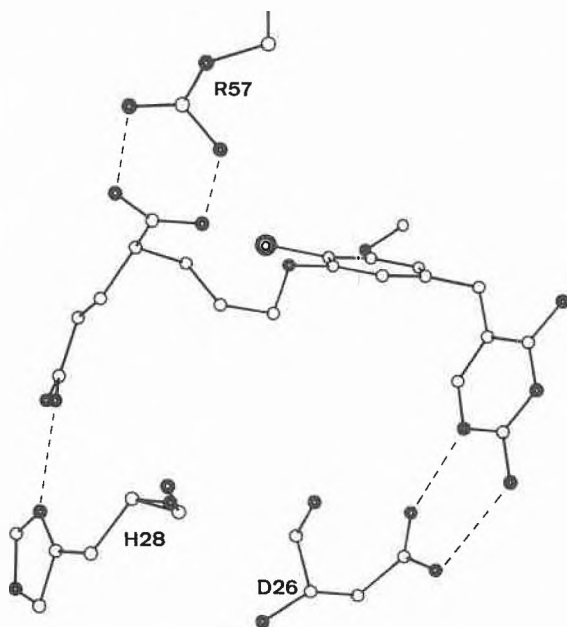


Fig. 4: Conformationally optimized fit of the brodimoprim dicarboxylic acid derivative ($R1 = (CH_2)_3CH(COOH)CH_2CH_2COOH$, Fig. 1) into the *L. casei* DHFR binding site.

The dicarboxylic acid derivative shown in Fig. 4 is of particular interest. It has been designed [3] as a potentially strongly binding brodimoprim analogue. This derivative can be easily fitted into the *L. casei* DHFR cavity with its two carboxylate groups properly positioned for tight interactions with both Arg57 and His28. Gratifyingly, this compound has been found to bind three orders of magnitude more strongly to the enzyme than brodimoprim and its putative binding mode has recently been corroborated by detailed

NMR studies of the binary enzyme-inhibitor complex [4].

In a second application, the natural substrate, dihydrofolate (FAH₂), was modeled, using standard structural parameters, and introduced into *L. casei* DHFR with its dihydropteridine ring inversely matched onto the pteridine ring of MTX [2]. There is a large body of evidence [7-9] that suggests such an inverse mode of binding for the natural substrate. The interesting question is, whether in this new orientation the p-aminobenzoyl-glutamate moiety can be matched onto the corresponding moiety of MTX in its given conformation, and, in particular, whether the α -carboxylate of glutamate can still reach Arg57. This problem is examined in three steps:

Allowing for all torsions degrees of freedom in FAH₂ (except rotation about the amide bond), but keeping the orientation of the dihydropteridine unit fixed, no satisfactory match is obtained (Fig. 5). The benzoyl and carboxylate groups of FAH₂ remain displaced by 1.7-2 Å and 0.7-0.9 Å, respectively, from the corresponding groups in MTX and no satisfactory interaction of the α -carboxylate with the guanidium unit of Arg57 can be obtained.

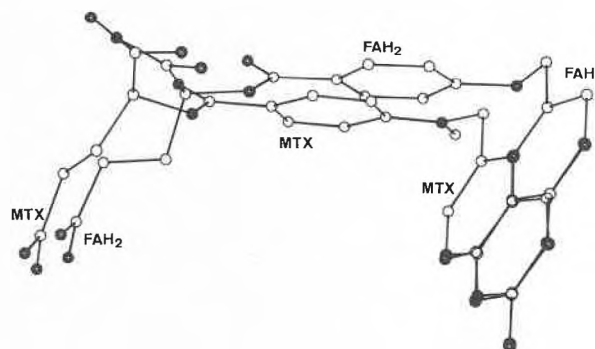


Fig. 5: Superposition of dihydrofolate onto methotrexate with the dihydropteridine ring inversely matched to the pteridine ring.

With the same torsional flexibility, but the additional freedom of overall rotation and translation for FAH₂, a much improved fit can be enforced for the glutamate unit. However, in this conformation (Fig. 6, Structure a) the dihydropteridine ring is markedly shifted and rotated out of its optimum orientation for tight contacts to Asp26.

An almost perfect match of both the glutamate side chain and the pteridine units of FAH₂ and MTX can be achieved, if, in addition to torsional flexibility and overall rotation and translation, configurational flexibility is assigned to the olefinic dihydropteridine ring carbon atom, C6, carrying the aminobenzoyl-glutamate side chain. The resulting structure (Fig. 6, Structure b) fits into the enzyme cavity with virtually no spatial conflicts, while maintaining tight contacts to both Asp 26 and Arg57. Interestingly, the degree of

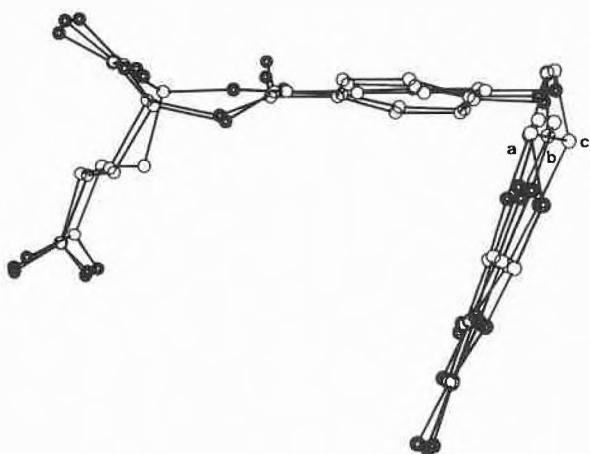


Fig. 6: Superposition of dihydrofolate (structures a and b) and tetrahydrofolate (structure c), conformationally optimized to fit into the active site of *L.casei* DHFR.

Structure a: FAH2 with fixed trigonal planar configuration at C6; structure b: FAH2 with partial pyramidalization at C6.

pyramidalization at C6 is about halfway between trigonal planar and tetrahedral.

Application of the same strategy to tetrahydrofolate (FAH4), the enzyme reaction product, leads to structure c (Fig. 6). The overall fit into the protein cavity is less favorable due to the more pronounced puckering of the tetrahydro-pyrazin moiety and the higher degree of pyramidalization at C6.

Based on purely geometrical criteria — optimum orientation of the pteridine unit with respect to Asp26, tight symmetrical contact of the α -carboxylate with the guanidinium unit of Arg57, spatial constraints within the cavity of *L.casei* DHFR — structure b, which may resemble the transition state for hydrogen transfer to C6, fits better into the active site than either the undeformed enzyme substrate (structure a) or product (structure c). This conforms to the concept of 'enzyme catalysis by transition state stabilization'. Partial pyramidalization at C6 activates the C6=N5 double bond. Thus, Arg57, a conserved residue in all known DHFR, may play the role of a remote hydrogen transfer activator by inducing C6 pyramidalization through interaction with the α -carboxylate group of the FAH2 glutamate unit.

Clearly, this argument rests upon the assumption of a (partially) rigid protein. We are presently not in a position to judge the amount of flexibility in *L.casei* DHFR. However, raster analyses of residue packing reveal that Arg57 and Asp26 (*L.casei* DHFR) as well as Arg57 and Asp27 (*E.coli* DHFR) are tightly embedded by neighboring residues, with only their terminal heteroatoms exposed at the back of narrow entry channels for the pteridine and carboxylate groups, respectively. A conformational adjustment of the protein to accommodate an undeformed substrate mole-

cule would therefore seem to require cooperative motions of extended peptide domains.

In a third application, the possibility of fitting the co-factor NADPH into the rigid *E.coli* DHFR-MTX binary complex was examined. Despite only limited sequence homology between *L.casei* and *E.coli* DHFR (27% identity), the overall three-dimensional architectures of the two proteins are remarkably similar. Principal axes orientation of the two proteins leads to almost perfect superposition of major parts of their C α -backbone. Cavity analyses for the binary complex revealed a substantial amount of unused space next to the site occupied by MTX.

To probe a potential fit of NADPH into this binding site, a suitable model of NADPH was first constructed using our model building facilities. Relevant substructural units from the Cambridge Structural Database [11] were extracted, combined, and supplemented using standard bond lengths and valence angles. This model was then introduced into the binary *E.coli* complex so that the spatial relationship between the nicotinamide and pteridine rings was the same as in the ternary *L.casei* complex. In this position, the nicotinamide unit just fills the unused half-space in a deep cavity that is partly occupied by the MTX pteridine ring. The carboxamide group is properly situated for interactions with the protein backbone (Ala7 and Ile14) via three hydrogen bonds. The binding of the nicotinamide unit is thus very similar to the one found in the ternary *L.casei* complex [10].

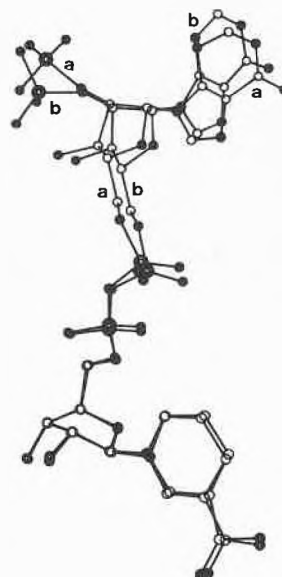


Fig. 7: Superposition of two NADPH molecules.

Structure a: NADPH, as retrieved from the structural data of the ternary *L.casei* DHFR-MTX-NADPH complex [2].

Structure b: NADPH, as modeled into the binary *E.coli* DHFR-MTX complex.

With its nicotinamide unit fixed in space, NADPH was conformationally relaxed with respect to all tor-

sional degrees of freedom in order to minimize spatial conflicts with the (rigid) protein. Only minor changes in torsion angles were necessary in order to produce a fitting conformation, as can be seen by the superposition of the resultant NADPH structure (Fig. 6, structure b) and the experimentally determined NADPH conformation (Fig. 6, structure a) retrieved from the ternary *L.casei* complex [2]. Major conformational changes are predicted to occur mainly in the adenosin-2'-phosphate unit resulting in modified relative orientations of the adenine ring and the 2'-phosphate group.

Comparative raster analyses of the packing of NADPH to DHFR for both ternary complexes reveal striking similarities between the experimental *L.casei* and the hypothetical *E.coli* cases. The most notable differences occur at the enzyme surface where NADPH is 'wrapped' by interacting residues in the *L.casei* case, but is more exposed in the *E.coli* case. Thus, it appears that the cavity for NADPH is essentially preformed in the binary *E.coli* DHFR-MTX complex and that binding of NADPH will not induce major conformational changes in the protein, except for conformational adjustments of mainly peripheral amino acid residues.

Acknowledgement

I wish to thank my coworkers, Dr. H.-J. Ammann and G. Schrepfer, who have contributed much to the successful development of our new computer graphics system, and my colleague, Dr. I. Kompis, for many stimulating discussions.

References

- 1 K. Mueller, H.-J. Ammann and G. Schrepfer: unpublished results.
- 2 J.T. Bolin, D.J. Filman, D.A. Matthews, R.C. Hamlin and J. Kraut: *J. Biol. Chemistry* 257, 13650 (1982).
- 3 I. Kompis and R. Then: submitted for publication.
- 4 I. Kompis, R.L. Then, K. Mueller, A. Kroehn, B. Birdsall, J. Feeney, C. Pascual and G.C.K. Roberts: *J. Med. Chem.*, in press.
- 5 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, 1120 (1982).
- 6 T.F. Koetzle and G.J.B. Williams: *J. Amer. chem. Soc.* 98, 2074 (1976).
- 7 J.E. Gready: *Adv. Pharmacol. Chemother.* 17, 37 (1980).
- 8 P.A. Charlton, D.W. Young, B. Birdsall, J. Feeney and G.C.K. Roberts: *J.C.S. Chem. Commun.* 922 (1979).
- 9 J.C. Fontecilla-Camps, C.E. Bugg, C. Temple, Jr., J.D. Rose, J.A. Montgomery and R.K. Kisluk: *J. Amer. chem. Soc.* 101, 6114 (1979).
- 10 D.J. Filman, J.T. Bolin, D.A. Matthews and J. Kraut: *J. Biol. Chemistry* 257, 13663 (1982).
- 11 F.H. Allen, S. Bellard, M.D. Brice, B.A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B.G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W.D.S. Motherwell, J.R. Rodgers and D.G. Watson: *Acta Cryst.* B35, 2331 (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.

Chromatographie ionique avec détecteur conductométrique et électrochimique couplés: application au dosage des nitrite, nitrate, chlorure et sulfate*

V. Kordorouba, M. Pelletier, A. Balikungeri et W. Haerdi**

Département de Chimie minérale, analytique et appliquée de l'Université de Genève, Science II,
30 quai E. Ansermet, CH-1211 Genève 4

Abstract

Selective determination of nitrite ions while in the presence of chloride, nitrate and sulfate ions was obtained using ion-exchange chromatography coupled with conductimetric and electrochemical detectors. Advantages and applications of this method are described.

1. Introduction

La détermination de certains anions inorganiques à l'état de traces dans les milieux naturels nécessite la mise en oeuvre de techniques relativement sensibles. La chromatographie ionique permet un dosage simultané des divers anions dans un temps relativement court, inférieur à 10 min., et avec une grande sélectivité.

* Reçu 6^e juin, 1984.

** Auteur pour correspondance: Prof. Dr. W. Haerdi.

té, contrairement à la plupart des méthodes conventionnelles.

La chromatographie ionique à détection conductométrique s'adapte bien à l'analyse de traces d'anions telles que, le chlorure, le nitrate et le sulfate. Leur limite de détection est de l'ordre de 10^{-5} M. Toutefois, pour le nitrite cette sensibilité est environ dix fois plus petite, ce qui ne permet pas sa détermination dans les milieux où sa concentration est relativement faible.

La détermination du nitrite est d'un intérêt majeur en raison de sa toxicité comme précurseur des nitrosamines, largement répandues dans les milieux naturels et en tant que responsable de la formation de la méthémoglobine dans le sang.

En couplant au détecteur conductométrique un détecteur électrochimique, la sensibilité de la détection du nitrite est augmentée d'un facteur d'environ 10^3 (10^{-7} M).

Dans ce travail, nous présentons la technique utilisée ainsi que son application à la détermination de divers anions dans les eaux de pluie.

2. Partie pratique

Le système analytique utilisé a été décrit par *van Os* [1] auquel certaines modifications ont été apportées [2].

Appareillage:

- Colonne analytique ($250 \times 4,6$ mm) et précolonne ($50 \times 4,6$ mm) à résine échangeuse d'anions Zipax®SAX.
- Colonne de suppression ($150 \times 4,6$ mm) à résine échangeuse de cations AG-50W-X12.
- Pompe Milton-Roy (Model 396 simplex) avec «pulse dampener»; débit: $3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.
- Vanne d'injection (Rheodyne 7125; boucle d'injection de $200 \mu\text{l}$).
- Détecteur conductométrique (Wescan, model 213).
- Détecteur électrochimique (Metrohm, model 656; volume de la cellule : inférieur à $1 \mu\text{l}$).
- Potentiostat (Metrohm VA 641; potentiel imposé : $+1,0 \text{ V}$).
- Enregistreurs intégrateurs (Hewlett Packard 3390A).

Réactifs:

- Toutes les solutions sont préparées dans l'eau déminéralisée.
- Eluant: solution aqueuse d'acide succinique $1,4 \cdot 10^{-3}$ M; pH : 7 (ajusté à l'aide de KOH).
 - Solutions standards d'anions préparées à partir de leur sels de sodium ou de potassium p.a. Merck.

3. Résultats et discussion

La fig. 1 représente les chromatogrammes d'un mélange étalon de chlorure ($1,13 \cdot 10^{-4}$ M), de nitrate ($1,18 \cdot 10^{-4}$ M), de sulfate ($1,16 \cdot 10^{-4}$ M) et de nitrite ($1,13 \cdot 10^{-4}$ M). Les trois premiers sont déterminées à l'aide du détecteur conductométrique (chromatogramme 1(a)). Le nitrite est oxydé à un potentiel constant, de $+1,0 \text{ V}$, dans le détecteur électrochimique, le courant résultant, proportionnel à la concentration, est enregistré en fonction du temps (chromatogramme 1(b)).

La réponse du détecteur électrochimique est linéaire

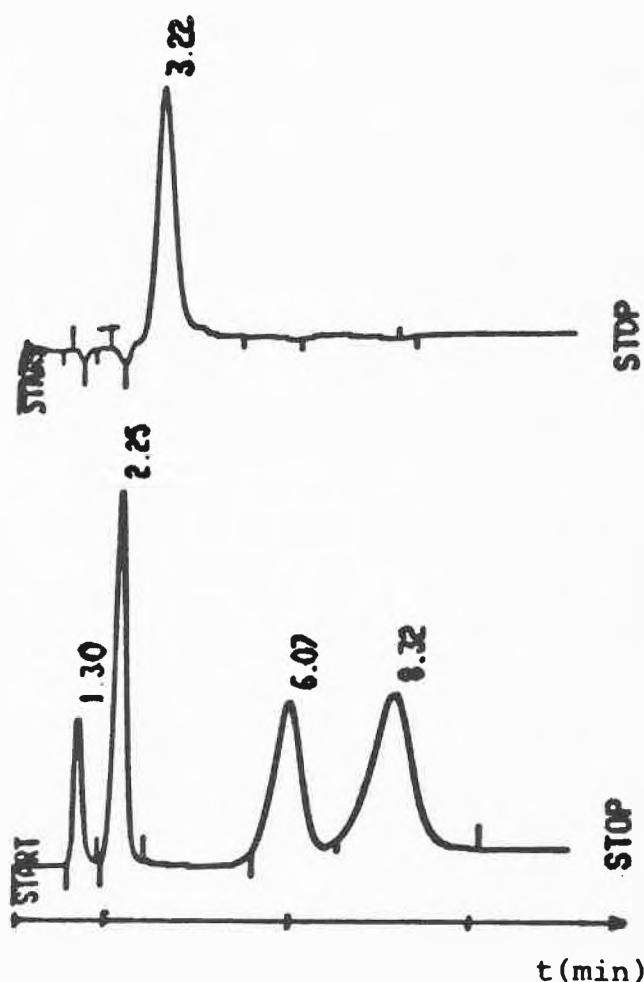


Fig. 1: Chromatogramme de séparation des anions sur une colonne Zipax®SAX ($250 \times 4,6$ mm) d'une solution standard

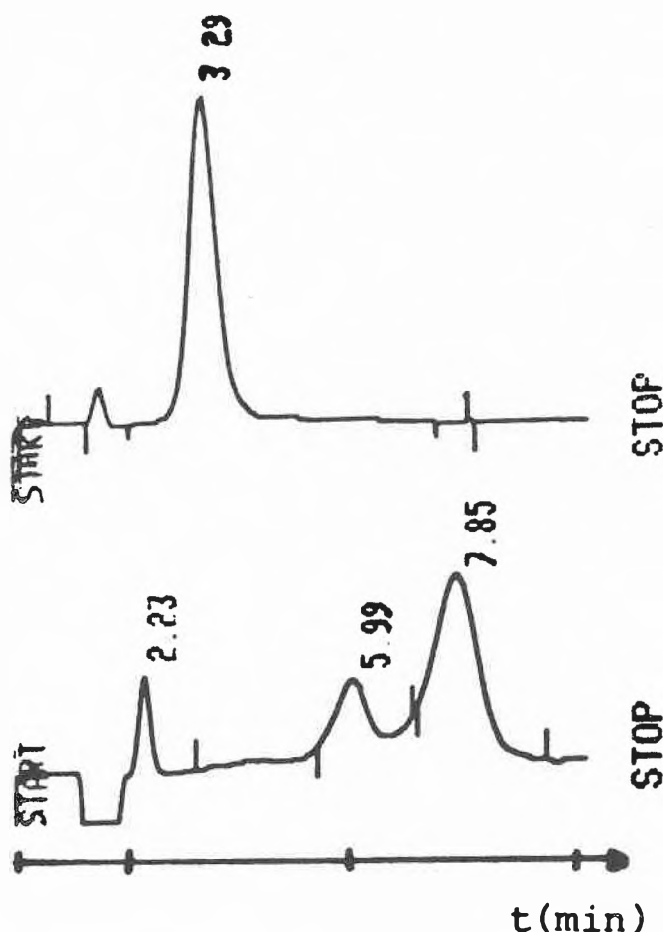
temps de rétention t_R	espèce	concentration
(a) Détection conductométrique		
1,30	pseudo-pic	
2,25	chlorure	$1,13 \cdot 10^{-4}$ M
6,07	nitrate	$1,18 \cdot 10^{-4}$ M
8,32	sulfate	$1,16 \cdot 10^{-4}$ M
(b) Détection électrochimique		
3,22	nitrite	$1,14 \cdot 10^{-6}$ M

pour des concentrations de nitrite comprises entre $5 \cdot 10^{-7}$ M et $2 \cdot 10^{-5}$ M (coef. cor.: 0,9995).

La fig. 2 représente les chromatogrammes obtenus à partir d'un échantillon d'une eau de pluie, prélevée pendant la première demi-heure suivant le début des précipitations. L'analyse a donné les résultats suivants: Cl^- $4,53 \cdot 10^{-5}$ M; NO_3^- $2,13 \cdot 10^{-5}$ M; SO_4^{2-} $4,53 \cdot 10^{-5}$ M; NO_2^- $2,50 \cdot 10^{-6}$ M.

4. Conclusion

Outre les avantages que présente la chromatographie ionique d'une manière générale, le couplage des détecteurs conductométrique et électrochimique offre la



possibilité de doser simultanément le nitrite et le nitrate. En particulier, cette technique permet la détermination du nitrite en présence de quantités relativement importantes de chlorure et de phosphate qui souvent interfèrent lors de la détection conductométrique.

Des applications à des milieux divers, notamment les denrées alimentaires, sont ainsi possibles et font l'objet d'études en cours.

Références

- 1 M.J. van Os et J. Slanina: *Anal. Chim. Acta* 73, 144 (1982).
- 2 V. Kordouba, A. Balikungeri, M. Pelletier et W. Haerdi: *Analisis* (sous presse).

Fig. 2: Détermination des anions dans un échantillon d'eau de pluie prélevé à Genève le 21 mai 1984.

t_R	espèce	concentration
(a) Détection conductométrique		
2,32	chlorure	$1,18 \cdot 10^{-5}$ M
5,99	nitrate	$2,13 \cdot 10^{-5}$ M
7,85	sulfate	$4,53 \cdot 10^{-5}$ M
(b) Détection électrochimique		
3,29	nitrite	$2,50 \cdot 10^{-6}$ M

Reversal of Product Configuration in *Michael* Additions of Lithium Enolates to *E*- and *Z*-1-Nitro-1-propene*

Robert Häner**, Thomas Laube**, and Dieter Seebach***

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Switzerland)

Abstract

The lithium enolates of certain aldehydes, ketones and esters are added to *E*- or *Z*-nitropropene with stereochemical control by the nitroolefin configuration (products 1-5). The configuration of the major diastereomers of the 2,3-dialkylated 4-nitro-carbonyl derivatives thus obtained in selectivities of 60:40 to 97:3 was assigned by comparison with literature data and by chemical correlation. Cases, in which no reversal of product configuration can be achieved by switching from *E*- to *Z*-nitropropene, are also identified.

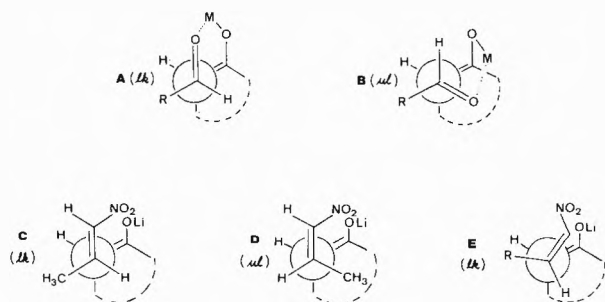
In aldol additions, the relative topicity lk [1] of combination (A) of the two trigonal centers is preferred with *E*-enolates [2], see *Scheme 1*. The use of certain metals or counter ions M allows to reverse the stereochemical course [2,3], probably through a boat-like approach B of the components [4]. In the case of *Michael* additions, it should also be possible to reverse the configuration of the acceptor component [5], see C/D, and thus of the product, using a donor of unchanged configuration. This has now been demonstrated, for the first time, in additions of lithium enolates [6,7] to nitropropene [8].

Thus, addition of *E*- or *Z*-nitropropene [8] to -100°C cold [9] solutions of lithium cyclopentenolate, cyclo-

* Vorläufige Mitteilung, eingegangen am 29. Juni 1984.

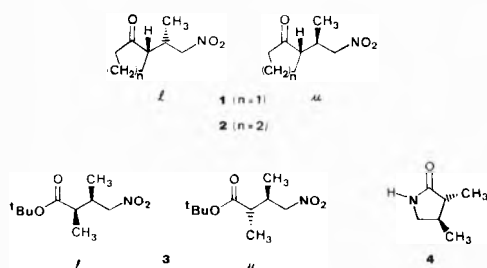
** Teil der Diplomarbeit (1983) von R.Häner und der geplanten Doktorarbeit von Th. Laube, ETH-Zürich.

*** Koresspondenzadresse: Prof. Dr. D. Seebach



Scheme 1: Combination of trigonal centers in aldol and Michael additions of enolates.

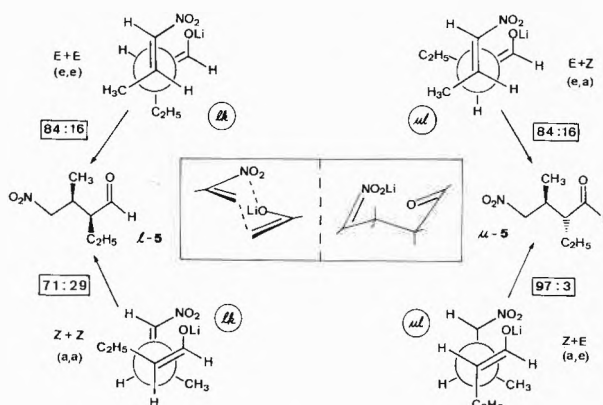
hexenolate, the *Z*-enolate of *t*-butyl propionate, and the *E*- or *Z*-enolate of butanal gave the products **1,2,3**, and **5**. The *l/u*-ratios of diastereomers, as determined by GC or NMR analysis of the crude products, are indicated in Schemes 2 and 3. The yields range from 60 to 80%, except for those of the nitroaldehyde **5**, which — not surprisingly — can only be isolated in yields below 20%.



Scheme 2: γ -Nitroketones and γ -nitroesters from *E*- and *Z*-nitropropene.

Li-Enolate of	Product	<i>l/u</i> -ratio of the products of the reaction	
		with <i>E</i> - <i>l</i> -nitropropene	<i>Z</i> - <i>l</i> -nitropropene
cyclopentanone	1	85 : 15	21 : 79
cyclohexanone	2	89 : 11	12 : 88
<i>t</i> -butyl propionate (<i>Z</i>)	3	81 : 19	40 : 60

The *E*-/*Z*-configurations of the starting materials follow from NMR-spectroscopy measurements (nitropropene [8], 1-silyloxy-*l*-butene [10]) and from x-ray structure determination (lithium *Z*-enolate of *t*-butyl propionate [11]). The configuration of the alkylated cyclohexanones **2** has been established previously [12], that of the 4-nitro-butyrate *l*-**3** was proved by conversion (H_2 /Raney Ni) to the known [13] *trans*-lactam **4**, while those of the cyclopentanone derivative **1** and of the nitroaldehyde **5** were assigned by 1H - and ^{13}C -NMR-spectroscopic comparison with **2** and **3**, respectively. All products were fully characterized by



Scheme 3: Stereochemical course of the additions of *E*- or *Z*-1-butenolate to *E*- or *Z*-nitropropene (one absolute configuration and topology is shown only). The letters *a* and *e* refer to axial and equatorial positions of the methyl and ethyl groups in chair-type transition states, see center of scheme and discussion in ref. [4].

IR, 1H - and ^{13}C -NMR, and MS spectroscopy, as well as by elemental analyses.

No reversal of the product configuration was observed when Li-enolates of medium- and large-ring ketones, of *Z*-*N,N*-dimethyl-propionamide [14], and of *Z*-1.1.1-triphenyl-2-butanone [14], or when enamines [4,15] were combined with *Z*- or *E*-nitropropene. Also, no reversal could be achieved by employing *E*/*Z*-isomeric 2-phenyl-nitro-ethene and enolates, or *E*/*Z*-isomeric enolates of propionate esters and *E*-nitropropene in the reaction. Reversible addition (\equiv thermodynamic control) or switching from a chair- to a boat-like approach, cf. **D** and **E** in Scheme 1, due to severe steric hindrance, may be responsible for this loss of steric control by the nitroolefin configuration. A more detailed evaluation is not possible here, but it should be emphasized that the reaction undoubtedly has «components» of a (3+2)-, (3+3)- and (4+2)-cycloaddition, cf. the discussions in [2-5,12,15,16].

References and Footnotes

- 1 D. Seebach and V. Prelog: *Angew. Chem.* **94**, 696 (1982); *ibid.* *Int. Ed. Engl.* **21**, 654 (1982).
- 2 C.H. Heathcock: *Science* **214**, 395 (1981); C.H. Heathcock, in «Asymmetric Synthesis, Volume 3», James D. Morrison, Ed., Academic Press, Inc., New York, 1984, pg. 111 ff..
- 3 D.A. Evans, J.V. Nelson and T.R. Taber: *Topics in Stereochemistry* **13**, 1 (1982).
- 4 D. Seebach and J. Goliński: *Helv. Chim. Acta* **64**, 1413 (1981).
- 5 From *E*/*Z*-styryl sulfones constitutional isomers are formed: S. Fabbrissin, S. Fattutta, N. Malusà and A. Risaliti: *J. Chem. Soc. Perkin I* **1980**, 686; S. Fabbrissin, S. Fattutta and A. Risaliti: *ibid.* **1981**, 109; F. Benedetti, S. Fabbrissin and A. Risaliti: *Tetrahedron* **40**, 977 (1984).
- 6 D. Seebach, H.F. Leitz and V. Ehrig: *Chem. Ber.* **108**, 1924 (1975).
- 7 The Li-enolates were generated from the trimethylsilyl enol ethers and CH_3Li or from the carbonyl compounds and lithium diisopropylamide (LDA).

- 8 *Z*-Nitropropene (>98%) is readily available from the *E*-isomer. Separation of the isomers and purification is achieved by distillation through a spinning-band column at low temperature. Cf. *G. Hesse and V. Jäger: Liebigs Ann. Chem. 740, 79 (1970).*
- 9 For a review article on techniques of using temperatures below -80°C see: *D. Seebach and A. Hidber: Chimia 37, 449 (1983).*
- 10 A 40:60-mixture of *E* and *Z*-isomer was obtained from chlorotrimethylsilane, triethylamine and butanal. Separation was done by distillation through a *Fischer* Spaltrohrkolonne. Cf. *H.O. House, L.J. Czuba, M. Gall and H.D. Olmstead: J. Org. Chem. 34, 2324 (1969).*
- 11 *D. Seebach: in «The Robert A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research. XXVII. Stereospecificity in Chemistry and Biochemistry», Houston, Texas, Nov. 7-9, 1983 (to be published in the proceedings of the above conference); Th. Laube: hitherto unpublished results, ETH-Zürich, 1983.*
- 12 *A. Risaliti, M. Forchiassin and E. Valentin: Tetrahedron 24, 1889 (1968).*
- 13 *H. Plieninger und U. Lerch: Justus Liebigs Ann. Chem. 698, 196 (1966).*
- 14 With both, *E*- and *Z*-nitropropene, this enolate furnishes the *same* diastereomer with >95% preference.
- 15 *S.J. Blarer, W.B. Schweizer and D. Seebach: Helv. Chim. Acta 65, 1637 (1982); S.J. Blarer and D. Seebach: Chem. Ber. 116, 2250, 3086 (1983).*
- 16 *J. Mulzer, G. Brüntrup, J. Finke and M. Zippel: J. Am. Chem. Soc. 101, 7723 (1979).*

Vortragsreferate

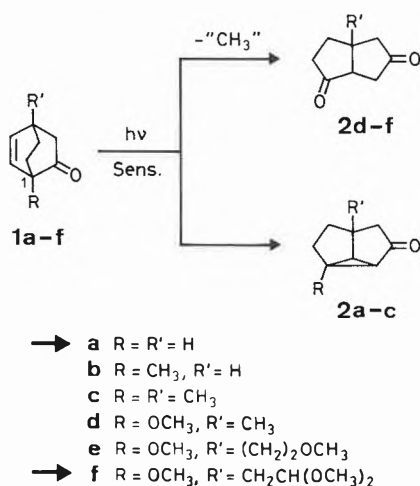
Naturstoffsynthesen mittels photochemischer Schlüsselreaktionen

Dr. *M. Demuth*, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr

Chemische Gesellschaft Bern

2. März 1984

Das von uns eingeführte Konzept eines enantiomer-reinen Zugangs zu einer Vielzahl cyclopentanoider Naturstoffe [1] ist weiterhin ausgebaut und seine Tragfähigkeit mit neuen synthetischen Arbeiten belegt worden. Als Basis des Konzepts dient eine Triplett-sensibilisierte Photoreaktion (Oxadi- π -methan-Umlagerung), über deren grundsätzliche Anwendung für die Naturstoffsynthese bereits eingehender berichtet wurde [1]. Diese Umlagerungen können mit Hilfe des Substitutionsmusters an C-1 von **1** (Schema 1) in Richtung zweier strukturell verschiedener Grundgerüste gesteuert werden: (a) Bicyclooctenone vom Typ **1a-c** ergeben Cyclopropylketone (**2a-c**), während (b) 1-Methoxyl-substituierte Substrate (**1d-f**) in die 1,4-Diketone **2d-f** übergehen. Diese Umlagerungen verlaufen durchwegs sehr sauber mit Ausbeuten von 61-88%.



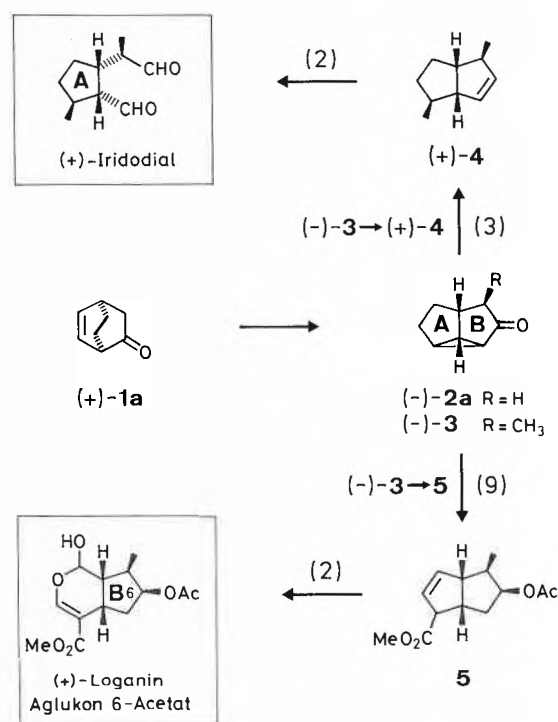
Scheme 1: Photochemische Darstellung der Synthesebausteine **2a-f**.

Die nach dem Prinzip (a) dargestellten Produkte (Cyclopropylketone **2a-c**) wurden einer Vielzahl von Umlagerungs- und Anlagerungsreaktionen mit teilweise neuartigen Reagenzien unterzogen; als besonders selektiv erwiesen sich Silizium-haltige Reagenzien [2]. Es konnte eine scharfe Trennung zwischen Gerüstumlagernden und hoch-selektiven Reagens-anlagernden Bedingungen erzielt werden. Auch konnten die mechanistischen Hintergründe der Reaktions-

steuerung im Detail abgeklärt werden und dabei erstmals eine intramolekulare Protonenübertragung auf ein (elektronenreiches) Olefin nachgewiesen werden [2]. Von den in Schema 1 gezeigten photochemisch dargestellten Bausteinen soll hier lediglich auf die Verwendung von **2a** sowie eines Derivates von **2f** näher eingegangen werden.

Im Falle von **2a**, dem in seiner Anwendungsbreite bisher vielfältigsten Baustein, wurde das Problem der Einführung optischer Aktivität mit hoher Effizienz gelöst, indem (\pm)-**1a** mit (*R,R*)-(+)-Diethyltartrat in die diastereoisomeren Acetale umgewandelt wurde. Eine leicht durchzuführende chromatographische Trennung und quantitative Hydrolyse ergab die Enantiomeren (+)- und (-)-**1a** (32% Ausbeute für jedes Enantiomere; >98% Enantiomerenreinheit) [3]. Die anschließenden Photoumlagerungen der Enantiomere (+)- und (-)-**1a** verliefen, wie aus mechanistischen Gründen erwartet, enantiospezifisch zu (-)- und (+)-**2a**.

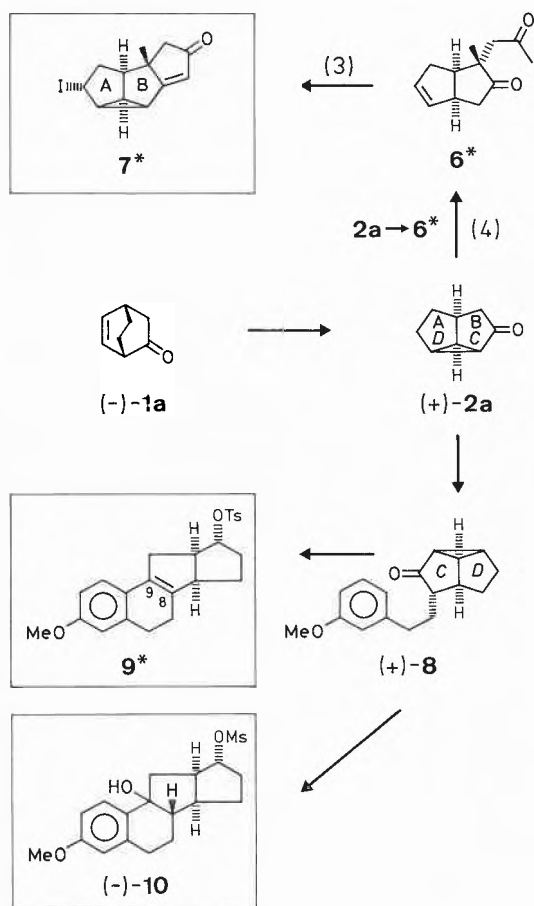
In Anwendung dieser Vorarbeiten wurden vier strukturell repräsen-



Scheme 2: Synthetische Anwendung von (-)-**2a**. Synthesen von Iridodial und Loganin-Aglukon 6-Acetat. Stufenzahl in () wenn >1.

tative und biologisch relevante Zielstrukturen synthetisch in Angriff genommen. Erstmals ist es dabei gelungen, isomerenreines (+)-Iridodial ausgehend von (-)-2a in 6 Stufen darzustellen [4] (Schema 2). Über das 4-exo-Methyltricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octan-3-on (-)-3 konnte in wenigen Schritten (+)-4 erreicht werden, welches bereits die Asymmetriezentren des Endproduktes mit richtiger Konfiguration enthält. Ebenfalls ausgehend von (-)-2a konnte in 12 hochselektiven Umwandlungen (+)-Loganin-Aglukon 6-Acetat über die Vorstufe 5 synthetisiert werden [3]. Während die erste dieser beiden Anwendungen eine oxidative Funktionalisierung des Ringes B von (-)-2a beinhaltet, dokumentiert die zweite einen analogen Prozess für Ring A.

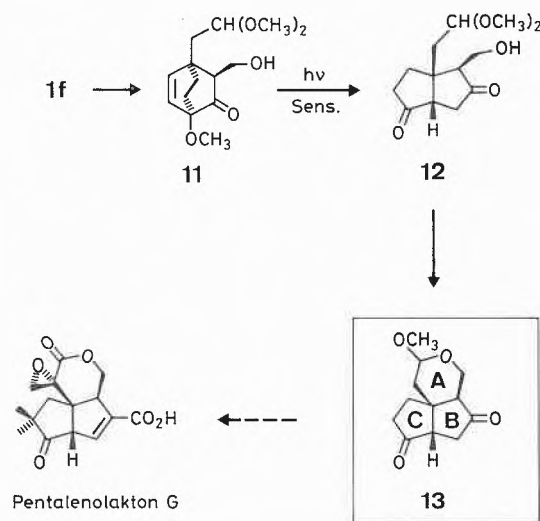
Der enantiomere Baustein (+)-2a (Schema 3) wurde bezüglich seiner Anwendbarkeit in Synthesen von Tricycloundecan-Gerüsten sowie von Steroid-Grundkörpern überprüft. In einer 7-Stufen-Sequenz (vorerst in racemischer Form durchgeführt) über 6 konnte ein linear *anti*-anelliertes Tetracycloundecan (7) als eine mögliche Coriolin-Vorstufe nach dem AB + C Aufbauprinzip dargestellt werden. Das Vorliegen der erwünschten Ringverknüpfung konnte durch Röntgen-Strukturanalyse eines Diiod-Folgeproduktes von 7 gesichert werden [5]. Dieser Zugang zur Coriolin-Reihe ist wohl bezüglich der Einführung optischer Aktivität in diese Gerüstklasse attraktiv; er kann jedoch im Hinblick auf die Stufenzahl nicht mit der von uns alternativ angebotenen Kurzsynthese dieses Naturstoffs in d,l-Form (siehe Schema 5) mithalten. Sehr erfolgreich verlief die Anwendung von (+)-2a in Richtung einer geplanten Synthese von 9,11-Dehydroestron [6]. In lediglich 8 Stufen, ausgehend von 1,3-



Schema 3: Synthetische Anwendung von (+)-2a. Synthese einer Coriolinvorstufe (7) sowie des C,18-Bisnor-13 α , 17 α -estradiol-Derivates (-)-10 und der daraus abgeleiteten 8,9-ungesättigten Verbindung 9, Stufenzahl in () wenn >1. Verbindungen mit * sind prinzipiell enantiomerenrein zugänglich, obwohl von uns bisher nur racemisch dargestellt.

Cyclohexadien, konnte in einer Gesamtausbeute von 10% das C,18-Bisnor-13 α ,17 α -estradiol-Derivat (-)-10 synthetisiert werden. Dies geschah nach dem Aufbauprinzip A-CD \rightarrow ABCD über (+)-8. Eine Reihe analoger Derivate sind nach diesem Muster ebenfalls leicht zugänglich. Einés davon (9) soll hier erwähnt sein, welches nach Umsetzen von 8 (als Vorversuch mit racemischem Material durchgeführt) mit p-Toluolsulfonsäure in hoher Ausbeute isoliert wurde. Dieser Zugang zu Steroid-Gerüsten erscheint besonders unter dem Aspekt der einfachen Reaktionsführung und der problemlosen Reinigung der Zwischenstufen — wenn überhaupt notwendig — als sehr bestechend im Hinblick auf eine Durchführung in grossem Massstab. Die in Richtung 9,11-Dehydroestron noch ausstehende Erweiterung des Ringes C, sowie die Einführung der 18-Methylgruppe sind Inhalt laufender Untersuchungen.

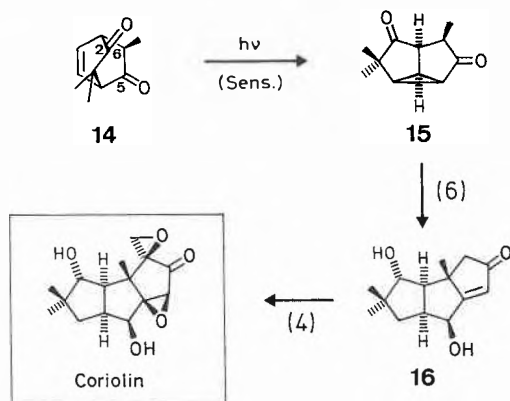
Schema 4 zeigt den von uns beschriebenen Weg in Richtung einer neuartigen Totalsynthese der Pentalenolaktone-Antibiotika [7]. Die einzelnen Vertreter dieser Substanzklasse unterscheiden sich im Wesentlichen durch unterschiedliche Substitutionsmuster der Ringe A und C: ein Repräsentant ist im Schema aufgeführt. Nach Hydroxymethylierung von 1f, welches in 5 Stufen und ca. 30% Ausbeute von 4-Methylbenzylcyanid aus erreicht werden kann, wurde als Hauptkomponente 11 isoliert. Die Weiterumsetzung erfolgte wiederum photochemisch durch Belichtung einer 1-2% Lösung von 11 in Aceton mit Zusatz von Acetophenon (20%) als Sensibilisator bei $\lambda > 340$ nm. Das Photoprodukt 12 wurde an Kieselgel gereinigt und erbrachte dabei eine spontane Zyklisierung zum Laktolther 13, (11 \rightarrow 13, 58% Ausbeute). Modellbetrachtungen an 13 suggerieren eine konformativ günstige Ausgangslage für die selektive weitere Funktionalisierung des Ringes C.



Schema 4: Synthetische Anwendung von 1f. Darstellung der Pentalenolaktone-Vorstufe 13.

Als neuartige Erweiterung unseres eingangs erwähnten Grundkonzepts soll abschliessend die Anwendung eines höher substituierten und höher oxidierten Bausteins (15, Schema 5) vorgestellt werden. Mit dieser Verbindung ist es uns gelungen, d,l-Coriolin in einer bis zum heutigen Zeitpunkt kürzesten Sequenz zu synthetisieren [8]. Das in 4 Stufen leicht zugängliche Ausgangsmaterial 14 wurde in Hexan oder Acetonlösungen mit 300 nm-Licht umgelagert (\rightarrow 15, >70% Ausbeute) und in 6 weiteren Schritten eine bekannte Coriolin-Vorstufe (16) dargestellt. Die Ausbeute 14 \rightarrow 16 beträgt 28%. Besonders bemerkenswert in dieser Synthese sind die folgenden photochemischen Aspekte: 1) Die Photoumlagerung 14 \rightarrow 15 kann mit ungewöhnlich konzentrierten Lösungen (>20%) durchgeführt werden, ohne dass dabei Nebenprodukte in nennenswerter Menge anfallen. 2) Die 5-Ketogruppe von 14 steuert mit hoher Se-

lektivität die Umlagerung zu **15**, während die mechanistische Beteiligung der 2-Ketogruppe von untergeordneter Bedeutung ist. 3) Das 6-*exo*-Methylisomere **14** wird während der Belichtung durch α -Spaltung und thermische Rekombination bevorzugt aus einer beliebigen C-6 Epimerenmischung gebildet.



Schema 5: Erweitertes Konzept. Synthese von d,l-Coriolins mittels des höher oxidierten Bausteins **15**. Stufenzahl in () wenn >1 .

Der Einsatz photochemischer Methoden wie er in Schema 4 und 5 demonstriert wird, belegt in eindrücklicher Weise, wie auch komplexe molekulare Strukturen und Chromophore ohne weiteres für gezielte lichtinduzierte Reaktionen eingesetzt werden können. Sterische Steuerungseffekte, wie sie z.B. für $14 \rightarrow 15$ beobachtet wurden, eröffnen neue Möglichkeiten zur Kontrolle photochemischer Reaktionskanäle. Autorreferat

Literatur

- 1 M. Demuth und K. Schaffner: *Angew. Chem.* **94**, 809 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 820 (1982).
- 2 M. Demuth und G. Mikhail: *Tetrahedron* **39**, 991 (1983).
- 3 M. Demuth, S. Chandrasekhar und K. Schaffner: *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1092 (1984).
- 4 P. Ritterskamp, M. Demuth und K. Schaffner: *J. Org. Chem.* **49**, 1155 (1984).
- 5 Dissertation E. Weigt, MPI für Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr.
M. Demuth, A. Canovas, E. Weigt, C. Krüger und Y.-H. Tsay: *Angew. Chem.* **95**, 747 (1983); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22**, 721 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1053.
- 6 Dissertation G. Mikhail, MPI für Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr (1984). G. Mikhail und M. Demuth: *Helv. Chim. Acta* **66**, 2362 (1983).
- 7 Dissertation B. Wietfeld, MPI für Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr (1984).
- 8 M. Demuth, P. Ritterskamp und K. Schaffner. Manuskript zur Veröffentlichung eingesandt.

Lanthanides et Ionophores: Sondes Spectroscopiques?

Prof. Dr. J.-C. G. Bünzli, Institut de chimie minérale et analytique, Place du Château 3, 1005 Lausanne.

Société chimique de Fribourg

15 mai 1984

La richesse des propriétés magnétiques et spectroscopiques des lanthanides en font des traceurs spectroscopiques idéaux. Parmi leur nombreuses applications, je n'en décrirai qu'une dans cet exposé: l'utilisation de l'ion europium(III) en tant que traceur optique. La configuration électronique fondamentale de l'ion europium(III)

est $4f^6$; elle est très bien séparée de la configuration excitée $4f^5 5d^1$, par environ $70'000 \text{ cm}^{-1}$. Sous l'effet de la répulsion interélectronique, cette configuration éclate en 119 termes spectroscopiques. La dégénérescence de ceux-ci est à son tour partiellement levée par le couplage spin-orbite qui les décompose en 295 niveaux spectroscopiques, généralement désignés par la notation de Russel-Saunders (RS). Cependant, le couplage spin/orbite est plutôt de type intermédiaire pour les terres rares. En pratique, cela signifie que les niveaux RS ne sont pas purs. Par exemple, la fonction d'onde de 7F_0 contient 6% de la fonction d'onde de 5D_0 , 1% de 7F_2 et 1% de 7F_4 . Heureusement, car ces «mélanges J» donnent une certaine intensité aux transitions f-f qui sont interdites par la règle de Laporte. Les niveaux spectroscopiques définissent complètement l'ion isolé. Lorsque celui-ci est placé dans un environnement chimique, il subit l'influence des charges et des dipôles électriques qui l'entourent, ce que l'on résume généralement par le terme effet du champ des ligands. Cet effet est très faible pour les éléments 4f et peut donc être décrit assez exactement comme une simple perturbation agissant sur les niveaux spectroscopiques et levant leur dégénérescence. Le nombre de sous-niveaux ainsi créés dépend de la symétrie du site dans lequel se trouve l'ion métallique. En absence de symétrie, chaque niveau est éclaté en $(2J + 1)$ sous-niveaux. L'ion europium(III) en possède 3003. Les transitions entre sous-niveaux sont dues à l'action d'un champ électromagnétique. L'opérateur qui lui est associé est dipolaire électrique ou dipolaire magnétique. Pour qu'une transition soit possible, il faut que le produit direct des représentations irréductibles des fonctions d'onde associées aux deux sous-niveaux entre lesquels elle se produit, contienne la représentation irréductible de l'opérateur. La symétrie du complexe gouverne donc strictement ces transitions. En principe, les transitions à caractère dipolaire électrique sont interdites à l'intérieur d'une sous-couche. Mais cette règle peut être partiellement relaxée en l'absence d'un centre de symétrie par l'inclusion d'un état de parité opposée dans la configuration 4f. Les transitions électriques dipolaires sont alors observées, à la condition qu'elles soient permises par la théorie des groupes, mais leur intensité est très faible. Par exemple, le coefficient d'absorption molaire de la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ est compris entre 1 et $10 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Les transitions magnétiques dipolaires sont permises, en particulier celles pour lesquelles ΔJ vaut 0 ou 1, mais leur force d'oscillateur est extrêmement petite.

Une plus grande sensibilité est obtenue en mesurant les spectres d'émission plutôt que les spectres d'absorption. Les niveaux fluorescents sont 5D_0 et, dans une mesure plus faible, 5D_1 , 5D_2 et 5D_3 . Il est très facile d'exciter sélectivement le niveau 5D_0 au moyen d'un laser à colorant. De ce qui précède, il ressort que le simple examen de l'intensité relative des transitions électriques et magnétiques dipolaires ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ permettra de dire si le composé examiné comporte ou non un centre d'inversion. De plus, puisque ni 5D_0 , ni 7F_0 ne peuvent être éclatés par le champ des ligands, le nombre de composantes de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7D_0$ permet de déterminer si l'échantillon examiné est un mélange ou s'il contient plusieurs sites différents. Par ailleurs, une étude détaillée du nombre de transitions entre les sous-niveaux Stark permet de déterminer la symétrie exacte du site métallique, même en travaillant avec un échantillon sous forme de poudre.

A titre d'exemple, nous présentons l'étude du complexe de stœchiométrie 4:3 entre le nitrate d'euporium et l'éther 18-couronne-6, dont la formule est, d'après une étude cristallographique que nous avons publiée sur le composé isostructural de néodyme, $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)_3][\text{Eu}(\text{NO}_3)_6]$. Un spectre d'excitation à haute résolution ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$ comporte trois groupes de composantes (Fig. 1). L'excitation du site C produit un spectre très semblable à celui de $\text{Mg}_3\text{Eu}(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Ce site correspond donc à l'entité hexanitrate et l'analyse du nombre de composantes pour chaque transition permet de lui attribuer une symétrie D_{2h} . L'excitation sélective des sites A et B montre qu'il n'y a pas de transfert d'énergie entre l'hexanitrate et ces sites; un tel transfert ne se produit pas non plus entre les sites A et B. Plusieurs arguments nous permettent de conclure que le site A correspond à l'espèce de symétrie D_{2h} dans le complexe de néodyme et le site B à celle de symétrie C_s , les deux compo-

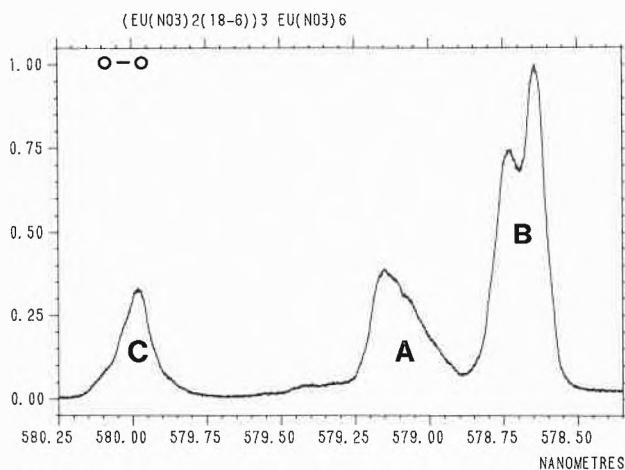


Fig. 1: Spectre d'excitation de $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_3[\text{Eu}(\text{NO}_3)_6]$ à 77 K.

santes principales représentant les deux positions de l'éther couronne désordonné, qui sont gelées à basse température (77 et 4 K). Si l'on procède à des excitations beaucoup plus sélectives, de très légères différences apparaissent entre les spectres, qui correspondent probablement à diverses conformations du complexe.

Cette étude démontre l'extrême sensibilité de la technique utilisant l'euprotium(III) comme traceur spectroscopique optique. Des différences structurales très infimes peuvent être mises en évidence, qui ne se voient pas dans les études cristallographiques, ces dernières donnant une réponse plus moyennée.

En ce qui concerne les perspectives d'avenir, l'utilisation des complexes des ions lanthanides avec les ionophores en tant que traceurs spectroscopiques peut être envisagée dans deux types d'expériences: l'élaboration de modèles, comme par exemple dans l'étude du transport d'ions à travers des membranes biologiques, ainsi que la fixation de tels complexes sur les systèmes dont on veut suivre l'évolution en faisant usage des propriétés optiques du traceur.

Autoréfé

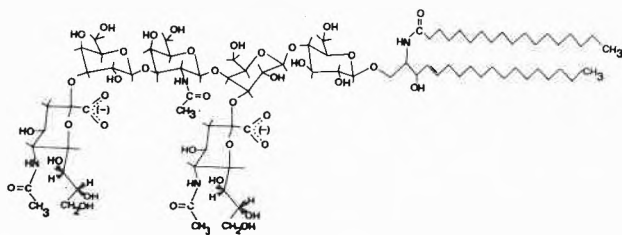
Ganglioside im Nervensystem — Struktur, Stoffwechsel und mögliche Funktion

Prof. Dr. K. Sandhoff, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Strasse 1, D-5300 Bonn 1, FRG

Chemische Gesellschaft Zürich

16. Mai 1984

Ganglioside sind sialinsäurehaltige Glykosphingolipide, die als Bausteine zellulärer Membranen besonders reichlich im Nervengewebe vorkommen. Sie bilden auf der neuronalen Oberfläche zell-, differenzierungs- und speziesspezifische Muster. Sie wurden als Bindungsstellen für Toxine und Viren identifiziert und könnten eine mittelbare Rolle bei der Reizübertragung spielen. Die Hauptganglioside des Nervensystems gehören der Ganglioserie



Gangliosid G_{D1a}

an (vgl. Gangliosid G_{D1a}) und wurden bis jetzt chemisch noch nicht synthetisiert. Verfahren zur Darstellung von Gangliosidderivaten wurden vorgestellt. Mit ihrer Hilfe werden ^3H , ^{14}C , NO -, Fluoreszenz- und ^{13}C -markierte Glykolipide gewonnen, die für Stoffwechseluntersuchungen geeignet sind.

Der Stoffwechsel der Ganglioside vollzieht sich an Phasengrenzflächen. Die Biosynthese wird von membranständigen Glykosyltransferasen im Golgiapparat gesteuert. Der Einstrom einiger hierfür notwendiger Zuckernucleotide aus dem Zytosol in das Lumen der Golgivesikel kann durch Tunicamycin gehemmt werden. In der Plasmamembran der Zelle werden Oligosialylganglioside durch eine membranständige Sialidase zum Monosialogangliosid abgebaut. Wie kinetische Messungen zeigen, vollzieht sich diese Enzymreaktion in der zweidimensionalen Ebene der Membran. Ihre Geschwindigkeit wird wesentlich durch pH-Wert, Ionenkonzentration und Membranfluidität moduliert. Allgemeine Anästhetika wie Xenon, Lachgas und Halothan stimulieren in vitro sowohl die Insertion von Gangliosiden in die Membran als auch deren Desialylierung durch das membranständige Enzym.

Der Endabbau der membranständigen Ganglioside erfolgt in den Lysosomen durch Exohydrolasen. Einige dieser Enzyme benötigen lösliche Hilfsproteine (Aktivatoren), um ihr Substrat zu erkennen. Die Aktivatoren wirken als Glykolipidbindungs- und transferproteine. Der Mechanismus ihrer Wirkungsweise wurde an einem Beispiel vorgestellt. Erbliche Defekte von lysosomalen Aktivatoren und Exohydrolasen führen zu tödlichen, neuronalen Speicherkrankheiten, die zur Gruppe der amaurotischen Idioten gehören.

Autorreferat

Polymorphisme et propriétés des cristaux liquides

Prof. J. Prost, Centre de Recherche Paul Pascal, Domaine Universitaire, F-330405 Talence

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

30 mai 1984

Les cristaux liquides sont introduits comme un état de la matière, intermédiaire entre l'état cristallin et l'état liquide isotrope (mésophases). Il se distingue du premier par le fait que dans une direction de l'espace au moins l'ordre de translation est brisé, du second par le fait qu'un ordre orientationnel reste toujours présent (1). On reense alors:

i. les phases colonnaires, qui adoptent un ordre liquide dans une direction, et restent *cristallines* dans les deux autres: on peut les décrire comme un empilement de tubes *liquides unidimensionnels* dont les axes sont distribués sur un réseau bidimensionnel. De telles phases découvertes depuis quelques années (3) présentent un riche polymorphisme.

ii. les phases smectiques, qui adoptent un ordre liquide dans deux dimensions et cristallin dans une troisième (4). De telles phases peuvent être considérées comme un empilement de couches dans lesquelles les molécules sont libres de se mouvoir. Dans ce cas encore, un riche polymorphisme existe. La possibilité d'obtenir des smectiques dans lesquels les paires de molécules (fortement polaires) jouent un rôle important, permet d'introduire la notion de frustration dans ces systèmes (5): la compétition entre la longueur moléculaire et la longueur de la paire conduit à l'existence de phases originales (*antiphases* et phases incommensurables).

iii. les phases nématiques dans lesquelles les centres de gravité des molécules ont un ordre liquide banal, mais qui conservent un ordre orientationnel à longue distance. Elles peuvent être uniaxes ou biaxes. Seules les premières sont connues dans les systèmes thermotropes; en revanche des systèmes lyotropes montrent l'existence de phases biaxes totalement fluides (6).

L'anisotropie et la fluidité des phases nématiques conduit à des applications dans les systèmes d'affichages, maintenant bien connus. De faibles champs électriques peuvent faire basculer l'axe optique

de ces milieux, phénomène largement utilisé dans les montres, calculateurs, etc... Nous évoquons de plus des procédés plus récents dont l'intérêt est de se prêter à un multiplexage plus ambitieux et une commutation plus rapide, que dans le cas nématique. Dans la *valve thermique*, l'effet joule ou un échauffement laser ponctuel, est utilisé pour provoquer une transition d'une phase smectique orientée à une phase isotrope. Au refroidissement une structure polycristalline diffusante est obtenue. Un bon contraste et des temps de réponses compatibles avec la télévision caractérisent ce procédé d'affichage. La possibilité de *chiraliser* les smectiques C (systèmes ou couches, dans lesquelles les molécules sont inclinées par rapport à l'axe d'empilement) conduit à des phases ferroélectriques (7). Sous faible épaisseur elles donnent naissance à un procédé d'affichage extrêmement séduisant, dont les temps de réponse sont compatibles avec les fréquences télévisions et qui devrait se prêter au multiplexage (8). Nous discutons aussi l'intérêt que pourraient présenter d'autres mésophases ferroélectriques encore peu connues. Le champ d'application des cristaux liquides ne se limite pas à l'affichage; ces systèmes fournissent un sujet de choix pour les fondamentalistes, de par son caractère pluridisciplinaire, puisqu'il inté-

resse aussi bien les biologistes, que les chimistes, les physiciens que les mathématiciens. Autoréfé

References

- 1 J. Prost: «Symmetries and Broken symmetries» edit. N. Bocca-
ra, IDSET. Paris (1981) 231.
- 2 C. Destrade, H. Gasparoux, P. Foucher, Nguyen Huu Tinh: J.
Chem. Phys. 80, 137 (1983).
A.M. Levelut: J. Chem. Phys. 80, 149 (1983).
- 3 S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh: Pramana, 9,
471 (1977).
- 4 J. Prost: «Te smectic state» Advances in Physics (1984) à paraî-
tre.
- 5 J. Prost, P. Barois: J. Chem. Phys. 80, 65 (1983).
- 6 A. Saupe, P. Boonbrahm, L.J. Yu: J. Chem. Phys. 80, 7
(1983).
- 7 R.B. Meyer, L. Liebert, L. Strezelecki, P. Keller: J. Phys. Lett.
36 (1975).
- 8 N.A. Clark, S.T. Lagerwall: Appl. Phys. Lett. 36, 899 (1980).

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

Développement d'un réacteur enzymatique lit fluidisé à mélangeurs statiques: application à l'hydrolyse du lactose du petit-lait*

P.-F. Fauquex**, E. Flaschel***, A. Renken

Institut de Génie Chimique, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Chimie Ecublens, 1015 Lausanne

Abstract

Reactor operation with immobilized enzymes in fixed bed arrangement is often impaired due to the presence of finely divided solid matter, adsorbing substances or gas. The fluidized bed reactor would be applied in such cases owing to a limited pressure drop, a controlled voidage and the avoidance of perforated plates for catalyst retention. Since enzymatic reactions are often slow processes, catalysts of high external surface area should be provided together with sufficient space times. However, classical fluidized beds suffer from hydrodynamic instability under these conditions. Therefore, a new reactor design has been developed which comprises the use of motionless mixers as internals. Fluidized bed reactors equipped with internals exhibit an outstanding hydrodynamic stability accompanied by an increase of the operating range in terms of flow rate by a factor of 4 compared to the classical fluidized bed. Results about the reactor behaviour are presented with emphasis on the backmixing and expansion characteristics. Various motionless mixers have been investigated in columns of 39 and 150 mm in diameter. The fluidized bed equipped with internals has been applied for the lactose hydrolysis in partially deproteinized whey. The lactase from *A. niger* immobilized on silica gel particles of 125-160 μm showed a half-life of about one month.

1. Introduction

En raison de leur grande spécificité d'action et de leur aptitude à fonctionner dans des conditions modérées de pH, de température et de pression, de nombreuses enzymes sont employées industriellement comme catalyseurs. Leur utilisation est très répandue dans le secteur agro-alimentaire, dans des domaines tels que les textiles, la tannerie, la papeterie, les cosmétiques, ainsi que dans le secteur médical et pharmaceutique. Dans la pratique, elles sont mises en oeuvre souvent d'une manière discontinue, avec renouvellement de l'enzyme au début de chaque cycle. Cependant, au vu du prix élevé de la plupart des préparations enzymati-

ques, une récupération du catalyseur se justifie économiquement dans le cas de procédés industriels, ce qui dicte ainsi la mise en oeuvre de réacteurs fonctionnant en mode continu et retenant l'enzyme.

La méthode la plus répandue consiste à fixer l'enzyme sur un support solide particulaire, ce qui permet d'assurer sa rétention au moyen de grilles, de frites, ou par sédimentation. On distingue trois types principaux de réacteurs à enzyme immobilisée, représentés schématiquement à la Fig. 1: le lit fixe, la cuve agitée et le lit fluidisé.

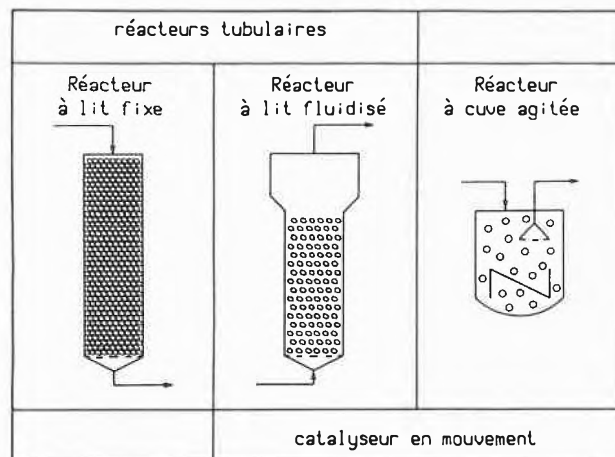


Fig. 1: Réacteurs pour la mise en oeuvre des enzymes immobilisées

Le réacteur le plus couramment utilisé dans l'industrie est le réacteur à lit fixe. Son principal avantage réside dans le caractère intrinsèque de son mode d'écoulement de type piston, ce qui lui confère un comportement proche de celui d'un réacteur tubulaire idéal. Cependant, ce type de réacteur est caractérisé par une perte de charge importante ayant tendance à augmenter avec le temps, spécialement dans le cas de catalyseurs fins, d'où peut résulter un compactage du lit. En outre, la technologie est difficilement applicable, voire impossible, dans le cas de substrats colloïdaux ou contenant des matières solides en suspension ainsi que

* Selon une conférence donnée par le Dr. P.-F. Fauquex, le 8 novembre 1983 dans le cadre du séminaire «Chemische Reaktionstechnik» du «Technisch-Chemisches Laboratorium» de l'EPF-Zurich.

** Adresse actuelle: Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Abt. Hochmolekulare Naturstoffe, D-3300 Braunschweig-Stöckheim.

*** S'adresser au Dr. E. Flaschel, pour correspondance.

dans le cas de systèmes de réaction impliquant une phase gazeuse ou étant susceptible de dégazer. Pour ces cas, un système, où les particules de catalyseur sont en mouvement, est plus approprié.

Le réacteur à cuve agitée alimenté en continu en est un exemple. Peu utilisé dans la pratique du fait de sa productivité généralement faible, il souffre d'autres désavantages: la concentration d'enzyme peu élevée, le risque d'abrasion du support du fait de l'agitation mécanique, et la nécessité d'un système de filtration à la sortie pour retenir le catalyseur.

Le réacteur à lit fluidisé a l'avantage d'être à la fois un réacteur de type tubulaire, comme le lit fixe, et un réacteur où le catalyseur solide est en mouvement, comme dans la cuve agitée. Les particules solides y sont en suspension, l'équilibre dynamique étant réalisé entre les forces de gravité et les forces de friction exercées par le liquide ascendant. Le lit, par conséquent, est libre de se dilater en fonction de l'augmentation de la vitesse du liquide. La perte de charge étant déterminée par la différence de densité entre le solide et le liquide dans un tel système, il autorise l'emploi de particules plus petites et donc de plus grande surface spécifique active que dans le lit fixe. De plus, il est beaucoup moins sensible envers les problèmes posés par des milieux contenant de la matière solide ou du gaz que le réacteur à lit fixe.

1.1. Stabilité hydrodynamique des lits fluidisés

Malgré les nombreux avantages cités des lits fluidisés enzymatiques, notamment pour des exemples d'application tels que la coagulation du lait [1], l'hydrolyse du lactose contenu dans le petit-lait de fromagerie [2], l'hydrolyse de l'amidon [3, 4] et l'isomérisation du glucose en fructose [5], ils ne sont guère utilisés au-delà de l'échelle pilote. Les procédés enzymatiques nécessitent, pour la plupart, des temps de séjour élevés du liquide dans le réacteur ainsi que des particules de catalyseur petites. A ces faibles vitesses d'écoulement, l'application des lits fluidisés à l'échelle industrielle se heurte fréquemment à des problèmes majeurs d'instabilité hydrodynamique. La formation de passages préférentiels ainsi qu'une recirculation du liquide sont souvent inévitables, et impliquent non seulement une diminution de la performance du réacteur, mais aussi l'impossibilité d'obtenir un comportement reproductible. C'est ainsi par exemple qu'*Oestergaard* et *Knudsen* [5], qui ont testé des lits fluidisés de glucose isomérase fixée sur des particules de 0,3 à 0,8 mm, dans des réacteurs de diamètres 0,9 à 2 m, se sont heurtés à de graves problèmes d'instabilité de l'écoulement. A cet égard, une attention toute particulière doit être vouée à la construction du système de distribution du liquide en vue de créer une répartition de vitesse aussi homogène que possible sur la section du lit fluidisé [6, 7]. Il est également important de soigner le montage du réacteur, afin d'éviter les perturbations

qui peuvent résulter notamment de discontinuités aux jonctions des tubes ou d'un alignement imparfait du réacteur [8]. Cependant, dans la pratique, il est quasiment impossible de construire un lit fluidisé exempt de toute perturbation externe, et les problèmes vont croissant avec l'augmentation du diamètre de réacteur, du fait de la diminution de l'influence stabilisatrice de la paroi [9]. Une tentative intéressante de rendre le profil de vitesse du liquide plus uniforme par l'introduction au sein du lit, de spires métalliques disposées parallèlement à l'axe du réacteur a été proposée par *Burli* et al. [10], et a permis d'abaisser significativement le rétro-mélange du liquide. La disposition de ce remplissage a cependant le désavantage d'être peu favorable à l'échange radial.

La proposition développée par les auteurs [11-14] est d'utiliser à fins de remplissage des mélangeurs statiques industriels connus pour leurs propriétés favorables en écoulement homogène, à savoir un mélange transversal prononcé lié à un étroit spectre de temps de séjour. L'effet des mélangeurs statiques sur le fonctionnement du lit fluidisé est présenté en considération du comportement de réacteur et la caractéristique d'expansion.

1.2. L'hydrolyse enzymatique du lactose

L'hydrolyse du lactose en glucose et galactose, sucres aux propriétés physico-alimentaires plus attractives, s'inscrit dans le cadre général de la valorisation du petit-lait en tant que source nutritionnelle. Elle se justifie par l'abondance de ce sous-produit de l'industrie fromagère. Cette réaction est catalysée par l'enzyme, β -galactosidase, qui, vu son prix encore élevé, nécessite une technologie à enzyme récupérée. Du point de vue technique, cette transformation enzymatique est cependant difficile à réaliser en continu avec du petit-lait protéiné. Les protéines ont tendance à précipiter et/ou à s'adsorber sur le catalyseur, ce qui rend très problématique l'utilisation d'un réacteur à lit fixe du fait de l'augmentation rapide de la perte de charge.

2. Partie expérimentale

2.1. Systèmes fluidisés et installations

Le système étudié a été constitué de particules irrégulières de gel de silice (type 432, Grace, Worms, D), fluidisé à l'aide d'eau. Les particules de silicagel d'une masse volumique réelle de $2040 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (masse volumique apparente de $1340 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ dans l'eau) ont été constitués d'éléments de colonne en verre de diamètre intérieur 39 mm thermostatés par double-manteau. L'introduction du liquide a été assurée par un cône rempli de billes de verre de diamètre 1 mm, retenues entre deux grilles en acier inoxydable, afin d'assurer une distribution homogène de l'écoulement sur toute la section à l'entrée du réacteur. Les mélangeurs stati-

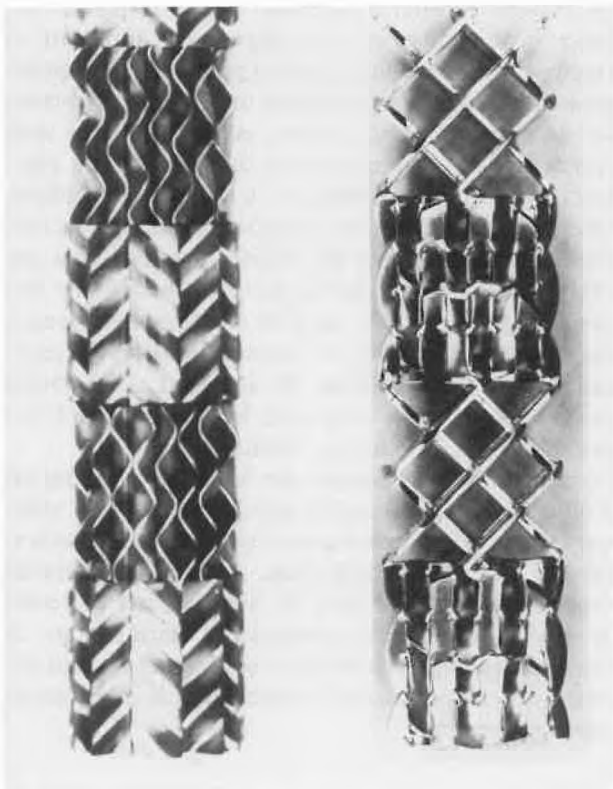


Fig. 2: Mélangeurs statiques de type SMV-9 (à gauche) et SMX-11 (à droite)

ques SMV-9 (Sulzer, Winterthur, CH), montrés à la Fig. 2 à gauche, constitués de tôles ondulées, en acier inoxydable et soudées les unes aux autres ont été employés. Chaque élément de mélangeur statique est de longueur égale à son diamètre, de diamètre hydraulique 9 mm, et se trouve décalé de 90° par rapport au précédent.

Les mélangeurs statiques du type SMX-11 (Sulzer, Winterthur, CH), montrés à la Fig. 2 à droite, de même diamètre ont également été testés. Il s'agit d'éléments constitués de barres métalliques assemblées en croix, de longueur égale à 1,75 fois le diamètre, et de diamètre hydraulique 11 mm.

Une colonne en verre de diamètre 150 mm a été montée parallèlement à la colonne de diamètre 39 mm, afin d'étudier l'influence de l'augmentation du diamètre. Deux mélangeurs statiques du type SMV y ont été utilisés, à savoir les mélangeurs SMV-16 et SMV-32, de diamètre hydraulique respectivement 16 et 32 mm.

Les résultats présentés se réfèrent à des particules de gel de silice d'une taille entre 125 et 160 μm et une température d'exploitation de 50°C dans le cas de la colonne de 39 mm de diamètre. Pour comparer les résultats obtenus avec la colonne de 150 mm de diamètre, des particules entre 100 et 150 μm ont été employées à une température de 25°C.

2.2. Analyse du comportement du réacteur à lit fluidisé

Pour mesurer la distribution de temps de séjour du liquide dans le lit fluidisé, des colonnes (diamètres 39 et 150 mm) d'une longueur de 1,5 m ont été employées. Un liquide radioactif contenant l'isotope $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($t_{1/2} = 6 \text{ h}$, $E_\gamma = 140,5 \text{ keV}$) sous forme d'uranyl pertechnetate a été utilisé comme traceur [13, 15]. Cette technique consiste à introduire le traceur radioactif au bas de la colonne, et à mesurer l'évolution de sa concentration en deux points du réacteur définis arbitrairement comme entrée et sortie, au moyen de deux compteurs à scintillation. Le premier détecteur a été installé à 30 cm en aval du fond de la colonne et le deuxième à 20 cm en amont de la sortie de la colonne avec une distance de 1 m entre les deux. La procédure consiste à calculer par la méthode de l'intégrale de convolution le signal de sortie à partir du signal d'entrée mesuré et de la fonction de distribution des temps de séjour correspondant au modèle du réacteur. Ensuite le signal obtenu est comparé avec la courbe de sortie mesurée, et les paramètres du modèle sont ajustés selon l'algorithme de Marquardt [16], afin de faire coïncider au mieux les signaux de sortie calculé et mesuré. Le modèle de cascade a été choisi pour l'évaluation, parce qu'il semble le mieux représenter le comportement propre du réacteur:

$$E(t) = \frac{1}{\bar{t}_i} \left(\frac{t}{\bar{t}_i} \right)^{N-1} \cdot \frac{1}{(N-1)!} e^{-\frac{t}{\bar{t}_i}} \quad (1)$$

2.3. Expansion du lit fluidisé

Les colonnes ont été remplies au quart du gel de silice, et la hauteur initiale du lit fixe (h_0) a été mesurée après l'avoir fluidisé à faible vitesse d'écoulement. Cette hauteur a été prise comme référence pour calculer l'expansion du lit fluidisé (h/h_0) avec la hauteur du lit atteinte à certaines vitesses d'écoulement du liquide (h).

L'expansion d'un lit fluidisé comme fonction de la vitesse d'écoulement est souvent décrite par l'équation de Richardson et Zaki [17]:

$$u = u_i \cdot \varepsilon^N \quad (2)$$

Cette équation contient la vitesse d'entraînement des particules (u_i). L'expansion est exprimée par la fraction de volume libre (ε) et par la porosité du lit fixe (ε_0) selon:

$$\frac{h}{h_0} = \frac{1 - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon} \quad (3)$$

2.4. Catalyseur enzymatique et réacteur

Une préparation commerciale d'une β -galactosidase tirée de l'*Aspergillus niger*, la Lactase AN (Rapidase, Séclin, F), a été immobilisée sur des particules de gel

de silice (type 432, Grace, Worms, D) d'une taille de 125 à 160 μm [13]. La méthode de fixation met en oeuvre la polymérisation de chitosan et de glutardialdéhyde à l'intérieur des pores du gel de silice, puis la fixation chimique de l'enzyme à la matrice polymérique ainsi formée.

Le réacteur a été constitué de 5 éléments de colonne à double-manteau d'un diamètre intérieur de 39 mm et d'une longueur totale de 6 m. Le réacteur a été complètement rempli par des mélangeurs statiques SMV-9 (146 éléments) d'un diamètre de 37 mm.

Du lactose («Lactose Edible Extra», Coöperatieve Condensfabriek Friesland, Leeuwarden, NL) et du petit-lait partiellement déprotéiné et séché («Permat», Fédération Laitière Vaudoise Fribourgeoise, Lausanne, CH) ont été employés comme substrats. Ce dernier contenait encore 35% des protéines du petit-lait entier. Les solutions de substrat ont été mises à pH 3,5 et stockées à 60°C. Elles ont été chauffées dans un serpentin de pasteurisation à 80°C avant d'être envoyées par une pompe à piston à travers un échangeur de chaleur pour atteindre la température de réaction de 50°C directement avant de passer dans le réacteur. Ce dernier a également été thermostaté à 50°C. La conversion du lactose a été déterminée par le glucose libéré à l'aide d'un analyseur de glucose (modèle 23, YSI, Ohio, U.S.A.).

3. Caractérisation du lit fluidisé à mélangeurs statiques

La performance du réacteur à lit fluidisé dépend principalement du comportement d'écoulement de celui-ci et de la concentration du catalyseur. Le comportement hydraulique du réacteur est déterminé par l'état de dispersion et de rétro-mélange du liquide et la concentration du catalyseur par la caractéristique d'expansion. Il en a été tenu compte lors de la caractérisation de ce réacteur.

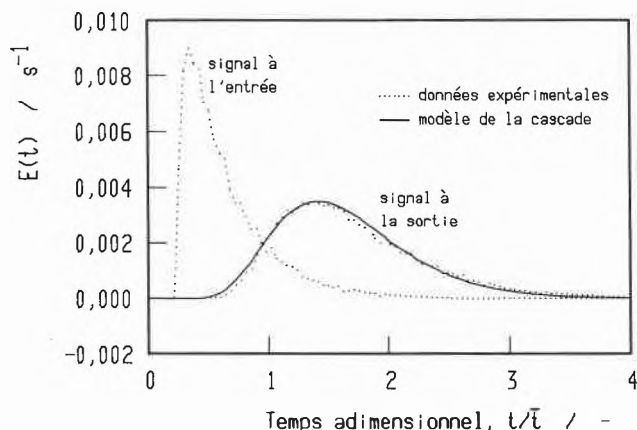


Fig. 3: Signaux d'entrée et de sortie en présence de mélangeurs statiques SMV-9 ($t_c = 50^\circ\text{C}$; $d_p = 125\text{-}160\ \mu\text{m}$); $h/h_0 = 2,21$; $\bar{t} = 224\ \text{s}$; $N/L = 5,4\ \text{m}^{-1}$)

3.1. Comportement du lit fluidisé

L'aptitude du modèle de la cascade à décrire la distribution de temps de séjour du lit fluidisé équipé de mélangeurs statiques SMV-9 est illustrée par la Fig. 3, laquelle compare le signal de sortie mesuré et le signal de sortie prédit par le modèle à partir de la courbe d'entrée mesurée.

En l'absence de mélangeurs statiques, les mesures de distribution de temps de séjour ont donné des résultats qui se sont révélés complètement aléatoires, traduisant le fait d'une hydrodynamique fluctuante dans le réacteur. Ce caractère non reproductible des résultats a été observé dans tout le domaine d'expansion mesuré, allant de 1,3 à 3,1.

L'utilisation des mélangeurs statiques SMV-9 a par contre permis l'obtention de distribution de temps de séjour parfaitement reproductibles mettant en évidence l'influence stabilisatrice de ce type de remplissage, et autorisant la caractérisation du lit fluidisé au moyen du modèle de la cascade. Les résultats enregistrés à la température de 50°C sont représentés à la Fig. 4, où ils sont comparés à ceux obtenus avec des mélangeurs statiques SMX-11. L'expansion est portée en abscisse pour pouvoir comparer le comportement du réacteur aux mêmes concentrations de solide. Au vu des différences considérables entre les caractéristiques d'expansion, sujet du prochain chapitre, il n'est guère raisonnable de prendre une autre variable, comme la vitesse linéaire du liquide, comme base de comparaison.

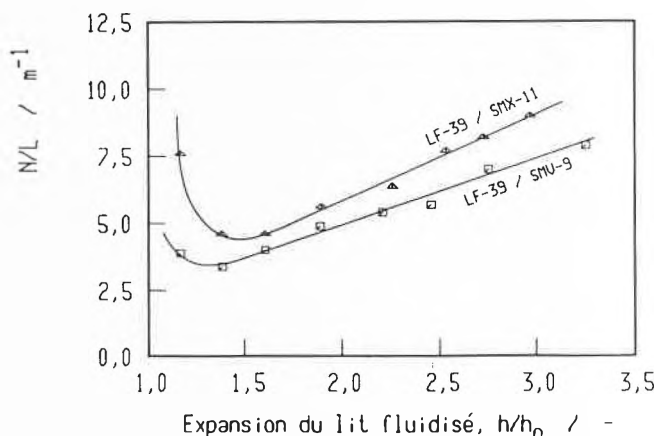


Fig. 4: Comportement du réacteur lit fluidisé en présence de mélangeurs statiques SMV-9 ou SMX-11 ($t_c = 50^\circ\text{C}$; $d_p = 125\text{-}160\ \mu\text{m}$)

Pour les très faibles expansions, la diminution du nombre de cuves traduit la transition entre lit fixe et lit fluidisé. Les courbes passent alors par un minimum correspondant à une intensité maximale de la dispersion. Puis, au fur et à mesure que la vitesse du liquide et l'expansion du lit augmentent, le comportement du réacteur redevient meilleur, la dispersion étant abaissée du fait de l'accroissement de la turbulence. Du

point de vue du nombre équivalent de cuves agitées, le mélangeur SMV-9 n'est que faiblement moins performant que le mélangeur SMX-11, dont la construction est beaucoup plus complexe.

Une question essentielle est de savoir si cette influence stabilisatrice des mélangeurs statiques SMV est conservée lorsqu'on passe à des lits fluidisés de plus grand diamètre. Dans cette optique, des essais comparatifs ont été effectués dans la colonne de diamètre 150 mm remplie avec des mélangeurs statiques SMV-16. Ils ont conduit là aussi à des résultats parfaitement reproductibles, calculables par le modèle de la cascade, et reportés à la Fig. 5. Le nombre de cuves par mètre est

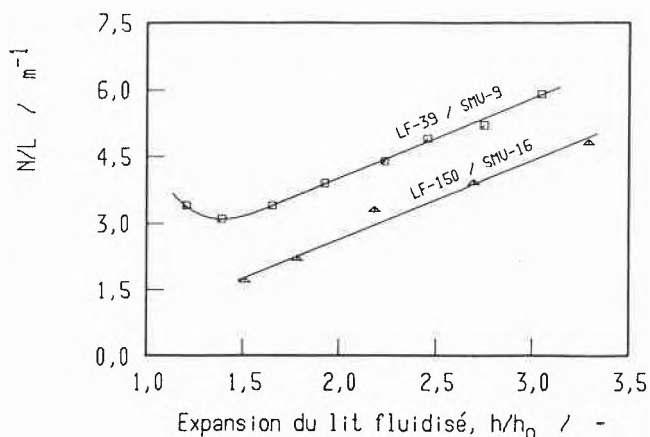


Fig. 5: Influence du diamètre sur le comportement du réacteur à mélangeurs statiques SMV ($t_c = 25^\circ C$; $d_p = 100-150 \mu m$)

moins élevé que celui trouvé pour le mélangeur SMV-9. Ceci peut s'expliquer en partie par l'augmentation du diamètre hydraulique, mais essentiellement par l'influence perturbatrice de la zone d'entrée du réacteur, la colonne de 150 mm de diamètre n'ayant pas été munie de distributeur spécial pour le liquide, et la longueur d'entrée jusqu'au premier détecteur n'étant constituée que de 2 éléments de mélangeur, contre 9 dans le cas du réacteur SMV-9.

3.2. Caractéristique d'expansion du lit fluidisé

L'étude de l'expansion de la couche fluidisée en fonction de la vitesse d'écoulement du liquide caractérise le système fluidisé et permet de délimiter la plage de vitesses utilisables. En vue d'une application à la catalyse enzymatique, le domaine d'expansion compris entre 1,5 et 3 retient plus spécialement l'attention.

Des mesures comparatives ont été effectuées à $50^\circ C$ pour le réacteur à mélangeurs statiques SMV-9, ainsi que pour la même colonne en l'absence de mélangeur, ou remplie avec des mélangeurs statiques SMX-11. Les résultats, reportés à la Fig. 6, mettent en évidence une propriété tout-à-fait remarquable des mélangeurs statiques, à savoir qu'à une même vitesse du liquide correspond une expansion moindre, d'où une plus grande concentration de solide, et par conséquent de

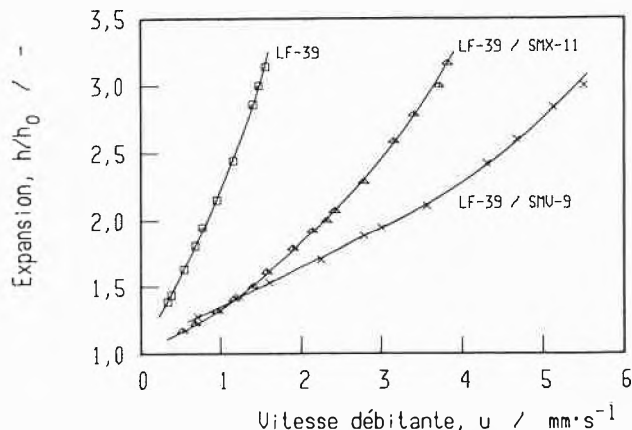


Fig. 6: Effet des mélangeurs statiques SMV-9 et SMX-11 sur l'expansion du lit fluidisé ($t_c = 50^\circ C$; $d_p = 125-160 \mu m$)

catalyseur enzymatique. Ainsi l'emploi des mélangeurs statiques SMV-9 permet-il d'élargir le domaine de vitesses utilisables d'un facteur environ 4, alors qu'en comparaison le gain est moindre et se situe à environ 2,5 dans le cas des mélangeurs SMX-11.

Afin d'étudier l'influence du diamètre de la colonne et du diamètre hydraulique des mélangeurs statiques SMV, des mesures comparatives ont été réalisées dans les deux réacteurs de diamètres 39 mm et 150 mm, et sont reportées à la Fig. 7. Il apparaît que pour un même diamètre de colonne, l'effet de rétention du solide exercé par les mélangeurs statiques SMV dépend du diamètre hydraulique et augmente avec la diminution de celui-ci.

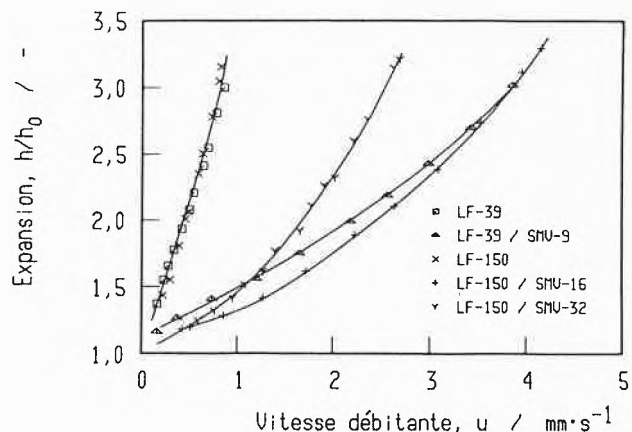


Fig. 7: Effets du diamètre de la colonne et du diamètre hydraulique des mélangeurs statiques SMV sur l'expansion du lit fluidisé ($t_c = 25^\circ C$; $d_p = 100-150 \mu m$)

Si les données montrées à la Fig. 7 sont évaluées selon la relation de Richardson et Zaki (Eq. (2)) sous forme linéarisée, on obtient la vitesse d'entraînement des particules (u_i) et l'exposant (n). Ces paramètres sont réunis au Tableau 1. Il apparaît que l'exposant n'est modifié que légèrement alors que la vitesse d'entraînement des particules est augmentée considérablement en présence de mélangeurs statiques.

Tableau 1: Evaluation de la caractéristique d'expansion selon la relation de Richardson et Zaki

d_R mm	type de mélangeur	u_i mm/s	n -
39	sans	2,65	5,79
	SMV-9	10,78	5,23
150	sans	1,93	4,64
	SMV-32	4,97	3,52
	SMV-16	8,39	4,02

4. Application à l'hydrolyse du lactose

Un essai d'exploitation en continu a été entrepris à l'échelle pilote avec le réacteur à mélangeurs statiques SMV-9, pour vérifier la validité et le fonctionnement du procédé sur une longue période. Un problème majeur a été rencontré avec les substrats non déprotéinés: il s'agit de la propension, très marquée en milieu acide, des protéines à s'adsorber sur le catalyseur solide, entraînant l'augmentation au cours du temps de la hauteur du lit fluidisé. C'est pourquoi le lit fluidisé a été lavé tous les deux jours pendant 2 h au moyen d'un agent capable d'éliminer les protéines accumulées dans le réacteur sans perte d'activité pour l'enzyme, l'Extran AP 41 enzymatique (produit No. 7570, Merck, Darmstadt, RFA) en solution aqueuse 0,5 g/l, à pH 8,0 et température 50°C.

L'hydrolyse a pu ainsi être conduite sur deux semaines sans interruption, exception faite des lavages, avec un débit de petit-lait de 180 l/jour, et à un taux de conversion proche de 60%. La concentration initiale du lactose dans du petit-lait reconstitué (partiellement déprotéiné) a été réglée à 135 mmol/l.

Les résultats sont présentés à la Fig. 8. Le temps de demi-vie de l'enzyme, calculé sur la base d'une cinétique de désactivation de premier ordre, se monte à 27 jours.

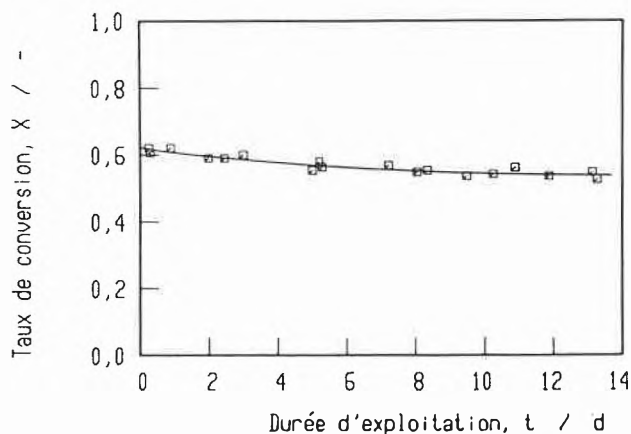


Fig. 8: Exploitation continue du petit-lait en lit fluidisé à mélangeurs statiques ($h_0 = 3m$; $h/h_0 = 1,6$; $\tau = 26,6$ min).

La validité du modèle de la cascade pour représenter le réacteur est vérifiée à la Fig. 9, qui rapporte le taux de conversion calculé par le modèle, au taux de con-

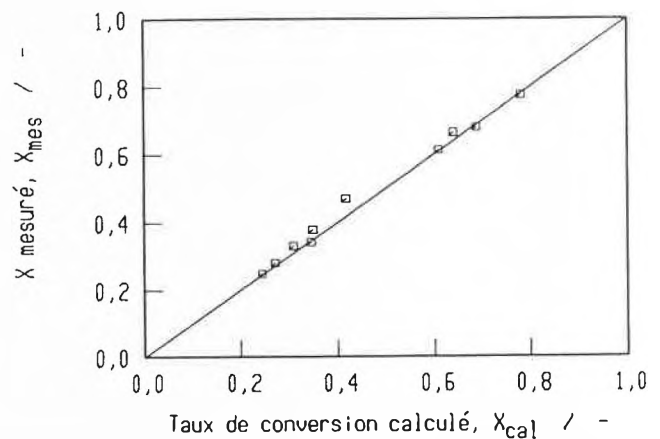


Fig. 9: Validité du modèle du réacteur en lit fluidisé à mélangeurs statiques.

version réellement obtenu pour différentes mesures de cinétique effectuées dans le réacteur lit fluidisé à mélangeurs statiques SMV-9, pour des hauteurs de lit allant de 3 à 5,4 m, et des expansions comprises entre 1,35 et 2,7. Ces résultats ont été obtenus en employant du lactose en concentrations de 150 et 136,8 mmol/l. La masse de l'enzyme fixée a été de 695 g ($h_0 = 2$ m), respectivement de 910 g ($h_0 = 3$ m). Le temps de séjour moyen a varié entre 13 et 40 min. Pour l'évaluation théorique, la cinétique de la lactase soluble de l'*A. niger* [18] a été employée en tenant compte du facteur de rendement ($\eta = 0,57$) associé à la mise en oeuvre de l'enzyme immobilisée dans des réacteurs continus [13]. Le comportement du réacteur, vérifié à l'aide de traceurs de HCl dilué, peut être décrit par une cascade de cuves agitées avec un nombre de cuves par unité de longueur égale à $N/L [m^{-1}] = 2,3 \cdot h/h_0 - 0,9$ dans un domaine d'expansion compris entre 1,5 et 2,5.

5. Conclusion

L'étude de la fluidisation solide-liquide pour les systèmes à particules légères (petites particules, faible différence de densité entre le solide et le liquide) a conduit au développement d'un réacteur à lit fluidisé de type nouveau, stabilisé par l'utilisation de mélangeurs statiques.

Pour les deux diamètres de colonne testés, à savoir 39 mm et 150 mm, l'introduction des mélangeurs statiques a entraîné la stabilisation de l'écoulement du liquide, assurant un comportement reproductible du réacteur. Les mélangeurs statiques ont également révélé un effet important de rétention du solide, conduisant à un élargissement du domaine de vitesse utilisable pour la fluidisation (d'un facteur de l'ordre de 4 pour les mélangeurs SMV-9). Ces effets sont tous deux de nature à augmenter la productivité du réacteur. La caractérisation du réacteur a permis d'établir un modèle mathématique simple, le modèle de la cascade, directement utilisable pour les calculs de dimensionnement et de prédiction du taux de conversion.

L'usage des mélangeurs statiques pourrait permettre en outre l'économie d'un système sophistiqué de distribution du liquide à l'entrée du réacteur, indispensable pour le fonctionnement du lit fluidisé classique. Le procédé a été appliqué pour l'hydrolyse enzymatique du lactose en milieu protéiné. Exploité à l'échelle pilote, avec un débit de 180 l/jour, il a permis le traitement en continu sur deux semaines d'un lactosérum industriel partiellement déprotéiné, contenant encore environ 35% des protéines du petit-lait entier. Il assure une bonne stabilité opérationnelle pour l'enzyme fixée, caractérisée par un temps de demi-vie de l'ordre d'un mois.

Nomenclature

d_p	μm	diamètre de particules
d_R	mm	diamètre du réacteur
$E(t)$	s^{-1}	distribution de temps de séjour
E_γ	keV	énergie de rayons γ
h	m	hauteur du lit fluidisé
h_0	m	hauteur du lit fixe
h/h_0	-	expansion du lit fluidisé
L	-	longueur du réacteur
N	-	nombre de cuves agitées selon le modèle de la cascade
n	-	exposant de la relation de Richardson et Zaki
t	min	temps
\bar{t}	min	temps de séjour moyen
\bar{t}_i	min	temps de séjour moyen dans une cuve agitée (modèle de la cascade)
t_c	$^\circ\text{C}$	température
$t_{1/2}$	h	temps de demi-vie
u	$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	vitesse débitante du liquide
u_i	$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	vitesse d'entraînement des particules selon la relation de Richardson et Zaki
X	-	conversion du lactose
ε	-	porosité du lit fluidisé
ε_0	-	porosité du lit fixe
η	-	facteur de rendement d'activité
τ	min	temps de passage du liquide

Abbreviations

LF-n	Lit fluidisé; n signifie le diamètre de la colonne en mm
SMV-n	Mélangeur statique de type SMV; n signifie le diamètre hydraulique de celui-ci
SMX-n	Mélangeur statique de type SMX; n signifie le diamètre hydraulique de celui-ci

Références

- 1 M. Cheryan, P.J. van Wyk, N.F. Olson et T. Richardson: *Biotechnol. Bioeng.* 17, 585 (1975).
- 2 R.W. Coughlin, M. Charles et K. Julkowski: *A.I.Ch.E. Symp. Series* 74 (172), 40 (1978).
- 3 S.A. Barker, A.N. Emery et J.M. Novais: *Proc. Biochem.* 6 (10), 11 (1971).
- 4 B.R. Allen, M. Charles et R.W. Coughlin: *Biotechnol. Bioeng.* 11, 689 (1979).
- 5 J. Oestergaard et S.L. Knudsen: *Die Stärke/Starch* 28, 350 (1976).



P.-F. Fauquex

obtient son diplôme d'ingénieur-chimiste à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne en 1978. Il effectue ensuite une thèse en génie chimique qu'il finit en 1983 et dont le présent article donne un bref aperçu. Il achève actuellement un stage de post doctorat à la «Gesellschaft für Biotechnologische Forschung» à Braunschweig-Stöckheim. Il y apporte ses connaissances en génie chimique, plus particulièrement dans le domaine de la modélisation des méthodes modernes de purification d'enzymes.



E. Flaschel

obtient son diplôme de chimiste à l'Université de Braunschweig en 1973. Il effectue ensuite à l'Université de Hanovre une thèse en génie chimique qu'il achève en 1976. Depuis 1977, il est assistant, puis premier assistant à l'Institut de Génie Chimique de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Le génie enzymatique, et plus précisément le développement de réacteurs et de procédés de mise en oeuvre des catalyseurs biologiques, constitue son principal domaine de recherche.



A. Renken

effectue ses études de chimie à l'Université de Hanovre où il obtient en 1968 le titre de Docteur. Il y finit ensuite son 'habilitation' pour le génie chimique en 1973. Puis il reste attaché à l'Université de Hanovre en tant que privat-docent tout en étant collaborateur chez Hoechst AG, Francfort. En 1977, il est nommé titulaire de la 3ème chaire de l'Institut de Génie Chimique à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Le génie de la réaction, la catalyse hétérogène et enzymatique sont ses principaux domaines de recherche ainsi que l'étude de réacteurs en régime non-stationnaire.

- 6 J.P. Couderc et H. Angelino: *Chimie et Industrie, Génie chimique* 103, 225 (1970).
- 7 F. Goodridge, D.I. Holden, H.D. Murray et R.F. Plimley: *Trans. Instn. Chem. Engrs.* 49, 137 (1971).
- 8 H. Kramers, M.D. Westermann, J.H. de Groot et F.A. Dupont: in «Proc. Symp. on the Interaction between Fluids and Particles», p. 114, London: Inst. Chem. Engrs. (1962).
- 9 J. Medlin, H.W. Wong et R. Jackson: *Ind. Eng. Chem. Fun-*

- dam. 13, 247 (1974).
- 10 A.B. Burli, P.R. Senthilnathan et N. Subramanian: Can. J. Chem. Eng. 57, 648 (1979).
- 11 E. Flaschel, P.F. Fauquex et A. Renken: Chem.-Ing.-Tech. 54, 54 (1982).
- 12 A. Renken, E. Flaschel et P.F. Fauquex: Enzyme Engineering 6, 309 (1982).
- 13 P.F. Fauquex: Thèse No 498, EPFL, Lausanne (1983).
- 14 P.F. Fauquex, E. Flaschel et A. Renken: dans: «Possibilités d'utilisation du lactosérum en Suisse», p. 111, Berne-Liebefeld: Station Fédérale de Recherches Laitières, (1982).
- 15 P.F. Fauquex, E. Flaschel, A. Renken, H.P. Do, C. Friedli et P. Lerch: Int. J. Appl. Isot. 34, 1465 (1983).
- 16 D.W. Marquardt: J. Soc. Ind. Appl. Math. 11, 431 (1963).
- 17 J.F. Richardson et W.N. Zaki: Trans. Inst. Chem. Eng. 32, 35 (1954).
- 18 E. Flaschel, E. Raetz et A. Renken: Biotechnol. Bioeng. 24, 2499 (1982).

Kinetische Multikomponentenanalyse

Marcel Maeder und Silvio Fallab

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel, Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel

Abstract

The article describes a simple method for the analysis of multiwavelength spectrophotometric data. It is based on standard procedures for fitting non linear functions making use of the usual least squares test and the Marquardt algorithm for convergence of the iterative process. Instead of a onedimensional set of s data points $[Y(t_1), Y(t_2), \dots]$ extinction/time measurements are recorded at q (typically 30) different wavelengths and put into a matrix \mathbf{Y} of rank $q \times s$. A principal component analysis of \mathbf{Y} allows considerable data reduction and thus renders the approximation process amenable to small microcomputers.

The computational result is a product $\mathbf{X} [1, \exp(-m_1 t), \exp(-m_2 t), \dots]$ where \mathbf{X} contains the reaction amplitudes as column vectors of dimension q . Depending on the complexity of the chemical process under study a certain number of exponential terms with macroscopic rate constants m_j will be necessary to reach a satisfactory mathematical description of the extinction/time changes observed. The determination of the number of relevant reaction phases must be based on statistical criteria as well as on chemical considerations. The method is applied to a system of simultaneously reacting μ -peroxodicobalt(III) complexes. Since on decomposition their characteristic charge transfer absorption is lost the reaction amplitudes x_j are practically identical with the spectra of the decomposing species. The multiwavelength treatment not only increases the reliability of the kinetic parameters elucidated. It adds a most valuable qualitative information which may help to identify the species involved in the kinetic process.

Reaktionskinetische Studien können dem Chemiker zu zweierlei Zielen dienen: (i) Präzise Charakterisierung der Lösungsreaktivität eines Stoffes, (ii) Ermittlung des Reaktionsmechanismus eines aus mehreren Elementarschritten bestehenden Prozesses. Das bescheidenere Ziel (i) beinhaltet die Bestimmung einer oder mehrerer Geschwindigkeitskonstanten unter genau definierten Lösungsbedingungen. Falls der zu charakterisierende Stoff A einheitlich ist und er in einer Reaktion erster Ordnung zu einem Produkt B reagiert, können die Konzentrationsänderungen durch eintermige Funktionen $a(t) = a(0)\exp(-kt)$ bzw. $b(t)$

$= a(0) - a(0)\exp(-kt)$ dargestellt werden* und die Ermittlung von k , z.B. mit Hilfe graphischer Verfahren, bereitet keine Schwierigkeiten.

Die Erfahrung lehrt jedoch, dass Lösungsreaktionen selten einheitlich sind: vorgelagerte Gleichgewichte und langsame Folgereaktionen erzeugen einen mehrphasigen Verlauf der Messgrösse und unreine Stoffe A können einen mehrphasigen Prozess vortäuschen. In allen diesen Fällen werden graphische Verfahren obsolet und ihre Resultate sind häufig trügerisch. Eine präzise numerische Analyse der Daten ist jedoch heute mit geringem Aufwand durchführbar. Im folgenden beschreiben wir eine erfolgreiche Methode der kinetischen Datenanalyse, welche unter Verwendung bescheidener Microcomputer die spektralphotometrische Erfassung recht komplexer kinetischer Systeme gestattet. Mit Vorteil wird man den Rechner on-line mit dem Spektralphotometer einsetzen und den Verlauf der Extinktionswerte gar nicht erst graphisch aufzeichnen. Bei einem mehrphasigen Verlauf lässt sich der Messwert $E(t)$ durch eine Gleichung vom Typ (1) darstellen, sofern sämtliche Reaktionsschritte erster oder pseudoerster Ordnung sind. Die Bestimmung

$$E(t) = x_0 + x_1 \exp(-k_1 t) + x_2 \exp(-k_2 t) + \dots \quad (1)$$

der Geschwindigkeitsparameter k_j erfolgt dann unter optimaler Anpassung einer solchen Funktion an die Messwertepaare $E(t)$, t . Bei p Reaktionsphasen beträgt die Zahl der zu optimierenden Parameter $2p + 1$,

* Die molaren Konzentrationen der Stoffe A und B werden mit a und b bezeichnet.

p Geschwindigkeitskonstanten k und $p+1$ Amplituden x . In den vergangenen Jahrzehnten sind zahlreiche Optimierungsverfahren beschrieben worden [1]. Häufig liegt ihnen ein Algorithmus vom Typ *Newton-Gauss* zugrunde [2].

Eine neue Generation von Spektralphotometern*, welche nun die rasche Ermittlung ganzer Spektren und die Abspeicherung eines grösseren Datenmaterials während des kinetischen Experimentes gestattet, erweitert die Möglichkeiten des Reaktionskinetikers ganz bedeutend. Die Vorteile sind von zweierlei Art: (1) Anstelle der Reaktionsamplituden x_j treten Amplitudenspektren, welche die Ermittlung der Absorptionsspektren von Zwischenprodukten oder von parallel reagierenden Edukten gestatten. Solche Multiwellenlängenexperimente ergeben also zusätzliche Information und erlauben präzisere Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus [3].

(2) Der Optimierungsprozess gleicht jene Fehler aus, die sich z.B. infolge von Messungenauigkeiten in ganz bestimmten engen Wellenlängenbereichen ergeben können und bewahrt vor gewissen Fehlinterpretationen.

Vektordarstellung der experimentellen Daten

Bei fixierter Wellenlänge ergeben die zu verschiedenen Zeiten t gemessenen Extinktionen einen Zeilenvektor \vec{y} . Erfolgreiche Ausgleichsrechnung vorausgesetzt, kann \vec{y} entsprechend (1) in eine zeitabhängige und in eine zeitunabhängige Komponente zerlegt werden (3). Jede Extinktion einer Reaktionslösung lässt sich aufgrund des *Beer-Lambert'schen* Gesetzes additiv aus Termen $\epsilon c(t)$ zusammengesetzt denken, wobei $c(t)$ die sich exponentiell verändernden Konzentrationen absorbierender Partikeln und ϵ ihre molaren Extinktionskoeffizienten sind**. In den Produkten $\epsilon c \exp(-kt)$ sind vorerst sowohl Konzentrationen c als auch molare Extinktionen unbekannt und man fasst sie daher zu einem Faktor x zusammen (2). Der Geschwindigkeitskonstante und Zeit

$$E(t) = \sum_i \epsilon_i c_i(t) = \sum_i (\epsilon_i c_i) \exp(-k_i t) = \sum_i x_i z_i(t) \quad (2)$$

enthaltende Faktor $\exp(-k_i t)$, abgekürzt mit $z_i(t)$, wird in der Vektordarstellung zu einem mit \vec{y} dimensionsgleichen Zeilenvektor \vec{z}_i . Bei mehreren absorbierenden Stoffen, deren Konzentrationsänderungen unterschiedlich sind, werden die $\vec{z}_i(t)$ zeilenweise zu einer Matrix Z zusammengefasst und aus dem skalaren Faktor x_i wird ein Zeilenvektor \vec{x} , dessen Dimension der Zahl der Partikeln entspricht (3).

* z.B. Hewlett-Packard 8450, ein Gerät, welches mit 401 Messdiolen arbeitet.

** Wenn konsekutive Reaktionsschritte (z.B. $A \rightarrow B \rightarrow C$ vorliegen, sind die Konzentrationsänderungen der realen Stoffe A, B, C als Linearkombinationen von exponentiellen Termen darstellbar; die einzelnen Produkte ϵc repräsentieren dann virtuelle Partikeln [4].

$$\vec{y} = \vec{x} Z \quad (3)$$

$$[y(t_1) y(t_2) \dots] = [x_0 x_1 \dots] \begin{bmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ \exp(-k_1 t_1) & \exp(-k_1 t_2) & \dots & \exp(-k_1 t_s) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \exp(-k_p t_1) & \exp(-k_p t_2) & \dots & \exp(-k_p t_s) \end{bmatrix}$$

Führt man nun das kinetische Experiment in der Weise durch, dass zu s verschiedenen Reaktionszeiten ganze Spektren aufgenommen werden, so erweitert sich das Datenmaterial zu einer Matrix Y , welche bei q verschiedene Wellenlängen die Dimension $q \times s$ hat:

$$Y = \begin{bmatrix} y(\lambda_1, t_1) & y(\lambda_1, t_2) & \dots & y(\lambda_1, t_s) \\ y(\lambda_2, t_1) & y(\lambda_2, t_2) & & \\ \vdots & \vdots & & \\ y(\lambda_q, t_1) & & & y(\lambda_q, t_s) \end{bmatrix}$$

Die j -te Kolonne von Y stellt das der Reaktionslösung zur Zeit t_j entnommene Absorptionsspektrum dar und jedes Spektrum wird somit durch einen Kolonnenvektor $\vec{y}(t)$ repräsentiert. $\vec{y}(t)$ muss man sich in einen q -dimensionalen Vektorraum gestellt denken. Eine geometrische Veranschaulichung ist schwierig, sobald $q > 3$. Bei nur drei Wellenlängen lässt sich das Spektrum als Vektor im dreidimensionalen Raum abbilden (Abb. 1). Der Vektorraum wird durch die Extinktionsachsen $E(\lambda_i)$ aufgespannt und jede spektrale Änderung der Reaktionslösung manifestiert sich in dieser Darstellung als Bewegung des Vektors $\vec{y}(t)$.

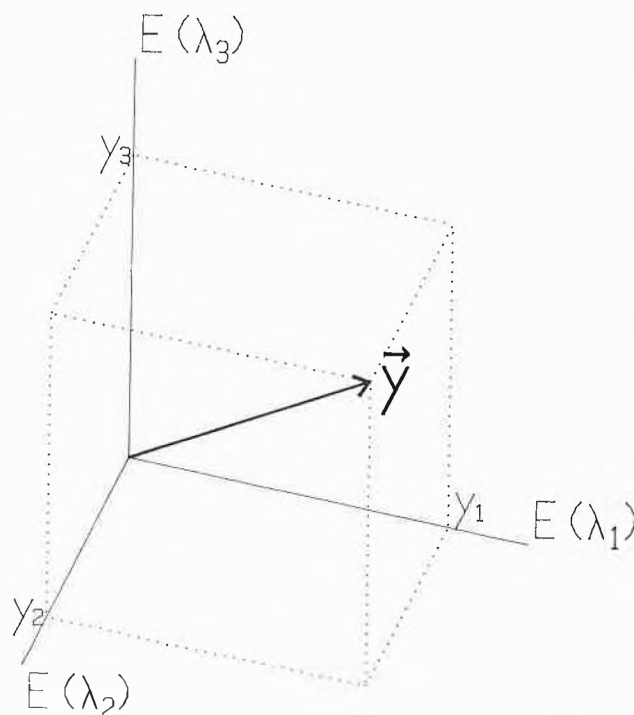


Abb. 1: Vektordarstellung spektralphotometrischer Messungen. Die Achsenabschnitte y_i repräsentieren die bei drei Wellenlängen bestimmten Extinktionen.

Anstelle der Vektorgleichung (3) tritt für das Multiwellenlängenexperiment die Matrixgleichung (4). Die die Exponentenalterme $\exp(-kt)$ enthaltende Matrix Z bleibt dabei unverändert, aber der Zeilenvektor \vec{x} wird zu einer Matrix X erweitert, deren Kolonnen die Spektren der erwähnten virtuellen Partikeln enthalten Es

$$Y = X Z \quad (4)$$

sind die während der Reaktion beobachteten Amplituden der Exponential-Terme als Funktion der Wellenlänge. Wir bezeichnen sie deshalb als Amplitudenspektren.

Datenreduktion

Die Analyse kinetisch komplexer Reaktionssysteme erfordert eine grössere Zahl von Messzeiten t , typischerweise etwa 50, und wenn das Spektrum der Reaktionslösung z.B. bei 30 Wellenlängen registriert wird, enthält Y 1500 individuelle Extinktionswerte. Eine sinnvolle Datenreduktion kann auf der Basis einer Eigenvektoranalyse erreicht werden, welche anhand des einfachsten Beispiels einer einphasigen Reaktion $A \rightarrow B$ erläutert werden soll. In Abb. 2 illustrieren \vec{a} und \vec{b} die Spektren von reinem Edukt A und reinem Produkt B. Durch diese beiden Vektoren wird innerhalb des q -dimensionalen Vektorraums eine Ebene festgelegt und, ideale Messungen vorausgesetzt, müssen die Spektrenvektoren \vec{y}_j der Reaktionslösung in derselben Ebene liegen. Da überdies die

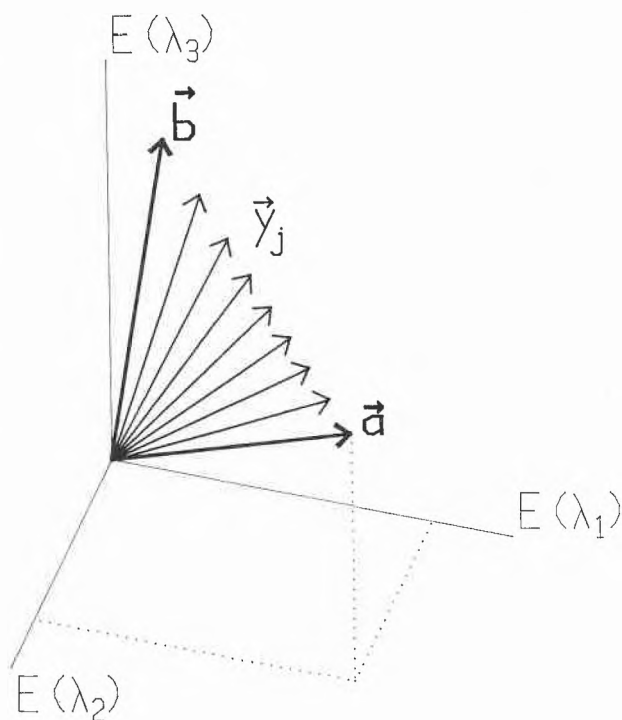


Abb. 2: Vektordarstellung der bei einer einphasigen Reaktion $A \rightarrow B$ beobachteten spektralen Änderung.

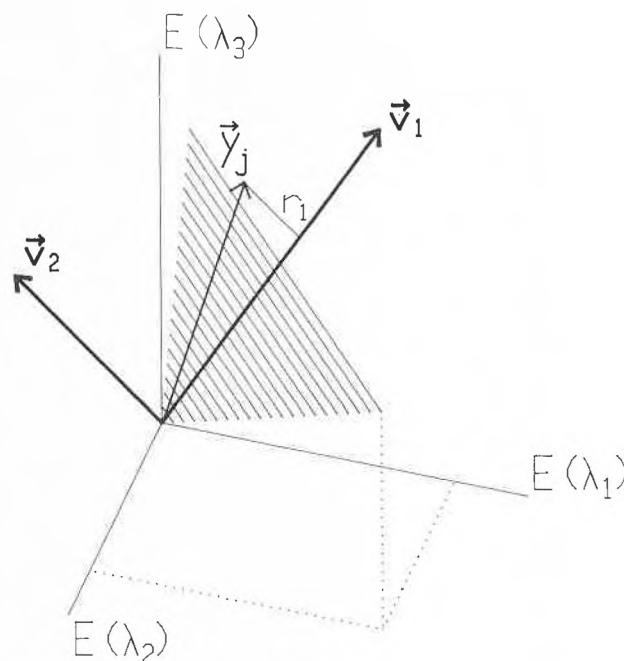


Abb. 3: Veranschaulichung der Datenreduktion.

Summe der Konzentrationen $[A]$ und $[B]$ konstant bleibt, bewegt sich die Vektorspitze \vec{y} idealerweise auf einer Geraden (Abb. 2). Die gesamten spektralen Änderungen werden nun in ein neues, orthogonales Basisvektorensystem projiziert. Infolge von Messungenauigkeiten streuen die Vektoren \vec{y}_i und da im allgemeinen \vec{a} und \vec{b} nicht genau bekannt sind, wird die Reaktionsebene durch ein Regressionsverfahren festgelegt. Ein erster Vektor \vec{v}_1 wird so bestimmt, dass die Summe der Quadrate über die von \vec{y}_j auf \vec{v}_1 gefällten Lote r_j auf die Ebene $\vec{v}_1\vec{v}_2$ minimal werden*. Weitere Vektoren \vec{v}_k sind analog bestimmt; sie sind stets orthogonal zu den vorangegangenen.

Es zeigt sich nun, dass die so definierten Vektoren $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_k$ mit den Eigenvektoren der quadratischen Matrix $Y Y^T$ in der Reihenfolge abnehmender Eigenwerte identisch sind [5]. Die Berechnung der Eigenwerte erfolgt zweckmässigerweise nach der Methode der Vektoriteration [6]. Die Zahl linear unabhängiger Spektren der Matrix Y ist identisch mit der Anzahl von Null signifikant verschiedener Eigenwerte. Infolge elektronisch bedingter Streuung sind aber alle Eigenwerte $\neq 0$ und für ihre Signifikanz können statistische Kriterien zur Anwendung kommen [7]. In einer zwei-phasigen Reaktion, z.B. $A \rightarrow B \rightarrow C$, bewegt sich \vec{y} in einem dreidimensionalen Unterraum und damit wird auch der Eigenwert zu \vec{v}_3 signifikant von Null verschieden (Abb. 4).

* In unserem einphasigen Beispiel sind diese Lote auf $\vec{v}_1\vec{v}_2$, bedingt durch Messfehler und elektronische Streuung, nur geringfügig von Null verschieden. Bei idealen Messungen liegen die \vec{y}_j genau in der Ebene $\vec{v}_1\vec{v}_2$.

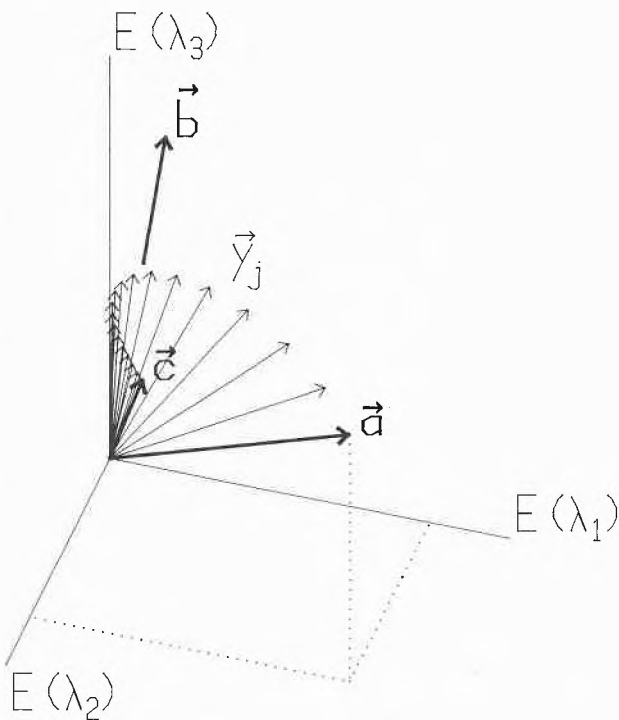


Abb. 4: Vektordarstellung der bei einer zweiphasigen Reaktion $A \rightarrow B \rightarrow C$ beobachteten spektralen Änderung.

Für die numerische Analyse der Messdaten verwendet man nur die skalaren Projektionen von y_j auf \vec{v}_k , welche durch die Produkte $\vec{v} \cdot \vec{y}$ bestimmt sind. Die Eigenvektoren von $Y Y^T$ werden kolonnenweise in einer Matrix V vereinigt und das ursprüngliche Datenmaterial Y reduziert sich nach (5) auf eine Matrix Y_v , welche bei v bestimmten Eigenvektoren die Dimension $v \times s$ hat.

$$Y_v = V^T Y \tag{5}$$

$$Y_v = V^T X Z \tag{6}$$

$$Y_v = X_v Z \tag{6}$$

Einsetzen von (4) in (5) lässt erkennen, dass Y_v als Produkt einer reduzierten Amplitudenmatrix $X_v = V^T X$ und der unveränderten Matrix Z aufgefasst werden kann.

Der Prozess reduziert die ganzen Spektren auf eine essentielle, im neuen Koordinatensystem der v Eigenvektoren verankerte spektrale Information. Die Zeilenzahl der Matrizen Y und X verkleinert sich von q , Zahl der Wellenlängen, auf v , die Zahl der bestimm-

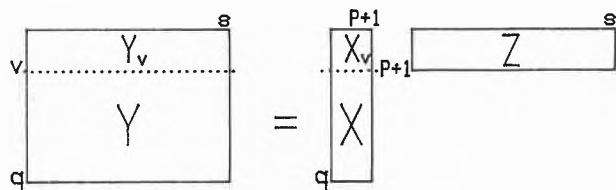


Abb. 5: Graphische Veranschaulichung der Matrixgleichungen (4) und (6).

ten Eigenvektoren, welche im allgemeinen gleich der Zahl der reagierenden Partikeln ist (Abb. 5).

Approximation durch Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten

Sowohl (4) als auch (6) stellen eine Idealisierung der experimentellen Beobachtungen dar, denn das Produkt XZ bzw. $X_v Z$ impliziert perfekte Erfüllung des Beer-Lambert'schen Gesetzes und eine ebenso perfekte Messung. Y bzw. Y_v enthält aber Messfehler und elektronisch bedingte Streuwerte. In der Folge soll nun zwischen den aus Z und X_v berechneten Extinktionswerten und den tatsächlichen experimentellen Daten streng unterschieden werden. Das Produkt aus den die Geschwindigkeitskonstanten und die spektralen Parameter enthaltenden Matrizen Z und X_v wird mit F_v bezeichnet (7) und die Optimierung der Parameter erfolgt durch sukzessive Approximation von F_v an den reduzierten Datensatz Y_v .

$$X_v Z = F_v \tag{7}$$

Die Ausgleichsrechnung unterscheidet sich von früher beschriebenen Verfahren [8] dadurch, dass das Datenmaterial nicht bloss aus einer eindimensionalen Reihe von Extinktionsmesswerten $y(t)$ besteht, sondern eine zusätzliche Dimension, die Abhängigkeit von der Wellenlänge, umfasst. Im übrigen folgt sie klassischen Konzepten: Das nichtlineare Problem wird mittels Taylorentwicklung auf eine lineare Regression zurückgeführt und der Approximationsprozess wird durch die Minimalisierung der Fehlerquadratsumme QS (8) gesteuert:

$$QS = \sum_i \sum_j R(i,j)^2 \tag{8}$$

$$R = Y_v - F_v = Y_v - X_v Z \tag{9}$$

R , die Restmatrix, ist die Differenz zwischen der «Messung» Y_v und der anzupassenden Funktion F_v . Zu Beginn der Messung werden die Geschwindigkeitskonstanten k_j geschätzt. Dadurch ist Z definiert und das, im Sinne der kleinsten Fehlerquadrate, zugehörige X_v wird nach (10) ausgerechnet und in (9) eingesetzt (11).

$$X_v = Y_v Z^T (Z Z^T)^{-1} \tag{10}$$

$$R = Y_v - Y_v Z^T (Z Z^T)^{-1} Z \tag{11}$$

Unsere Erfahrungen haben gezeigt, dass diese einfache Methode unter Verwendung von Rechnern mit 12-stelliger Mantisse bedenkenlos angewandt werden kann. Bei geringerer Rechengenauigkeit empfiehlt sich die «Vermittelnde Ausgleichung durch Orthogonalisierung» [6,9].

Die Berechnung der «besten» nichtlinearen Parameter, der k -Werte, erfordert einen iterativen Prozess.

Im bekannten *Newton-Gauss* Verfahren [2,8] wird die Restmatrix \mathbf{R} in eine Taylor-Reihe entwickelt, die nach dem ersten Glied abgebrochen wird (12). Die *Jacobi-Matrix* \mathbf{J} wird numerisch bestimmt und \mathbf{R}_m

$$\mathbf{R}_m = \mathbf{R} + \sum_j \partial \mathbf{R} / \partial k_j \Delta k_j = \mathbf{R} + \mathbf{J} \Delta \mathbf{k} \quad (12)$$

durch die Wahl der «besten» Inkremente $\Delta \mathbf{k}$ minimiert. $\Delta \mathbf{k}$ erhält man durch nochmalige lineare Regression (13).

Bei nur einem Eigenvektor (Messungen bei nur einer Wellenlänge) ist \mathbf{R} zu einem Zeilenvektor der Dimension s reduziert und die partiellen Ableitungen $\partial F / \partial k$ ergeben eine Matrix \mathbf{J} von der Dimension $p \times s$ (Abb. 6). Normalerweise ist aber $v > 1$ und \mathbf{J} muss zu einem

$$\Delta \mathbf{k} = (\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1} \mathbf{J}^T \mathbf{R} \quad (13)$$

Tensor der Dimension $p \times s \times v$ erweitert werden (Abb. 6). Der Abbruch des Approximationsverfahrens wird durch die relative Verbesserung der Fehler-

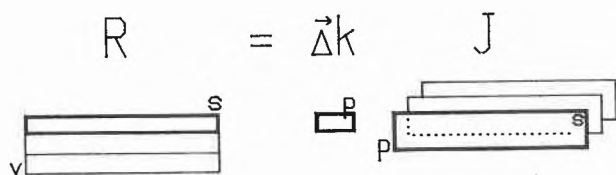


Abb. 6: Erweiterung der Jacobi-Matrix \mathbf{J} zum Tensor der Dimension $p \times s \times v$.

quadratsumme QS festgelegt, z.B. durch $\Delta QS / QS < 0.0001$. Die vollständige Amplitudenmatrix \mathbf{X} erhält man schliesslich analog (10), wobei in \mathbf{Z} die in der letzten Iteration ermittelten «besten» Konstanten k_j und anstelle der reduzierten Matrix \mathbf{Y}_v die vollständige «Messung» \mathbf{Y} eingesetzt werden. Das Verfahren kann mitunter, insbesondere wenn die Schätzwerte schlecht sind, auch zu Divergenz führen. In diesen Fällen bewährt sich ein von *Marquardt* beschriebenes Verfahren [10], das die Inkremente $\Delta \mathbf{k}$ verkleinert und sich der Krümmung der Hyperfläche $F(k_j)$ besser anpasst.

Zahl der Reaktionsphasen

Der kritische Punkt des Verfahrens liegt in der Bestimmung der Zahl der Reaktionsphasen. Das selbstverständliche Ziel der Auswertung ist die möglichst vollständige Erfassung des kinetischen Geschehens, d.h., auch jener Reaktionsphasen und ihren Geschwindigkeitskonstanten, die nicht ohne weiteres durch augenfällige Extinktionsänderungen oder Bandenverschiebungen in der Spektrenserie erkennbar sind. Einen wichtigen Hinweis für die Zahl der relevanten Phasen* erhält man aus der Zahl der signifi-

* Die Diskussion geht davon aus, dass sämtliche reagierenden Stoffe auch messbare Extinktionsänderungen erzeugen.

kanten Eigenvektoren. Abb. 7 illustriert die Zusammenhänge anhand eines einfachen Modellbeispiels: Ein stark absorbierender Stoff A reagiert zu einem Produkt B mit geringer Extinktion. Dies erzeugt, wie oben dargelegt wurde, in der Regel zwei signifikante Eigenvektoren. \vec{v}_3 reflektiert nur noch das elektronische «Rauschen» (Abb. 7b). Die Anpassung einer eintermigen Exponential-Funktion führt zu den zwei berechneten Amplituden \vec{x}_0 und \vec{x}_1 (Abb. 7c). \vec{x}_0 repräsentiert das theoretische Endspektrum ($t = \infty$) und \vec{x}_1 die im ganzen Zeitbereich beobachtbaren Extinktionsänderungen.

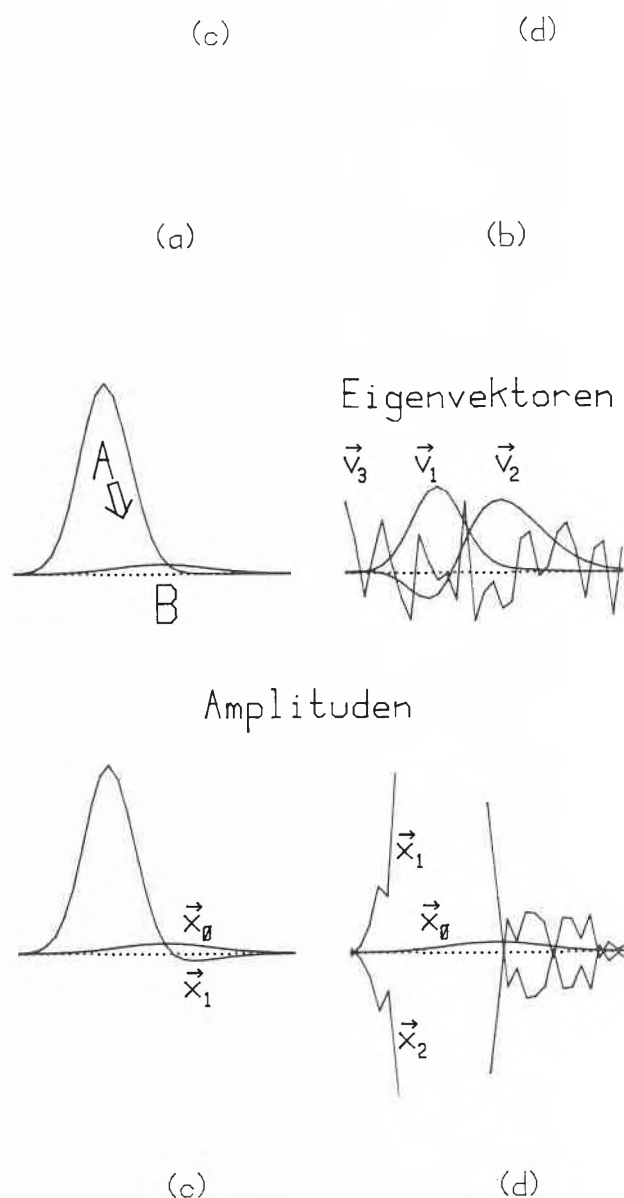


Abb. 7: Modellbeispiel einer einphasigen Reaktion $A \rightarrow B$ (a). Darstellung der normalisierten Eigenvektoren \vec{v} (b) und der berechneten Reaktionsamplituden \vec{x} unter Annahme eines einphasigen (c) oder eines zweiphasigen (d) Prozesses.

In Abwesenheit von systematischen Fehlern führt ein mit ± 0.001 spezifiziertes Messgerät im normalen

Messbereich (0.1 - 1.0 Extinktionseinheiten) zu $\sigma(Y) < 0.001$. Messfehler oder geringfügige Nebenreaktionen können jedoch leicht $\sigma(Y) > 0.002$ erzeugen, was den Verdacht erweckt, dass in Wirklichkeit zwei Reaktionsphasen vorliegen. Obwohl sich $\sigma(Y)$ mit der Zahl der Exponential-Terme verbessert, entlarvt das Resultat meistens den artifiziellen Aspekt der zusätzlichen Reaktionsphase, wenn unter solchen Umständen irrtümlich eine zweitermige Exponential-Funktion optimiert wird. Entweder liegt das zusätzlich berechnete k_2 weit ausserhalb des Erwartungsbereichs und ist mit einer vernachlässigbar kleinen Amplitude verknüpft; Hauptamplitude und zugehörige Geschwindigkeitskonstante werden dann nicht beeinträchtigt. Oder man beobachtet die Aufsplitterung des korrekten k in zwei nahe beieinander liegende Werte mit grossen entgegengesetzten Amplituden (Abb. 7d). In diesem Fall verrät die symmetrische Gruppierung der Amplituden den Artefakt. Häufig jedoch führt das Optimierungsverfahren überhaupt nicht zur Konvergenz.

In einem zweiten Modellbeispiel reagieren drei Stoffe A_1, A_2, A_3 simultan zu Produkten B_1, B_2, B_3 , welche farblos sind. (Abb. 8a). Die Spektrenvektoren erfahren dadurch, als Funktion der Zeit eine Verkürzung; die gleichzeitig einhergehende Richtungsänderung ist durch die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten bedingt. Die Eigenvektoranalyse ergibt in die-

sem Fall $v=3$ signifikante Vektoren \vec{v} (Abb. 8b). Auf diese Beobachtung gestützt, können zwei oder drei relevante Reaktionsphasen erwartet werden (Abb. 8c und 8d). Bei der Entscheidung zwischen diesen beiden unten dargestellten Möglichkeiten helfen sowohl statistische Kriterien als auch eine Beurteilung der Amplitudenspektren.

Da die Produkte im hier gewählten Beispiel farblos sind, müssen die Amplituden \vec{x}_j ($j \geq 1$) mit den Spektren der simultan reagierenden Stoffe übereinstimmen. 8b kann also auch aufgrund der negativen Extinktionswerte ausgeschlossen werden. Die Erhöhung der Zahl der Reaktionsphasen führt, falls sie alle relevant sind, meist zu einer bedeutenden Verbesserung der Standardabweichung $\sigma(y)$.

Interpretation und Anwendung

Das Resultat der numerischen Auswertung des kinetischen Experiments besteht in einer Zerlegung der Datenmatrix Y in einen zeitunabhängigen Faktor X , die Reaktionsamplituden, und in den zeitabhängigen Faktor Z , der die optimal angepassten Geschwindigkeitskonstanten m_j als Exponenten enthält. X setzt sich, wie oben ausgeführt, aus Elementen $x = \varepsilon c$ zusammen, deren Interpretation aber ambivalent ist. Ein nur in geringer Konzentration vorliegender, aber stark absorbierender Stoff kann dasselbe Resultat erzeugen, wie eine Hauptkomponente mit geringer molarer Extinktion ε . Im allgemeinen Fall ist c überdies nur eine virtuelle Konzentration, x eine zusammengesetzte, die resultierenden Extinktionsänderungen repräsentierende Grösse und die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten m_j sind nicht direkt bestimmten Reaktionsschritten zuzuordnen. Wenn begründete Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus bestehen, können aus X Anhaltspunkte über die wahren Spektren von Zwischenprodukten und über die mikroskopischen Geschwindigkeitskonstanten k erhalten werden [3].

Nur in besonderen Fällen sind die Reaktionsamplituden in X einer direkten Interpretation zugänglich: Wenn, wie im Modellbeispiel oben, ein System von parallelen Reaktionsschritten $A_j \rightarrow B_j$ vorliegt, in denen die Produkte praktisch farblos sind, so gilt $\vec{x}_0 \approx 0$ und die exponentiellen Terme in (1) repräsentieren die verschwindenden Absorptionsbanden der Edukte A_j . Die hier beschriebene Methode der numerischen Auswertung kinetischer Experimente hat dann den grossen Vorteil, dass die reagierenden Komponenten anhand ihres Amplitudenspektrums identifiziert werden können. Da in der Ausgleichsrechnung Amplituden \vec{x}_j und Geschwindigkeitskonstanten k_j untrennbar verknüpft sind, liefert das Experiment zugleich die kinetische Charakterisierung aller beteiligter Stoffe. Eine solche Multikomponentenanalyse kann von praktischer Bedeutung z.B. bei der Untersuchung eines Gemisches von Farbstoffen sein, die unterschiedlich

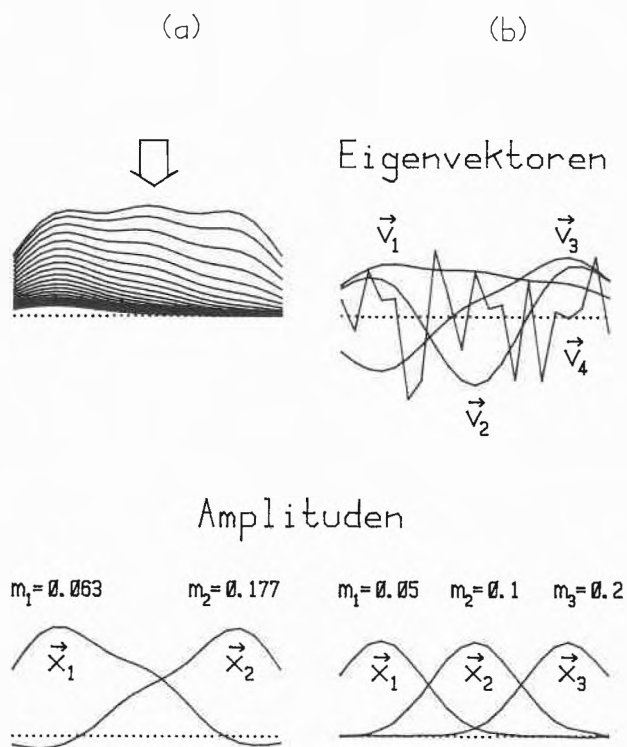


Abb. 8: Modellbeispiel eines dreiphasigen Prozesses. (a) Beobachtete spektrale Änderungen. (b) Eigenvektoren. (c) und (d) Berechnete Reaktionsamplituden unter Annahme von zwei bzw. drei unabhängigen Reaktionsschritten.

rasch hydrolysieren, oxidiert oder photolysiert werden [11, 12]. Die im folgenden beschriebene Anwendung der Methode entstammt dem Bereich der peroxoverbrückten Dikobalt(III)-Komplexe.

Die Entdeckung neuer zweikerniger peroxoverbrückter Dikobalt(III)-Komplexe mit Hilfe der kinetischen Multikomponentenanalyse

Das UV/VIS-Spektrum eignet sich in besonderem Masse zum Nachweis und zur Charakterisierung der Sauerstoffadditionsprodukte von Kobalt(II)-Komplexen. Die hohe Intensität der Ladungstransferbanden gestattet die genaue Messung von Konzentrationsänderungen bis hinunter zu $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$ und Zahl und Lage der Banden geben Hinweise zur Struktur der Komplexe [13]. Abb. 9 zeigt Spektren von 10^{-4}M Lösungen zweier häufig auftretender Komplextypen: (a) das einfach verbrückte binukleare Addukt, in dem die restlichen Koordinationsstellen — je fünf — durch Aminogruppen besetzt sind, z.B.

$[(\text{dien})(\text{en})\text{CoOOC}(\text{en})(\text{dien})]^{4+}$; (b) das zusätzlich OH-verbrückte O_2 -Addukt mit je vier durch Aminogruppen besetzten Koordinationsstellen, z.B. $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$. Beide Komplexe entstehen in wässriger Lösung durch direkte Oxygenierung der entsprechenden Kobalt(II)-Komplexe in schwach alkalischem Milieu. Ihre Struktur ist röntgenkristallographisch belegt und auch ihre Reaktivität in Lösung ist gut untersucht [14, 15].

Das Studium solcher Oxygenierungsreaktionen ist

häufig dadurch erschwert, dass die Kobalt(II)-Aminkomplexe in mehreren Isomeren vorliegen und die O_2 -Addition dementsprechend zu einem Gemisch ähnlich absorbierender Sauerstoffaddukte führt, wobei die Binuklearität des Produkts die Zahl der Isomeren vervielfacht. Wenn Ethylendiamin (= en) als einziger Chelatligand vorliegt, sind — die Enantiomeren nicht mitgezählt — drei einfach verbrückte geometrische Isomere denkbar (Abb. 10) und die cis/cis-Konfiguration liefert zusätzlich noch Diastereoisomere. Nicht alle Isomere dürften indessen in ihrer chemischen Reaktivität messbar verschieden sein. Der Zerfall der Komplexe (13), die reduktive Elimination von O_2 , erfolgt in zwei Schritten, wobei der zweite stets vergleichsweise rasch ist und in kinetischen



Experimenten praktisch nicht in Erscheinung tritt. Der ganze Zerfallsprozess wird daher durch die Labilität einer $\text{Co}^{\text{III}}\text{-OO}$ Bindung bestimmt. Angenommen, die trans-Konfiguration sei zerfallsaktiver, hat dies zur Folge, dass die Reaktivitäten des trans/cis- und des trans/trans-Isomeren praktisch nicht unterscheidbar sind. In den Isomeren der Abb. 10 ist je eine Koordinationsstelle «offen»; die entsprechenden Aquokomplexe sind sehr labil mit Zerfallskonstanten $k > 1 \text{ s}^{-1}$ und können kaum isoliert werden. Substitution mit NH_3 führt zu einer bedeutenden Stabilisierung: Die Zerfallskonstanten sind um mindestens einen Faktor 100 erniedrigt ($k \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) und die Pro-

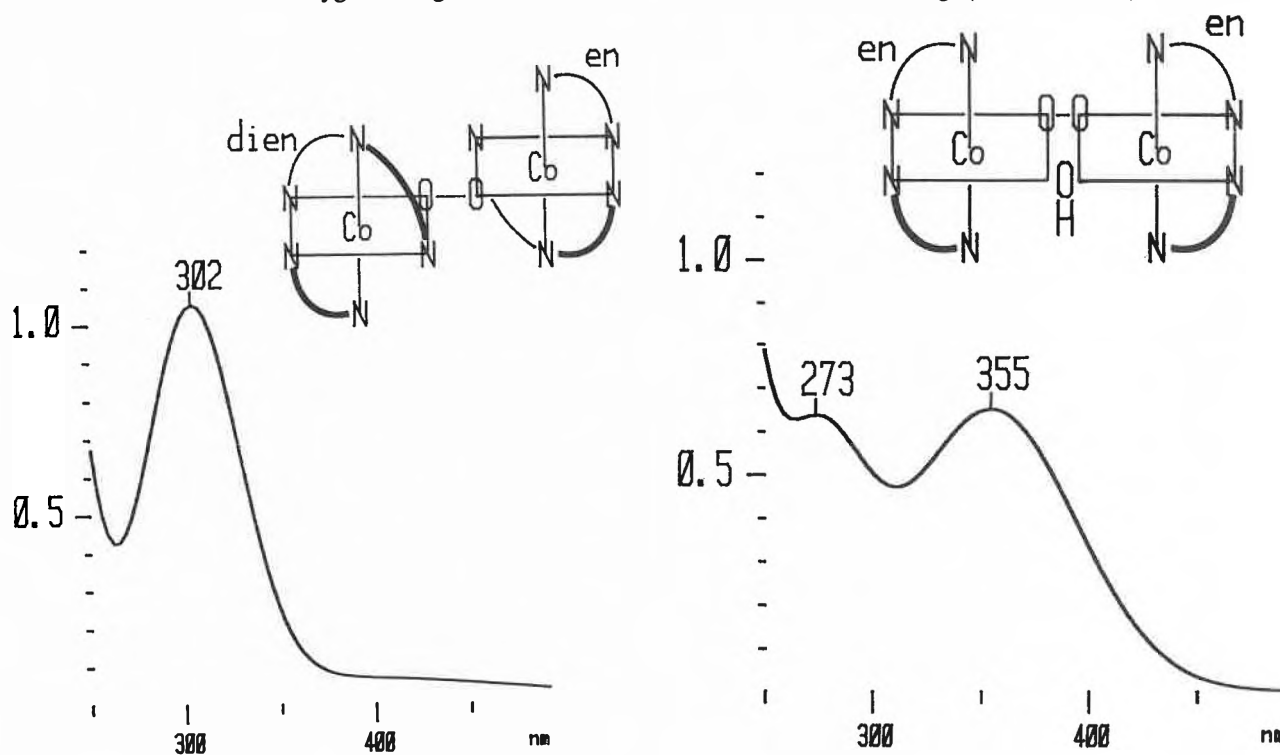


Abb. 9: Typische UV/VIS-Spektren von μ -Peroxodikobalt(III)-Komplexen.

(a) $[(\text{dien})(\text{en})\text{CoOOC}(\text{en})(\text{dien})]^{4+}$.

(b) $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$.

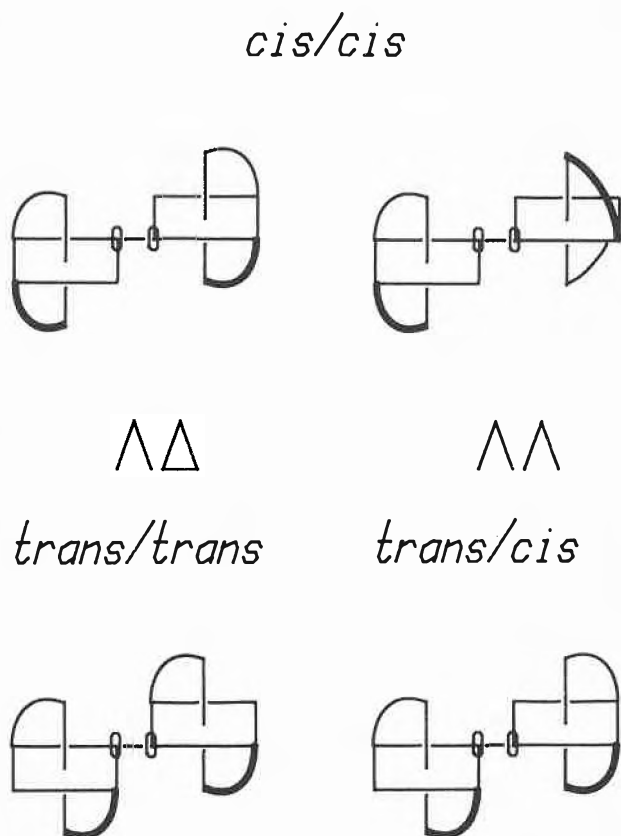


Abb. 10: Isomere von $[(en)_2(X)CoOOC(X)(en)_2]^{4+}$.

dukte können aus dem Oxygenierungsgemisch präparativ gewonnen werden [16].

Die vorliegende Studie befasst sich mit der Oxygenierung gemischter Kobalt(II)-Komplexe mit Ethylendiamin und Azid. Grundsätzlich können die in Abb. 10 dargestellten Isomeren erwartet werden. Die Basizität von N_3^- ist zwar bedeutend geringer als jene von NH_3 , doch sind viele stabile Azido-Übergangsmetallkomplexe bekannt [17]. Die schwächere σ -Donorwirkung des N_3^- mag durch π -Akzeptoreigenschaften kompensiert sein, die durch niedrig gelegene unbesetzte Molekülorbitale gegeben sind. Azid ist darüber hinaus verschiedentlich als Brückenligand nachgewiesen worden, und es war daher interessant zu prüfen, ob N_3^- sich als zusätzliche Brücke — einatomig oder dreiatomig — in zweikernigen μ -Peroxo-komplexen eignet.

Experimentelles

In schwach alkalisch gepufferter Lösung werden die Liganden in Form von Ethylendiamindihydrochlorid und NaN_3 vorgelegt, dann Kobalt(II) in der Konzentration $2 \cdot 10^{-4}$ M zugesetzt und gleichzeitig ein kräftiger Sauerstoffstrom durch die Lösung geblasen. Die $[en]$ war in der Regel konstant und so gewählt, dass die Ausbildung von $[Co(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$ garantiert ist, wobei sowohl das trans- als auch das cis-Isomere vor-

liegen kann. Die $[N_3^-]$ wurde in weiten Grenzen variiert. Die oxidative Addition ist vergleichsweise rasch und zeigt sich sofort durch eine intensive gelbe bis braune Lösungsfarbe.

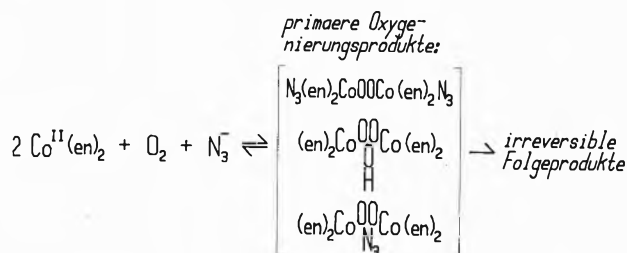


Abb. 11: Reaktionsschema einer Oxygenierung.

Die spektralphotometrische Verfolgung des Oxygenierungsprozesses liefert eine riesige Masse von Extinktionszeit-Daten, die zwar gut reproduzierbar ist, deren numerische Analyse aber keine fruchtbaren Resultate zeitigt. Die grosse Zahl der Produkte und der möglichen simultanen und konsekutiven Reaktionsschritte macht dies verständlich. Wir fanden jedoch ein experimentelles Procedere, welches zu eindeutigen Informationen über die uns interessierenden primären Oxygenierungsprodukte führt. Der in Abb. 11 schematisch dargestellte Oxygenierungsprozess wird durch Injektion einer edta-Lösung so «gestört», dass sich die komplexe Kinetik auf ein System von parallelen Zerfallsreaktionen reduziert (Abb. 12). Die Sauerstoffaddition wird dadurch vollständig blockiert, da das verfügbare Co^{II} jetzt komplexiert und $Co^{II}edta$ oxygenierungsinaktiv ist. Einige der bereits gebildeten primären Oxygenierungsprodukte zerfallen zu Kobalt(II) unter reduktiver Elimination von O_2 . Dies ist, soweit bisher untersucht, die vorherrschende Reaktivität der μ -Peroxo-dikobalt(III)-Komplexe [18] (Abb. 12). Andere der im Oxygenie-

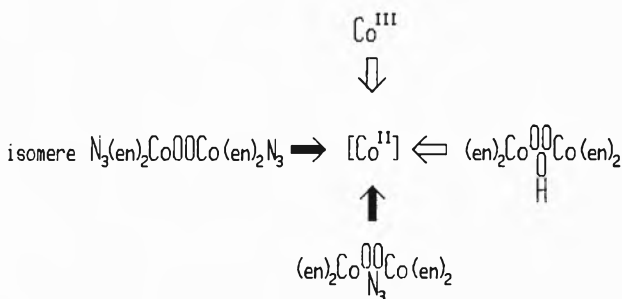


Abb. 12: Zerfall der kinetisch labilen Oxygenierungsprodukte nach Blockierung der Reoxygenierung.

prozess gebildeten Produkte, vorab die mononuklearen Kobalt(III)-Komplexe, sind inert oder kinetisch zu stabil und tangieren daher die kinetische Analyse der Extinktionsdaten nicht.

Abb. 13 zeigt ein typisches Beispiel der nach edta-Injektion beobachteten Extinktionsänderungen. Es handelt sich dabei immer noch um ein relativ komple-

xes Reaktionsgeschehen, dem mit herkömmlichen graphischen Methoden kaum vernünftige kinetische Information entnommen werden kann. Die numerische Analyse der Extinktions/Zeitdaten vermag jedoch den kinetischen Prozess in eine Serie eindeutig definierter Teilschritte aufzulösen. Der Vorteil des Multiwellenlängenexperiments liegt darin, dass die mehrdimensionale Datenreduktion uns auch die vollständigen UV/VIS-Spektren der reagierenden Partikeln liefern kann, selbst wenn diese weder isolierbar noch in einem separaten Lösungsversuch direkt beobachtbar sind. Da die zerfallenden μ -Peroxo-komplexe sehr stark absorbieren und die Zerfallsprodukte vergleichsweise «farblos» sind, können im vorliegenden

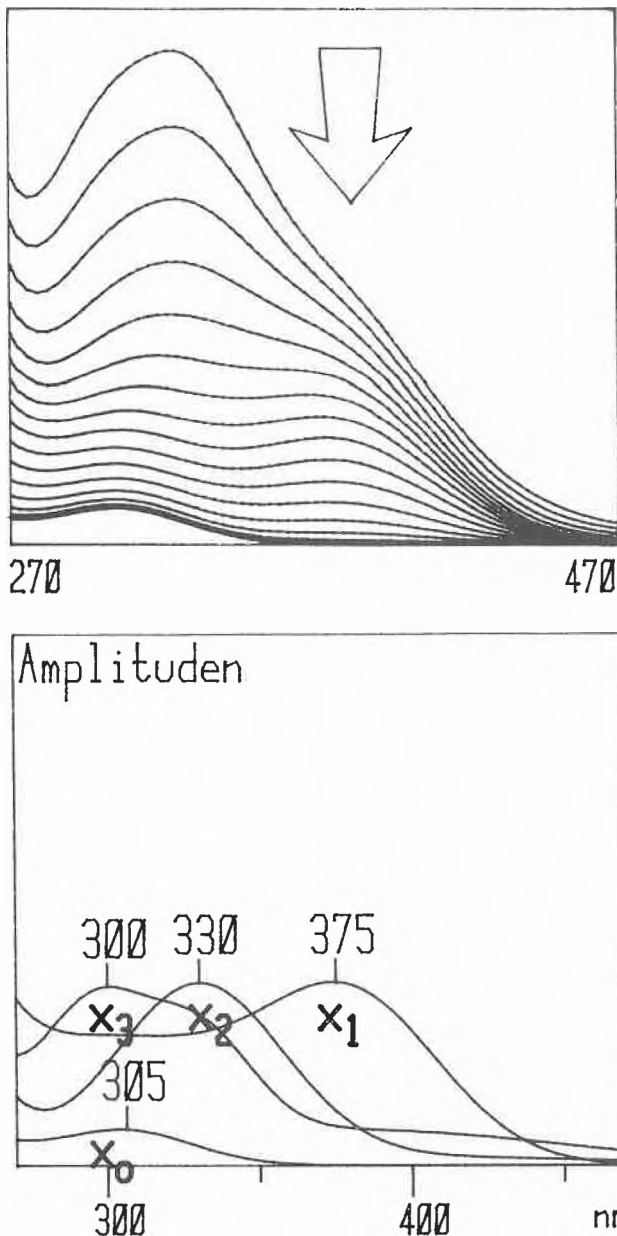


Abb. 13: (a) Beobachtete spektrale Änderungen bei der Reaktion von edta mit einem Oxygenierungsgemisch. (b) Berechnete Reaktionsamplituden.

System die Zerfallsamplituden direkt mit den Spektren identifiziert werden.

Aus dem ganzen, experimentell erfassten Wellenlängenbereich werden je nach Komplexität der spektralen Veränderungen 20-40 ($= q$) Wellenlängen ausgewählt und die zu s Reaktionszeiten bestimmten Extinktionsmessungen in eine Matrix Y der Dimension $q \times s$ gebracht. Das oben beschriebene Optimierungsverfahren zerlegt und reduziert Y in einen linearen Amplitudenteil X und in den die exponentiellen Terme mit den Geschwindigkeitskonstanten k enthaltenden Zeitteil Z (4).

Abb. 13b zeigt das Resultat der numerischen Datenanalyse. Der ganze Prozess ist in drei zeitliche Phasen zerlegt und die drei Amplituden \vec{x}_1 , \vec{x}_2 und \vec{x}_3 stellen die Absorptionsspektren von drei simultan zerfallenden Komplexen dar.

Resultate

Das oben beschriebene experimentelle Verfahren zur «Einfrierung» der Oxygenierungsgleichgewichte (Abb. 11) erlaubt die Ermittlung der in der Reaktionslösung zu bestimmten Reaktionszeiten vorliegenden Komplexe und ihrer relativen Konzentrationen, eine «Momentaufnahme» also des sich sukzessive verwandelnden Oxygenierungsgemisches. Im Optimierungskalkül sind Amplituden und Geschwindigkeitskonstanten stets eindeutig verknüpft und das Experiment liefert somit zugleich die Zerfallskonstanten der beobachteten Partikeln. Komplexe, die im Vergleich zur gewählten Dauer des Zerfallsexperiments — typischerweise etwa 1000 Sekunden — nur sehr langsam dissoziieren, erscheinen in der Amplitude \vec{x}_0 , dem berechneten Restspektrum der Reaktionslösung. Unabhängig vom Alter der Lösung und von den eingesetzten Ligandkonzentrationen beobachtet man stets die gleichen Amplitudenmaxima und gut reproduzierbare Geschwindigkeitskonstanten. Dies belegt die Zuverlässigkeit der Methode.

In Abwesenheit von N_3^- bildet sich hauptsächlich das μ -Peroxo- μ -hydroxo-bis(bis(ethyldiamin)kobalt(III))-Ion (vgl. Abb. 9 und 14a). Der Zerfall dieses doppelt verbrückten Komplexes ist äusserst langsam ($k < 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) und er verhält sich daher im oben beschriebenen edta-Experiment kinetisch inert; sein Spektrum spiegelt sich in \vec{x}_0 wieder. Die eine Zerfallsamplitude (\vec{x}_1), die der Optimierungsprozess liefert, ist vernachlässigbar klein und wahrscheinlich chemisch nicht relevant.

Eine Azidkonzentration von 0.02 M genügt bereits, um die Bildung des μ -Peroxo- μ -hydroxokomplexes weitgehend zu verhindern; das geringfügige Restspektrum lässt die kinetisch inerte Partikel nur noch andeutungsweise erkennen (Abb. 14b). Stattdessen tritt eine Zerfallsamplitude \vec{x}_1 mit Maximum bei 375 nm auf, die zunächst nicht identifiziert werden konnte. Daneben erscheinen kleinere Anteile von rascher zer-

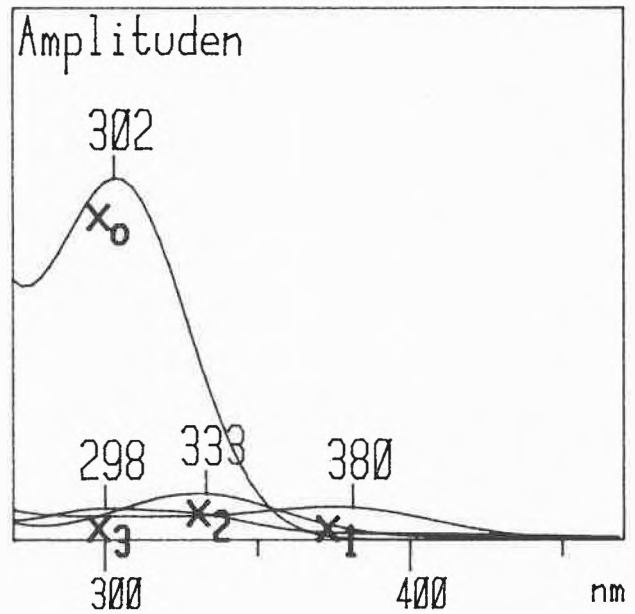
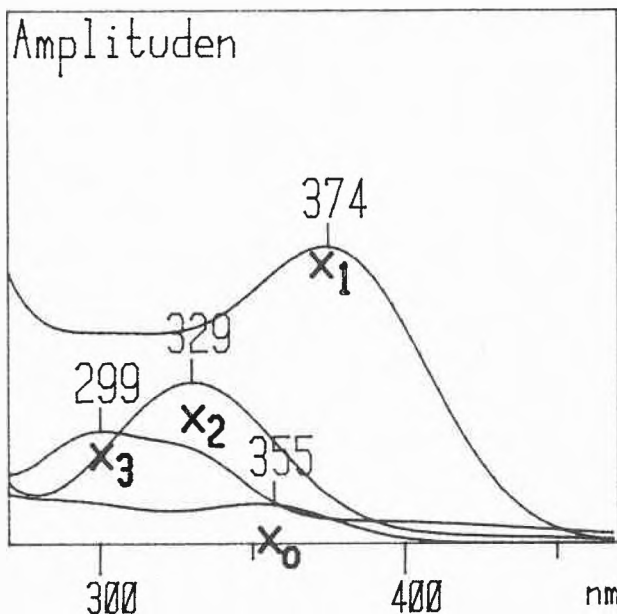
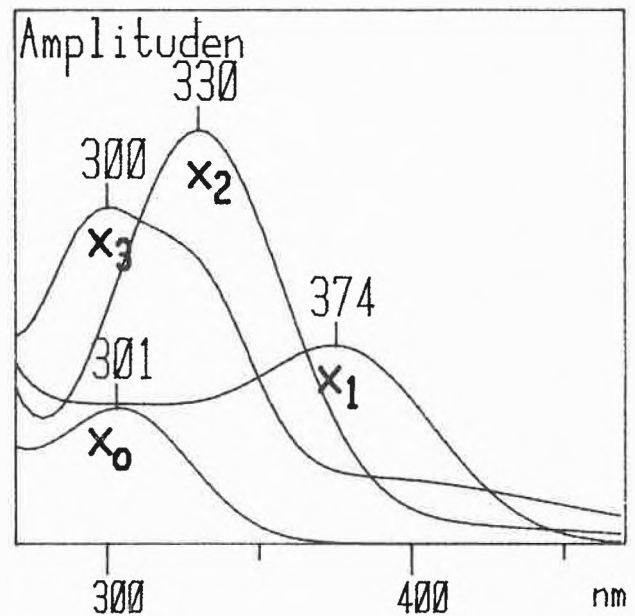
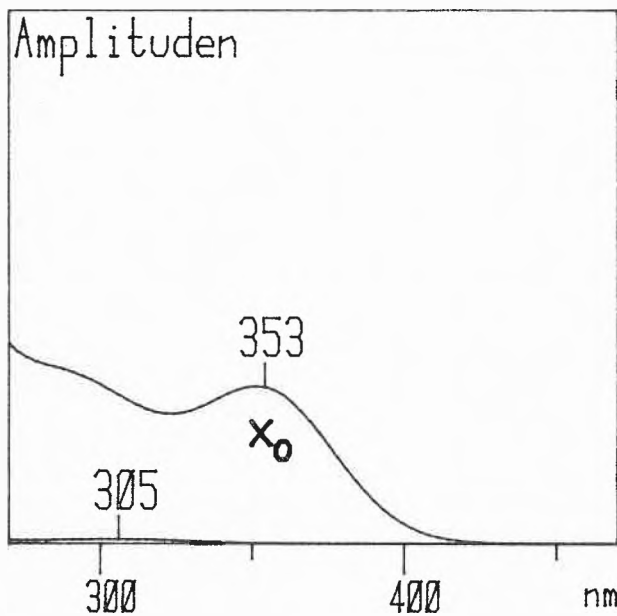


Abb. 14: Kinetische Analyse eines Oxygenierungsgemisches. (a) Oxygenierung von $\text{Co}(\text{en})_2^{2+}$ in Abwesenheit von N_3^- , (b) mit $[\text{N}_3^-] = 0.02 \text{ M}$.

Abb. 15: Kinetische Analyse eines Oxygenierungsgemisches. (a) Oxygenierungsprodukte von $\text{Co}(\text{en})_2^{2+}$ in Gegenwart von 0.15 M N_3^- nach 60 s; (b) nach 4000 s.

fallenden Partikeln (Amplituden \vec{x}_2 und \vec{x}_3), deren Spektren auf einfach verbrückte μ -Peroxo-Komplexe schließen lassen. Wachsende $[\text{N}_3^-]$ erhöht deren Konzentration auf Kosten des langsamer zerfallenden Komplexes mit breiter Bande und Maximum bei 375-380 nm. In dem in Abb. 15a dargestellten Versuch war $[\text{N}_3^-] = 0.15 \text{ M}$.

Das Alter der Oxygenierungslösung im Zeitpunkt der edta-Injektion beeinflusst das Amplitudenbild ebenfalls in signifikanter Weise: die Konzentration der zerfallsaktiven Komplexe nimmt ab zugunsten irreversibler Oxygenierungsprodukte, hauptsächlich mononukleare Mono- und Diazido-bis(ethylendiamin)-

kobalt(III)-Ionen, deren Spektren aus der Literatur bekannt sind [19] (Abb. 15b).

Mit Sicherheit lassen die kinetischen Experimente die Bildung von mindestens drei μ -Peroxo-Komplexen A erkennen, die N_3^- entweder als normal koordinierten einzähnigen Liganden oder als Brückenliganden enthalten:

	Amplitude	Absorptionsmaximum	Zerfallskonstanten (25°)
A_1	\vec{x}_1	383 nm	$1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
A_2	\vec{x}_2	333	$6 \cdot 10^{-2}$
A_3	\vec{x}_3	298	$2 \cdot 10^{-1}$

Die Geschwindigkeitskonstanten variieren geringfügig mit der Ionenstärke des Reaktionsmilieus und mit der Konzentration des zugefügten *edta*. *edta* liegt im schwach alkalischen Milieu als Anion mit der Ladung 3- vor und eine elektrostatische Interaktion mit dem zweikernigen Kation, dessen Ladung 2+ oder 3+ beitragen kann, muss daher erwartet werden. Die beobachtete geringfügige Geschwindigkeitserniedrigung deutet auf Ionenpaarbildung.

Den drei Amplitudenspektren lassen sich bestimmte zweikernige peroxoverbrückte Komplexe zuordnen. Bei den leichter dissoziierbaren Partikeln A_2 und A_3 , welche im Bereich 290-350 nm absorbieren, dürfte es sich mit grösster Wahrscheinlichkeit um *cis*- und *trans*- μ -Peroxo-bis[bis(ethylendiamin)azido-Kobalt(III)] handeln:

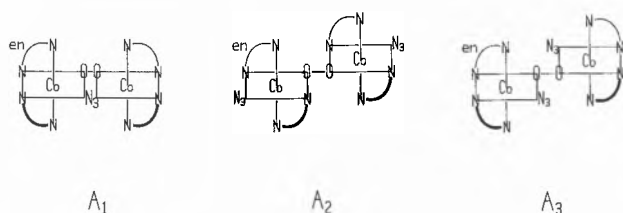


Abb. 16: Schematische Darstellung der identifizierten μ -Peroxidkobalt(III)-Komplexe.

Sie treten stets paarweise auf und ihr Konzentrationsverhältnis ist nicht von der $[N_3^-]$ im Reaktionsmilieu abhängig. Die entsprechenden isomeren Bis(Amin)-Komplexe sind etwas stabiler ($k = 5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) und im übrigen kinetisch nicht unterscheidbar, weil das Ligandfeld vergleichsweise homogen ist. Die durch den schwächeren Donor N_3^- erzeugte Unsymmetrie wirkt destabilisierend und führt zu signifikant verschiedenen Zerfallskonstanten $k = 0.2$ bzw. 0.06 s^{-1} . Das *trans*-Isomere (Amplituden \bar{x}_2) hat ein einbandiges, das *cis*-Isomere (Amplituden \bar{x}_3) dagegen ein deutlich zweibandiges Ladungstransferspektrum). Dies stimmt mit den Resultaten eines kürzlich publizierten Spektrenvergleichs überein [13].

Die Tatsache, dass A_1 schon bei geringer $[N_3^-]$ gebildet wird, sowie die höhere kinetische Stabilität dieser Partikel und ihr breitgezogenes Ladungstransferspektrum sprechen für die doppelt verbrückte Spezies (vgl. Abb. 9). Der Nachweis, dass es sich bei A_1 tatsächlich um einen μ -Peroxo- μ -azido-Komplex (Abb. 16) handeln muss, konnte auf präparativem Wege erbracht werden [20]. Der Ersatz von Ethylendiamin durch N,N,N-Tris(2-aminomethyl)amin (= *tren*) erzwingt die *cis*-Konfiguration und führt im allgemeinen zu einer Stabilisierung des zweikernigen Gerüsts [18].

$[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2, \text{N}_3)\text{Co}(\text{tren})](\text{ClO}_4)_3$ konnte gut kristallin erhalten werden und die Strukturaufklärung mittels Röntgendiffraktion [21] bestätigte die doppelt verbrückte Struktur (Abb. 16, A_1).



Silvio Fallab

geboren 1925 studierte an der Universität Basel und doktorierte unter Prof. Hans Erlenmeyer auf organisch synthetischem Gebiet. Nach der Promotion 1950 pendelte 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.



Marcel Maeder

Chemistudium an der Universität Basel. 1980 Abschluss des Doktorats und Promotion aufgrund einer Arbeit über die Reaktivität von μ -Peroxidkobalt(III)-Komplexen mit Aminen und Aminocarbonsäuren. 1980-83 Assistent am Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel. Unterrichtet in den Chemiepraktika und Fortsetzung der Studien zur Anwendung numerischer Methoden in der Reaktionskinetik und bei Problemen komplexer Gleichgewichtssysteme.

Seit Oktober 1983 mit einem Stipendium des Schweizerischen Nationalfonds an der Australian National University in Canberra. Forschung auf dem Gebiete der Spektroskopie von Koordinationsverbindungen.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt-Nr. 2.432-0.79) und der Ciba-Geigy AG für die finanzielle Unterstützung ihrer Studien über μ -Peroxidkobalt(III)-Komplexe.

Literaturverzeichnis

- 1 P.R. Bevington: «Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences», New York 1969; P. Gans, Coord. Chem. Rev. 19, 99 (1976).
- 2 A.D. Zuberbühler und Th. Kaden: Chimia 31, 442 (1977).
- 3 S. Fallab: Chimia 37, 128 (1983).
- 4 J. Wei und C.D. Prater: Adv. Catalysis 13, 203 (1962).
- 5 J.M. Warner, G.D. Christian, E.R. Davidson und J.B. Callis:

- Anal. Chem. 49, 564 (1977).
 6 M. Maeder und H. Gampp: Anal. Chim. Acta 122, 303 (1980).
 7 E.R. Malinowsky: Anal. Chem. 49, 606 & 612 (1977).
 8 H. Gampp, M. Maeder und A.D. Zuberbühler: Talanta 27, 1037 (1980).
 9 H. Rutishauser: Vorlesungen über numerische Mathematik, Bd. I, Basel 1976, p. 92.
 10 D.W. Marquardt: J. Soc. Ind. Appl. Math. 11, 431 (1963).
 11 G.M. Riclohr und D.W. Margerum: Anal. Chem. 49, 2090 & 2098 (1977).
 12 F.J. Knorr und J.M. Harris: Anal. Chem. 53, 272 (1981).
 13 S. Fallab und M. Zehnder: Helv. 67 (1984) 392.
 14 J.R. Fritch, G.G. Christoph und W.P. Schaefer: Inorg. Chem. 12 (12973) 2170.
 15 U. Thewalt und M. Zehnder: Helv. 60 (1977) 2000.
 16 M. Zehnder und S. Fallab: Helv. 55 (1972) 1696.
 17 Z. Dori und R.F. Ziolo: Chem. Revs. 73 (1973) 247.
 18 S. Fallab und P.R. Mitchell: Advances in Inorganic and Bioinorganic Mechanisms, Vol. 3, im Druck.
 19 P.J. Staples und M.L. Tobe: J. Chem. Soc. 1960, 4812.
 20 R. Heiniger: Dissertation Basel 1983.
 21 M. Zehnder: unpubliziert.

Nachrichten aus Wissenschaft und Technik

Umfrage über Weiterbildungskurse

Hintergründe zur Umfrage

Einen hohen Bildungsstand seiner Mitarbeiter strebt jedes Unternehmen schon bei der Einstellung an, denn ein hoher Wissensstand bezüglich seiner Tätigkeit ist ein Wertmassstab für einen wissenschaftlichen Mitarbeiter, also ein Produktionsfaktor und ein Beitrag zur Sicherung der unternehmerischen Zukunft.

An Hochschulen und HTL werden während des Studiums hauptsächlich die Grundlagen eines Fachgebiets gelehrt und erst, wenn in einem neuen Fachbereich ein geordnetes und gesichertes Wissen vorhanden ist, wird es im allgemeinen in den Lehrbereich aufgenommen. Dies führt dazu, dass vom Moment des Schulabgangs unserer Schulsack mehr oder weniger rasch an Gewicht verliert, der Inhalt veraltet, und jedermann weist deshalb einen Nachholbedarf an fachspezifischem Wissen in denjenigen Teilbereichen, in denen er nicht an der Front mitarbeitet, auf.

Die Hochschulen und HTL, speziell aber die Fachverbände, haben diesen Zusammenhang erkannt und bieten deshalb Lehrgänge zur Ergänzung des Studiums an. Die Kurse sind vor allem gedacht für Absolventen, die in der Industrie tätig sind und keine Ausbildung in gewissen Fachbereichen erhalten haben, oder deren Wissen nicht mehr dem neuesten Stand entspricht und die demzufolge ein Bedürfnis für einen «Wiederholungskurs» verspüren. In Deutschland ist dieses Kurswesen schon gut ausgebaut und dank der Tätigkeit von DECHEMA (Deutsche Gesellschaft für chem. Apparatewesen) und GVC (VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen) bestens bekannt. In der Schweiz werden vereinzelt Kurse angeboten, es fehlt aber an einer systematischen Förderung der Weiterbildung im Bereich Technische Chemie, Verfahrens- und Chemieingenieur-Technik.

Die Schweiz. Akademie der technischen Wissenschaften SATW unterhält mit den obenerwähnten Deutschen Fachverbänden, die in der Deutschen Vereinigung für Chemie- und Verfahrenstechnik DVCV zusammengeschlossen sind, eine ständige Arbeitsgruppe, die sich diesem Fragenkomplex angenommen hat. Diese Arbeitsgruppe «Stoffumwandlungstechnik» hat deshalb bei den entsprechenden Mitgliederverbänden der SATW (Schweiz. Chemikerverband und SIA-Fachgruppe für Verfahrens- und Chemieingenieur-Technik) im letzten Winter eine Umfrage über wünschenswerte Weiterbildungskurse durchgeführt, wie sie analog 1983 in der DVCV abgeschlossen worden ist.

Aufbau des Fragebogens und Zielpublikum

Um die Resultate der Deutschen und Schweizer Umfrage besser vergleichen zu können, wurde der gleiche Fragebogen benützt, wobei nur wenige Begriffe dem schweizerischen Sprachgebrauch angepasst worden sind.

Die total 63 möglichen Kurstitel, nach deren Wünschbarkeit gefragt wurde, sind den 12 Fachbereichen entnommen:

1. Prozesskunde (Prozesse, Grundlagen der Verfahrensentwicklung, neue und alternative Verfahren)

2. Chemische Reaktionstechnik
3. Thermische und Mechanische Grundoperationen der Verfahrenstechnik
4. Biotechnologie
5. Elektrochemie
6. Messen und Regeln, Automatisierung
7. Werkstofftechnik
8. Sicherheitstechnik
9. Mathematische Methoden und Technische Informatik
10. Wirtschaftliche Problemstellungen
11. Lebensmittelverfahrenstechnik
12. Abwassertechnik

Neben den gewünschten Kursen wurde auch nach der beruflichen Stellung, der Ausbildung und dem Alter des Antwortenden gefragt. Es wurden ca. 1400 Fragebogen an die Mitglieder des Schweiz. Chemikerverbands (ca. 1000) und an die Mitglieder der SIA-Fachgruppe (360) verschickt.

Resultate der Umfrage

Von den ausgesandten Fragebogen sind total 270 (SChV 181 und SIA 89) zurückgesandt worden, was dem guten Rücklauf von 10% entspricht. Die Antwortenden sind tätig

	SIA	SChV
in der Chem. Industrie	58%	72%
in Ingenieurfirmen	15%	5%
in Apparatebaufirmen	22%	6%
in der Wissenschaft	3%	9%
oder im öffentl. Dienst	1%	8%

Von der Ausbildung her haben 37% Ingenieure, 62% Chemiker und 1% Biologen geantwortet, wovon rund 2/3 älter als 40 und nur 5% jünger als 30 sind (jüngere Mitglieder sind offenbar mit ihrem Schulwissen noch eher zufrieden!).

In der folgenden Zusammenstellung sind die wichtigsten Kurse aufgeführt, die von einem grossen Prozentsatz der Antwortenden (mehr als 70%) als «sehr erwünscht» (Kurse, an welchen der Antwortende oder ein Mitarbeiter seiner Firma früher oder später teilnehmen würde) oder als «erwünscht» (prinzipiell wichtig, aber heute kein eigener Bedarf) eingestuft wurden. Wegen der verschiedenen Interessen der beiden Fachverbände wurde für SIA und SChV eine separate, zum Vergleich mit den deutschen Resultaten aber auch eine gemeinsame Auswertung aufgestellt:

Schweiz. Chemikerverband (total 181 Antworten)

Rang	Titel	Anzahl Antworten	%
1.	Neue Verfahren und alternative Verfahren für wichtige Chemieprodukte (Kategorie Prozesskunde)	145	80

2.	Planen und Auswerten von Versuchen (Kategorie Math. Methoden und technische Informatik)	140	77
3.	Messen und Regeln in der Chem. Techn. (anwendungsnahe Experim. Kurs mit Praktikum) (Kategorie Messen und Regeln)	136	75
4.	Automatisierung chemischer Prozesse (Kategorie Messen und Regeln)	130	72
5.	Sicherheitstechnik in der chem. Industrie	129	71

SIA Fachgruppe für Verf.- und Chemieing.-Technik (total 89 Antworten)

Rang	Titel	Anzahl Antworten	%
1.	Automatisierung chem. Prozesse (wie oben 4.)	71	80
2.	Planung und Bau verfahrenstechnischer Anlagen (Kat. wirtschaftl. Problemstellung)	71	80
3.	Fest-Flüssig-Trennung (Kategorie therm. u. mech. Grundoperationen)	68	76
4.	Messen u. Regeln in der chem. Industrie (wie oben 3.)	67	75
5.	Kosten und Wirtschaftlichkeitsberechnung bei der Projektierung verf. techn. Anlagen (Kat. wirtschaftl. Problemstellung)	67	75
6.	Membranverfahren (Kategorie therm. u. mech. Grundoperationen)	64	72
7.	Neue Verfahren und alternative Verfahren für wichtige Chemieprodukte (wie oben 1.)	63	71
8.	Dosieren von Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen (Kat. Messen und Regeln)	63	71

Die fünf wichtigsten Kursbegehren

SChV + SIA (und Vergleich mit DVCV)

Rang	Titel	SChV + SIA		DVCV		
		Anzahl	%	Rang	Anzahl	%
1.	Neue Verfahren und alternative Verfahren (Rang 1 bei SChV) (Rang 2 bei SIA)	208	77	1	792	81
2.	Messen und Regeln (Rang 3 bei SChV) (Rang 4 bei SIA)	203	75	4	764	78
3.	Planen u. Auswerten von Versuchen (Rang 2 bei SChV) (Rang 10 bei SIA)	202	75	14	707	72
4.	Automatisierung chem. Prozesse (Rang 4 bei SChV) (Rang 1 bei SIA)	201	74	3	771	79
5.	Sicherheitstechnik in der chem. Industrie (Rang 5 bei SChV)	190	70	6	750	77

Folgerungen

Welche Kurse möchten nun die Antwortenden angeboten erhalten, die sie selbst oder ihre Kollegen mit grosser Wahrscheinlichkeit besuchen würden? An erster Stelle steht sowohl in der Schweiz (wie auch in Deutschland) das Verlangen nach einer Orientierung über «Neue Verfahren und alternative Verfahren zur Herstellung wichtiger Chemieprodukte». Man möchte offensichtlich mehr wissen über den Einsatz neuer Rohstoffe, über die bessere Ausnutzung der Energie und der Rohstoffe, und vielleicht auch über Prozesse, die zu einer höheren Wertschöpfung in der chemischen Industrie führen.

Das Hauptbegehren der Mitglieder der SIA-Fachgruppe für Verfahrens- und Chemieingenieur-Technik widerspricht unserer Auffassung nach diesem Trend nicht. Für den Ingenieur ist die Automatisierung chemischer Prozesse zu einem grossen Teil auch identisch mit einer besseren Oekonomie und Oekologie eines bestehenden oder neuen Verfahrens.

Die weniger häufig gewünschten Kursthemen (ab Rang 2) sind meist bestehende Vorlesungsthemen von Hochschulen und Technika, was darauf hindeutet, dass die Antwortenden in der Industrie eine Tätigkeit ausüben, über die sie an der Hochschule zu wenig gehört haben. Möglicherweise ist auch die Entwicklung in diesen Gebieten so rasch fortgeschritten, dass der Antwortende gerne darüber wieder orientiert und auf den aktuellen Wissenstand gebracht werden möchte. Eine Ausnahme bildet dabei die «Sicherheitstechnik in der chem. Industrie», über die an Schulen eine systematische Ausbildungsmöglichkeit bisher fehlt.

Ein Vergleich der Antworten der beiden Schweizer Gesellschaften mit denjenigen der Deutschen DVCV zeigt die gute Übereinstimmung der Wünsche im ersten Rang. «Automatisierung» und «Sicherheit» sind auch als wichtig erachtet worden, während «Messen und Regeln» sowie «Versuchsplanung» nicht so gefragt sind. Dies kann vielleicht auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass diese Kurse bereits in Deutschland angeboten und relativ gut besucht werden.

Es gilt nun, im Rahmen der Schweizerisch-Deutschen Arbeitsgruppe «Stoffumwandlungstechnik» zu prüfen, wie und durch wen die festgestellten Bedürfnisse im Weiterbildungskurswesen abgedeckt werden können. Dabei werden auch Fragen der Verteilung der Kursorte auf den Deutschen Sprachraum und der Finanzierung zur Diskussion stehen.

W. Richarz

Sens et Limités de la Recherche Scientifique

Lec chercheur à la recherche de lui-même

«Désormais la science met en question l'homme. Jusqu'à hier, elle répondait aux questions que l'homme s'était toujours posés; et le XIX^e siècle aura été, avec l'aurore du XX^e, celui de la science triomphante.

Double triomphe, en vérité: celui d'abord, des techniques. Nos parents ont vécu le passage des lampes à l'huile à l'interrupteur électrique, du char à bancs à l'automobile, du cerf-volant à l'aérobuse. Le monde environnant s'est ainsi transformé de 1880 à 1980 bien d'avantage que de l'ère néolithique à l'apparition des premiers chemins de fer.

Toutefois ce triomphe de la technique, si spectaculaire, ne doit pas cacher celui, parallèle, de la science même: entendons ici moins des sciences en général que de l'idée de science telle qu'elle a accompagné, sur la lancée de l'esprit d'analyse né avec Leibniz, tout le XIX^e siècle et une bonne partie (aujourd'hui encore chez certains) du XX^e. Cette idée a été exprimée par Laplace, en des termes qu'il vaut la peine de reproduire: «Une intelligence nature est animée et la situation respective des êtres qui la composent, si d'ailleurs elle était assez vaste pour soumettre ces données à l'analyse, embrasserait dans ma même formule les mouvements des plus grands corps de l'univers et ceux du plus léger atome: rien ne serait incertain pour elle, et l'avenir, comme le passé, serait présent à ses yeux.

Or, c'est cette idée de la science, celle, en un mot, d'un savoir absolu, ou plutôt d'un progrès indéfini mais constant des certitudes, que met en question la seconde moitié de notre siècle. Et un effet, contre cet idéal d'un savoir total et illimité sont venus buter, en physique, les relations d'«incertitude» et, en mathématiques, les théorèmes de limitation de Goedel. Et plus récemment, à l'idéal d'un ordinateur contentant tout le savoir possible sur le corps humain et ses affections — ordinateur apte de surcroît à poser mécaniquement un diagnostic —, se substitue, en réaction, un certain retour à l'hippocratismes, la clinique reprenant à son compte ce que le laboratoire prétendait lui ôter. De même, en sciences juridiques, le formalisme déductif agonise, tandis que les logiques naturelles ou intensionnelles, héritées d'Aristote, remplacent peu à peu la rigueur des systèmes nés avec Russell et Wittgenstein. Et à l'historicisme explicatif de la fin du XIX^e siècle succède aussi la souplesse interprétative de l'histoire des mentalités.

Ainsi les sciences, chacune pour soi, et avec elles l'idée de science qui leur était commune, ont progressivement moins attesté qu'elles ne se sont vues contestées. La science s'est donc mise elle-même en question, et c'est pourquoi, désormais, elle met l'homme en question: l'homme en général, et au premier chef le savant lui-même. Aussi s'agit-il maintenant de poser, à nouveau mais dans un nouveau contexte, la question de la science. Question, à nos yeux, plus décisive que celle de la seule technique (et des méfaits qu'on lui impute souvent avec trop de légèreté): car s'il est vrai que celui qui sait, peut, il ne peut jamais qu'en proportion de ce qu'il sait, si bien que tout pouvoir technique est subordonné au savoir.

La question de la science, c'est donc d'abord la question du savoir avant qu'elle ne devienne celle de son application technique. Ces deux questions, toutefois, cohabitent dans ce que notre siècle appelle la «recherche scientifique». Or, aujourd'hui, cette recherche scientifique apparaît de moins en moins validée par ses propres vertus: il y faut de surcroît cette question posée sur son sens et ses limites. En un mot, le chercheur ne peut plus guère, désormais, «chercher» (quoi que ce soit), sans, du même coup, se chercher lui-même.

Des chercheurs à la recherche d'eux-mêmes. Réunis, ou plutôt s'étant spontanément réunis (on lira dans la Postface comment et dans quelles conditions), ils ont posé, chacun pour soi et en relation avec leur domaine de recherche, mais soudés ensemble autant par la pratique du dialogue que par un même souci, la question de la recherche scientifique, de son sens, de ses limites. A cette question, ils n'ont pas prétendu répondre: ils ont tenté d'interroger leur discipline, c'est-à-dire de s'interroger eux-même.

Au cas où vous aimeriez approfondir les réflexions évoquées dans cette «Préface», nous vous proposons de lire le livre — qui vient de sortir — intitulé «Le chercheur à la recherche de lui-même — sens et limites de la recherche scientifique». Il a été publié avec l'aide de l'Université de Lausanne, par les Presses polytechniques romandes, Cité universitaire, CH-1015 Lausanne. Les 10 contributions abordent le thème du sens et des limites en philosophie, mathématiques, physique, technique, médecine, psychiatrie, droit, économie politique, histoire et théologie.

[Quelle: Bulletin 1984/1 der SNG]

Japan bei der Laser-Urananreicherung dabei

(SVA) Wie das japanische Institute of Physical and Chemical Research (IPCR) Ende März 1984 mitteilte, hat es einen abstimmbaren Raman-Infrarot-Laser entwickelt, der mehrere Erfordernisse im Hinblick auf die Isotopentrennung schwerer Metalle und damit auf

die Urananreicherung erfüllt. Das japanische System erbringt eine Pulsenergie von 1,7 J an einem Wellenlängenbereich von 13 bis 18 μm . Es besteht aus einem Hochleistungs-CO₂-Laser mit 9 bis 11 μm sowie einem Raman-Oszillator, der die Laser-Lichtpulse durch den Raman-Effekt in tiefgekühltem Wasserstoffgas von -200°C mit einer Effizienz von 80% in Lichtpulse von 13 bis 18 μm umwandelt. Damit verfügen die Japaner über eine starke Laserlichtquelle im interessanten Wellenlängenbereich um 16 μm , der für die Laser-Isotopentrennung mit molekularem UF₆-Gas erforderlich ist.

Es sei daran erinnert, dass das amerikanische Department of Energy (DOE) 1982 im Rahmen seines AIS-Programms (Advanced Isotope Separation) aus verschiedenen modernen Methoden zur Urananreicherung das sogenannte Avlis-Verfahren (Atomic Vapor Laser Isotope Separation) zur Weiterentwicklung über den Labor-Massstab hinaus ausgewählt hat. Das Avlis-Verfahren beruht auf der Laser-Bestrahlung eines Uranatom-Metaldampfstroms. Es stellt u.a. wegen der sehr hohen Temperaturen und der Korrosivität des Uranmetaldampfs ausserordentliche technologische Anforderungen. Ein Laser-Anreicherungsverfahren, das auf der Bestrahlung von UF₆-Gasmolekülen beruht (Mlis, Molecular Laser Isotope Separation), würde in dieser Hinsicht bedeutende Vorteile bieten. Allerdings fehlte bisher der entscheidende Durchbruch bei der Entwicklung einer genügend leistungsfähigen Laserlichtquelle im dafür erforderlichen Wellenlängenbereich um 16 μm . Von den Laser-Verfahren, an denen in verschiedenen Ländern gearbeitet wird, verspricht man sich im Falle einer späteren Kommerzialisierung eine einschneidende Reduktion der Urananreicherungskosten, da hier der Isotopentrenneffekt einer einzigen Trennstufe 100 bis 1000mal grösser ist als bei den herkömmlichen Anreicherungsverfahren mit UF₆-Gasdiffusion oder mit UF₆-Gaszentrifugen.

Anglo-Soviet Insecticide Agreement

(LPS): Rapid development of Fastac high-activity pyrethoid insecticide for commercial use in the Soviet Union is a main feature of a co-operation agreement between the Agrochemical Division of Shell Petroleum International in London and the USSR Ministry of Agriculture.

Follow-up discussions in Moscow will involve Shell's field development scientists in visits to three 500-hectare field trial sites in the Soviet Republics of Azerbaijan, Russia and the Ukraine where the company is working in collaboration with the Ministry of Fruit and Vegetables.

Fastac, launched commercially last year, is the latest insecticide to be developed by the Shell research centre at Sittingbourne, south-east England, and is manufactured in the UK. It combines high biological activity with minimal environmental effects and can be used against a broad spectrum of pests on most of the world's economically important crops — cotton, small grain cereals, oil seed rape, maize, fruit, vegetables, soya beans, coffee, hops, tobacco and forestry.

Worldwide sales of Shell agrochemicals and related products are around £ 700 million. Sales to the Soviet Union have grown rapidly recently reflecting the increased demand arising from the new Food Programme in the USSR. The Soviet market now represents a leading outlet for Shell pesticides.

The Shell Agrochemical Division has six active co-operation agreements with Soviet Ministries under a frame Agreement on Scientific and Technical Co-operation between the State Committee at the Councils of Ministers of the USSR for Science and Technology and Shell International Petroleum Company Limited.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes



ILMAC 84

9. Internationale Fachmesse für
Laboratoriums- und Verfahrenstechnik,
Messtechnik und Automatik in der Chemie

Die ILMAC 84 — Laboratoriumstechnik für morgen



Am 11. September 1984 wird in Basel die ILMAC 84 eröffnet, die grösste Schweizer Schau moderner Laboratoriumstechnik im weitesten Sinn. In kompakter und übersichtlicher Art werden dem Fachmann die neuesten Entwicklungen und der Einsatz von Apparaturen und Methoden im Laboratorium und im Betrieb präsentiert. Basierend auf aktuellen wissenschaftlichen Erkenntnissen ergänzt und erneuert sich die Palette von Geräten, die im Dreijahresrhythmus von nationalen und internationalen Herstellern

angeboten werden. Der stürmische Einzug von Mikroprozessoren im Apparatebau prägt eindeutig diese Erneuerung auf allen Gebieten. Die sich abzeichnende «elektronische Roboterisierung» verdrängt den Menschen nicht aus dem Laboratorium, erleichtert ihm aber die Arbeit durch Zuverlässigkeit, Präzision, Benutzer- und Servicefreundlichkeit der Systeme. Das Denken (Programmieren, Auswerten der Resultate, Ziehen von Schlüssen) wird ihm nämlich nicht abgenommen! 380 Aussteller zeigen auf über 12'000 m² Apparate, Geräte, Methoden und Produkte von fast 1000 Lieferwerken aus 21 Ländern, ein — gegenüber 1981 — noch erweitertes Angebot ihrer «liebsten Kinder».

Traditionsgemäss organisiert der Schweizerische Chemikerverband wiederum eine Fachtagung, deren Namen zu Ehren der Stadt, welche der Chemie so grosszügig Gastrecht gewährt, in «Basler Treffen für Chemische Technik» geändert worden ist (Programm siehe S. in dieser Nummer). Verschiedene, mit der Chemie und der Chemischen Technik mehr oder weniger eng verknüpfte wissenschaftliche und technische Gesellschaften führen in diesem Rahmen ihre Fachtagungen mit interessanten Vorträgen über aktuelle Themen durch. Die nationalen und internationalen Referenten und Zuhörer lassen im neuen Kongresszentrum der Mustermesse Basel spannende Diskussionen erwarten.

Gemeinsam mit der ILMAC 84 wird auch die IPHARMEX 84 und ein Fachkongress des Schweizerischen Apothekervereins organisiert. Als Bindeglied zwischen diesen beiden Messen und Fachtagungen sei speziell auf die Vortragsreihe «Moderne Arzneiformen» vom 13. September 1984 hingewiesen, wo Experten der Pharmako-

logie moderne Applikationsformen von Arzneimitteln vorstellen: Der richtige Wirkstoff zur rechten Zeit am rechten Ort.

Wir glauben, dass mit dem «Basler Treffen für Chemische Technik» und mit der Fachmesse ILMAC 84 ein grundlegendes Bedürfnis des in der Industrie tätigen Menschen abgedeckt wird: Permanente Weiterbildung und aktuelle Information. Die grosse Besucherzahl an der letzten Veranstaltung hat dies bewiesen.

Nützen Sie wiederum die Gelegenheit: Wir laden Sie zum Besuch der ILMAC 84 und des Basler Treffens ein.

Prof. Dr. W. Richarz, ETH Zürich
Präsident der ILMAC

Chronik

Ehrungen

Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

Prof. Dr. *Heinrich Zollinger*, Professor für Textil- und Farbstoffchemie, ist von der Akademie der Wissenschaft zu Göttingen zum Korrespondierenden Mitglied ernannt worden.

Chemie-Sicherheitspreis der ESCIS 1983 für Dr. P. Jakober, HTL Burgdorf



Die ESCIS (Expertenkommission für Sicherheit in der chemischen Industrie der Schweiz) ist ein unabhängiges Gremium, das sich aus Repräsentanten der Industrie, des Bundes (BIGA), der SUVA und von Hochschulen zusammensetzt. Dieses Gremium befasst sich mit praxisnahen Sicherheitsfragen und ist bereits mit verschiedenen technisch orientierten Publikationen und Ausbildungskursen an die Öffentlichkeit getreten. Eines seiner wesentlichsten Anliegen ist die Förderung des Sicherheitsdenkens und ins-

besondere der Einbezug der Sicherheitsbelange in die Unterrichtsprogramme an Schweizerischen Ausbildungsstätten.

Anlässlich ihres 25-jährigen Jubiläums am 19. März 1981 beschloss die ESCIS, einen Preis auszusetzen zur Auszeichnung von Arbeiten bzw. für besondere Verdienste im Sinne dieses Anliegens. Für das Jahr 1983 wurde ein Betrag von Fr. 10'000.— zur Verfügung gestellt für Persönlichkeiten, die sich an Hochschulen und Ingenieurschulen (HTL) besondere Verdienste um die Integration der Sicherheitsaspekte in das Lehrkonzept für die Ausbildung in chemischer Technologie erworben haben.

Die ESCIS-Jury hat sich nach Prüfung verschiedener Anträge entschieden, den für 1983 ausgesetzten Preis in voller Höhe Herrn Dr. *P. Jakober*, Ingenieurschule Burgdorf, zuzusprechen. Herr Dr. *Jakober* begann schon vor 18 Jahren mit systematischer Sicherheitsausbildung. Er hat diese Disziplin im Verlaufe der Jahre systematisch ausgebaut und es auch durchgesetzt, dass an seinem Institut «Sicherheit» in das Prüfkonzept für chemische Technologie inte-

griert und angemessen gewichtet wurde.

Die offizielle Übergabe des Preises an Herrn Dr. Jakober wird anlässlich der ILMAC, am 11. September 1984, in Basel stattfinden.

Ausschreibung

Chemie-Sicherheitspreis der ESCIS 1984 und 1985

Die Expertenkommission für Sicherheit in der chemischen Industrie der Schweiz (ESCIS) setzt für die Jahre 1984 und 1985 je einen Preis bis zu Fr. 10'000.— aus für Persönlichkeiten, die sich in der Forschung besondere Verdienste erworben zur Förderung der Sicherheit und Gesundheitsschutz im Bereich der chemischen Technik. Es können spezielle Forschungs- und Entwicklungsarbeiten neueren Datums, aber auch Dissertationen und Diplomarbeiten/Semesterarbeiten oder andere Aktivitäten ausgezeichnet werden. Bewerbungen sind zu richten an das Sekretariat der ESCIS, Dr. C. Brüscheiler, SANDOZ AG, Basel.

Hochschulnachrichten

Universität Basel

Dr. Helmut Robert Maecke wurde zum Privatdozenten für Chemie ernannt.

Universität Freiburg

Dr. Claude Daul wurde zum Privatdozenten für Anorganische Chemie ernannt.

Universität Zürich

Dr. Peter Rüedi, *venia legendi* für das Gebiet «Organische Chemie» an der Philosophischen Fakultät II.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Dr. Geoffrey Bodenhausen wurde zum Privatdozenten für Physikalische Chemie ernannt.

Veranstaltungen

Inland

7. Basler Treffen für Chemische Technik

In den Hallen 330-331 im Messegebäude D und in den neuen Konferenzräumen der Schweizer Mustermesse, Basel
11.-14. September 1984

Patronatskomitee

Schweizerische Akademie der Technischen Wissenschaften
Schweizerischer Apothekerverein
Schweizerisches Komitee für Chemie
Schweizerische Chemische Gesellschaft
Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie
Schweizerische Gesellschaft für Automatik
Schweizerische Gesellschaft für Klinische Chemie
Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie
Schweizerischer Verband für Materialprüfung in der Technik
Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie
Schweizerische Vereinigung diplomierter Chemiker HTL
Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker
Verein Schweizerischer Lederindustrie-Chemiker
Eidgenössische Kommission für Lufthygiene
Schweizerische Gesellschaft für Biochemie
Schweizerische Gesellschaft für Mikrobiologie
SIA-Fachgruppe für Verfahrens- und Chemieingenieur-Technik
Schweizerische Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie

Begrüssung und Eröffnung

Dienstag, 11. September 1984

10.00 Begrüssung und Eröffnung

Dr. F. Walthard, Generaldirektor der Schweizer Mustermesse, Basel

Prof. Dr. W. Richarz, ETH Zürich, Präsident des Organisationskomitees der ILMAC 84

Dr. G. Antognini, Präsident des Schweizerischen Apothekervereins, Lugano

10.30 Prof. Dr. W. Winkler, Direktor der HTL Brugg-Windisch: Beziehungen zwischen Mensch und Technik

Prof. Dr. W. Arber, Biozentrum der Universität Basel: Genetik und Biotechnologie

A. Schärli, Ciba-Geigy AG, Basel,

Vorsitzender der Expertenkommission für Sicherheit in der Chemischen Industrie der Schweiz ESCIS:

Übergabe des Chemie-Sicherheitspreises 1983

Schweizerisches Komitee für Chemie

Dienstag, 11. September 1984

Moderne Werkzeuge des Chemikers: Der Computer
Tagungsleiter: Prof. Dr. W. Simon, ETH Zürich

15.00 Begrüssung durch den Tagungsleiter

Dr. H.-C. Mez, Ciba-Geigy AG, Basel:

Instrumente und Computer im Labor von heute

Prof. K. Wüthrich, ETH, Zürich:

Computergraphik zur Darstellung biologischer Makromoleküle

Schweizerische Gesellschaft für Automatik

Mittwoch, 12. September 1984

Automatisierung und Instrumentierung von Chemie-Anlagen in den 80er Jahren: Ein Querschnitt durch den Stand der Technik

Tagungsleiter Vormittag: Dr. Peter-Andreas Fink, Elesta AG, CH-Bad-Ragaz

08.30 Begrüssung durch den Tagungsleiter

08.35- H. Schneller und R. Müller, Ems-Chemie, CH-Domat-Ems:

09.15 Erfahrungen mit einem modernen MSR-Konzept in einer Kunstharzanlage

09.15- R.W. Schlunk, Market Research and Product Development, The Foxboro Co. Nederland B.V., NL-Soest:

10.00 Optimierung der Energiebezugskosten am Beispiel einer Zellstoff-Fabrik

10.00- C. Trofimoff, Rhône-Poulenc Ingénierie, F-Lyon:

10.45 Automatisation des processus discontinus et méthodes d'analyse de l'automatisme

10.45- Dr. T. von Hoffmann, Hoffmann-La Roche, CH-Basel:

11.30 Software- und Hardwarekonzept für Steuerung und Regelung in einer chemisch-pharmazeutischen Fabrik

11.30- C. Ibounig, Siemens AG, D-Karlsruhe:

12.15 Der Weg zur modernen Automatisierungstechnik in der chemischen Industrie

12.15- Mittagspause

14.00

Tagungsleiter Nachmittag: Dr. Roland E. Best, Sandoz AG, CH-Basel

14.00- Th. Giger, Viscosuisse, CH-Emmenbrücke:

14.45 Die Instrumentierung von kontinuierlichen Anlagen zur Herstellung von synthetischen Endlosgeräten

- 14.45- *E. Schär*, Ciba-Geigy, CH-Basel:
 15.30 Einsatz verteilter Mikrorechner in der Ex-Zone
 15.30- Dr. *A. Saunders*, Ciba-Geigy AG, CH-Monthey:
 16.15 The computer control of multi-purpose plants
 16.15- *P. Brusa*, Lonza AG, CH-Visp:
 17.00 Die Kombination von PLC's und Digitalreglern zur Automatisierung einer Chemieanlage
 17.00- Dr. *R.E. Best*, Sandoz AG, CH-Basel:
 17.45 Betriebsdatenerfassung in einer Pharma-Produktionsanlage durch verteilte Mikrocomputersysteme
 17.45 Schlusswort des Tagungsleiters

SIA-Fachgruppe für Verfahrens- und Chemieingenieurtechnik

Mittwoch, 12. September 1984

Verfahrenstechnik und chemische Reaktionstechnik

Tagungsleiter: Dr. *D. Hody*, Sulzer-Escher Wyss AG,

Zürich

Prof. Dr. *W. Richarz*, ETH Zürich

Prof. Dr. *F. Widmer*, ETH Zürich

- 09.00 Begrüssung durch den Tagungsleiter
 09.10 Kurzvorträge in zwei Parallelsessionen
 Dipl. Ing. *K. Ruhm*, Institut für Mess- und Regeltechnik, ETH Zürich:
 Grundlagen der Korrelationstechnik und deren Anwendung in der Verfahrenstechnik
 Dr. *Y. Kämpfen*/Dr. *Kistenbrügger*, Leybold-Heraeus, Zürich/Köln:
 Hohe Flexibilität bei der Anpassung mechanischer Vakuumpumpen an die Erfordernisse individueller chemischer Verfahrensschritte
 Dr. *K. Dialer*, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH Zürich, Gebr. Sulzer AG, Winterthur:
 Naturumlaufverdampfer, neue Berechnungsmethode
 Dipl. Ing. *E. Currat* und Prof. Dr. *U. Stockar*, EPF Lausanne, Institut de génie chimique:
 Calcul simplifié de procédés de séparation à contrecourant sous l'influence de la dispersion axiale
J. Breyse (Rhône-Poulenc), Dipl. Ing. *U. Bühlmann* (Kühni AG), *J.C. Godfrey* (Universität Bradford):
 Vermischungseffekte in industriellen und Pilot-Kühni Extraktionskolonnen
 Dr. *M. Meister*, Dr. *H.R. Dettwiler*, Lonza AG, Basel:
 Kinetische Untersuchungen der Salpetersäure-Oxydation von Alkylpyridin-Basen zu Nikotinsäure
 Dr. *U. Haas*, und Dipl. Ing. *H.M. Münz*, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:
 Absolutierung von Aethylalkohol durch heteroazeotrope Destillation-Schleppmittelauswahl und Betriebsoptimierung
 Dr. *K.T. Nguyen*, Dr. *F. Steiff*, Sulzer SA, Winterthur,
 Dr. *E. Flaschel*, Prof. Dr. *A. Renken*, EPF Lausanne:
 Mélangeurs statiques comme réacteur tubulaire pour des milieux réactionnels hautement visqueux
 12.30 Mittagspause
 14.00 Hauptreferate:
 Prof. Dr. *Ph. Javet*, Institut de génie chimique, EPF Lausanne:
 Les barrières à l'innovation en génie chimique
 Analyse de quelques exemples
 Prof. Dr. *H. Brauer*, Institut für Chemieingenieurtechnik, TU Berlin:
 Innovationstechnik
 16.00 Generalversammlung der SIA-Fachgruppe für Verfahrens- und Chemieingenieurtechnik

Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie

Mittwoch, 12. September 1984

Voraussage analytisch relevanter Eigenschaften aufgrund der chemischen Struktur

Tagungsleiter: Prof. Dr. *W. Simon*, ETH Zürich

- 09.30- Einführung (Prof. Dr. *W. Simon*, ETH Zürich)
 09.45
 09.45- Dr. *H. Kubinyi*, Knoll AG, Ludwigshafen:
 10.30 Löslichkeit, pK_a -Wert und Verteilungskoeffizient
 10.30- Prof. Dr. *E. Kováts*, ETH, Lausanne:
 11.15 Retentionsverhalten
 11.15- Prof. Dr. *E. Schmidt*, Universität Bern:
 12.00 Elektrochemisches Verhalten
 12.00- Mittagspause
 13.45
 13.45- Dr. *A.T. Thys Williams*, Perkin-Elmer Ltd, Beaconsfield,
 14.30 UK und Dr. *W. Boehme*, Perkin-Elmer AG, Überlingen:
 Ultraviolet-Spectra and Fluorescence
 14.30- Dr. *W. Vetter* und Dr. *U.B. Ranalder*, F. Hoffmann-
 15.15 La Roche & Co. AG, Basel:
 Massenspektrometrisches Verhalten und seine Beeinflussung
 15.15- Dr. *U. Huber*, Givaudan Forschungsgesellschaft AG,
 16.00 Dübendorf:
 Geruch und Struktur einiger Aromastoffe

Schweizerischer Chemiker-Verband Schweizerischer Apothekerverein

Donnerstag, 13. September 1984

Moderne Arzneiformen

Tagungsleiter: Prof. Dr. *H. Leuenberger*, Pharmazeutisches Institut der Universität Basel

- 09.00 Begrüssung durch den Tagungsleiter
 Dr. *H. Steffen*, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:
 Das Kolloidsystem Mischmizelle als parenterales Vehikel für schwer wasserlösliche Wirkstoffe
 10.00 *P. Guitard*, Sandoz AG, Basel:
 Utilisation des corrélations in vivo - in vitro pour le développement de formes à action prolongée
 10.45 Pause
 11.15 Dr. *H. Hess*/Dr. *C. Voellmy*, Ciba-Geigy AG, Basel:
 Perorale Therapeutische Systeme
 12.30 Mittagspause
 14.00 Dr. *H. Asche*, Ciba-Geigy AG, Basel:
 Aufbau und Funktion Transdermaler Systeme
 15.00 Dr. *Ph. Müller*, Ciba-Geigy AG, Basel:
 Pharmakologische Untersuchungen mit Transdermalen Systemen an Menschen
 ca.
 16.00 Schlusswort des Tagungsleiters

Schweizerische Vereinigung diplomierter Chemiker HTL

Freitag, 14. September 1984

Chemie — Mensch — Computer

Tagungsleiter: *B. Zigerlig*, BBC AG Brown & Cie, Baden
U. Girard, Präsident SVCT Münsingen

- 08.30 Begrüssung

- 08.40 Dr. *P. Rhyner*, Direktor Zentrale Forschung, Ciba-Geigy AG, Basel:
Revolutioniert der Computer die Chemische Industrie?
- 09.00 Prof. Dr. *E. Ulich*, Lehrstuhl für Arbeits- und Betriebspsychologie der ETH, Zürich:
Technik — für oder wider den Menschen?
- 09.30 Dr. *H.-C. Mez*, Messtechnik und Automatisierung, Ciba-Geigy AG, Basel:
Die Wechselwirkung Mensch — Computer aus der Sicht des Praktikers
- 10.00 *D. Kuczka*, Verkaufsleitung Abteilung Analytik, Hewlett-Packard (Schweiz) AG, Widen:
Produktivitätssteigerung durch den Einsatz von Datensystemen
- 10.30 *K. Friedrich*, Friedrich & Co. AG, Bachenbülach und Stuttgart:
Ein modernes, universell anpassbares Labordatenverarbeitungssystem
- 11.00 Dr. *R. Battaglia*, Stellvertreter des Kantonschemikers, Kantonales Laboratorium, Zürich:
Computergestützte Verarbeitung analytischer und administrativer Daten am kant. Laboratorium Zürich
- 11.45 Mittagspause
- 13.30 *F. Müller*, Anwendungstechnik-Lackrohstoffe, Reichhold Chemie AG, Hausen:
Personal-Computer bei der Planung und Auswertung von chemisch-technischen Versuchen
- 14.00 Dr. *J. Muheim*, Entwicklungsleiter Prozessführungssysteme, BBC AG, Baden:
Kommunikationssystem für dezentralisierte Rechner-Netzwerke und dessen Einsatz in der chemischen Verfahrenstechnik
- 14.30 *M. Gonser*, Logistik, Ciba-Geigy AG, Basel:
Materialbewirtschaftungssystem in der pharmazeutisch-chemischen Produktion
- 15.00 Dr. *W. Sieber*, Forschung Pharma, Sandoz AG, Basel:
Computergestützte Syntheseplanung
- 16.15 Schlussdiskussion
Diskussionen/Demonstrationen im Verlaufe der Veranstaltung

Auskünfte:

Sekretariat ILMAC 84, Postfach, CH-4021 Basel
Telefon 061/262020, Telex 62685

New Direction in Separation Technology

October 16-21, 1984 Davos, Switzerland

For further information, contact the Engineering Foundation, 345 East 47th Street, New York, NY 10017

International Association of Environmental Analytical Chemistry:

3rd Symposium (Workshop)**Liquid Chromatography Mass Spectroscopy (LC/MS) and MS/MS**

October 24-26, 1984

Short Course on LC/MS

October 22-23, 1984

Maison des Congrès Montreux (Switzerland)

Address for Information and Registration Form:

Workshop Office IAEAC, M. Frei-Hausler, Postfach 46, CH-4123 Allschwil 2 (Switzerland)

Association of Swiss Chemists:

International Symposium on Colloid & Surface Science

Modern Trends of Colloid Science in Chemistry and Biology
October 17-19, 1984 Interlaken Switzerland

The aim of this symposium is to review recent trends of colloid sciences and to promote interdisciplinary discussions. The lectures will be presented by:

J.Th.G. Overbeek, T. Kunitake, J. Lyklema, G. Findenegg, G.J.T. Tiddy, H. Kuhn, A. Henglein, R.J. Hunter, G.G. Shipley, C. Nicolau, D.C. Wiley, H. Sonntag, J. Seelig, D.M. Engelman, W. Kaenzig.

Programme and application forms are available at the Secretary's office, Institute of Organic Chemistry, Freiestrasse 3, CH-3012 Berne, Switzerland.

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Herbstversammlung in Bern: 19 Oktober 1984

Chemische Institute der Universität Bern, Freiestrasse 3.

Beginn: 09.00 Uhr

Programm bei Dr. O. Rohr, Sekretär SCG, Ciba-Geigy AG / R-1047.2.14, 4002 Basel.

Ausland**Instrumentation Measurement and Control in Chemical Engineering**

18-21 September, 1984

University of Leeds, GB

Dr. *Paul Preece*, Department of Chemical Engineering, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT, England

EUCHEM Conference on Stereochemistry

The 21st 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, Switzerland, from April 28-May 4, 1985.

The number of participants will be limited.

Inquiries and applications (no special forms are required) should be addressed before January 15, 1985, to the President:

Prof. M. Julia, Laboratoire de Chimie, E.N.S., 24 rue l'homond, 75231 Paris Cedex-05 France

A limited number of posters can be accommodated; titles should be submitted with the application.

The Ninth International Symposium on Column Liquid Chromatography (HPLC '85)

1-5 July, 1985

University of Edinburgh, Scotland

All correspondence and requests for further information should be directed to:

9th ISCLC Secretariat, CEP Consultants LTD, 26 Albany Street, Edinburgh EH1 3QH, Scotland

Buchbesprechungen

Computer in der Chemie

Praxisorientierte Einführung

Von *E. Ziegler* (Herausgeber).

1984. 109 Abb., 21 Tab. X + 280 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Preis DM 128.—.

Vor 10 Jahren konnte hier vom gleichen Verlag ein Büchlein mit gleichem Titel (und vergleichsweise ebenso horrendem Preis) rezensiert werden (*Computers in Chemistry, Topics in Current Chemistry* 39, 1973). Damals war es noch angebracht, dem Chemiker den Computer als nützliches Werkzeug vorzustellen. Wer hat das heute noch nötig?

Ziel des Buches ist, «dem Chemiker die Computertechnik näher zu bringen und ihm die Möglichkeiten und Grenzen neuartiger Verfahren aufzuzeigen». In 9 Kapiteln schreiben sachverständige Autoren über 1. Einführung in die Computertechnik, 2. Online-Literatur- und Struktur-Recherchen, 3. Computeranwendungen in der Instrumentellen Analytik, 4. Rationalisierung im Labor mit Mikroprozessor und -Computer, 5. Datenbanken für die Analytik, 6. Chemometrie, 7. Praktische Anwendung von MO-Verfahren, 8. Röntgenstrukturanalyse und schliesslich 9. Synthese-Planung.

Es besteht die Absicht, «eine leicht verständliche Einführung in die jeweiligen Sachgebiete zu geben», was den einzelnen Autoren nicht gleich gut gelingt.

Nutzlos scheint dem Rezensenten Kapitel 7 zu sein. Wer nichts von Quantenchemie versteht, wird es hier nicht lernen. Wer es schon versteht, weiss, dass man zu ihrer Anwendung Computer braucht, und was die verschiedenen Methoden (Programme) zu leisten vermögen. Jeder Einführungskurs in Quantenchemie an den Universitäten (heute wohl überall für Chemiker obligatorisch), vermittelt weit mehr als hier geboten wird. Ähnliches könnte man über Kapitel 8 und 9 sagen, die beide dem Kenner unterhaltsame Lektüre bieten. Wer sucht aber eine Einführung in die Röntgenstrukturanalyse in diesem Buch?

Wer Kapitel 1 nötig hat, dem sei abgeraten, die nächsten 8 zu lesen. Kapitel 3 bis 6 vermitteln zwar interessante Informationen. Aber ist nicht das meiste davon längst Allgemeingut? Es gibt doch kaum mehr ein chemisches Labor, in dem nicht ein Rechner oder mindestens ein Mikroprozessor-unterstütztes Analysegerät steht.

Es gibt keinen Zugang zum Computer als mit dem Computer: Kein «praxisnahes» Buch über Computeranwendungen kann darüber hinwegtäuschen, dass man sich eben hinsetzen und die Sache von Grund auf erlernen muss. Dazu ist dieses «Lehrbuch» völlig ungeeignet.

Da heute jeder Chemiker in seiner Ausbildung programmieren lernt und mehrere Male mit dem Computer «hands-on» Erfahrung sammeln kann, ist dieses «Lehrbuch» sicher nicht für ihn geeignet. Vielleicht vermag es dem älteren, leitenden Industriechemiker unterhaltsam Einsicht zu verschaffen in das, was die junge Generation von Chemikern, die er anstellt, weit besser kann. Darüber hinaus hilft es ihm, deren Investitionswünsche zu begreifen.

E. Schumacher

Chemie für Oekologen

Von *Robert K.M. Hay*. Übersetzt von *Ute Hüttermann*. Bearbeitet von *Aloys Hüttermann*. 1983. XII + 250 Seiten, 20 Abb., 43 Tabellen und zahlreiche Formeln. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart. Preis DM 34.—.

Chemie für Oekologen ist eine in Taschenbuchform erschienene Einführung in diejenigen Bereiche der Chemie, die für das Verständnis von chemischen Vorgängen in der Umwelt besonders wichtig sind. Ohne viel Ballast wie theoretische Herleitungen und eine übertriebene Systematik wird dem Leser ein kurzer Überblick über

die Teilbereiche «Physikalische Chemie», «Organische Chemie» und «Agrochemikalien» geboten. Der Teil Agrochemikalien, welcher die Kapitel Düngemittel und Pestizide enthält, ist allerdings sehr knapp gehalten. Zu jedem der 16 Kapitel wird der interessierte Leser auf einige wenige Titel aus der Literatur aufmerksam gemacht, die der Stoffweiterung und -diskussion dienen. Zusätzlich zu den vom Autor angegebenen englischen Referenzen hat der Bearbeiter der deutschen Ausgabe in verdankenswerter Weise Hinweise auf deutschsprachige Bücher beigefügt. Durch die Auswahl der Schwerpunkte und der erläuternden Beispiele ist das Büchlein besonders für Studenten der Land- und Forstwirtschaft, der Oekologie und der Biologie geeignet. Dank der gut verständlichen Darstellung des Stoffes kann es aber auch für die Ausbildung zu biologisch orientierten, nicht-akademischen Berufen gute Dienste leisten. Nicht zuletzt wird auch derjenige davon profitieren, der vielleicht schon lange Zeit im Beruf steht und der sein Wissen in den beschriebenen Bereichen wieder etwas auffrischen möchte.

Christoph Rentsch

Biotechnology. A Comprehensive Treatise in 8 Volumes

Ed. by *H.-J. Rehm* and *G. Reed*. Vol. 5: Food and Feed Production with Microorganisms. Vol. ed. by *G. Reed*. 1983. XII + 631 Seiten, 135 Abb. + 201 Tabellen. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel. Subskriptionspreis DM 425.—, Preis DM 495.— (bei Abnahme aller Bände).

Band 5 der in loser Folge erhältlichen Teile der Serie «Biotechnology» bezieht sich auf den Lebensmittelbereich und steht damit nur über die angewandte Mikrobiologie (z.B. fermented food) in Zusammenhang mit der modernen Biotechnologie. Das Buch wird daher vor allem für den Lebensmittelbereich von Bedeutung sein, da in übersichtlicher Weise die Herstellung von Backwaren, Wein und Spirituosen, Bier, Käse, Milchprodukten, Sauerkraut, Oliveprodukten, Fleischwaren, Essig, Speisenzusätzen und die mikrobielle Präparation von Teekraut, sowie Kaffee- und Kakaobohnen beschrieben sind.

Das Schwergewicht der leicht fasslichen Kapitel liegt eindeutig auf den mikrobiellen Aspekten, sodass hier eine der umfassendsten Übersichten über die im Lebensmittelbereich verwendeten Mikroben vorliegt.

Die eigentlichen Technologien sind eher summarisch dargestellt. Einzelne Prozessbeschreibungen sind mit Flussbildern, Abbildungen von Anlagen oder Skizzen erläutert.

Das Buch eignet sich daher vorzüglich als Nachschlagewerk und vermittelt eine schnelle Orientierung über die Vielgestaltigkeit der mikrobiellen Beteiligung bei der Lebens- oder Genussmittelbereitung. Der hohe Preis wird den Erwerb als persönliches Exemplar durch den Fachmann kaum erlauben. In Handbibliotheken der Industrie- und Hochschullaboratorien, Arbeitsstellen oder den Unterrichtssammlungen von Fach-, Berufs- und Hochschulen wird es jedoch einen wichtigen Platz einnehmen.

Einschlägige Bereiche: Lebensmittelherstellung und -hygiene, Veterinärwesen, Gesundheitsdienst, Milch- und Milchprodukte. Diagonallaboratorien, Landwirtschaft, Mikrobiologie, Angewandte Biologie, Biochemie, Chemie, Umweltschutz.

A. Fiechter

Principles of Peptide Synthesis

Reactivity and Structure Vol. 16

By *M. Bodanszky*, 1984. XVI + 308 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 148.—.

Als vor einigen Jahren die faszinierenden Möglichkeiten der Gen-

technologie allgemein bekannt wurden, glaubten viele, die Kunst des Peptidchemikers werde über kurz oder lang obsolet. Bodanszky trat dieser Ansicht stets deutlich entgegen und unterstrich die Bedeutung eines genügend qualifizierten Peptidchemikernachwuchses. Es ist daher passend, dass seine kleine, aber reichhaltige Monographie erscheinen kann und zwar an Stelle einer dritten Auflage der erfolgreichen «Peptide Synthesis», welche weitherum als einführendes Lehrbuch verwendet wird. Mit der jetzigen Betonung der Prinzipien wird aus der Not eine Tugend gemacht. Das Wissen über die verschiedenen Aspekte der Peptidchemie ist so umfangreich geworden, die technischen Möglichkeiten so vielfältig, dass ein Einzelner unmöglich sämtliche Synthesemöglichkeiten aus eigener Anschauung kennen und kritisch würdigen kann. Wer umfassende Behandlung eines Problemkreises sucht, muss ein Multiautorenwerk wie dasjenige von E. Wünsch im «Houben-Weyl» konsultieren. Bodanszky hat daher versucht, die Grundprobleme und theoretischen Hintergründe, die wesentlichen Prinzipien darzustellen, was ihm erstaunlich gut gelingt. Besonders wertvoll scheint mir das spezielle Kapitel über Nebenreaktionen, welche aufgrund gemeinsamer oder ähnlicher Mechanismen klassifiziert und behandelt sind. Die organisch-chemische Peptidsynthese ist und bleibt eine Abteilung der traditionsreichen Naturstoffchemie, auch wenn man das bei «maschinellen» Synthesen gelegentlich vergisst.

Peptid- und Peptoidwirkstoffe gibt es in grosser Zahl, und es ist einigermassen erstaunlich, dass bisher nur eine relativ kleine Zahl derartiger Verbindungen medizinische Anwendung gefunden hat. Andererseits nimmt ihre Bedeutung als Forschungswerkzeuge ständig zu. Die Reindarstellung vorallem der komplexeren Verbindungen dieses Typs wird wohl auf lange Zeit die Domäne des Peptid- und Naturstoffchemikers bleiben. Bodanszky präsentiert mit seinem Buch eine Einladung an die junge Generation und gleichzeitig eine empfehlenswerte Einführung.

C.H. Schneider

Schweiz. Lebensmittelbuch

Zweiter Band, Ringbuch IV. 21. Lieferung. Kapitel 9: Speiseeis. 1983. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern.

Die Untersuchung von Speiseeis ist eine kleine Herausforderung an den lebensmittelanalytischen Chemiker. Die Lebensmittelverordnung definiert vom «Doppelrahmeis» bis zum «Wassereis» insgesamt 10 verschiedene Speiseeisarten, die sich in Bezug auf den Gehalt an Gesamtfett, Milchlaktose, Gesamttrockensubstanz, fettfreie Milchtrockensubstanz und Fruchtanteil unterscheiden. Dazu kommt, dass viele vorverpackte Speiseeisprodukte aus ein bis mehreren Speiseeisarten zusammengesetzt sein können (Cassata, Eistorten, usw.). Deshalb muss dem Analytiker zunächst empfohlen werden, «bei der Untersuchung von gemischten Speiseeis-Sorten bzw. von Speiseeis mit eisfremden Zutaten darauf zu achten, dass die Abtrennung der einzelnen homogenen Eissorten von anderen Bestandteilen einwandfrei erfolgt, damit sich keine Verfälschung der Gehaltszahlen ergibt.» In der einleitenden «Umschreibung» sind die Gehaltsanforderungen an die verschiedenen Speiseeisarten tabellarisch übersichtlich dargestellt. Ferner werden die verschiedenen Formen der industriellen Speiseeisprodukte sowie deren Herstellung beschrieben. — Die analytischen Methoden, die in diesem Kapitel eine ausführliche Beschreibung erfahren, sind eher konventioneller Art (Trockensubstanz, Fettgehalt). Für die Bestimmung von Protein, Zuckerarten (enzymatisch), Glycerin, Phosphatase u.a. wird auf Methoden in anderen Kapiteln des Lebensmittelbuches verwiesen, namentlich auf dasjenige für die Untersuchung diä-

tetischer Lebensmittel, das soeben auf den neuesten Stand der analytischen Technik gebracht worden ist. Summarische Hinweise auf andere selbständige Kapitel erfolgen vor allem für den Nachweis und die Bestimmung von Gelier- und Verdickungsmitteln, Farbstoffen, Aromastoffen, Konservierungsmitteln und Emulgatoren. Die Kapitel «Farbstoffe» und «Emulgatoren» liegen allerdings erst im internen Entwurf vor und sind daher noch nicht allgemein zugänglich. Für die Bestimmung des nicht unwichtigen Fruchtanteils existieren notgedrungen nur vage Hinweise, so dass der Analytiker den nicht einfachen Weg selber wird suchen müssen.

E. Baumgartner

Atmosphäre und Umwelt

Chemische Prozesse. Menschliche Eingriffe. Ozon-Schicht. Luftverschmutzung. Smog. Saurer Regen.

Von Peter Fabian. 1984. 30 Abb. X + 115 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Geheftet DM 24.—.

Bereits im Titel klingt an, dass der Autor die Atmosphäre, «das Luftmeer auf dessen Grund wir leben» nicht als abgeschlossenes System versteht, sondern im grossen Zusammenhang der globalen Kreisläufe sieht, welche Erdkruste, Ozeane, Festland und Atmosphäre miteinander koppeln und in die nun der Mensch störend eingreift. In allgemeinverständlicher Art wird mit Hilfe zahlreicher Abbildungen und Schemata versucht, einen Überblick über die komplexen chemischen und photochemischen Prozesse in der Atmosphäre zu geben.

Ausgehend von der Evolution und Zusammensetzung der Erdatmosphäre wird in einem zweiten Abschnitt die mittlere Atmosphäre geschildert, wobei die Ozonschicht und die natürlichen photochemischen Vorgänge in der Stratosphäre behandelt werden. Im dritten Kapitel folgt die Darstellung der natürlichen photochemischen Vorgänge in der Troposphäre, dem Teil der Atmosphäre, wo sich das Wettergeschehen abspielt. Im vierten Teil werden nun die Mechanismen erläutert, über die der Mensch in die natürlichen globalen Kreisläufe eingreift. Dabei handelt es sich sowohl um troposphärische Effekte von lokaler und regionaler Bedeutung wie die Smogbildung in Ballungszentren, dem sauren Regen und dem Waldsterben als auch um stratosphärische Effekte von globaler Bedeutung wie die Veränderung der Ozonschicht, ausgelöst durch den Flugverkehr, Kernwaffenversuche, Verwendung von Düngemitteln und Treibgasen (halogenierte Kohlenwasserstoffe). Die Verbrennung fossiler Brenn- und Treibstoffe führt schliesslich durch die CO₂-Anreicherung zu Klimaveränderungen globalen Ausmasses (atmosphärischer Treibhaus-Effekt). 99 Literaturhinweise runden die vorgelegte Fülle von Informationen ab. Trotz kleiner Ungenauigkeiten, welche auch durch die knappe Darstellungsweise bedingt sind, handelt es sich um ein nützliches und anregendes Buch.

P. Wiederkehr

Weiteres bei der Redaktion eingegangenes Buch

(Keine Besprechung)

Chemistry of the Elements.

By N.N. Greenwood and A. Earnshaw.

Pergamon Press Oxford/New York/Toronto/Sydney/Paris/Frankfurt.

CHIMIA-Report

Berichte und Informationen aus Industrie und Wirtschaft



ILMAC-Ausstellerberichte

Brechbühler AG, 8952 Schlieren

Die Brechbühler AG, Schlieren, mit Büro Genève in 1255 Veyrier, ist spezialisiert auf dem Gebiet der modernen Stofftrennung. Als schweizerischer Generalvertreter der Firmen Carlo Erba Strumentazione, Waters Associates, Gow-Mac Instruments, HNU Systems, Tokyo Rikakikai, Microsensor Technology, Autochrom und Iatron Laboratories werden zahlreiche Neuheiten erstmals in der Schweiz vorgestellt.

Von Waters die Daten und Chromatographie Kontrollstation 840 mit einem DEC 350 Computer und Waters Expert Chromatographie Software. Das System umfasst einen Winchester Hard Disk und ein Doppel Floppy System für die Langzeitspeicherung von Methoden und Daten, inklusive Rohdaten. Mit dem exklusiven Scanner können einzelne Peaks individuell rasch und einfach neu berechnet werden.

Der programmierbare Multiwellenlängen-Detektor M-490 für den Bereich von 190-600 nm. Messungen auf vier Kanälen simultan sind möglich. Für jeden Kanal ist die Basislinienkorrektur und das Auto-Zero programmierbar. Wellenlängenwechsel, Abschwächungsänderung pro Kanal, Absorptionsverhältnis zweier Wellenlängen, Aufnahme des Spektrums, Aufzeichnung von solchen Peaks, die ein bestimmte Absorptionsverhältnis bei vorgegebener Wellenlänge haben sind programmierbar.

Von Carlo Erba der automatische Probengeber AS-550 für die kalte Direkteinspritzung. Kombiniert mit dem MEGA 5000 HRGC und dem Computer HEC 960, ein vollautomatisches, hochauflösendes Gaschromatographiesystem der Spitzenklasse.

Der Sorpty 1750 für die schnelle Erfassung spezifischer Oberflächen durch Stickstoffadsorption. Das Porosimeter 2000, eine neue Generation von Quecksilber-Porosimeter und der automatische Stickstoff-Analysator 1500.

Von Microsensor der revolutionäre Silikonchip-Gasanalysator. Auf einem einzigen Silikonplättchen von nur etwas 7×5 cm sind sämtliche Ventile, Leitungen und ein

Wärmeleitfähigkeitsdetektor untergebracht. Die Kapillar-GC-Säulen werden direkt an diesem Chip angeschlossen.

Nebst diesen und anderen Neuheiten wird das traditionelle Angebot inklusive der GC-Zubehörprodukte aus der Eigenfabrikation ausgestellt.

Halle 331, Stand 271

Leserdienst 101

Dr. Bender & Dr. Hobein AG, 8042 Zürich

In Weiterentwicklung der aussergewöhnlich erfolgreichen Tischzentrifugen-Serie «Plasma 1000» brachte Jouan die neue Standzentrifugenreihe «G 2000» heraus. Das Fassungsvermögen mit dem Standardschleuderkopf reicht von 4×500 ml bis 120×6 ml, zusätzlich sind Schleuderköpfe für Mikrotiterplatten, ferner ein Rotor für die Plasmapherese und drei Winkelrotoren lieferbar. Mit den letzteren lassen sich Beschleunigungswerte von über $8'800$ g erreichen.

Die Zentrifugen der Baureihe «G 2000» sind in den drei Ausführungen belüftet, gekühlt oder thermostatisiert lieferbar und somit im

Temperaturbereich zwischen 0 und $+60^\circ\text{C}$ einsetzbar.

Zur «G 2000» sowie zur ebenfalls neuen Zentrifugenreihe «3000» ist jetzt der neue Universal-Schleuderkopf E4 erhältlich. Die damit verwendbaren Einsätze reichen von 148×3 ml bis 4×500 ml bzw. 4 Blutbeutel oder 4 Mikrotiterplatten.

Das Jouan-Programm wird ergänzt durch die Zentrifuge K 110 für maximal 4×1200 ml oder 2×2500 ml und die Baureihe PR für hohe Drehzahlen bzw. g-Werte bis zu $70'000$.

Alle Jouan Zentrifugen verfügen über modernsten Bedienungskomfort und Sicherheitsvorrichtungen.

Halle 321, Stand 369

Leserdienst 102

Märklin AG, 4410 Liestal

Ein Geringe-Dampfsterilisator, für die Autoklavierung von Ampullen, Vials, etc. mit zirkulierendem Wasser, mit einer elektronischen Mikroprozessorsteuerung, wird das grösste Objekt auf dem Stand sein. Der Vertikalautoklav «Modell Basel» wird mit dem neu konstruierten, SUVA konformen Verschlussystem gezeigt. Der neue Tischautoklav, Typ GE-204 rundet zusammen mit dem Certoclav CV 1000 das Sterilisatorenprogramm ab. Neu wird der Electrolux-Fermenter, Typ 112 S/EFM 24, der mit einer elektronischen Steuerung ausgerüstet ist, zu sehen sein. Die speziell entwickelte Steuerung kann für Labor- als auch für industrielle Grossfermenter verwendet werden und setzt dem Anwender praktisch keine Grenzen. Reinstes Wasser produziert die Finn-Aqua-Wasserdestillationsanlage, die kaum mehr vorgestellt werden muss. Für die rationelle Warmhaltung von Agar, Lösungen, etc. sowie die Desinfektion empfindlicher Nährböden leistet die Gössner-Dampftruhe ausgezeichnete Dienste. Die Dampftruhe ist in zwei Grössen erhältlich, und in der rechteckigen Bauart besonders platzsparend.

Halle 301, Stand 239

Leserdienst 103

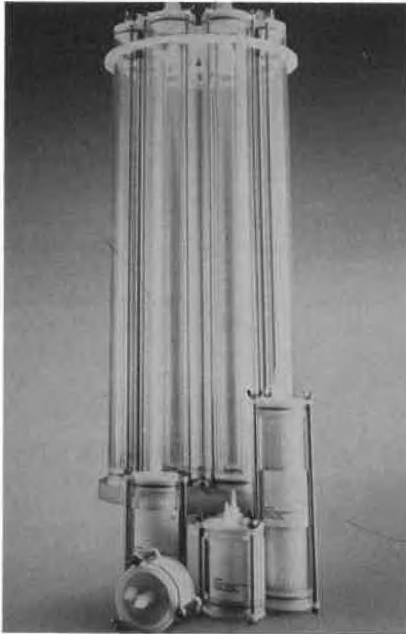


Ligacon, W. Röhl & Co. AG, 8307 Tagelswangen

Zetabind

Eine neuartige Nylon 66-Matrix für Proteintransfer.

Die Anwendungsgebiete erstrecken sich von kapillarischem DNA-Transfer, DNA-Hybridisierung und Rehybridisierung bis zum Protein-Blotting und RNA-Transfer aus Agarose-Gel.



Die Zetabind-Matrix enthält mehrere chemisch gebundene tertiäre Aminogruppen, welche eine positive Ionenstärke hervorrufen, und im Gegensatz zu DBM und DPT-Papieren keine chemische Aktivierung mehr benötigen. Zetabind bedeutet erhöhte Bindungskapazität von anionischen Makromolekülen. Die elektrostatischen Interaktionen bieten zusätzlich folgende Vorteile:

- Hohe Probengenaugigkeit durch die grosse Bindungskapazität
- Starke Bindung von RNA oder extrem kleinen DNA-Fragmenten in schwachen Salzkonzentrationen erlaubt genaues Elektrolotting
- Effiziente Bindung von Proteinen in Abwesenheit von Methanol gewährt schnelles und sauberes Eluieren von Polypeptiden aus SDS-Polyacrylamid-Gel

Hinsichtlich dieser Vorteile erlaubt Zetabind als universelle Blotting-Matrix dem Anwender ein breites Spektrum von Analysen der gebundenen Nukleinsäuren und Proteinen.

Zetaprep,

ein Novum in der Ionenaustausch-Chromatographie.

Das neue, von der amerikanischen Firma AMF entwickelte Ionenaustauschsystem ist als bedeutender Fortschritt in der molekularen Trenntechnik zu betrachten.

Das Ionenaustauschmaterial ist in einer

kompakten, auswechselbaren Patrone enthalten und kombiniert hohe Proteinbindungskapazität mit der Porenstruktur einer Filtermatrix.

Die Zetaprep-Patrone enthält einen Träger aus DEAE, QAE oder CM-Cellulose, während die Matrix als Oberfläche für eine hohe Bindungskapazität mit niedriger, nicht spezifischer Adsorption dient.

Im Gegensatz zu den bisher verwendeten Säulen erlaubt die Leistungsfähigkeit des Zetaprep-Systems die Reindarstellung von Proteinen in grossem Massstab. Nach dem Bovine Serum Albumin Modell sind je nach Systemgrösse Proteinbindungskapazität von 6-1400 g bei Durchflussleistungen von 60 ml/min. - 12 l/min. und Ausbeuten bis zu 100% möglich.

Das System ist sterilisierbar im Autoklav oder mit Dampf und ermöglicht einen einfachen Scale up von Milligramm-Labor-mengen auf Megagramm-Produktionsmengen.

Neuartige Sintermetalle mit definierten Porenstrukturen für vielseitigen Einsatz

Mott Metallurgical in USA hat eine ganze Palette von Sintermetallen in kontrollierten Porengrössen von 0,2-100 Micron entwickelt.

Durch ein neuartiges, patentiertes Sinterverfahren ist es gelungen, Sintermembranfilter herzustellen, welche sich für den Einsatz in Labor, Analytik und Prozessfiltration eignen. Zur Verfügung stehen Patronen und Scheiben in jeder Grösse und Abmessung. Einige Anwendungsbeispiele:

- Filterfritten und In-Line Filter für Chromatographieeinrichtungen
- Belüftung und Begasung
- Als komplette Filtersysteme zur Rückgewinnung von wertvollen Katalysen sowie Aufbaukonzentration von Feststoffen aus Flüssigphase
- Als konventionelle Rückspülfilter für Dampf oder Prozess.

Die Präzisions-Sintermetalle sind in SS 316, Hastelloy C und X, Nickel, Monel und Inconel-Legierungen erhältlich und sind daher für kritische hochkorrosive Medien sehr geeignet.

Halle 301, Stand 248

Leserdienst 104

F. Hoffmann-La Roche & Co., Diagnostics, 4002 Basel

Roche Diagnostica offeriert ein breites Sortiment an Diagnostica-Produkten und Analysensystemen für den klinischen Bereich und andere Anwendungsgebiete wie die Lebensmittel-, Pharmazeutische- und Kosmetikindustrie.

Neben vielseitig einsetzbaren Neuentwicklungen, welche zum einfachen und schnellen Nachweis verschiedenster Keime eingesetzt werden, wird COBAS Bact vorgestellt. Der neue Analysenautomat für die Mikrobiolo-

gie, ermöglicht generell die Erfassung bakterieller Wachstumskurven. Daneben beinhaltet das Gerät Programme zur Antibiotika-Empfindlichkeitsprüfung und zur Identifizierung von Enterobacteriaceae.

Auf dem Gebiet der chemischen Analytik hat sich Roche mit Cobas Bio, einem vollautomatischen Spektralphotometer auf Zentrifugalbasis, weltweit einen guten Namen geschaffen. Das Gerät wird dank seiner methodischen Flexibilität in den verschiedensten Applikationsgebieten (Qualitätskontrolle in der Lebensmittelindustrie, Wasseranalytik, Toxikologie, etc.) erfolgreich eingesetzt.

Mit Cobas Fara wird das erste Mal ein weiteres vollautomatisches Spektralphotometer vorgestellt. Umfassende integrierte Software in Verbindung mit neuester Analystechnologie machen Cobas Fara zum leistungsstarken Analyser für eine Vielzahl auch komplexer Analysenprobleme. Zu diesen Geräten werden entsprechende Reagenziensätze gezeigt, welche ebenfalls manuell eingesetzt werden können.

Halle 321, Stand 285

Leserdienst 105

Bio-Rad Laboratories, 8152 Glattbrugg

Einsäulen-Ionenchromatographie

Das neuartige Ionenchromatographie-System Model 601 von Bio-Rad arbeitet kostengünstig mit nur einer, nicht supprimierten Säule. Diese wesentliche Vereinfachung wurde durch einen besonders empfindlichen Leitfähigkeitsdetektor mit fünf Elektroden ermöglicht, der selbst kleinste Signale komplexer Proben noch zuverlässig erfassen kann.



Ein Mikroprozessor steuert die Pumpe, den thermostatisierbaren Säulenofen und die Datenverarbeitung mit Printer. Das Modell 601 ist einfach zu bedienen und gewährleistet eine hohe analytische Effizienz. Die Säulen sind für nicht-supprimierte, wie auch für supprimierte Systeme im pH-Bereich von 0.5 bis 13 einsetzbar.

Sekunden FT-IR

Die 15-jährige Erfahrung der Digilab Division von Bio-Rad mit Fourier Transform IR-Spektrometern hat zu diesem kompakten, einfach zu bedienenden Tischgerät geführt. Der Preis des Qualimatic entspricht dem dispersiver Instrumente. Ein lasergesteuertes





schnell scannendes Michelson Interferometer bringt unerreichte 110 Milliwatt auf die Probe. Damit lassen sich auch opake, wässrige Proben oder Papiere direkt messen. Das Tischgerät wurde für die Routine, Qualitätssicherung am Produktionsort und zur Prozesssteuerung entwickelt. Mit Hilfe eines zusätzlichen 4-Farbenplotters können Spektren oder Subtraktionen aufgezeichnet werden. Die hohe Qualität der optischen Bank erlaubt den kompromisslosen Ausbau zu einem Forschungsgerät, mit Hilfe eines Datensystems und einem farbigen Bildschirm.
Halle 321, Stand 405 **Leserdienst 106**

Telbit AG, 8340 Hinwil

Die Kernphysikalische Messtechnik ist neben der Nachrichtentechnik und der Mess- und Regeltechnik eines der Tätigkeitsgebiete von Telbit AG.

Aus dem Verkaufsprogramm der Kernphysikalischen Messtechnik zeigt Telbit eine komplette Palette von Strahlungsmessgeräten. Neben herkömmlichen Dosimetern mit den entsprechenden Ladegeräten wird ein mit Video-Monitor ausgerüstetes, automatisches Dosimeter-Lese- und Ladegerät Dolela für Stabdosisimeter Ø14 vorgestellt, welches das Ablesen und Laden der Dosimeter vereinfacht und zeitlich verkürzt.

Neu für die Schweiz ist das Ortsdosisleistungsmessgerät *Radiameter FH 40 F* und das *Mikroprozessor Mehrkanal-Zähler-System FHT 7000*.

Mit dem *FH 40 F* wurde ein Dosisleistungsmessgerät entwickelt, welches nach dem Einschalten sofort messbereit ist. Eine Bereichsvorwahl ist Dank dem Autoranging und der Angabe der jeweiligen Masseinheit auf den Display nicht nötig. Der Messwert wird digital und analog angezeigt. Zusätzlich anschliessbare Aussensonden wie z.B. die Impuls-sonde für den Kontaminationsnachweis, oder die Telescopsonde machen das wasserdichte Gerät universell einsetzbar bis 1000 R/h.

Der *Messkanal FHT 7000* erfasst und verarbeitet Impulsfolgen, Analogwerte und Digital-Signale bis 6 verschiedenen Messwerten gleichzeitig. Alle Daten können rechnerisch verarbeitet werden. Jeder sich wiederholende Messvorgang kann programmiert werden und somit automatisch ablaufen. Die Bedienung erfolgt über eine funktionsorientierte Tastatur und wird im Dialog geführt.

Neben diesen neuen Geräten werden weitere interessante und langjährige bewährte Messgeräte, wie Kontaminationsmonitore, Pegelwächter, Ratemeter etc. gezeigt.

Die *radiometrische Niveau- und Pegelmessung* ist eines der Spezialgebiete von Telbit AG. Seit Jahren realisiert Telbit spezielle Probleme dieser Messtechnik. Wo herkömmliche berührungslose Messmethoden versagen, liefert die berührungslose und durch Behälterwände dringende radiometrische Messung zuverlässige und genaue Daten über Niveau, Pegel, Füllstand etc., auch unter extremsten Mess-Bedingungen. Informieren Sie sich an unserem Stand über die vielfältigsten Einsatzmöglichkeiten dieser Messgeräte. Unser Standpersonal wird Sie sachkompetent beraten.

Halle 402, Stand 321 **Leserdienst 107**

Novasina AG, 8050 Zürich

Die Produktpalette der Novasina AG ist in 3 Produktgruppen, *Humidat*, *Analite* und *Polluguard* aufgeteilt.

Humidat

Unter dieser Bezeichnung werden dem Besucher Präzisions-Feuchte- und Temperaturmessgeräte zur Bestimmung von Luft- und Materialfeuchte bzw. -Temperatur vorgestellt. Es stehen Messgeräte für die verschiedensten Anwendungsbereiche zur Verfügung. Novasina-Feuchte- und Temperaturmessgeräte zeichnen sich aus durch einen grossen Messbereich von 5% bis 100% relative Feuchte (rF), eine hohe Messgenauigkeit von ± 1% rF sowie eine sehr kleine Hysteres von < 0,1% rF.



Einen wesentlichen Vorteil bieten die von Novasina eigens entwickelten Eichstandards, mit denen die Genauigkeit der Geräte jederzeit einfach überprüfbar ist. Neu im Humidat-Programm ist der Thermoconstante Humidat-TH, welcher zur schnellen und

präzisen Bestimmung der Wasseraktivität von Lebensmitteln, Chemikalien, Medikamenten, Farbstoffen usw. eingesetzt wird. Die Messkammer-Temperatur ist digital von 0°C bis +50°C einstellbar.

Eine weitere Neuentwicklung ist die freiprogrammierbare Analog-Input/Output-Einheit Humidat-PA. Sie wird dort eingesetzt, wo mehrere analoge unlineare Messsignale an einen Computer, Printer usw. übermittelt werden müssen. Der Humidat-PA kann auch als reine Linearisierungseinheit eingesetzt werden.

Analite

Diese Produktgruppe enthält analytische Messgeräte für Flüssigkeiten. Es sind dies ein Trübungsmessgerät, ein Leitfähigkeitsmessgerät und eine Oberflächenspannungswaage. Das Trübungsmessgerät eignet sich zur Messung hoher Trübungen (bis 100'000 NTU). Ein wesentlicher Vorteil ist die Fremdlicht-Unempfindlichkeit; die Messung kann somit auch bei Tageslicht durchgeführt werden. Die Messwerte sind auf dem LCD-Display direkt in der Trübungseinheit NTU ablesbar. Das Leitfähigkeitsmessgerät misst induktiv (ohne Elektroden) und wird hauptsächlich zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Wasser eingesetzt.



Die Oberflächenspannungswaage misst Trennschichtenspannung, Oberflächenspannung und Dichte von Flüssigkeiten. Ebenso ist eine relative Gewichtsmessung im Bereich von 1 bis 1500 mg möglich.

Polluguard

Unter der Bezeichnung Polluguard wird ein neuartiges Messsystem zur kontinuierlichen Abgasüberwachung von Industrie-Ölfeuerungen vorgestellt. Polluguard wurde anlässlich des Wettbewerbes «Energiesparen im Hochbau» vom S.I.A. mit dem 1. Preis ausgezeichnet.

Polluguard überwacht und registriert: - Russ im Abgas



schnell scannendes Michelson Interferometer bringt unerreichte 110 Milliwatt auf die Probe. Damit lassen sich auch opake, wässrige Proben oder Papiere direkt messen. Das Tischgerät wurde für die Routine, Qualitätssicherung am Produktionsort und zur Prozesssteuerung entwickelt. Mit Hilfe eines zusätzlichen 4-Farbenplotters können Spektren oder Subtraktionen aufgezeichnet werden. Die hohe Qualität der optischen Bank erlaubt den kompromisslosen Ausbau zu einem Forschungsgerät, mit Hilfe eines Daten-systems und einem farbigen Bildschirm.
Halle 321, Stand 405 Leserdienst 106

Telbit AG, 8340 Hinwil

Die *Kernphysikalische Messtechnik* ist neben der Nachrichtentechnik und der Mess- und Regeltechnik eines der Tätigkeitsgebiete von Telbit AG.

Aus dem Verkaufsprogramm der Kernphysikalischen Messtechnik zeigt Telbit eine komplette Palette von Strahlungs-Messgeräten. Neben herkömmlichen Dosimetern mit den entsprechenden Ladegeräten wird ein mit Video-Monitor ausgerüstetes, automatisches Dosimeter-Lese- und Ladegerät Dolela für Stabdosisimeter $\varnothing 14$ vorgestellt, welches das Ablesen und Laden der Dosimeter vereinfacht und zeitlich verkürzt.

Neu für die Schweiz ist das Ortsdosisleistungsmessgerät *Radiameter FH 40 F* und das *Mikroprozessor Mehrkanal-Zähler-System FHT 7000*.

Mit dem *FH 40 F* wurde ein Dosisleistungsmessgerät entwickelt, welches nach dem Einschalten sofort messbereit ist. Eine Bereichsvorwahl ist Dank dem Autoranging und der Angabe der jeweiligen Masseinheit auf den Display nicht nötig. Der Messwert wird digital und analog angezeigt. Zusätzlich anschliessbare Aussensonden wie z.B. die Impuls-sonde für den Kontaminationsnachweis, oder die Telescopsonde machen das wasserdichte Gerät universell einsetzbar bis 1000 R/h.

Der *Messkanal FHT 7000* erfasst und verarbeitet Impulsfolgen, Analogwerte und Digital-Signale bis 6 verschiedenen Messwerten gleichzeitig. Alle Daten können rechnerisch verarbeitet werden. Jeder sich wiederholende Messvorgang kann programmiert werden und somit automatisch ablaufen. Die Bedienung erfolgt über eine funktionsorientierte Tastatur und wird im Dialog geführt.

Neben diesen neuen Geräten werden weitere interessante und langjährige bewährte Messgeräte, wie Kontaminationsmonitore, Pegelwächter, Ratemeter etc. gezeigt.

Die *radiometrische Niveau- und Pegelmessung* ist eines der Spezialgebiete von Telbit AG. Seit Jahren realisiert Telbit spezielle Probleme dieser Messtechnik. Wo herkömmliche berührungslose Messmethoden versagen, liefert die berührungslose und durch Behälterwände dringende radiometrische Messung zuverlässige und genaue Daten über Niveau, Pegel, Füllstand etc., auch unter extremsten Mess-Bedingungen. Informieren Sie sich an unserem Stand über die vielfältigsten Einsatzmöglichkeiten dieser Messgeräte. Unser Standpersonal wird Sie sachkompetent beraten.

Halle 402, Stand 321 Leserdienst 107

Novasina AG, 8050 Zürich

Die Produktpalette der Novasina AG ist in 3 Produktgruppen, *Humidat*, *Analite* und *Polluguard* aufgeteilt.

Humidat

Unter dieser Bezeichnung werden dem Besucher Präzisions-Feuchte- und Temperaturmessgeräte zur Bestimmung von Luft- und Materialfeuchte bzw. -Temperatur vorgestellt. Es stehen Messgeräte für die verschiedensten Anwendungsbereiche zur Verfügung. Novasina-Feuchte- und Temperaturmessgeräte zeichnen sich aus durch einen grossen Messbereich von 5% bis 100% relative Feuchte (rF), eine hohe Messgenauigkeit von $\pm 1\%$ rF sowie eine sehr kleine Hysteresis von $< 0,1\%$ rF.



Einen wesentlichen Vorteil bieten die von Novasina eigens entwickelten Eichstandards, mit denen die Genauigkeit der Geräte jederzeit einfach überprüfbar ist. Neu im Humidat-Programm ist der Thermoconstanter Humidat-TH, welcher zur schnellen und

präzisen Bestimmung der Wasseraktivität von Lebensmitteln, Chemikalien, Medikamenten, Farbstoffen usw. eingesetzt wird. Die Messkammer-Temperatur ist digital von 0°C bis $+50^{\circ}\text{C}$ einstellbar.

Eine weitere Neuentwicklung ist die freiprogrammierbare Analog-Input/Output-Einheit Humidat-PA. Sie wird dort eingesetzt, wo mehrere analoge unlineare Messsignale an einen Computer, Printer usw. übermittelt werden müssen. Der Humidat-PA kann auch als reine Linearisierungseinheit eingesetzt werden.

Analite

Diese Produktgruppe enthält analytische Messgeräte für Flüssigkeiten. Es sind dies ein Trübungsmessgerät, ein Leitfähigkeitsmessgerät und eine Oberflächenspannungswaage. Das Trübungsmessgerät eignet sich zur Messung hoher Trübungen (bis $100'000$ NTU). Ein wesentlicher Vorteil ist die Fremdlicht-Unempfindlichkeit; die Messung kann somit auch bei Tageslicht durchgeführt werden. Die Messwerte sind auf dem LCD-Display direkt in der Trübungseinheit NTU ablesbar. Das Leitfähigkeitsmessgerät misst induktiv (ohne Elektroden) und wird hauptsächlich zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Wasser eingesetzt.



Die Oberflächenspannungswaage misst Trennschichtenspannung, Oberflächenspannung und Dichte von Flüssigkeiten. Ebenso ist eine relative Gewichtsmessung im Bereich von 1 bis 1500 mg möglich.

Polluguard

Unter der Bezeichnung Polluguard wird ein neuartiges Messsystem zur kontinuierlichen Abgasüberwachung von Industrie-Ölfeuerungen vorgestellt. Polluguard wurde anlässlich des Wettbewerbes «Energiesparen im Hochbau» vom S.I.A. mit dem 1. Preis ausgezeichnet.

Polluguard überwacht und registriert:
- Russ im Abgas



- Ölrückstände im Abgas
- Säuretaupunkt
- Brenner-Ein- und Ausschaltzeit
- Abgastemperatur

Beim Überschreiten bestimmter Maximalwerte wird ein Alarmsignal ausgelöst. Die serielle Schnittstelle RS232 (V24) ermöglicht die Auswertung der Messwerte mittels Computer. Mit dem eingebauten Schreiber wird der Verschmutzungsgrad der Abgase kontinuierlich aufgezeichnet.

Polluguard hilft die Wirtschaftlichkeit und Funktionstüchtigkeit von Industrie-Ölfeuerungsanlagen zu steigern.

Halle 301, Stand 438 Leserdienst 108

Schmizo AG, 4800 Zofingen

Rechtzeitig auf die diesjährige Ilmac in Basel zeigt die Schmizo AG der interessierten Besucherschaft ein breites Angebot von Neuheiten und Bewährtem aus der Labortechnik.

Labor-Rotationsverdampfer

Eine absolute Neuheit bildet die Übernahme der Generalvertretung der japanischen Geräteherstellerfirma Eyela.

Unter der Bezeichnung NE-1 stellen wir einen programmierbaren, elektronisch gesteuerten Rotationsverdampfer mit vielen praktischen Vorteilen und Anwendungsmöglichkeiten vor.

Labor-Elektronik

Elektronische Regel-, Steuer-, Mess- und Anzeigeräte im Baukastensystem bilden einen wichtigen Faktor im gesamten Geräteprogramm.

Planschiff-Reaktoren-Programm

Einen umfassenden Einblick in unsere Leistungsfähigkeit in der Herstellung von Planschiff-Reaktoren in den verschiedensten Ausführungen bis hin zur gesamten betriebsbereiten Reaktor-Anlage in Betrieb sehen Sie in dieser Sparte.

Quarzglas

Ein vielfältiges Programm aus Quarzglas sowie alle möglichen Spezialanfertigungen werden Sie in Preis und Qualität überraschen.

Kalkschutzsysteme

Erstmals an der Ilmac zeigen wir unsere elektrischen Kalkschutzsysteme Schmizo-

Wasserveredler. Ein Kalkschutzsystem, das seit fast 30 Jahren in praktisch allen Bereichen der Wasserversorgung bzw. Warmwasseraufbereitung seine Anwendung findet. Nehmen Sie sich die Zeit und lassen Sie sich unsere Produkte unverbindlich zeigen. Wir freuen uns auf Ihren Besuch.

Halle 321, Stand 235 Leserdienst 109

Müller + Krempel AG, 8180 Bülach

Neu in der Schweiz: Universalschränke von WTB Binder

Neue Wege in der Beheizung von Universalschränken hat die Firma WTB Binder verwirklicht. Die Folge sind kurze Anheizzeiten, niedrige Anschlusswerte, grosse Temperaturegenauigkeit und niedriger Energieverbrauch. Die Universalschränke haben Vorwärmkammern und sind mit einem Innenraum aus Edelstahl robust ausgeführt. Die Modellreihe E hat natürliche Durchlüftung und wird in 8 Grössen mit Innenraumvolumina von 15-720 l angeboten. Die Schränke der Modellreihe F sind mit einer Luftturbine ausgestattet und für starke Beschickung, besonders schnelles Aufheizen und grossen Luftwechsel bestimmt. Sie sind in 5 Grössen mit Innenräumen von 53-720 l lieferbar.



Die Schränke werden für einen Temperaturbereich von 5°C über Raumtemperatur bis 230°C bzw. 300°C gebaut, wobei eine zeitliche und räumliche Genauigkeit von 1,5°C erreicht wird. Sie können zum Aufwärmen, Trocknen, Prüfen, Testen, zur Heissluftsterilisation u.a. eingesetzt werden. Die Einschlebebleche bestehen aus Aluminium oder Edelstahl. Umfangreiches Zubehör erlaubt die Anpassung an eine Vielzahl von Aufgaben.

Halle 321, Stand 431 Leserdienst 110

PAG Oerlikon AG, 8050 Zürich

Drei neue Analysen-Waagen mit entscheidend erweiterten Wägebereichen bietet der Schweizer Waagenbauer *Precisa* an. Die an



der «Laboratory 84» in London erstmals gezeigten Präzisions-Instrumente offerieren einen Wägebereich von 120g, 160g oder sogar 200g. Die Ablesbarkeit dieser neuen Analysen-Waagen ist 0,1mg. Die Bezeichnungen beziehen sich, wie üblich bei *Precisa*, auf den Wägebereich und die Genauigkeit und lauten 120A, 160A und 200A. Auch bei diesen Geräten wurde nicht auf die bedienerfreundliche Kapazitäts- bzw. Resttara-Anzeige verzichtet, eine Besonderheit, die *Precisa* Waagen von anderen Herstellern deutlich unterscheidet. Zu erwähnen und besonders interessant für den Kunden dürften ebenfalls die zwei Jahre Garantie und auch die Tatsache sein, dass es sich bei *Precisa* Waagen um ein in der Schweiz entwickeltes und hergestelltes Qualitäts-Produkt handelt.

Halle 331, Stand 231/241 Leserdienst 111

Dr. Bender & Dr. Hobein AG, 8042 Zürich

Als Neuheiten für die Schweiz zeigt B&H unter anderem im Betrieb

- den *Elphor-Fraktomat*, eine vollautomatische Apparatur zur Herstellung von Serum-Elektrophoresentrennungen auf Azetatfolien im klinisch-chemischen Routinelabor
- den *Braun-Biostat ES-10*, einen computer-gesteuerten Bioreaktor/Fermentor zur Kultivierung von Mikroorganismen
- die *Elphor-VAP-21* — Free-Flow-Elektrophoreseapparatur zur präparativen Trennung von grossen Molekülen oder ganzen Zellen unter Erhaltung ihrer Aktivität. Dieses neueste Modell der VAP-Reihe ist mit Detektionssystem und Rechner ausgerüstet und ermöglicht neben der bekannten Zonenelektrophorese auch die Feldsprung-Elektrophorese, Isotachophorese und isoelektrische Fokussierung mit der Free-Flow-Technik.

Die gleichen Spezialisten aus Medizin, Biochemie und Biotechnologie finden auf dem B&H-Stand eine interessante Palette von Labor-Homogenisatoren, Gefriertrocknern, Schüttelmaschinen und Thermostaten der Marken Braun, Virtis und Waring. Besondere Erwähnung verdienen auch die französischen Jouan-Zentrifugen, welche sich auf dem Schweizer Markt dank günstigem Preis und ausgezeichneter Qualität in wenigen Jahren ihren festen Platz erobert haben.

Das *Whatman*-Programm mit Produkten für die TLC, HPLC und Ionenaustauscher-Zellulosen für die Säulenchromatographie wurde in den letzten Jahren stark ausgebaut und bildet einen Schwerpunkt für Fachleute aus dem analytischen Forschungs- bzw. Produktionskontroll-Labor.

Wie die Wasserbestimmung nach Karl-Fischer mit den dafür besonders entwickelten *Hydranal*-Reagenzien rationalisiert werden kann, demonstriert ein *Riedel*-Spezialist auf einem *Metrohm*-Coulometer 652 bzw. auf dem neuen *Mettler*-Titrierstand DL-18. Automatische *Pensky-Martens*-Flamm-punktprüfer in neuester Technologie, sowie Penetrometer werden als besonders bekannte Produkte von *Sur/Petrotest* gezeigt. *Sur/Petrotest* steht für eine reichhaltige Reihe von Norm-Prüfeinrichtungen für Erdöl und daraus hergestellte Produkte.

Neslab-Eintauchkühler und Durchlaufkühler, *Branson*-Ultraschall-Reinigungsgeräte, Präzisions-Dosierpumpen für die Pharmakologie, sowie der SI-Temperaturgradienten-Inkubator gehören ausserdem zum vielseitigen B&H-Ausstellungsprogramm.

Halle 321, Stand 361 Leserdienst 112

Orion Research AG, 8700 Küssnacht

Orion Research, Marktführer auf dem Gebiet Ionenselektive Elektroden, stellt an der Ilmac 84 erstmals in Europa eine neue Generation Ionenmeter vor.

Die vielseitig verwendbaren Geräte können zur Analyse mit Ionenselektiven Elektroden wie auch zur pH-Messung eingesetzt werden. Die Abkürzung «EA» für Expandable Analyzer bedeutet, dass es sich um ausbaufähige Analysengeräte handelt, deren Leistungsfähigkeit mit den Bedürfnissen im Labor wachsen kann.



Modell EA 920

Ist ein vielseitig verwendbares Gerät für pH-Messungen und Analysen mit Ionenselektiven Elektroden in der Routine. Der Mikroprozessor erfüllt zahlreiche Funktionen, die Zeit sparen und Fehler vermeiden helfen.

Merkmale:

- digitale Anzeige von pH, Millivolt, Temperatur, ppm Sauerstoff und Ionenkonzentration
- automatische Puffererkennung von NBS Puffern pH 4,7 und 10
- automatische oder manuelle Temperaturkompensation für pH-Messungen
- vorprogrammierte Betriebsart durch Tastendruck einfach abrufbar
- RS 232 und Schreiberanschluss
- Leerwertkorrektur und Kurvenlinearisierung für Spurenbestimmungen
- Ablesebereitschaftsanzeige mit Kontrolle der Elektrodenstabilität
- Datenspeicherung von vorangegangenen Eichwerten
- zwei Elektrodeneingänge zur Simultanmessung von 2 Parametern in einer Probe oder zwei Proben mit einem Gerät
- Anzeigegenauigkeit wahlweise pH 0.1, 0.01 oder 0.001
- Simultane Temperaturanzeige
- Ausbaumöglichkeit durch zusätzliche Software-Einheit für alle Additionsverfahren, dadurch erweiterter Anwendungsbezug und mehr Bedienungskomfort
- Günstiges Preis-/Leistungsverhältnis, Verkaufspreis ca. Fr. 3200.—



Modell EA 940

Ersetzt das bewährte Pioniergerät Modell 901 für direkte Konzentrationsmessungen mit Ionenselektiven Elektroden.

Gleiche Merkmale wie Modell 920, sowie zusätzlich:

- für Inkrementmethoden geeignet
- Timer, Alarm und Grenzwerte
- Mehrpunkteichung für erhöhte Präzision
- Hauptmerkmal des EA 940 ist die Ausbaumöglichkeit zum automatischen Analysengerät durch spätere zusätzliche Soft- und Hardwaremodule
- bedienungsfreundliches Dialogsystem
- Konzentrationsbestimmung durch Mehrfachadditionen und Auswertung nach Gran. Das von Orion entwickelte «Gap-Verfahren»

ist eine Verbesserung der Analysetechnik mit Ionenselektiven Elektroden.

Neben der neuen Generation von Ionenmetern stellt Orion eine neue Serie Ionenselektiver Elektroden vor:

- Die Serie 93, Flüssigmembran-, und die Serie 94, Festkörperelektroden, mit der Bauform «SC» für Steckkopfkabel.
- Ein erweitertes Programm an den bereits bewährten pH-Elektroden System «Ross»
- Ein neuartiges Messsystem auf dem Ross-Prinzip zur pH-Messung in ionenarmen Lösungen.

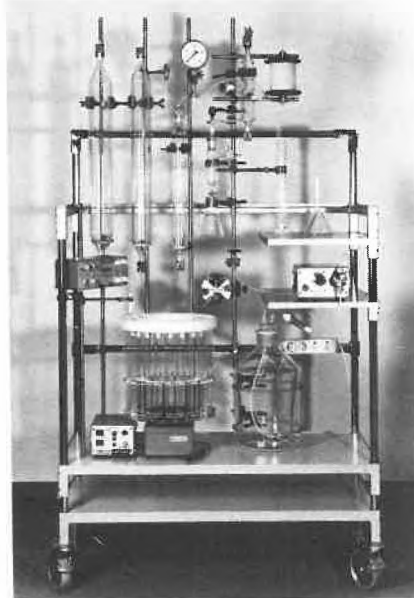
Jeder Besucher hat die Möglichkeit, an einer Gratisverlosung teilzunehmen und eine Ross-Elektrode zu gewinnen.

Halle 321, Stand 433 Leserdienst 113

Labomatic AG, 4123 Allschwil

Präparative Mitteldruck-Flüssig-Chromatographie bis 20 bar mit Labochrom PGC-Glassäulen

PGC ist die Abkürzung für Pressure Glass Columns, ein chemisch inertes, druckbestän-



diges Säulensystem zur Durchführung präparativer Hochleistungstrennungen. Es werden 38 verschiedene Säulendimensionen mit Innen-Durchmessern von 9 bis 105 mm und Längen von 250 bis 1760 mm angeboten. Die Säulenkörper bestehen aus Glas mit glatten, inneren Oberflächen zur Erreichung eines maximalen Säulenwirkungsgrades. Die besondere konische Formgebung am Ende der Glaskörper bewirkt eine gleichmässige Zonenwanderung im Fließmittelstrom. Durch den symmetrischen Aufbau der Säule gibt es keine bevorzugte Laufrichtung des Fließmittels.

Bei allen PGC-Säulengrößen wird der Säulenabschluss auf beiden Seiten durch einen speziellen PGC-Steckabschluss aus Teflon mit dreifach wirkender Lippendichtung gebildet. Durch Höhenverstellung können kleinere

Packungs-Höhenunterschiede ausgeglichen werden.

Die Säulen lassen sich mit Mitteldruck-Kolbenpumpen bei Drücken bis 20 bar betreiben. Die Säulen ermöglichen Trennergebnisse von g-Mengen mit einer HPLC-Trennung entsprechender Auflösung.

Dem Anwender moderner flüssigkeitschromatographischer Methoden bieten Druckglassäulen eine Reihe von Vorteilen. U.a. Verwendung inerter Materialien für die Säulenkonstruktion, begünstigte chromatographische Leistung durch optimale Säulen-Innenoberfläche aus Glas, Universalverwendung durch Eigenfüllung.

Die weiteren Bestandteile dieser Anlage sind: Labomatic MD-80/100 Mitteldruck-Kolbenpumpe, Förderbereich von 1,0 ml/Min. bis 156 ml/Min. bei einem Gegen- druck bis 18 bar. Die mediumberührten Teile sind aus Edelstahl DIN 4435, gefülltem PTFE, Aluminiumoxid-Keramik und Rubin gefertigt.

Labomatic MDP-20 Pulsationsdämpfer, dessen Wirkung auf einem neuartigen Dämpfungsprinzip beruht. Die Druckstöße der Pumpe werden hydraulisch auf das Dämpfungsglied übertragen, wobei der Dämpfungsteil durch eine PTFE-Membrane vom Medium getrennt ist.

Das Laboport-Probenaufgabeventil kann in Verbindung mit einer Probenschlaufe, welche mit einer Spritze oder einem Vakuumgefäß gefüllt wird, verwendet werden. Im weiteren besteht die Möglichkeit, die Probe mittels Gasdruck aus einem Probengefäß, anstelle der Probenschlaufe, auf die Säule zu drücken.

UV-Labocord-10 Filter Photometer, im Besonderen geeignet für die präparative Mitteldruck-Flüssigchromatographie. Der Photometer arbeitet auf einer Wellenlänge von 254 nm. Das Gerät ist äusserst platzsparend und wiegt nur 2,6 kg.

Labocol Vario-10 und Roto-10 Fraktionen-sammler, zwei Fraktionensammler, die beide für die präparative Mitteldruck-Chromatographie-Anlage geeignet sind.

Der Roto-10 ist ein Kompakt-Fraktionensammler mit abnehmbaren Gestellen, einem Fassungsvermögen bis 4,8 l Eluat, geringem Platzbedarf, vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten und günstigem Anschaffungspreis.

Für noch grössere Auffangvolumina und mehr Vielseitigkeit steht der Vario-10 zur Verfügung. Ein offenes System ohne Begrenzung in der Fraktionenzahl. Bis 38,4 l Eluat finden auf einmal auf diesem Fraktionensammler Platz. Weiter kann während dem Betrieb eine volle Gleitschale mit 4 Reagenzglasracks durch eine frische Gleitschale ersetzt werden, was einen unendlichen Betrieb möglich macht. Die Steuerung erfolgt nach Zeit, Tropfen oder Syphon.

Bei beiden Fraktionensammlern ist ein Set zur Vermeidung von Lösungsmittelverlust während des Fraktionenwechsels erhältlich. Durch die Anwendung der präparativen Mitteldruck-Chromatographie-Anlage ergibt

sich die Möglichkeit der gleichzeitigen For- derung nach Verfügbarkeit eines effizienten Trennverfahrens und der Verwendung von wenigen aufwendigen Geräten.

Halle 331, Stand 285 Leserdienst 114

Auer, Bittmann Soulié AG, 8953 Dietikon

Neues Mikroprozessor-pH-Meter von Knick

Das neue Knick pH-Meter arbeitet mit einem automatischen System zur Pufferfindung.



Dazu enthält es vier temperaturgenau pro- grammierte Puffersätze und gestattet dar- über hinaus die Werksprogrammierung von vier weiteren Anwender-spezifischen Puffer- sätzen. Die Anzeige ist von 4½ auf 3½- stellig umschaltbar. Die Temperaturkom- pensation erfolgt automatisch über eine pH- Pt 100-Messkette. Die Kalibrierung lässt sich durch die Eingabe individueller Puffer- und Elektrodendaten manuell beeinflussen. Da lediglich die gewünschte Betriebsart, wie pH, mV oder °C, gewählt werden muss, erhält man völlig irrtumsfrei und gut ablesbar die Messwerte. Das neue Mikroprozessor pH- Meter von Knick ist einfach bedienbar und sehr preiswert.

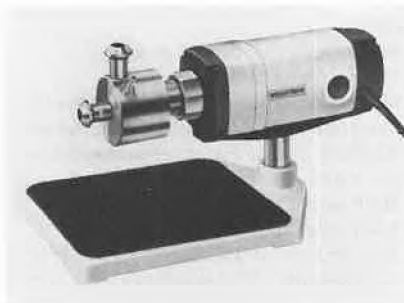
Halle 331, Stand 461 Leserdienst 115

Kinematika GmbH, 6010 Kriens

*Inline-Homogenisatoren fürs Labor
(MT 36-48)*

Der führende Hersteller von Homogenisie- rungeräten stellt an der Ilmac vier verschie- dene neue kontinuierlich arbeitende Labor- geräte vor, welche nach dem bekannten Rotor/Stator-Prinzip von Prof. Willems ar- beiten.

Sie eignen sich speziell für kleine Pilotan- lagen oder die Produktion im Labormassstab,



erreichen aber trotzdem einen stündlichen Durchsatz von bis 2000 l/H₂O.

Diese neuen Megatron®-Geräte können mit vier unterschiedlichen Generatoren mit zwei, vier oder sogar sechs verschieden feinen Zahnkränzen ausgerüstet werden. Dies er- laubt es, kontinuierliche Mischaufgaben zu lösen aber auch sehr feine Emulsionen herzu- stellen oder kontrollierbare Reaktionen durchzuführen.

Die Geräte sind mit einer Heiz- und Kühl- kammer ausgestattet und werden von einem stufenlos regulierbaren Universalmotor mit 1600 W angetrieben. Je nach Medium kann zwischen einer einfachwirkenden Gleitring- dichtung oder einer elastischen Simmerring- Dichtung gewählt werden.

Auch Ein- und Auslauf kann nach Kunden- wunsch gebaut werden. Es stehen diverse Kugelschliffe oder Schlaucholiven und - stutzen, aber auch raffinierte Injectoren zur Auswahl.

Als Zubehör wird eine Anzahl elektronischer Mess- und Steuergeräte, Drehzahlregler und - konstanthalter, Watt-Meter und Tempera- turmessgeräte angeboten, was es erleichtert, vom Labormassstab auf die industrielle Pro- duktion zu schliessen. Der selbe Hersteller bietet ja auch eine komplette Palette Pro- duktionsmaschinen an.

Halle 301, Stand 342 Leserdienst 116

Radio Schweiz AG, 3000 Bern 14

Die Radio-Schweiz AG ist spezialisiert auf den Gebieten Informatik und Telekommuni- kation. Anlässlich der Ilmac 84 wird der Da- tenbankdienst *Data-Star* vorgestellt.

Data-Star ist eine der bedeutendsten Infor- mationsquellen für den Chemie-Fachmann. Der Datenbankdienst verfügt über eine Viel- zahl von Datenbanken mit Informationen über Forschung, Technik und Marketing im chemischen Betrieb.

Für die Abfrage der *Data-Star*-Datenbanken können Computer Terminals, Personal Computer oder Micros verwendet werden. Aufgrund einfacher Befehle — in einer Stun- de erlernbar — können Chemiker und Inge- nieure die gewünschte Information gezielt aus den 11 Mio gespeicherten, fachbezoge- nen Dokumenten abfragen. Der Informa- tionsbedarf wird dabei in frei gewählten Worten umschrieben und über die Terminal- Tastatur eingegeben.

Data-Star umfasst eine Vielzahl von Daten- banken. «Chemical Abstracts», die grösste der chemischen Datenbanken enthält allein 6 Mio. Dokumente. Einzigartig bei *Data-Star*: Die Zusammenfassung sämtlicher «Chemical Abstracts»-Daten bis zurück ins Jahr 1967 in einem einzigen File und die Möglich- keit, eine Substanz innerhalb einer chemi- schen Formel zu isolieren und zu recherchie- ren. Das File «Chemical Nomenclature», hergestellt durch die «American Chemical Society», ist in vollem Umfang verfügbar und erlaubt die Identifikation von chemi- schen Substanzen. Über Gefahren und Risi- ken in der Labortechnik informiert sich der

Chemie-Ingenieur am besten anhand der «Chemical Engineering Abstracts», einer Datenbank hergestellt von der «Royal Society of Chemistry». Andere Datenbanken wie «Chemical Industry Notes» enthalten Wirtschaftsinformationen über die chemische Industrie, unentbehrlich für Entwicklung und Management.

Die weltweit gesammelten Fachinformationen werden von Data-Star für den direkten Zugriff gespeichert und können vom Chemiker, Ingenieur und Manager auf leicht verständliche Weise recherchiert werden.

Halle 321, Stand 265 **Leserdienst 117**

Kontron AG, 8048 Zürich

Kontron AG, eine Tochtergesellschaft der Firma Hoffmann-La Roche AG, zeigt auf ca. 200 m² Ausstellungsfläche einen kompletten Querschnitt durch das Produkteprogramm Analytik. Die an der Ilmac präsentierten Geräte sind vorwiegend Eigenfabrikate, die in der Schweiz entwickelt und auch da hergestellt werden. Im weiteren ist das Geräteprogramm von Kontron mit Produkten von verschiedenen renommierten Herstellern abgerundet.

Als international tätiges Schweizer Unternehmen ist Kontron stets bedacht, an der Spitze bezüglich Entwicklung, Fabrikation und Distribution zu stehen.

Absolut neu oder neu für den Schweizer Markt zeigt Kontron unter anderem folgende Geräte:

SLT 225 für Mikrotitrationsplatten

Entleeren, Trocknen, Waschen und Dispensieren in *einem* Arbeitsgang. Das neue SLT 225 übernimmt diese typischen Routinearbeiten im Umgang mit Mikrotiterplatten vollautomatisch. Es ergänzt die bereits eingeführte SLT-Gerätekategorie.

Spektralfotometer Uvikon 860

Das Uvikon 860 bietet vielseitigste Anwendungsmöglichkeiten in der Spektroskopie. Mit einem Bildschirm, modernster Elektronik und freier Programmierbarkeit wird das neue Uvikon 860 höchsten Anforderungen gerecht. Die Optik besteht aus einem völlig symmetrischen Zweistrahlensystem.

Gaschromatograph DANI 6500

Neuer kompakter Gaschromatograph mit Methodenspeicher. Flexibel einsetzbar für alle Techniken. Dieses Gerät erlaubt dem Anwender, bei tiefsten Analysen-Kosten schnell genaue Resultate zu erhalten.

Plasmakon — Geräte für die ICP-Spektroskopie

Neu für den Schweizer Markt zeigt Kontron die Gerätereihe Plasmakon, moderne Geräte für die ICP-Spektroskopie. In verschiedenen Ausbaustufen erhältlich, mit zahlreichen technischen Raffinessen ausgerüstet, wird ein Maximum an Flexibilität erreicht.

Domino — eine neue Schreibergeneration

Revolutionäres Punkt-Schreibersystem mit kompaktem, modularem Aufbau. Die Bedienung erfolgt zentral über ein separates Keyboard. Programmierbare Verstärker und viele fest eingebaute Spezialfunktionen sind das Resultat konsequenter Anwendung modernster Technologien. Parallel zum Schreibvorgang informiert eine digitale Anzeige über die jeweiligen Messdaten.

Halle 331, Stand 231/241 **Leserdienst 118**

Infochroma AG, 6300 Zug

Die vielen Exponate stehen dieses Jahr ganz im Zeichen einer Neuheitenpräsentation.

SGE (*Scientific Glass Engineering Inc Australien*) präsentiert das modulare Column Pressure Switching System. Damit lassen sich die folgenden Chromatographiemöglichkeiten mit Leichtigkeit bei jedem Gaschromatographen realisieren: Heart-Cutting / Back-Flushing / Variable Splitting / Fore-Flushing / Dual Column Operation / Cold Trapping / Split-Splitless Injection Monitor Detector.

Es werden daneben wiederum alle möglichen Chromatographie-Zubehörartikel ausgestellt.

Pestizidproben werden mit dem neuen Unitrex von SGE perfekt aufgearbeitet; und wer die manuelle Probenaufbereitung kennt, der will den Unitrex unbedingt einmal sehen.

Valco / Vici USA führt eine komplett neue Generation von HPLC und GC-Umschalt- und Injektionsventile ein. Am Stand werden alle Typen zu sehen sein. Kolonnenschaltventile, Multipositionsventile und deren Zubehör wie Aktuatoren, Steuergeräte, Interfaces usw. werden von Spezialisten vorgeführt.

Chromacol UK. Wenige kennen den Namen, trotzdem arbeiten die meisten täglich damit: Probenflaschen in verschiedener Färbung und Form mit passenden Verschlusskappen. Am Stand finden Sie Spezialitäten: kleine und grosse Serum Flaschen — die neue automatische Verschleisszange — Öffnungszangen. Flaschenmuster liegen zur Mitnahme bereit.

Infochroma AG stellt den neuen Autosampler i-2002 vor. Der weitere Schritt nach dem i-2000 zielt auf einen Probenteller hin. Das Gerät ist am Stand funktionstüchtig installiert und zeigt, was es zu leisten vermag.

Dohrmann USA. Dem fachkundigen Messebesucher muss man den Namen Dohrmann USA nicht mehr erklären. Dass aber damit nicht nur TOC-Analysatoren gemeint sind, möchten wir Ihnen vorführen. Zur Zeit interessieren vor allem die neuen Halogen-, Schwefel- und Stickstoffanalysatoren: durchdachte Geräte, die bereits in vielen Ländern der Welt im täglichen harten Einsatz stehen.

Tracor USA zeigt einen «low cost» Gas-

chromatographen Modell 540. Dieses Gerät vereint lange Erfahrung und neuste Technik. Das Resultat ist ein komplettes Routinegerät mit allem, was man in ein entsprechendes Pflichtenheft eingetragen hätte. Dabei wird das Wort «low cost» nicht nur als Werbeschild ausgehängt. Lassen Sie sich den Preis für das Gerät ruhig nennen. Sie werden positiv überrascht sein.

Eine Weltneuheit wird bei der diesjährigen Ilmac 84 am Infochroma-Stand zu sehen sein. Der neue HPLC Detektor F.I.D., Modell 945. Tracor wird damit seinem Namen als weltbekannter Detektorenbauer erneut gerecht. Ein universeller HPLC-Detektor, dessen Funktionsweise dem F.I.D. für GC nahekommt; und wer kennt den GC-F.I.D nicht! Mehr Informationen erhalten Sie von unseren Spezialisten, die während der ganzen Messe für Sie da sind.

Syland BRD präsentiert seine ganze Gerätepalette. Sauerstoff- und pH-Messgeräte sind eine echte Wissenschaft. Man erhält einen ausgeprägten Einblick, wenn Sie sich mit den Herstellern direkt unterhalten können. Für die verschiedensten Anwendungen wurden verschiedenste Geräte-Typen entwickelt.

Precision Systems Inc USA. Die bewährten, in der Schweiz bereits stark verbreiteten Mikro Osmeter, sowie der neue vollautomatische Kalziumtitrator sind funktionstüchtig installiert und laden geradezu ein, getestet zu werden. Benützen Sie die Gelegenheit.

Halle 331, Stand 651 **Leserdienst 119**

CAMAG AG, 4132 Muttenz

Camag TLC Scanner II (Photodensitometer):

Camag zeigt als Neuheit ihr Chromatogramm-Densitometer TLC Scanner II. Das Gerät zeichnet sich durch einen modernen, kompakten Aufbau aus. Alle drei für Absorptions- und Fluoreszenzmessungen im Spektralbereich 200-800 nm benötigten Lichtquellen, Wolfram-, Deuterium- und Hg-Lampe sind einschliesslich ihrer Stromversorgung eingebaut. Die Mikroelektronik neuester Technologie gewährleistet eine komfortable, einfache Bedienung, von der Eingabe aller Messparameter in Dialogform (Klartext, keine Kodierung), bis zur automatischen Spektrenaufnahme. Als Optionen stehen zur Verfügung: Messung transparenter Objekte im Durchlicht (Elektrophogramme) und Auswertung zirkularer und antizirkularer Chromatogramme.

Camag TLC Integrator

Ebenfalls neu ist der mit dem Scanner II gezeigte Integrator. Dabei handelt es sich um den bekannten Spectra-Physics SP-4270, jedoch mit einem TLC orientierten Integrationsprogramm, welches nur von Camag angeboten wird.

Camag rechnergesteuerte DC-Auswertung:

Als die leistungsfähigste Variante der



Dünnschicht-Chromatogrammauswertung wird das vollautomatische rechnergesteuerte System Scanner II mit HP 9816 gezeigt. Es bietet: Automatisches Aufsuchen der Messbahn mit Optimierung jeder Trennzone, automatische Auswertung über Peakhöhe und Fläche, Speicherung aller Rohdaten auf Diskette, Zweiwellenlängen-Messung, Bildschirmintegration und, in jedem Falle, Erstellen des kompletten Analysenprotokolls.

Camag Routinegeräte:

Zur Erleichterung der DC-Routearbeiten wurden einige Neuerungen geschaffen: Die DC-Auftragsplatte zum Probenauftragen von Hand, der Nanomat II für quantitatives Probenauftragen mit exakter Positionierung, das UV-Kabinett zur Beurteilung von Chromatogrammen unter dem UV im nicht abgedunkelten Raum, sowie die DC-Tauchvorrichtung zum homogenen Aufbringen von Reagenzien auf die DC-Schicht.

Camag Photodokumentationsgeräte:

Das Camag Reprostar/Transilluminator System dient zur Photodokumentation von Dünnschicht-Chromatogrammen, Elektropherogrammen und ähnlichen Objekten im sichtbaren Licht, im langwelligen, kurzwelligen und nunmehr auch «mid-range» UV. Es ist nach dem Baukastenprinzip aufgebaut, sodass es den Bedürfnissen des Benutzers genau angepasst, bzw. auch später entsprechend nachgerüstet werden kann.

Camag Elektrophorese Scanner II:

Dieses Gerät basiert auf dem TLC Scanner II, welcher optionsmäßig mit einem leistungsfähigen Durchlicht-Zusatz versehen wird. Spektralbereich 200-800 nm, Messbereich 0-3 OD. Das Gerät wird höchsten Ansprüchen in Bezug auf Auflösung und Messgenauigkeit gerecht.

Halle 321, Stand 359

Leserdienst 120

PanGas, 6002 Luzern

PanGas vermittelt an der Ilmac 84 einen Überblick über die Anwendung von Gasen in Forschung, Labor und Chemie.

Den einen Schwerpunkt des PanGas-Standes bildet die Thematik der *Reinstgase*, der *Spezialgase und -gasgemische*, der *Eich- und Prüfgase* sowie der dazu benötigten *Entnahmesysteme*. Die entsprechenden Gasarmaturen (Druckreduzierventile, Regelarmaturen) liefert PanGas für die meisten Druckbereiche

in den verschiedensten Werkstoffen, auch für *korrosive und aggressive Medien*.

Als zweites Thema zeigt PanGas die Rationalisierungseffekte der *zentralen Gasversorgung*. Am Beispiel von Stickstoff wird die Gasverteilung einerseits ab Flaschenrampe (*gasförmig*) mit Umschaltautomatik, andererseits ab *Flüssiggas-Behälter* über vakuumisolierte Leitungen praktisch demonstriert.

Halle 321, Stand 575

Leserdienst 121

Delta-E AG, 4142 Münchenstein

Taupunktmessgeräte Delta-E/Michell

Die Bestimmung der Taupunkttemperatur ist die Präzisionsmethode zur Feuchtemessung in Luft und anderen Gasen. Die Taupunktmessgeräte *Delta-E/Michell* arbeiten nach



dem Prinzip der kapazitiven oder der Taupunkt-Spiegel-Messung. In jedem Fall bieten die Instrumente:

- hohe Präzision und Zuverlässigkeit
- eine kurze Ansprechzeit von nur wenigen Sekunden über einen weiten Messbereich
- austauschbare, wasserunempfindliche Sensoren
- digitale oder analoge Messwertanzeige wahlweise Taupunkt oder Absolutfeuchte
- und als Genauigkeitgarantie eine Werkzeichnung nach Standards NBS und NPL

Die Taupunkt und Absolutfeuchtemessung in Luft, Druckluft und anderen Gasen wird als Einzelmessung oder kontinuierliche Überwachung und Steuerung von Prozessen sowohl in der Forschung, im Labor als auch in der industriellen Produktion eingesetzt.

Halle 311, Stand 645

Leserdienst 122

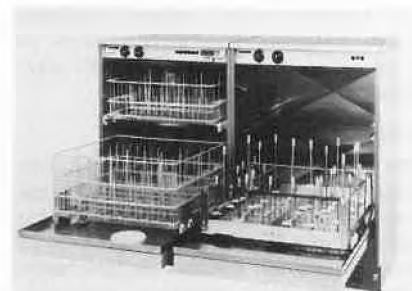
Hamo AG, 2500 Biel

In den letzten Jahren haben wir unsere Wasch-, Desinfektions- und Trockenautomaten stets weiterentwickelt und den wachsenden Anforderungen der chemischen Industrie, im Labor- und Spitalsektor angepasst. Bei der Entwicklung achten wir vor allem darauf, bedienungsfreundliche Maschinen herzustellen, d.h., dass die Beschickung und der ganze Waschprozess mit wenig Personalaufwand, Handarbeit oder Umbauarbeiten möglich ist. Als führender Hersteller Europas können wir Ihnen nun anlässlich der diesjährigen Ilmac 84 eine ausgereifte und komplette Produktpalette präsentieren. Besonders hervorheben möchten wir die

neue Hamo LS-850 mit integrierter Trocknung und Lochkartensteuerung. Dieses Gerät hat im abgelaufenen Jahr bereits grossen Anklang gefunden und gefällt vor allem durch seine Kompaktheit. Die Lochkartensteuerung ermöglicht die Anfertigung von spezifischen Waschprogrammen, je nach Waschgut und Verschmutzung. Das Modell LS-850 ist unter Tisch einbaubar. Wie alle Hamo-Automaten ist sie vollständig aus Stahl 18/8, bei einer Blechstärke von mindestens 1,0 mm, gefertigt. Sie ist doppelwandig und gegen Wärme und Schallabgabe hervorragend isoliert.

Ergänzt wird das Programm durch das Modell Hamo LS-73 mit dem neuen leistungsfähigen Trocknungsautomat TK-1. Die Hamo LS-73/TK-1 ist die ideale Kombination für das kleinere Labor mit grossem Anfall von Waschgut. Dieser Automat entspricht, wie übrigens alle Hamo-Automaten, den BCI-Normen.

Die Hamo LS-76 wertet das Programm der Hamo-Reinigungs-, Desinfektions- und Trockenautomaten durch seine enorme Kapazität und robuste Bauweise weiter auf. Auch die LS-76 ist mit einem aufgebauten Hochleistungs-Trockenaggregat ausgerüstet und ebenfalls lochkartengesteuert. Die LS-76 ist doppeltürig, als Durchreichemaschine zur Trennung von reiner und unreiner Seite lieferbar. Die Hamo LS-76 wird heute vor allem in der Gewebe- und Zellkultur eingesetzt, wo rückstandsfreie Waschresultate verlangt werden. Auch hier gilt Waschen, Desinfizieren und Trocknen in einem Arbeitsgang. Die grosse Auswahl an Körben und Wascheinheiten, sowie das spezielle, von Hamo entwickelte Waschsystem garantieren polyvalente Einsatzmöglichkeiten.



Das ganze Programm wird auch aufgewertet durch die bereits bekannten und bewährten Hamo Taktband- und Tunnelwaschanlagen zur Reinigung verschiedenster Gläser und Utensilien in Apotheken und Zentralsterilisationen.

Mit der RT 500 haben wir einen absoluten Marktleader in der Reinigung von Tierkäfigen. Einfacher robuster Aufbau, Wärme- und Schalldämmung, kurze, effiziente Waschprogramme, Frischwasser-Nachspülsystem und eine einfache, 2-stöckige Beschickung zeichnen diese ganz aus rostfreiem Stahl 18/8 gefertigte Maschine aus.

Wir sind aber auch bestrebt, immer neue, kundenspezifische Waschprobleme zu lösen

und laden Sie zu einer unverbindlichen Standbesichtigung ein. Gerne zeigen wir Ihnen unsere Möglichkeiten und was wir unter Waschen mit System verstehen an unserem Stand.

Halle 321, Stand 343

Leserdienst 123

Spectrospin AG, 8117 Fällanden

Spectrospin AG entwickelt und produziert zusammen mit Bruker NMR, ESR, FT/IR, MS und HPLC-Messgeräte. An der diesjährigen Messe (Ilmac 1984) werden von unseren Neuentwicklungen die folgenden zu sehen sein:

Unser *HPLC-System* wurde durch die Entwicklung eines leistungsfähigen Steuer- und Datensystems zu einer vollautomatischen HPLC-Anlage ausgebaut. Das Datensystem, ausgerüstet mit Keyboard, Bildschirm, Nadelprinter und Dual Disk Drive kann auch mit HPLC-Detektoren anderer Hersteller verwendet werden. Damit wird eine komfortable, sehr flexible Datenverarbeitung in der HPLC möglich.



FT/IR: Ein FT/IR (Fouriertransform-Infrarot)-Mikroskop wird gezeigt, welches die Aufnahme von kompletten IR-Spektren kleinster Partikel im Transmissions- oder Reflexionsmodus erlaubt. Der zu analysierende Messbereich wird zuerst mit Hilfe von sichtbarem Licht (Lichtmikroskop) festgelegt. Die weiterentwickelte Version der bewährten FT/IR-GC-Kombination wird vorgestellt werden. Die wesentlichsten Eigenschaften sind erhöhter Bedienungskomfort, Leistungsfähigkeit und Flexibilität.

Für die *FT/NMR*-Messgeräte wurde ein neuer Array-Processor entwickelt, der die Rechenzeit für Fouriertransformationen (bisher einige Minuten) drastisch reduziert: Für 128 kWorte Transformation werden nur noch 3 sec benötigt.

Ein neues FT/NMR-Messgerät (250 MHz) wird vorgestellt, welches die vollautomatische Aufnahme von NMR-Spektren ermöglicht.

Die letzten Fortschritte auf dem Gebiet der

Ionen-Cyclotron-Resonanz Massenspektrometrie wie z.B. MS-MS-Experimente werden anhand anschaulicher Beispiele präsentiert.

Halle 331, Stand 471

Leserdienst 124

R. Hunter, 8702 Zollikon

Neben dem wohlbekannten *Brookfield-Torsionsviskosimeter*, weltweit seit Jahrzehnten als zuverlässiges Instrument für Entwicklung und Betrieb geschätzt, werden auf



diesem Stand die unlängst eingeführten *Brookfield-Digitalviskosimeter* mit leicht ablesbarer Digitalanzeige, Ausgang-Signalkabel für Flachbettstreiber sowie das neuentwickelte *Brookfield-Rheoset-Viskosimeter*

- mit freiprogrammierbarem Computer,
- kontinuierlich digitaler Ablesung,
- zur Überwachung, Registrierung und Steuerung der Prozessviskosität,
- wobei sämtliche Brookfield-Zubehöre verwendbar sind,

dem Interessenten vorgeführt.

Halle 321, Stand 281

Leserdienst 125

Sigris-Photometer AG, 6373 Ennetbürgen

Betriebsphotometer mit neuen Konstruktionsmerkmalen

Das bisherige Universal-Baukastengerät mit seinen zahlreichen Anpassungsmöglichkeiten für verschiedene Anwendungen wurde durch kompakte Spezialgeräte ersetzt, welche für ganz bestimmte Anwendungen konzipiert sind. Diese Kompaktbauweise in Verbindung mit speziellen Bauelementen, die wir in langjähriger Arbeit entwickelt haben, ermöglicht es uns heute, Geräte der bekannten Qualität zu einem wesentlich günstigeren Preis zu fabrizieren.

Das neue Geräteprogramm enthält Photometer zur kontinuierlichen Trübungs- und Absorptionsmessung in flüssigen und gasförmigen Medien.

Dazu drei Beispiele:

1. Steuerung von Ozongeneratoren
2. Kontinuierliche Überwachung von Staubemissionen
3. Sigris-Labor-Trübungsmessgerät

Steuerung von Ozongeneratoren

Ozon wird immer häufiger bei der Wasseraufbereitung, im Abwasser oder in chemischen Prozessen eingesetzt. Die Ozongeneratoren liefern auch bei konstant bleibender Strommenge keine konstante Menge Ozon. Die kontinuierliche Überwachung der Ozonproduktion ist deshalb aus Sicherheitsgründen erforderlich. Ferner ist der Wunsch, die Ozonherstellung der Ozonzehrung anzupassen, naheliegend.

In einem bestimmten Wasserwerk wird das Ozon in einer ersten Stufe ins Wasser eingespritzt. In einem anschliessenden Mischgefäss wird je nach Wasserqualität eine gewisse Menge Ozon verzehrt. Im nachfolgenden Entspannungsbecken entweicht das nicht verzehrte Ozon aus dem Wasser. An dieser Stelle wird mit einem Sigris-Photometer Restozon in der Luft gemessen und mit diesem Messwert der Ozongenerator gesteuert. Die Messung erfolgt mit dem Sigris-UV-Absorptionsmessgerät bei einer Wellenlänge von 254 nm.

Enorme Langzeitstabilität bei minimaler Wartung wird durch das allen Sigris-Geräten eigene Messverfahren erreicht. Bei diesem Verfahren wird das Licht in einer rein optischen Messbrücke gemessen, die innerhalb der Brücke praktisch keine Elektronik enthält. Der Messwert wird deshalb durch die mannigfachen elektronischen Driftquellen nicht beeinflusst. Durch Verwendung verschiedener Messzellen können Konzentrationen zwischen 0,01 und 100 g/cm³ kontinuierlich gemessen werden. Verlangen Sie unsere detaillierte Abhandlung über die «Vertrauenswürdigkeit der photometrischen Ozongehalts-Bestimmung».

Kontinuierliche Überwachung von Staubemissionen

Eine laufende Überwachung von Staubkonzentrationen bietet das neue Emissionsmessgerät KTNV der Sigris-Photometer AG, Zürich, als dessen spezielle Anwendungsmöglichkeiten die Messung kleinster Staubkonzentrationen mit einer Ansprechschwelle von 0,005 mg PLA/m³ gelten. Das wesentliche Merkmal des Sigris-Photometers ist seine Empfindlichkeit, die es ermöglicht, Defekte oder Fehlmanipulationen an Filteranlagen unverzüglich festzustellen. Durch das zugrunde liegende Prinzip der Streulichtmessung wird keine vorgeschriebene Messstrecke benötigt. Die Messprobe kann vorgängig beheizt werden, so dass der Messwert auch bei einer relativen Luftfeuchtigkeit bis zu 100% nicht verfälscht wird. Das Sigris-Staubmessgerät ist TÜV-geprüft.

Sigris-Labor-Trübungsmessgerät

Die Qualitätsüberwachung von Trinkwasser erfolgt einerseits in speziellen Laboratorien, andererseits werden immer mehr kontinuierliche Betriebskontrollen an bestimmten Punkten der Produktion und den Verteilnetzen vorgenommen. Naturgemäss wird erwar-

tet, dass die Messwerte aus dem Betrieb mit denjenigen des Labors vergleichbar sind.

Auf dem Gebiet der Feinsttrübungsmessung herrscht heute die paradoxe Situation, dass es wohl Betriebsmessgeräte gibt, die zum Beispiel einen Feststoffgehalt von 0,03 TE/F mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02$ ppm laufend erfassen und registrieren, dass jedoch keine Labormessgeräte mit vergleichbarer Qualität erhältlich sind. Diese Lücke wird nun mit dem Labormessgerät KTL65 der Firma Sigrist-Photometer AG ausgefüllt.

Das Labormessgerät KTL65 ist eine Modifikation des Betriebsgerätes KT65 und weist daher auch vergleichbare Eigenschaften auf. Beide Geräte verfügen über dieselbe optische Anordnung für die Beleuchtung der Probe und die Erfassung des Streulichtes, so dass man auch bei beliebig gearteten Feststoffen mit beiden Geräten dieselben Resultate erzielt.

Das Gerät besitzt einen Messwertausgang von 0-20 mA und eignet sich deshalb ausgezeichnet zur Aufzeichnung von Sedimentationskurven im Wasserlabor und im Chemielabor.

Halle 301, Stand 439 Leserdienst 126

Haska AG, 3008 Bern

USE 83 Ultra-Schall-Einbettter Typ DDM 0033 für vollautomatische Gewebereinbettung mit Ausblockung:

- Geschlossenes System mit Kugelventil
- Vollautomatische Gewebereinbettung mit Ausblockung
- Keine Verwendung von Intermedien
- Standard-Zeit für Einbettung und Ausblockung ca. 3 h (1 h für Biopsien)
- Bis zu 160 Proben pro Lauf, abhängig von Korb- und Präparatgrösse (normal ca. 120 Gewebeprobe(n))
- Konstante Temperatur von 60°C in allen Stufen
- Geringe Folgekosten durch Einsatz von Isopropylalkohol

Spezifikation:

Abmessung ca. 100(B) \times 65(T) \times 65(H) cm

Gewicht ca. 80 kg

Elektr. Anschluss 115/230 V, 50/60 Hz

Microprozessor gesteuert

Frei programmierbar

Halle 321, Stand 401 Leserdienst 127

Schweisstechnik AG, 8108 Dällikon

Die Abteilung Gase und Kälte der Firma Schweisstechnik AG Dällikon zeigt innerhalb seiner 3 ausgestellten Hauptgruppen Tieftemperaturtechnik, Gase und Gasversorgungen eine Anzahl erwähnenswerter Produkte.

In der ersten Gruppe sind neben den standardisierten superisolierten Tieftemperaturbehälter das *Biosafe* als Lebensversicherung für biologische Proben und das neue *Planer*-Einfriergerät *Kryo 10* zu beachten.

Bei der Gruppe Gase bilden Reinstgase und Edelgase den Hauptanteil, doch gewinnen

die Sondergase einerseits für die Halbleiterindustrie, andererseits als Laser-, sowie als Eich- und Prüfgase immer mehr an Bedeutung. Als Ergänzung sind hier noch die neue Ausführung des Gasnachreinigungssystems *Oxysorb* aufzuführen, welches H₂O- und O₂-Spuren aus Gasen beseitigt.

Die zentrale Gasversorgung wird aufgrund seiner wesentlichen Vorteile — erhöhte Sicherheit und Kostenersparnis — immer mehr eingesetzt. Hierzu bietet die Schweisstechnik AG mit seinem vielfältigen Programm an Armaturen — die hochspezialisierten Druckregler für reinste, giftige und korrosive Gase als auch das kostengünstigere und doch qualitativ ausgezeichnete Armaturenprogramm für technische und nicht aggressive Reinstgase, wobei vor allem die automatischen Umschaltstationen hervorzuheben sind.

Zum Abschluss sei noch auf die Tochterfirma *Cryogas* hingewiesen, die den Flüssigstickstoff-Service frei Haus bietet.

Halle 321, Stand 481 Leserdienst 128

K. Schneider & Co. AG, 8031 Zürich

Aus dem eigenen Fabrikationsprogramm werden gezeigt:

Die neue Milchfettbestimmungs-Zentrifuge PM 84 mit Sicherheits-Trommel und Deckelverriegelung: das Produkt über 50-jähriger Erfahrung, sowie eine neue Reihe Wasserbäder und die überarbeiteten Keimzählgeräte für die Bakteriologie.

Von den verschiedenen Generalvertretungen sind ausgestellt:

- *WTW (wissenschaftlich-technische Werkstätten, BRD-Weilheim)*

WTW baut mit viel Erfahrung, Sorgfalt und auch Erfolg Messgeräte zur Bestimmung von pH/mV-Werten, Leitfähigkeit und Sauerstoffgehalt. Ausgestellt sind Geräte und Sonden für Labor, Feld und Betrieb. Neu gezeigt wird die moderne Reihe von *Mikroprozessormetern* mit zahlreichen Ausbauvarianten. Ebenfalls brandneu ist die *Sauerstoffelektrode EO 200* mit einer Auflösung von 0.1 mg O₂/l und Selbstüberwachung des Aktivitätszustandes. Die alltägliche Routine-Sauerstoffmessung (und auch BSB-Bestimmungen) sind damit sehr bequem und auch noch zuverlässiger geworden.

- *Foss Electric / Dickey-john (DK/USA)*

Die Untersuchung von Nahrungsmitteln auf Fett-, Eiweiss-, Wassergehalt usw. erfolgt immer häufiger mit Infrarot-, bzw. nahe Infrarot-Messung (NIR). Beide Methoden haben Vor- und Nachteile. Die Kombination Foss/Dickey-john bietet beides. An der Ilmac werden die verschiedenen Systeme gezeigt und erläutert.

- *Gronert (BRD)*

Durch langjährige Erfahrung der Feuchtigkeitsbestimmung hat Gronert eine kontinuierliche Weiterentwicklung der Geräte betrie-

ben; deren jüngstes Ergebnis die Geräte Serie «Ultra X Electronic» ist. Sie bietet automatische Tarierung, Speicherung und direkte digitale Anzeige des Feuchtigkeitsgehaltes nach kurzer Zeit. Die Steuerung des Wassergehaltes in der Produktion und die rasche Analyse im Labor sind noch einfacher und zuverlässiger geworden.

Halle 321, Stand 461 Leserdienst 129

Plüss-Staufer AG, 4665 Oftringen

Gesamtkohlenwasserstoff-Analysator für zwei Meßstellen

Der FID, Modell 572, ist ein präzises, einfach zu bedienendes Gerät zur Messung der Kohlenwasserstoffkonzentration in Luft oder anderen Gasen. Alle messgasführenden Komponenten sind beheizt und stufenlos einstellbar bis 200°C. Jede Meßstelle ist mit rückspülbarem Messgasfilter ausgerüstet. Eingebaute Brennluftversorgung. Derzeit sind folgende Zusatzeinrichtungen erhältlich: Timer zum zyklischen Schalten der beiden Meßstellen; Einrichtung zur Registrierung auf 2-Kanal-Linienschreiber oder alternativ zur Ereignismarkierung auf 1-Kanal-Linienschreiber. Für folgende Applikationen gut geeignet: Überwachung und Steuerung von Lösungsmittel-Rückgewinnungsanlagen, Überwachung von Nachverbrennungsanlagen, maximaler Arbeitsplatzkonzentration sowie der Gaszusammensetzung zur Explosionsverhütung (UEG).



Mittelwertrechner SK 1210/SK 1220

Dieser Rechner dient der arithmetischen Mittelwertbildung analoger Meßsignale, wobei Integrations- und Mittelwertausgabezeit frei programmierbar sind zwischen 1 und 1999 Minuten.

Eingangsseitig sind 3 Messbereiche (1 V, 10 V und 20 mA) vorhanden, das Ausgangssignal beträgt 0-10 Volt. Bei Einsatz eines 1-Kanal-Linienschreibers kann der Mittelwert als reine Treppenkurve aufgezeichnet werden, oder, bei Veränderung der Mittelwertausgabezeit, als kurze Markierung des letzten Mittelwertes und anschliessender Registrierung des Momentanwertes. Die LCD-Anzeige gibt auf Tastendruck folgende Informationen: Momentanwert, laufender Mittelwert, letzter Mittelwert, programmierte Integrationszeit sowie abgelaufene Zeit der Integrationsperiode.

Die erweiterte Ausführung ermöglicht den Anschluss eines Protokolldruckers, der ne-



ben dem Mittelwert auch Minimum- und Maximumwerte sowie Standardabweichung festzuhalten vermag. Bei Über- oder Unterschreitung der eingegebenen Grenzwerte kann eine externe Alarminrichtung angesteuert werden. Eine 4-Kanal-Version ist in Vorbereitung.

Personal Alarm Monitor

Die hier beschriebenen Geräte sind mit Digitalanzeige, akustischem und optischem Alarm ausgerüstet. Über Potentiometer, welche gegen unbeabsichtigtes Verstellen geschützt sind, können Alarm-, Eich- und Nullpunkt eingestellt werden. Der mitgelieferte Ohrhörer ermöglicht es, das Überschreiten des Sollwertes auch bei starker Lärmemission festzustellen. Die Ansprechzeit beträgt ca. 15 Sekunden für 90% des Endwertes. Die 9 V-Batterie erlaubt einen Dauerbetrieb von 250 Stunden.

Das Messprinzip dieser Geräteserie basiert auf einem Gasdetektor, bei dem das Messgas durch eine Membrane diffundiert, auf einer elektrokatalytischen Elektrode adsorbiert und bei geeigneter Elektrodenpotenz zur elektrochemischen Reaktion gebracht wird. Für folgende Gase stehen bereits Sensoren zur Verfügung: CO, NO, NO₂, HCl, Cl₂, HCN, H₂S, SO₂ sowie Hydrazin. Zur Messung der gleichen Gase sind auch tragbare Kompaktgeräte mit eingebauter Ladestation lieferbar sowie Analysatoren in 19"-Bauweise mit regenerierbarem Sensor für Dauerbetrieb.

Halle 331, Stand 565

Leserdienst 130

nbn Elektronik AG, 8055 Zürich

Die Firma nbn Elektronik AG, Zürich, zeigt an der Ilmac 84 einige rein spezifisch ausgesuchte Geräte aus einem breiten Geräteprogramm japanischer, deutscher und schweizerischer Provenienz. Die folgenden Geräte sind Welt-Neuheiten:

Yokogawa

12-Kanal Hybrid-Recorder 3087 von Yokogawa, Japan, mit einem 6-farbigen analogen und einem digitalen Ausdruck sowie Digital-multimeter-Funktionen; geeignet für Gleich- und Wechselspannungs- sowie Widerstands-

messungen, für Anschluss von diversen Thermoelementen sowie Widerstands-Thermometern. Tragbares, nur 11 kg leichtes Gerät.

Es ist besonders geeignet für Registrierungen und Messungen im Labor, wo nur wenige Meßstellen erfasst werden und/oder überall dort, wo der Hauptakzent auf Tragbarkeit und kleine Abmessungen bei Erhaltung einer grossen Flexibilität gelegt wird.

Mesin

4-Kanal-Schreiber *Mesinoscript 8540* von Mesin AG, Schweiz, ist uP-gesteuert, für kontinuierliche graphische sowie digitale Registrierung von Minimal-, Maximal- und Mittelwert mit Zeitzählwerk. Die High- und Low-Kontakte können vom graphischen auf digitalen Registrier-Modus umschalten, um alle physikalischen Werte zu registrieren.

Dieser Schreiber ist für Anwendungen gebaut, wo eine kontinuierliche Betriebsüberwachung und Registrierung von Alarmsituationen gewünscht ist. Im Laboreinsatz, aber vor allem unter erschwerten Feldbedingungen werden die Leistungen dieses kleinen Schreibers hoch geschätzt.

Dr. Thiedig

Multianalysator *Enviroport M-101*, von der Firma Dr. Thiedig, BRD, zur Messung von O₂, Leitfähigkeit, pH-Wert, Redox-Potential, Temperatur, Luftdruck und gelösten Stoffen für kontinuierliche Abwasserkontrolle.

Grosser Bedienungskomfort ist gewährleistet, unter anderem auch durch automatischen Umschaltzyklus der Messparameter, durch automatische Temperaturkompensation und die Unterbringung aller Messfühler in einer Kombi-Tauchsonde.

Halle 331, Stand 356

Leserdienst 131

LKB-Meyer AG, 6000 Luzern

LKB präsentiert auf mehr als 100m² Standfläche die Neuigkeiten aus den Unternehmensbereichen:

- Flüssigkeits-Chromatographie
- Elektrophoretische Trennverfahren
- Aminosäuren- und Sequenz-Analytik
- Nuklear-Analytik, Biolumineszenz und
- Fluoreszenz-Immuno-Diagnostik
- Spektralphotometrie
- Mikrotomie und Ultramikrotomie

Einige neue Produkte aus diesen Gebieten sind:

Arcus vollautomatisches Fluorometer speziell für zeitverzögerte Fluoreszenzmessungen und insbesondere für Delfia entwickelt (neues Immunoassay-Verfahren).

Dioden-Array Spektral-Detektor, ein leistungsfähiges Detektionssystem, das während der Peak-Elution aussagekräftige Information liefert über die UV-Spektren der Probenkomponenten und der Reinheit der getrennten Komponenten.

Der neue *RackBeta Spektral* zeigt auf einem Display das wirkliche Energiespektrum der

zu zählenden Proben und erleichtert damit die optimale Fenstereinstellung.

Mit dem *«Quantulus»* bietet LKB ein Low-Level LSC-Gerät, das im Bereich der Umweltanalytik und für Altersbestimmungen nach der Radiocarbonuhr-Methode seine Anwendung findet.

Halle 331, Stand 371

Leserdienst 132

Siegrist Apparatebau, 4203 Grellingen

GNC - Leitwendel - Doppelrohr - Wärmeaustauscher

Kennzeichnend für die GNC-Leitwendel-Wärmeaustauscher ist die solide Konstruktion und der einfache übersichtliche Aufbau, um mit simplen Anlagenteilen eine hohe Wärmeaustauschleistung zu erzielen und dabei trotzdem eine thermisch schonende Behandlung durch niedrige Temperaturdifferenzen zwischen Produkt und Heiz- oder Kühlmedium zu sichern.

Charakteristisch für den GNC-Leitwendel-Wärmeaustauscher ist der Einbau von speziell konzipierten Leitelementen im produktführenden Innenrohr, die eine zwangsweise Aufteilung des Strömungskernes sowie durch den erzwungenen Queraustausch sichern, dass ständig wechselnde Produktteile mit der wärmeaustauschenden Wand in Berührung kommen. Dadurch wird verhindert, dass sich geschmackliche Veränderungen etwa durch «Anbrennen oder Anfrisieren» oder Aromabeeinträchtigungen auftreten können. Ausserdem wird der Wärmeübergang im Vergleich zum leeren Rohr um den Faktor 2-4 erhöht, so dass eine Verkleinerung der Wärmeaustauschfläche möglich ist und die Doppelrohr-Elemente durch abschraubbare Doppelbogen schneckenförmig angeordnet werden können, um ein schnelles Demontieren und hohe Flexibilität zu sichern. Zusätzlich wird über die Gesamtfläche eine innige Durchmischung des Produktes bei gleichzeitigem Temperaturausgleich erzielt.

Eine schonende Produktbehandlung wird noch durch den niedrigen Druck unterstrichen, da nur ein glatter Kanal ohne tote Ecken aufgrund des kreisförmigen Querschnittes auf der gesamten Fließweglänge vorhanden ist und das geschlossene System eine keimarme Verarbeitung gewährleistet. Die Wärmetauschereinheit kann selbstverständlich ohne Demontage im Durchlaufverfahren (CIP) gereinigt werden, um hohe Reinigungszeiten mit dem entsprechenden Personalaufwand auszuschliessen.

GNC - Multi - Leitwendel - Rohrwärmeaustauscher

Der GNC-Multi-Leitwendel-Rohraustauscher besteht aus in Reihe geschalteten Rohrbündeln mit je 7 oder 12 parallel geschalteten produktführenden Innenrohren. In die Innenrohre sind herausziehbare Leitwendeln eingebaut, die das im Innenrohr fließende Produkt in eine schraubende Bewegung versetzen und den Strömungskern zwangsweise teilen, so dass eine wesentliche

Erhöhung des Wärmeüberganges und Verkleinerung der Wärmeaustauscherfläche erreicht wird.

Die Rohrbündel sind schneckenförmig angeordnet und durch abschraubbare Doppelbögen miteinander zur Wärmetauschereinheit verbunden.

Das Kühlmedium bzw. Heizmedium wird im Gegenstrom durch den vom Mantelrohr und den Innenrohren gebildeten Raum geführt. Die Verbindung der Kühl- bzw. Heizabteilung erfolgt mit leicht an- und abschraubbaren Rohrverbindungen DIN 11851.

Halle 300, Stand 355 Leserdienst 133

Manometer AG, 6285 Hitzkirch

Neuer Druckmessumformer mit Anzeige für Multiplexbetrieb

Die zunehmend installierten modernen Prozessleitsysteme mit Bildschirmen schaffen durch die hohe Verdichtung der Informationen die Möglichkeit, eine Vielzahl von Meßstellen vom Leitsystem aus zu überwachen. Aus Kostengründen werden heute nur Messwerte in die Warte geführt, die für den Prozess, die Sicherheitskreise usw. von besonderer Bedeutung sind. Nicht zuletzt sind die hohen Kosten der Messumformer und die notwendigen Massnahmen zum Explosionschutz für jeden einzelnen Messkreis dafür ausschlaggebend, ob eine bestimmte Meßstelle an das Prozessleitsystem angeschlossen und damit automatisch überwacht wird.

Die Meßstellen, die heute nicht an das Prozessleitsystem angeschlossen sind, werden von dem Operateur regelmässig angelaufen und abgelesen. Von den hohen Kosten durch möglicherweise lange Wege abgesehen, ist es auch nicht möglich, Schäden z.B. an Pumpen rechtzeitig zu erkennen und geeignete vorbeugende Massnahmen einzuleiten.

Widerstandsthermometer oder Thermoelemente lassen sich heute bereits relativ preiswert über Feldmultiplexer abfragen, anschliessend werden die Daten in Prozessleitsystemen übertragen.

Im Aufsatz: «Gesucht: Druckfühler für Feldmultiplexer» (Dr. W. Peinkje, Frankenthal — RTP 25. Jahrg. 1983 Heft 4) wird die Entwicklung von Druckmessumformern gefordert, die wie Thermometer über Feldmultiplexer abgefragt werden können.

Das Entwicklungsziel ist etwa folgendermassen beschrieben:

- Die Kennlinie des Fühlers sollte unabhängig von der jeweiligen Meßspanne sein, möglichst linear.
- Es sollte die Zuverlässigkeit und Genauigkeit — auch gegenüber Umgebungseinflüssen — des Chemiemanometers erreicht werden.
- Der Fühler sollte systemfrei sein, also an die Verstärker oder Multiplexer verschiedener Hersteller angeschlossen werden können.
- Der Fühler sollte bei geeignetem Multiplexer oder Verstärker den Bestimmungen des Explosionsschutzes genügen.
- Die Einschwingzeit des Systems Fühler-

Verstärker sollte Abfrageraten von mindestens 10 pro Sekunde gestatten.

- Der Fühler sollte gegenüber den Meßstoffen korrosionsbeständig wie ein Chemiemanometer sein; Ausführungen in Sonderwerkstoffen sollten möglich sein.

- Der Fühler sollte produktseitig mit einem Manometerzapfen angeschlossen werden; es ist auch denkbar, dass er direkt mit einem Manometer verbunden wird.

- Der Fühler sollte für übliche Messbereiche möglichst nicht mehr als 300 DM kosten.

Von WIKA wird nun ein Druckmessumformer mit Anzeige vorgestellt, der weitgehend auf diese Anforderungen zugeschnitten ist. In die im Einsatz in der Prozessmesstechnik seit vielen Jahren bewährten Chemiemanometer wurde ein magnetfeldabhängiger Sensor eingebaut, der die Bewegung des elastischen Messgliedes in ein elektrisches Ausgangssignal umwandelt.

Dieser Messumformer mit Anzeige in NG 100 mit einer Tiefe von ~ 60 mm ermöglicht, dass alle Messbereiche nach DIN zwischen 0...60 mbar und 0...1000 bar fernübertragen werden können.

Die mechanische Anzeige hat eine Genauigkeit von Kl. 1,0 für die Druckbereiche 0...0,6 bar, 0...1000 bar und von Kl. 1,6 für die Druckbereiche bis 0...400 mbar. Das elektrische Signal wird mit $\pm 0,8\%$ (Toleranzbandeinstellung) angegeben.

Aufgrund der kleinen Stabilisierungszeit von 10 msec ist das Messgerät besonders geeignet für den Einsatz in Anlagen mit zyklischer Meßstellenabfragung (Multiplexer) und geschalteter Spannungsversorgung (12-30 VDC). Es hat dabei einen druckproportionalen Spannungsausgang von 0...100 mV.

Bei diesem Gerätekonzept werden die Vorzüge der bewährten Chemiemanometer

- Anwenderschutz durch Sicherheitsausführung DIN 16006
- Korrosionsbeständigkeit durch Voll-Edelstahlausführung
- Dämpfung und Korrosionsschutz für die inneren Bauteile incl. Elektronik durch Flüssigkeitsfüllung
- Zuverlässigkeit durch langjährig bewährte Bauelemente und Fertigungstechnologien mit den Anforderungen der modernen Prozessleittechnik in idealer Weise miteinander verbunden.

Halle 311, Stand 267 Leserdienst 134

Martin Scheerle AG, Steckborn

Vor über 30 Jahren stellte die Fa. Scheerle aus Steckborn zum ersten Mal an einer kleinen Importausstellung ihre Produkte aus: Eine Chemiepumpe und eine Dickstoffpumpe aus dem Programm der von ihr vertretenen Fa. *Rheinhütte*.

Betrachtet man den heutigen Stand an der Ilmac, so lässt sich die Entwicklung der heutigen Fa. Martin Scheerle AG zum Ingenieur- und Dienstleistungsunternehmen leicht erkennen. Was der Besucher aber ebenfalls schnell erkennen kann, ist die unwahrscheinliche Verbreiterung des Pumpenangebotes: Für

beinahe jeden Einsatzfall gibt es eine spezielle Lösung.

Und dies wird bei einem Besuch des Standes von Scheerle auch klar: Hier zeigen Profis auf dem Sektor Fördern, Mischen und Absperren den Betreibern, wo sie gute Lösungen finden.

Beispiele auf dem Sektor Flüssigförderung, veranschaulicht durch verschiedene Schnittmodelle, zeigen die breite Palette von DIN- bzw. ISO-Normpumpen: Aus metallischen Werkstoffen, aus Kunststoffen, Varianten der Abdichtungs- und Antriebssysteme, aber auch Sonderausführungen, welche keiner Norm zugeordnet sind, wie vertikale Tauchpumpen, sind zu sehen.

Dass Scheerle sich nicht allein auf Kreiselpumpen spezialisiert hat, sondern bei ihren Lösungsvorschlägen auch die optimale Pumpenart zu nutzen versteht, zeigt das in den letzten Jahren ständig erweiterte Programm mit Propellerpumpen, Exzentrerschneckenpumpen, zwei- und dreispindlige Schraubenspindelpumpen. Diese Pumpen werden teilweise ebenfalls in Form von interessanten Schnittmodellen präsentiert, die dem Besucher einen Einblick in die Funktionsweise der jeweiligen Systeme zu geben vermögen.

Auch bei den Ventilatoren und Verdichtern wird das Bemühen dem Betrachter einen Blick in das Innere der Aggregate zu geben deutlich sichtbar: Schnittmodelle informieren den Besucher schnell und einleuchtend über Aufbau und Wirkungsweise der verschiedenen Maschinenarten. Neben dem Fördern von Flüssigkeiten und Gasen hat sich Scheerle zwei weiteren Gebieten verschrieben: Dem Mischen und dem Absperren.

Anhand eines Rührwerkmodells wird demonstriert, dass diffizile Rühr- und Mischprobleme nicht einfach auf dem Papier «gelöst» werden, sondern, dass man in der Lage ist, anhand von Modellversuchen Apparatedaten zu ermitteln, die die Grundlage für eine optimale Rührwerksauslegung bilden. Beim ausgestellten Modell kann der interessierte Besucher zudem den Weg einzelner Teilchen während des Rührvorganges bei verschiedenen Rührwerksdrehzahlen verfolgen.

Wo gerührt und gemischt wird, wo gefördert und verdichtet wird, muss auch abgesperrt werden.

So hat denn Scheerle für seine Pumpen-, Ventilatoren- und Rührwerkskunden gleich auch die passenden Absperrorgane bereit. Mit dem ausgestellten Kugelhahn, dem Faltenbalgventil und dem Schieber soll gezeigt werden, dass auch hier die Problemlösung für den Kunden im Vordergrund steht, d.h., dass auch auf diesem Sektor mit Überlegung das richtige Absperrorgan aus einer breiten Palette ausgewählt werden kann.

Gespräche auf dem Stand mit Scheerle-Ingenieuren vermitteln dem Besucher den Eindruck: Hier stimmt nicht nur das Programm, sondern hier stimmt auch die Beratung.

Halle 301, Stand 229 Leserdienst 135

Timeus + Co., 8038 Zürich

Action Instruments: modulare MSR-Gerätetechnik

Action Instruments, eines der führenden amerikanischen Unternehmen auf dem Gebiet der Industrieautomation, wird in der Schweiz vertreten durch die Firma Timeus + Co., Zürich, welche dieses Jahr ihr 25-jähriges Bestehen feiert. Zu diesem Anlass zeigt Action Instruments (Europe) an der Ilmac das vollständige Verkaufsprogramm:

Aktion Pak: Preiswerte steckbare Bausteine für die Prozesssteuerung und -regelung.

Transpak: Hermetisch abgedichtete Messumformer in Zweileiter-Technik, lieferbar für eine Vielzahl von Aufnehmern (Thermoelemente, Frequenz, DMS, P/I-Wandler, usw.).

Visipak: Kompakte digitale Anzeige- und Überwachungsgeräte für verschiedenste Signale.

Visipak V560: Signalgespeicher Digitalanzeiger zum Direkteinbau in Zweidrahtleitungen.

Thermopak: Kostengünstige miniaturisierte Messumformer in Zweileiter-Technik für Widerstandthermometer (Pt 100, NiFe 1000, NiFe 2000).

A-Pac Computer: Einplatinen-Mikrocomputer welcher speziell für die rauen Umgebungsbedingungen in der Industrie entwickelt wurde. Einfach programmierbar in ABLE™, einem benutzerfreundlichen BASIC. Verschiedenste Standard-Softwarepakete für die Erfassung und Darstellung von Daten, die Prozessregelung sowie für die Ablaufsteuerung sind erhältlich und machen Programmierkenntnisse weitgehend überflüssig.

Sämtliche Action-Produkte werden nach dem Grundsatz «Qualität und Zuverlässigkeit über Alles» gefertigt; deshalb übernimmt Action die **Garantie für 3 Jahre**.
Halle 311, Stand 691 Leserdienst 136

Bartec Barlian-Technik GmbH, 8953 Dietikon

Erstmals an einer Ilmac werden die folgenden Produkte und Systeme vorgestellt:

1. Industrieheizungen

Gezeigt wird, mit welchen Heizungssystemen Wärmeprobleme in der Industrie, insbesondere in der Chemie, Pharma und Petroindustrie, gelöst werden können.

Hauptanwendungen: Rohrbegleitheizungen,



Behälter-, Bunker-, Silobeheizungen, Analysen- und Schrankheizungen sowie Dachrinnen- und Freiflächenheizungen. Sämtliche Komponenten dieser Heizungen, wie Heizbänder, Heizkabel, Heizmatten, Heizhüte, Anschlüsse, Regler, etc. werden ausgestellt. Die Heizungssysteme sind für schwierige Umweltbedingungen geeignet und auch in explosionsgeschützter Ausführung erhältlich.

2. Ex- und M-Komponenten

Als Weltneuheit stellen wir die explosionsgeschützten Leuchtschalter und Leuchttaster vor. Daneben wird ein Querschnitt durch unser ganzes Programm von explosionsssicheren und mediensicheren elektrischen Komponenten zu sehen sein.

3. Bliss, Bartec-Leakage-Indication-Sensor-System

Es handelt sich dabei um ein neues System, das permanent Rohrleitungen, Armaturen, Behälter etc. auf Kleinstleckagen überwacht und diese entsprechend ortet.

4. Mikro-Dosier- und Mischanlagen

Die nach einer vollkommen neuen Technik entwickelten Mischköpfe der Dosieranlagen arbeiten absolut tropffrei und reinigen sich automatisch. Mit hoher Präzision können kleinste Mengen dosiert werden, bis zu 1 mg. Die Anlagen werden von halbautomatischen bis zu mikroprozessorgesteuerten, vollständig in vorhandene Fertigungssysteme integrierbaren, Versionen gefertigt.

Halle 301, Stand 237 Leserdienst 137

Bibus AG, 8126 Zumikon

Wilden-Druckluftmembranpumpen

Wilden-Pumpen sind auf dem Schweizer Markt zu einem Begriff geworden für problemlose Förderung verschiedenster, noch fließfähiger Medien in unzähligen Anwendungsfällen. Zu den lieferbaren Modellen M2 (max. 6 m³/h) bis M15 (max. 48m³/h) sind neu erhältlich:

- M 1 Kleinstpumpe aus Kunststoff (PP/PVDF) mit einer Förderleistung von ca. 3 m³/h
- Lebensmittelpumpe speziell ausgelegt nach USDA-Norm in der Baugröße M8 (24 m³/h).

Purolator-Industriefilter

Aus dem sehr umfangreichen Purolator-Industrie-Filter-Programm wird ein Kantenspaltfilter in Betrieb gezeigt.

Kantenspaltfilter sind zum Trennen, Reinigen, Abscheiden und Filtern von allen noch fließfähigen Medien.

Der grosse Vorteil der Purolator-Industriefilter besteht darin, dass die Filterelemente während des Betriebes abgereinigt werden können. Im übrigen werden Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Trockenentstaubung, im speziellen ein neues Abreinigungssystem vorgestellt.

ICC-Durchflussmessgeräte

Mit dem ICC-Durchflussmessgeräte-Programm wird ein sehr einfaches und gerade deshalb zuverlässiges Durchflusssystem vorgestellt.

Die lageunabhängig einsetzbaren, 350 bar betriebsdrucksicheren, in Manganbronze und Edelstahl erhältlichen Geräte sind völlig Medium/Anzeigen getrennt!

Dadurch bleibt die Durchflussanzeige auch bei trüben oder verschmutzten Medien nach langer Betriebszeit ablesbar.

Interessante Ergänzungen stellen Durchflussmessgeräte mit integrierten Endschaltern und Drucklufttestgeräte dar.

Fenner Druckluftmotoren

Fenner Druckluftmotoren sind vor allem vollkommen überlastsicher.

Die neuentwickelte Lamellenabstützung sowie die Austauschbarkeit mit anderen Druckluftlamellenmotoren haben diesem Programm in kürzester Zeit einen beachtlichen Erfolg beschieden.

Im Fenner Programm sind auch Radialkolbenmotoren, Getriebe, pneumatische Bremsen und Winden enthalten.

Im weiteren zeigt Bibus AG interessante Maschinenbauteile und pneumatische Elemente, welche sich besonders in der Anwendung «Chemie» bewähren, wie z.B. Dreheinführungen, Druckschalter, kolbenstangenlose Zylinder und Verschraubungssysteme.

Halle 301, Stand 533 Leserdienst 138

Polymetron AG, 8634 Hombrechtikon

Im Sektor der industriellen Mess- und Analysetechnik zeigt Polymetron die Anwendung des Mikroprozessors zur Selbstüberwachung und Bedienungshilfe. Der ausgestellte «Silkostat», ein automatischer Analysator zur Silikatbestimmung im Kesselspeisewasser, eicht sich periodisch selbst und druckt Angaben über den Betriebszustand aus. Dazu, und zur Umschaltung mehrerer Proben,



dient eine von Polymetron entwickelte Mikroprozessoreinheit.

Die ganz neue Gerätereihe «monec» zur industriellen pH- und Leitfähigkeitsmessung ist für einfachsten Dialog mit dem Mikroprozessor ausgelegt. Messbereiche, Grenzwerte und Alarme können programmiert werden. Vier Eichmethoden inkl. eine Einpunkt-Prozesseichung ergeben vielseitigste Anwendung. Bei eingebautem Regler im Wandaufbau- oder Schalttafelgerät können die Parameter der PID-Regelung programmiert werden.

Die Geräte verfügen über Digitalanzeige und einen Analogbalken zur Tendenzanzeige. Ganz neu ist auch die Idee des einstellbaren Montagewinkels beim Wandaufbaugerät. Dadurch ist der jeweils günstigste Winkel zur leichten Bedienung und Ablesung gewährleistet.

Polymetron zeigt weiterhin die seit Jahren bewährten Leitfähigkeits- und pH-Sonden für den Einsatz in verschmutzten Medien. Dazu gehört vor allem die Antimonringelektrode, die unter schwersten Bedingungen einwandfreie pH-Messungen erlaubt.

Halle 311, Stand 261 Leserdienst 139

Socsil-Inter AG, 1024 Ecublens

Socsil-Inter AG führt alle *Mono und Mohno-Exzentrerschneckenpumpen nach Lizenz R. Moineau Service* und Unterhalt von Ecublens aus. Die Firma Socsil-Inter AG spezialisiert sich weiterhin auf dem Gebiet der Exzentrerschneckenpumpen. Sie führt das komplette *Netzsch-Mohno-Pumpenprogramm und Mono's neue Merlin-Reihe*.

Spezial-Modelle, Sonder-Ausführungen und Zubehöre.

Halle 301, Stand 333 Leserdienst 140

Ytron F. Mundwiler & Co., 8803 Rüschlikon

Chemcol-Kolloidmischer





Die Chemcol-Kolloidmischer arbeiten nach dem Rotor/Stator-Prinzip. Alle Chemcol-Mischer arbeiten *ohne Dichtung oder Lager im Tauchteil*. Chemcol-Mischer werden als Batch-Maschinen zum Dispergieren, Emulgieren, Homogenisieren, Suspendieren von dünnflüssigen bis mittelviskosen Medien eingesetzt. Das Typenprogramm umfasst sowohl kleine Maschinen für das Laobr (mit

verschiedenen Mischwerkzeugen bestückbar), als auch grosse Produktionsmaschinen.

Ytron Dr. Karg GmbH, D-7151 Affalterbach
Die Strahlmischer Ytron-Y sind in Leistungsgrößen von 0,3-45 KW lieferbar. Dank der Wellenabdeckung mittels des Statorrohres kann mit diesen Maschinen ohne Luft einsog gearbeitet werden. Die Strahlmischer Ytron-Y eignen sich auch für hochviskose Medien, es wird eine absolut homogene Durchmischung des ganzen Behälterinhaltes erreicht. Mit dem inline-Homogenisier-/Emulgier-/Dispergiergerät Ytron-Z können dank dem minimalen Spaltabstand zwischen Rotor und Stator Emulsionen etc. von höchster Feinheit erreicht werden. Es stehen 1-/2-oder 3-stufige Geräte zur Verfügung.

Das neue inline-Prozess-System *Ytron-Zyclon* wird zum kontinuierlichen und dosierten kolloidalen Lösen schwer benetzbarer Dichtungsmittel und Stabilisatoren (z.B. CMC, Guarmehl, Alginate, Pektine etc.) sowie zum Microsuspendieren und Dispergieren anderer Problemstoffe eingesetzt, in einem Fluid, ohne Luft einsog, bei hoher Ausbeute.

REINHALTEN DER LUFT

	 <p>know how know how know how know how</p>		7
<p>Trockenfilter Wäscher komplette Anlagen Engineering</p>		<p>Zier Anlagenbau AG Hägelerstr. 3 CH-5453 Remetschwil Tel. (056) 96 22 17</p>	

**ERE Misch- und Dosiertechnik GmbH,
D-6901 Wiesenbach**

Die statisch arbeitenden Rohrmischer Ersatz werden je nach Problemstellung ausgelegt und in verschiedenen Werkstoffen geliefert. Ausführung als Wärmeaustauscher ist möglich.

CO.M.E.R. Milano

Prozess-Anlagen mit Vakuumeinrichtung, zur Herstellung von Crèmes, Salben, Pasten etc. Maschinen für Nutzinhalte von 2-4000 Liter. Ausgestellt wird die Labormaschine mit 2 Liter Nutzinhalt.

Maso GmbH, D-7101 Untergruppenbach

Die *Maso-Planetenpumpe* eignet sich hervorragend zum schonendsten Pumpen von pumpbaren Medien, auch von Medien mit stückigen Teilen, die nicht beschädigt werden dürfen. Maso-Planetenpumpen arbeiten bei niedriger Drehzahl (max. 100 l/min.). Zulässiger Druck bis 10 bar, für CIP-Reinigung geeignet, verschleissfest.

Die *Maso-Sinus-Pumpe* ist eine neuartige Verdrängerpumpe, auch für hohe Drücke (25 bar), Förderleistungen bis 110 m³/h möglich, für dünnflüssige Medien bis hin zu zähen Pasten geeignet, schonende Pumparbeit, verschleissfest.

Antico Olindo e Cesare Milano

Aufsetz-/Anklemm-/ Bodenstativ- und Wandrührwerke. Für drucklosen oder Druck-/Vakuum-Betrieb, mit fester Drehzahl oder Regelgetrieben. Rührwerke für seitlichen Einbau in Gross-Tanks.

**Sommer + Strassburger Edelstahlarmaturen,
D-7134 Knittlingen-Freudenstein**

Das Lieferprogramm umfasst DIN-Rohrverschraubungen und Rohrverbindungsteile (Milchverschraubungen), Scheibenventile, Tellerrückschlagventile, Probierröhren, Schaulaternen, Rohrbogen, T-Stücke sowie Montagmaterial, alle Teile in rostfreiem Stahl V 2A oder V 4A.

Halle 301, Stand 432 Leserdienst 141

Haenni AG, 3303 Jegenstorf

Mit einem umfangreichen Programm an Druckaufnehmern und Nachschaltgeräten gibt Haenni dem Besucher einen Überblick über den Stand der elektronischen Druckmessung.

Dabei dürfte besonders die Eigenentwick-



lung des Druckaufnehmers mit *frontbündiger Membrane* (konisches Dichtungssystem) interessieren, die aus Edelstahl oder Hastelloy C gefertigt ist. Sie eignet sich z.B. für Tankinhaltsmessungen, in explosionsgefährdeten Räumen, für hochviskose Medien und Strahlwasser. Ein reichhaltiges Angebot an Adaptern ermöglicht den Einbau praktisch bei jeder Messstelle.

Ein interessantes Funktionsmodell (Spitzenwertfassung) mit Computerauswertung als «elektronischer Hau-den-Lukas» zeigt auf spielerisch — praktische Art eine der Einsatzmöglichkeiten aus Haenni-Messsystems. Daneben werden aber auch die elektronische Temperaturmessung sowie mechanische Messgeräte ausgestellt.

Halle 311, Stand 441 Leserdienst 142

Matkemi AG, 4106 Therwil

Discoschieber in Kompaktbauweise

Im Zuge der Weiterentwicklung der bewährten Discoschieber in Standardbauweise wurde die Serie Kompakt entwickelt. Er wird in den Nennweiten von 50-100 mm in Stahl und E-Stahl hergestellt. Diese Armatur ist ausgelegt für hohe Drücke (Körper und Teller geschmiedet), zeichnet sich durch besonders niedriges Drehmoment aus und kann von Hand bzw. mit pneumatischem Antrieb ausgerüstet werden. Die Baulänge wurde weiter reduziert. Der Kompakt-Discoschieber besitzt einen Teller mit sphärischer Dichtfläche und kann mit PTFE oder alternativ mit Metallsitz für hohe Temperaturen ausgestattet werden (bis max. 500°C). So wird absolute Dichtheit auch bei Industrievakuum erreicht. Es bestehen verschiedene Rohranschlussmöglichkeiten (Schweissende, Flansche oder Sandwich).

Halle 301, Stand 441 Leserdienst 143

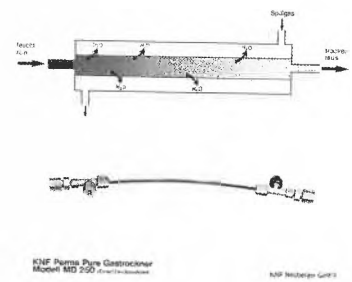
**KNF Neuberger (Schweiz) AG,
8362 Balterswil**

KNF-Neuberger präsentiert ein umfangreiches Lieferprogramm von 100% ölfreien:

- Vakuumpumpen
- Förderpumpen
- Kompressoren
- Labor-PTFE-Vakuumpumpen
- Flüssigkeitspumpen
- Gastrockner

Besonderes Interesse finden die KNF-Neuheiten:

- Regelbare Flüssigkeitspumpen, Förderleistungen 0,5-3 l/min., speziell auch für aggressive Medien geeignet
- Pendelkolbenkompressoren 100% ölfrei. Diese Kompressoren sind kleiner, leiser und leistungsfähiger als vergleichbare Kolben- oder Membrankompressoren.
- Teflon-Membranpumpe. Für die Förderung von korrosiven Gasen eignet sich diese Pumpe ganz besonders. Das Gas kommt ausschliesslich mit PTFE-Teilen in Berührung.
- Perma Pure-Gastrockner. Diese Trockner

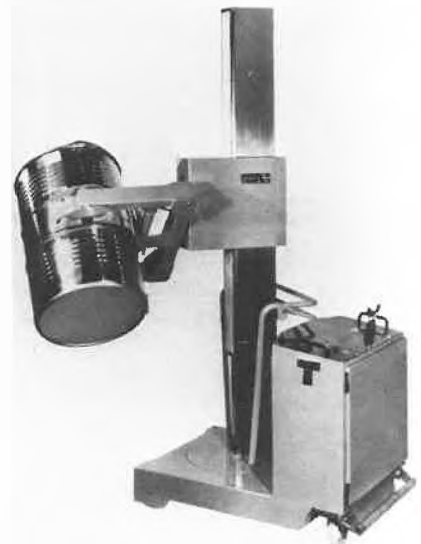


sind für kleinere Gasmengen (50 ml bis 80 l/min.) vornehmlich in der Analysetechnik einsetzbar. Durch eine interessante Schlauchkonstruktion, aus einem speziellen Material, das die Eigenschaft einer semipermeablen Membrane hat, wird nur Wasserdampf abgesondert. Der Trocknungsvorgang ist kontinuierlich und wartungsfrei, kein zeitraubender Austausch von Trockenmitteln.

Halle 302, Stand 321 Leserdienst 144

Fördertechnik AG, CH-4003 Basel

Als Generalplaner und Generalunternehmer lösen wir Förder-, Verpackungs- und Beschickungsprobleme aller Art. Während der



«Ilmac 84» zeigen und demonstrieren wir unseren Besuchern Neuheiten der Müller-System-Technik wie: GMP-gerechte Edelstahldeckel- und -Spundfässer, Trichter, Ventile, Fasshalterungen und Fassroller. Dazu gesellen sich die Neuheiten auf dem Gebiet der stationären und mobilen Hebe- und Kippgeräte. Die jahrzehntelangen Erfahrungen als Partner der chemischen, pharmazeutischen und lebensmittelverarbeitenden Industrie führten zu Entwicklungen und Lösungen, die die Bedürfnisse im Bereich «Fass-Handling» optimal abdecken. Die fahrbare Hub-, Schwenk- und Kippsäule «Typ FTMT» darf als Universallösung mit



folgenden Vorteilen angesehen werden:

- einfache Bedienung bei optimaler Sicht auf das Ladegut
- geringer Raumbedarf durch kompakte Bauweise
- problemlose Manövrierbarkeit
- Fassen von Gebinden in jeder Zwischenhöhe möglich
- Zangenverriegelung gegen unbeabsichtigtes Öffnen
- minimale Gerätehöhe durch Teleskopmast
- auf Wunsch mit Selbstfahrantrieb erhältlich

Halle 301, Stand 325

Leserdienst 145

Zimmerli Messtechnik AG, 4125 Riehen

Der Schwerpunkt an unserem Stand anlässlich der diesjährigen Ilmac liegt bei den von uns vertriebenen *HP + HP Regelventilen*. Aus diesem Grunde haben wir die Hälfte der Standfläche (ca. 35 m²) für diese Regelgeräte reserviert.

Die Regelarmaturen der Firma HP + HP Chemie-Stellglieder GmbH, Willich (BRD), sind in der BRD sowie in einigen Schweizer Chemiebetrieben bestens eingeführt.

Die HP + HP-Regelarmaturen gibt es in diversen Typenausführungen, z.B. Drehkegel-, Stell- (Hub), Dreiweg- und Eckventil. Alle diese Regelventile können in Sondermaterialien hergestellt werden. Im Standardprogramm sind diese Geräte ebenfalls alle mit PTFE-Auskleidung erhältlich. Zu allen diesen Geräten hat HP + HP ein gutdurchdachtes Antriebskonzept entwickelt, das eine maximale Standardisierung ermöglicht. Eine grosse Auswahl von Sonderzubehör wie z.B. Endschalter, Handverstellung, Doppelmantelbeheizung, Doppelstopfbuchse etc. ermöglicht ein weites und universelles Einsatzgebiet und entspricht daher den heutigen Anforderungen an ein modernes Chemie-Stellventil.

Alle Vorteile dieser Regelarmaturen können an dieser Stelle leider nicht ausführlich beschrieben werden, HP + HP ist jedoch für seine massgeschneiderten Standard-Stellventile bekannt.

Mit einigen Neuheiten ist auch die Firma *Ro-*

ta, ein weiteres Lieferwerk aus unserem Verkaufsprogramm, an der Ilmac vertreten.

So präsentiert Rota zum erstenmal in der Schweiz, seinen Wirbel-Durchflussmesser *Vorty*, den thermischen Massendurchflussmesser Rotakalor, sowie den Ultraschall-Durchflussmesser USDM.

Auch die bewährten *Rotamesser*[®] sind an dieser Messer vertreten. An dieser Ilmac stehen die Rota-Geräte unter dem Leitspruch «Bewährt — Zuverlässig — Fortschrittlich». Neben diesen vorgenannten Geräten zeigen wir am Stand weitere Produkte unseres Lieferprogrammes, so z.B. *Flofix/Flowmatic*-Durchflussregler, *Schumacher*-Filtrationstechnik, GHR-Druckregler und Überströmventile, Ritter-Ex.-Prüfgaszähler, B + W-Rückschlag-Ventile.

Neben den Mitarbeitern der Firma Zimmerli stehen Ihnen während der Ilmac auch die Spezialisten unserer Lieferwerke zur Verfügung.

Halle 311, Stand 347

Leserdienst 146

Sawa Pumpentechnik AG, 9205 Waldkirch

Metallfaltenbalg-Gleitringdichtung mit austauschbaren Gleitringen

Die Metallfaltenbalg-Gleitringdichtung System Dickow besteht aus dem stationären, doppelwandigen Faltenbalgträger 482, dem rotierenden Gegenringträger 473.1, den Flachdichtungen 400.12, den Dichtringen

CIBA-GEIGY Werk Stein

sucht für die Sachbearbeitung spezieller Probleme in den Bereichen Technische Entwicklung und Fabrikationstechnik einen jüngeren

Chemiker

mit der Zusatzausbildung in Betriebs-Ing.-Wesen oder Betriebswissenschaft

Wir erwarten ein abgeschlossenes Studium, Bereitschaft zu Teamarbeit sowie gute Englisch- und evtl. Französischkenntnisse. Praktische Erfahrung in einem Entwicklungs- oder Produktionsbereich, vorzugsweise auf dem Kunststoffsektor, ist erwünscht, jedoch nicht Bedingung.

Interessenten sind gebeten, ihre Bewerbungsunterlagen an Herrn U. Winistörfer, Ciba-Geigy Werk Stein, Personaldienst, 4332 Stein, zu senden.

CIBA-GEIGY

461.1, den Sicherungsringen 932.5, den Sicherungsstiften 561.5, dem Gleitring 472.2 und dem Gegenring 472.1.

Diese Metallfaltenbalg-Gleitringdichtung eignet sich besonders zum Einbau in Pumpen nach DIN 24255 + 24256 mit fliegend auf der Pumpenwelle angeordneten Laufrädern. Hierbei wird der stationäre Metallfaltenbalg fest im Pumpengehäuse verspannt, während der rotierende Gegenringträger über die Lauf-radnabe mit der Laufradmutter befestigt wird. Die Verbindungen Lauf-radnabe — rotierender Gegenringträger sowie Metallfaltenbalg — Pumpengehäuse, werden durch Flachdichtungen gegen die Atmosphäre abgedichtet. Diese Dichtungsanordnung bietet gegenüber herkömmlichen Gleitringdichtungen folgende Vorteile:

1. Leichter, problemloser Einbau, da Vorspannung durch die Konstruktion vorgegeben.
2. Drehrichtungsunabhängigkeit.
3. Kein Verschleiss der Pumpenwelle durch dynamische Sekundärabdichtungen, wie z.B. O-Ringe, Keilringe, Manschetten.
4. Keine Wellenschutzhülse erforderlich.
5. Hohe Lebensdauer durch schwingungsfreie stationäre Anordnung des Balges und absolut gleichmässigen Anpressdruck der Gleitflächen.
6. Kein Blockieren der Dichtung in axialer Richtung durch festsitzende Elastomere.
7. Minimale Ersatzteilbevorratung, die sich auf die Gleit- und Gegenringe mit den zugehörigen Dichtelementen beschränkt.

Diese Dichtung ist Gebrauchsmuster geschützt und wird durch den Pumpenhersteller selbst gebaut. Dadurch ist eine direkte Pumpenauslegung auf das gewünschte Förderproblem mit der geeigneten Wellenabdichtung möglich.

Halle 301, Stand 236 **Leserdienst 147**

Adolf Kühner AG, 4052 Basel

Aus der reichhaltigen Programmpalette von Schüttelmaschinen, die vom Mini-Shaker bis zur klimatisierten Gross-Schüttelmaschine reicht, soll hier der Typ ISF-4-V vorgestellt werden:



Dieser grosse Inkubations-Schüttelschrank ist in der Lage, maximal 4 Schüttel-einheiten aufzunehmen, die voneinander unabhängig regelbar sind. Drehzahl-Optimierungen unter den genau gleichen klimatischen Bedingungen werden so vereinfacht. Durch die Wahl der Schüttel-tafel Typ F (800 × 420 mm) wird eine normale Beladung erreicht. Der Schüttel-durchmesser von 50 mm entspricht demjenigen der Gross-Schüttelmaschinen der «Pilot-Shake»-Reihe. Die Versuchsergebnisse, die Sie im Schüttelschrank erhalten, lassen sich also direkt auf die Grossmaschinen übertragen. Der Antrieb durch elektronisch kommutierte Gleichstrom-Linear-motoren mit magnetischer Kraftübertragung ist absolut wartungsfrei. Der Innenraum ist ganz aus rostfreiem Stahl gefertigt. Das Gerät verfügt auch serienmässig über eine elektronische Sicherheitsabschaltung für den Drehzahl- und Temperaturbereich.

Ein zusätzlicher Vorteil besteht darin, dass der Inkubationsschüttelschrank auch anstelle eines teuren Klimaraumes verwendet werden kann.

Halle 321, Stand 363 **Leserdienst 148**

Kokeisl AG, 5000 Aarau

Einzel- und Mehrkomponentenabfüllungen für Schüttgüter

Die Kokeisl AG, CH-5000 Aarau, präsentiert an der ILMAC 84 in Basel ihre neuartige Abfülltechnik.

Das Kokeisl-Abfüllsystem ist speziell geeignet für hohe Ansprüche an Genauigkeit, auch bei schwerfliessenden Schüttgütern.

Ohne zusätzliche Einrichtungen wie Schnecken, Vibratoren und andere mechanische oder pneumatische Einrichtungen erfolgt die Entnahme *direkt* auf die unter dem Austragorgan positionierte Waage.

Aufgrund der Universalität der Kokeisl-Standard-Elemente und der damit gegebenen präzisen Materialstrom-Beherrschung ergeben sich neue Möglichkeiten für Einzelkomponenten-Abfüllungen wie z.B. in Fässer, Säcke, u.a., wie auch für die automatische Zusammenstellung mehrerer Komponenten.

Halle 301, Stand 332 **Leserdienst 149**

Mettler AG, 8606 Greifensee

Elektronische Analysenwaagen — jetzt mit DeltaRange

Mit der AE166 bringt Mettler zum ersten Mal eine elektronische Analysenwaage mit dem von den Präzisionswaagen her bekannten *DeltaRange* auf den Markt.

Die AE166 verfügt über einen Gesamt-wägebereich von 162 g. Der *Mettler DeltaRange*® umfasst 60 g mit einer Ablesbarkeit von 0,1 mg. Werden zum Beispiel beim Einwägen diese 60 g überschritten, erfolgt die Anzeige automatisch mit der Genauigkeit des übrigen Wägebereichs, das heisst auf 1 mg genau. Beim Rezeptieren wird die Anzeige nach je-



der eingewogenen Komponente auf Null gesetzt, das Einwägen der nächstfolgenden beginnt stets mit der Genauigkeit von 0,1 mg. Die gesamte Bedienung dieser Analysenwaage erfolgt über die bewährte Mettler 1-Tasten-Automatik. Mit ihr wird nicht nur die Anzeige auf Null gestellt, bzw. ein Gefäss tariert, sondern auch die Waage auf die spezifischen Umgebungsbedingungen programmiert (Stillstandskontrolle, Integrationszeit). Die AE166 ist ausserdem gerüstet für den Anschluss an ein betriebsinternes Datenkommunikationssystem.

Die AE166 *DeltaRange* kommt in all denjenigen Labors zum Einsatz, in denen zum Beispiel häufig Rezepturen hergestellt werden. Sie drängt sich vor allem dann auf, wenn in relativ schwere Gefässe sehr kleine Mengen exakt eingewogen werden müssen. Nicht zuletzt findet der Anwender im Kleinlabor mit der AE166 eine moderne Analysenwaage mit ausgereifter Elektronik zu einem interessanten Preis.

Halle 331, Stand 431 **Leserdienst 150**

Pleuger, B-2110 Wijnegem

During the past 50 years Pleuger has built up a reputation as one of the leading suppliers of laboratory equipment in their home market.

In 1976 the company became a member of the dutch based multinational «Internatio-Müller» group, a merger which gave them the opportunity to enter export markets for the first time.

With the marketing capabilities of Internatio-Müller behind them Pleuger became involved with international turn-key projects, offering project engineering assistance and to extend their product range. The recent world economic decline has put pressure on manufacturers to supply quality products at even keener prices, a demand that Pleuger have met with their:

- microscopes
- refractometers
- monochromators
- «Rubis» laboratory glassware

«Kera» porcelain and «Metir» thermometers and hydrometers Pleuger have taken the opportunity of exhibiting at «Ilmac» to support their established european dealer network by promoting their products to the end user. All enquiries will be welcome at the Pleuger stand from potential and established dealers, suppliers and laboratory personnel.

Halle 321, Stand 243

Leserdienst 151

Chemie-Wirtschaft

Varian übernimmt Hersteller von Halbleiter-Fabrikationsausrüstungen

Wie Varian Associates, Inc. mitteilt, hat sie die Aktiven der Gartek Systems, Inc. in Sunnyvale, Kalifornien, übernommen. Gartek Systems ist ein vor drei Jahre gegründeter Betrieb, der sich mit der Herstellung von «cassette-to-cassette sputtering» Systemen für die Halbleiter-Fabrikation befasst. Mit Sputtering bezeichnet man eine Methode der elektrischen Beschichtung von

Halbleiter-«Wafern» mit dünnen metallischen Schichten.

Gartek Systems wird damit Bestandteil derjenigen Gruppe von Varian, die sich mit der Herstellung von Halbleiter-Fabrikationsausrüstungen befasst. Diese Gruppe befindet sich in starker Expansion und konnte im ersten Halbjahr 1984 eine Zunahme des Bestelleingangs von 56 Prozent auf 109 Millionen Dollars gegenüber dem Vorjahr verzeichnen. Der Auftragsbestand der Gruppe erreichte am Ende der ersten 6 Monate des Geschäftsjahres 1984 91 Millionen Dollars, die Verkäufe 81 Millionen Dollars, was eine Zunahme von 54 Prozent gegenüber 1983 bedeutet.

«Der Erwerb von Gartek Systems, mit einem Auftragsbestand von über 10 Millionen Dollars, ergänzt unsere Produktlinie von Sputtering-Beschichtungssystemen auf ideale Weise», sagte Thomas D. Sege, Präsident und Delegierter des Verwaltungsrates von Varian. «Die Ergänzung unseres Lieferprogramms, bestehend aus dem weltweit bekannten Modell 3180 und dem nächstens auf den Markt kommenden Modell 3280, mit der vortrefflichen Gartek Maschinen-Familie erweitert unser Angebot und ermöglicht uns al-

le Beschichtungsprobleme weitgehend zu lösen. Sege erwähnte auch, dass Varian mit der Übernahme von Gartek Systems die Möglichkeit hat, sich mit einigen Spezialanwendungen, wie rückseitige Metallisation von Wafern und Beschichtung von keramischen Substraten, zu befassen.

Ferner würde Varian durch diesen Kauf besser in der Lage sein, den wachsenden Markt für Anlagen zur Beschichtung von Wafern mit einem Durchmesser von 6 Inches zu nutzen.

Das Gartek System und das neue Varian Sputtering System 3280, welches an der Semicon vorgestellt wird, können für 6-Inch-Wafer eingesetzt werden. Sege fügte hinzu, dass Gartek Systems eine neue Anlage zum Auftragen von magnetischem Material auf Speicherplatten entwickelt hat, welche die Ausrüstung ergänzt, die von Varian kürzlich auf den Markt gebracht wurde.

Charles B. Garrett, Präsident von Gartek Systems, wird bei Varian die Stellung eines Operation Managers für die Gartek Produktlinie übernehmen. Vor der Gründung von Gartek Systems befasste sich Garrett während 19 Jahren mit Forschung, Entwicklung und Marketing auf dem Halbleitergebiet.

Ein Programm für grösste Ansprüche



Johnson PD-Serie Drehkolbenpumpe in Edelstahl (V4a)

Fördermenge 1 l/h bis 2000 l/min.
Druck bis 25 bar
Selbstansaugend
Doppelt wirkende
Gleitringdichtung usw.

Pumpen für Chemie, Pharmazie, Öl- und Brennstoffbeförderung, Abwasserreinigung, Elektronik, Maschinenbau, Apparatebau, Manneindustrie

- Tauchpumpen in PVC-HT
- Exzenterpumpen
- Magnetgetriebene Zentrifugalpumpen
- Zentrifugalpumpen in PVC-HT
- Taumelscheibenpumpen
- Impellerpumpen
- Drehkolbenpumpen in V4a oder Stahl
- Betankungspumpen
- Schiffspumpen

Es lohnt sich in jedem Fall, die Möglichkeit des Einsatzes einer Johnson-Pumpe zu prüfen

JOHNSON PUMPEN AG



Kernstrasse 57, Postfach 302, CH-8026 Zürich
Telefon 01 242 99 44, Telex 812 690 AGJP CH

Folien-/Schichtdickenmessung

Luft-, Druckluft- und Gastrocknung

Laser-Markiersysteme

Taupunktmessung

Material-/Produkte-Feuchtemessung

DELTA-E AG
CH-4142 Münchenstein 2
Telefon 061 46 40 04
Telex 64321 delta.ch

ILMAC 1984

Halle: 311/Stand: 645

Forschung, Wissenschaft

Biorational Reflections in Agricultural Chemical Research*

Hans Geissbühler

Agricultural Division, Ciba-Geigy Ltd., CH-4002 Basel, Switzerland

Abstract

The future of agricultural chemical research will be determined by three major factors: a) by the diminishing success rate of conventional synthesis and biological screening procedures; b) by the accentuating demand on agriculture to adapt its technologies to the preservation of limited natural resources, such as soil, water, energy, etc., and c) by the accelerating and impressive acquisition of new biochemical and biomolecular information on crop plants and pest organisms. All these factors will encourage the use of (bio-)rational concepts and approaches in designing efficient chemicals for crop production and protection. In addition, mid- and long-term, these chemicals will be supplemented by biotechnological solutions.

However, to make biorational methods and tools more successful than they are at present, a number of impediments have to be overcome, including the complexity of control-factors in crop ecosystems and the relevance of the biological testing procedures applied.

The different conceptual approaches and modern biorational methods are illustrated by recent practical examples from four areas of indication: insect control (sulfonylated carbamates), plant growth regulation (mediation of ethylene release), disease control (triazole fungicides) and weed control (photosynthesis-inhibiting herbicides).

Introduction

Christian Morgenstern introduced his gallows' songs with the following verse:

«Lass die Moleküle rasen,
was sie auch zusammenknobeln,
lass das Tüfteln, lass das Hobeln,
heilig halte die Ekstasen».

When strictly following this poetic advice, I would be able to fulfil my assignment with one single sentence: In the future, agricultural chemistry will continue to rely on two concepts only: the concept of good luck and the concept of organized chance.

However, I am convinced that the rapid advances in science and other factors oblige us to increasingly exploit rational approaches and methods in agricultural chemistry.

With this presentation, I intend to convey three messages:

- that agricultural research continues to be a very dynamic area of activity which offers a high potential for innovation
- that so-called biorational concepts and approaches

will be playing an increasingly important role, and - that within the frame of these endeavours, chemistry will remain an indispensable and, in many ways, *the* key science.

For reasons of expediency and personal experience I shall limit the following discussion to chemicals which are to be applied in crop protection and in the amelioration of crop growth. However, I believe that most of the arguments are also applicable to the discovery and/or improvement of chemicals to be used for crop nutrition, for the production and health of livestock, protection of stored agricultural produce, public hygiene, etc.

Future Environmental Conditions

To place the endeavours to improve the accuracy of the rational concepts and approaches into proper perspective, I shall briefly describe those three components of the future research environment which would appear to offer the necessary rationales and incentives.

There is no doubt that in agricultural chemistry, as in pharmaceutical chemistry, the success rate is diminishing. The yearly rate of worldwide introduction of new active ingredients for crop protection and plant growth regulation, as compiled from the latest edition of the «Pesticide Manual» [1] is shown in Fig. 1.

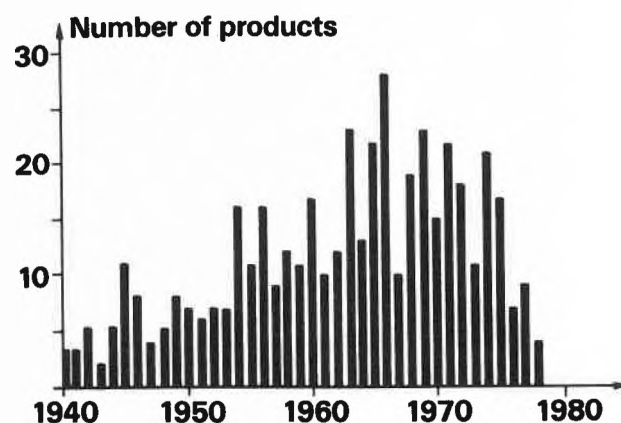


Fig. 1: Course of yearly rate of world-wide introduction of new crop protectants and plant growth regulators (active ingredients).

* English version of a lecture presented to the Basel Chemical Society, January 26, 1984

This compilation demonstrates that the rate of introduction reached its maximum level of 20 or more compounds per year in the late sixties. Since then it has progressively declined to less than 10 compounds per year in the late seventies and early eighties — and this in spite of the fact that the number of chemicals synthesized and/or subjected to biological screening by industrial and academic institutions continues to increase. Several trend analyses, the value of which I cannot seriously contest, predict that by about 1990, no less than 70-80'000 compounds will have to be screened in a conventional manner to achieve one commercial hit [2]. These rather discouraging forecasts clearly oblige us to exploit novel and more rational concepts, reflections and techniques to the best of our ability.

Far more than in the past, crop production of the future, and, as a consequence, agricultural research, must take into account the limited availability of natural resources [3]. This imperative not only creates constraints but actually provides opportunities for exploiting rational reflections more systematically and extensively. Such phenomena as

- the erosion and deterioration of agricultural soils, not only in tropical and subtropical regions
- the diminishing availability of water, even in certain temperate zones
- the gradually increasing costs and scarcity of energy
- the real or perceived and increasingly accentuated problems of environmental pollution, etc.

do not only call for the inventiveness of agronomists and biologists but even more so for that of the chemists.

The most significant of the three environmental components described here with regard to rational concepts is the impressive and dramatic acceleration in the acquisition of biochemical and biomolecular information, both on crop plants and target organisms (Fig. 2).

This phenomenon does not only permit increasingly rational approaches in synthetic chemistry but has, at

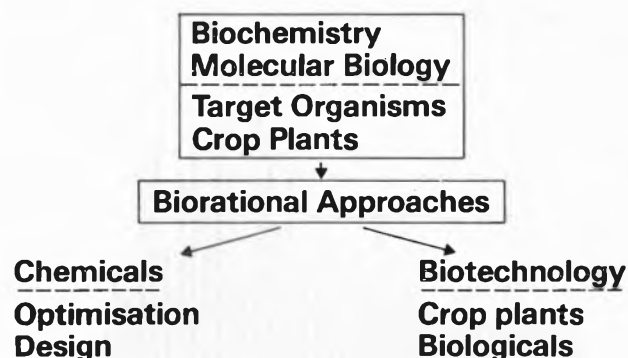


Fig. 2: Scheme demonstrating the consequences of rapid advances in plant and pest (target organisms) biochemistry and molecular biology on chemical and biochemical approaches to crop production/protection.

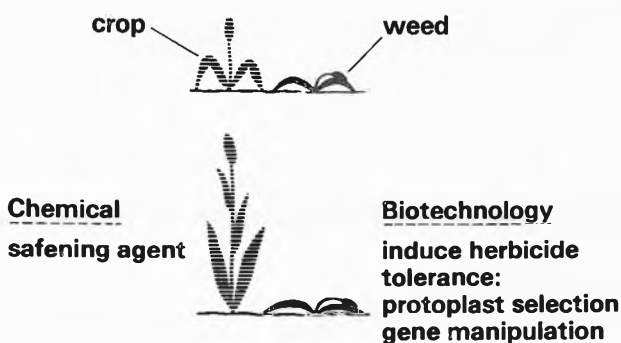


Fig. 3: Amelioration of herbicide selectivity in monocotyledonous crops by chemical and biotechnological approaches.

the same time, opened the gates to supplementary or even alternative *biotechnological* solutions for crop production and protection. Let me demonstrate this postulate with a simple example (Fig. 3): The lack of selectivity of several groups of broad spectrum herbicides in certain crops (prominent examples are the monocots sorghum and rice) is a significant shortcoming, i.e. upon application of the mentioned herbicides, these crops suffer either excessive damage or reduced yields. The recent introduction and anticipated further expansion of herbicide antagonists or «safeners», which are able to improve the selectivity of a number of herbicides, offer an attractive and useful chemical solution. However, on the horizon, we can already foresee biotechnological solutions for the same problems. Crops are likely to be adapted to herbicides by systematic selection, fusion and regeneration of herbicide-tolerant protoplasts or by actual gene manipulation (a statement which I shall briefly revert to later). With some imagination we can foresee crop plants which produce their own insect-controlling defense chemicals or which dispose of a genetically engineered and stable immuno-system against microbial diseases.

Definitions

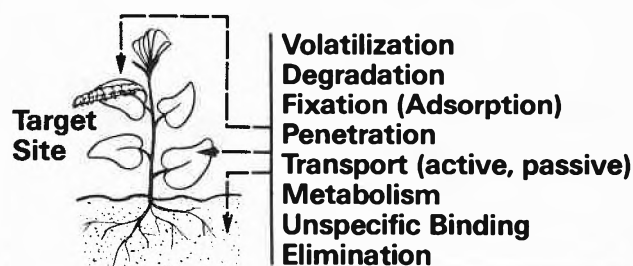
The term «biorational» is utilized very ambiguously in current literature. To be clear and comprehensible, therefore, I propose to introduce a minimum set of

Table I: Definition and description of biorational approaches (optimisation and design) in synthetic chemistry, and their fit to appropriate biological testing levels.

Biology	Chemistry	Biorational
morphological	random (novel)	Optimisation (incl. QSAR)
physiological	analogy vague models	
biochemical	defined models: substrate - analogs - antagonists - metabolites	Design (incl. molecular modeling)
molecular	"de novo"synthesis	

concentrate on one single mammalian species, the human being, the agricultural chemist is faced with an immense variety of target organisms and crop plants. The literature mentions more than 200 economically important insect species, diseases and weeds, which exhibit a wide range of morphological, physiological and biochemical peculiarities. Under these conditions, the identification of biorational models which reflect a sufficiently broad spectrum of activity and, at the same time, the desired selectivity, is a task in itself.

The multitude of control- or loss factors which affect and modify the behaviour and fate of a bioactive mo-



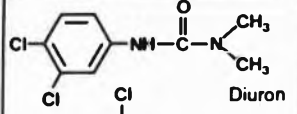
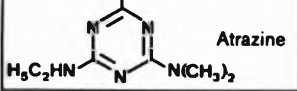
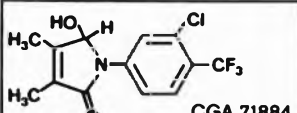
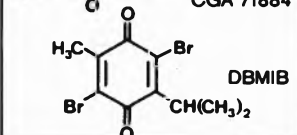
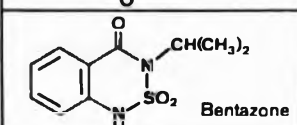
Additional Criteria: Selectivity Mammalian-, Eco-Toxicity

Fig. 5: Scheme illustrating the multitude of control (loss-) factors which affect the behaviour and fate of bioactive chemicals in the pest-crop-soil ecosystem.

Table II: Composite effect of control (loss-) factors on the activity of herbicides. The effect is demonstrated by comparing the inhibitory activity of the listed compounds in the photosynthetic Hill-reaction test with their herbicidal activity under greenhouse and field conditions.

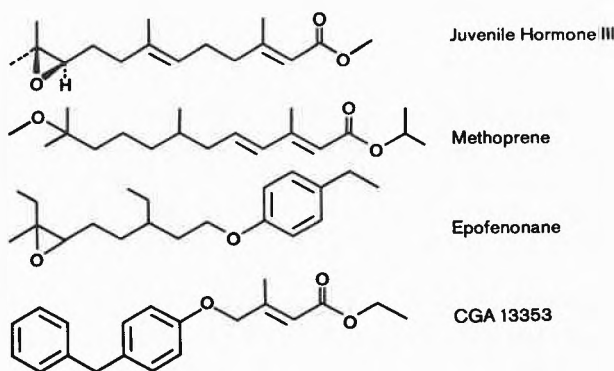
CGA 71'884 = 1-(3-chloro-4-trifluoromethyl-phenyl)-3,4-dimethyl-5-hydroxy-2-oxo-pyrrole.

DBMIB = 2,5-dibromo-3-methyl-6-isopropyl-1,4-benzoquinone.

Structure	Hill-Reaction -log I ₅₀	Herbicidal Activity	
		Greenhouse	Field
 Diuron	6,7-7,5	Good	Good
 Atrazine	6,1-6,6	Good	Good
 CGA 71884	6,2	Good	Poor
 DBMIB	6,1	Poor	-
 Bentazone	3,7-4,4	Good	Good

lecule in a crop ecosystem (including plant, soil and target organism) surpass in their complexity by far those of a single and closed mammalian system (Fig. 5). The interactions of such factors as volatilisation, chemical and photochemical degradation, penetration, adsorption, transport, metabolism, elimination, etc., are so complex that only some or parts of them can as yet be defined by rational hypotheses and modeling procedures. A typical example which demonstrates the composite effects of control factors is given in Table II. For many years, ever since it was recognized that herbicidal ureas and triazines inhibit the photosynthetic electron transport system (or Hill reaction), systematic efforts have been made to exploit physiological and biochemical testing systems which imitate this mechanism. As shown by the pyrrole derivative CGA 71'884 and the substituted benzoquinone DBMIB, components with inhibitory activities equal to those of the ureas and triazines have repeatedly been identified. However, as soon as these chemicals were tested further under more practical conditions, their herbicidal activity disappeared, either in the greenhouse or under actual field conditions.

The importance of the *relevance* or accountability of biological testing systems with regard to subsequent practical exploitation can be documented with a number of examples. I have chosen one which demonstrates that the lack of relevance which, in this particular case, was caused by a lack of scientific information, can lead to exaggerated expectations in practice. The example deals with insect juvenile hormone analogs, a subject which has been intensively investigated for years and which has generated numerous highly active synthetic derivatives, three of which (derived from juvenile hormone III) are listed below.



These juvenoids were routinely tested on the last larval stages or on pupae of various insect species (Fig. 6). The objective was to prevent pupation or metamorphosis of these larvae and to thus cause their premature death. It was not foreseen that these larvae would turn into voracious, unnaturally large «super-larvae», which, although they eventually died, continued to cause damage for an unacceptable period of time. The point to be made by this example is to un-

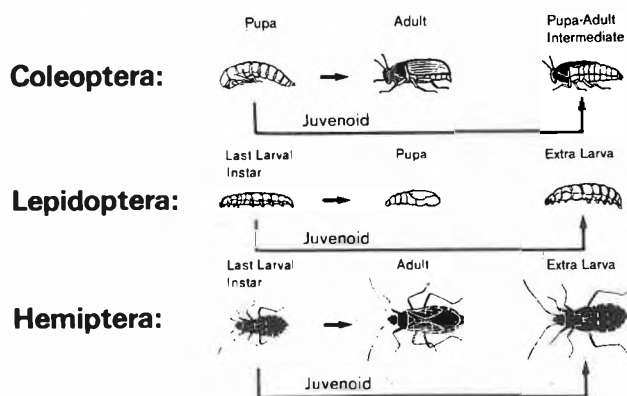


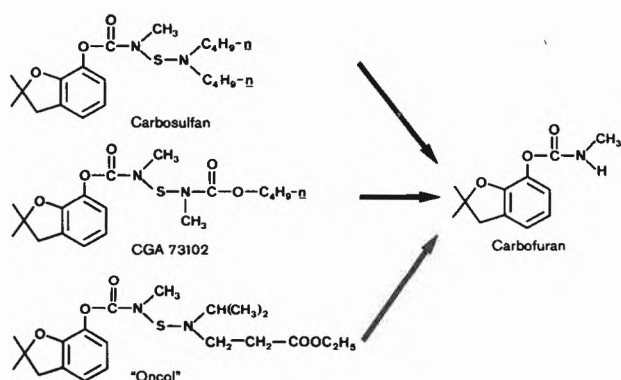
Fig. 6: Scheme summarising routine procedures used for the biological testing of synthetic juvenile hormone analogs (juvenoids) on various genera of insects.

derline that, whatever testing system is used in the biorational design of new molecules, its relevance to the envisaged biological effects and to the potential use in practice must be carefully evaluated and clearly defined at an early stage.

Selected Examples

With the following four practical examples, I shall attempt to illustrate and underline a number of the general reflections and concepts offered above.

The first and very simple example demonstrates that what were originally rather vague biorational reflections can lead to products with improved environmental properties:



The methyl carbamate carbofuran is a very effective broad-spectrum soil insecticide. However, it has a rather high acute mammalian oral toxicity of less than 10 mg/kg in the rat. By embarking on the pro-drug, or, in this case, the pro-insecticide approach, *Fukuto* [5] developed the idea of phosphorylating or sulfenylating biologically active methyl carbamates, in order to induce a differential metabolism between insects and mammals, and thus to reduce their acute toxicities. The three listed sulfenylated derivatives carbosulfan, CGA 73'102 and «Oncol» are representatives of this concept. All three chemicals are on their way to prac-

tical use, and have indeed acute toxicity values which are roughly 10 times better than that of carbofuran. The reduction of toxicity without loss of insecticidal activity has been achieved by generating additional mammalian pathways via non-toxic sulfone- and less toxic sulfide-derivatives, whereas in insects, the sulfenylated compounds are directly metabolised to carbofuran.

The second example is drawn from the area of plant growth regulation. Ethylene is one of the natural plant hormones whose involvement in ripening and senescence processes has long been recognized, and which is also presumed to regulate certain germination and vegetative growth phenomena [6]. The fact is that external applications of ethylene affect a broad spectrum of physiological events in all phases of plant growth (Table III). In practice, fruit ripening, fruit- and leaf-senescence and other processes are controlled by exposure to ethylene gas or by the application of commercial and development compounds which liberate ethylene in relatively low quantities, or at specific rates.

Table III: Effects of the hormone ethylene on various plant growth and development processes and their exploitation in practice by commercial and development compounds.

1. Vegetative Growth ●	– apical dominance – dwarfing ● – tuber, bulb formation
2. Flowering	– induction
3. Senescence (wilting) ○ Ripening ● Abscission ●	– flowers ○ – leaves – fruits ●
4. Various	– dormancy, germination ○ – latex flow ○ – sex expression – root initiation

○ = development products
● = sales products

After the major pathway of ethylene biosynthesis has been elucidated [6], additional handles for accelerating or reducing the formation of the hormone have become available (Fig. 7). The amino acid L-methionine serves as the substrate for the synthesis of the hormone. The C-3 and C-4 atoms of methionine are used in the formation of 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid (ACC), whereby S-adenosyl-methionine has been postulated as an intermediate. This reaction is mediated by pyridoxalphosphate as a co-factor. The aminocyclopropane-carboxylic acid (ACC) either liberates ethylene with the aid of oxygen or is removed from the ethylene pathway as malonyl-derivative (MACC) in the sense of a regulatory alternative pathway.

From among the various options available for modi-

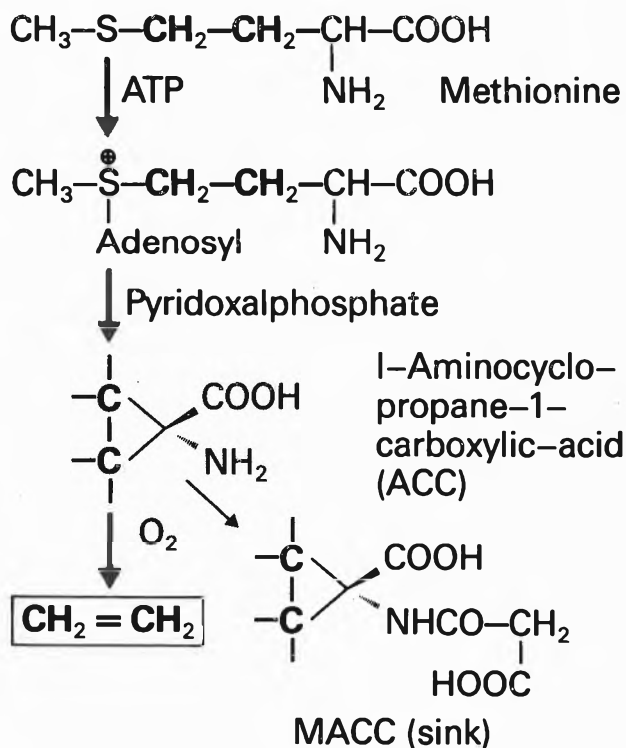


Fig. 7: Pathway of ethylene biosynthesis from L-methionine in plants.

By interfering with the formation of ethylene by interfering with its biosynthesis, two hypotheses are mentioned which are actively pursued according to the literature and patent information (Fig. 8):

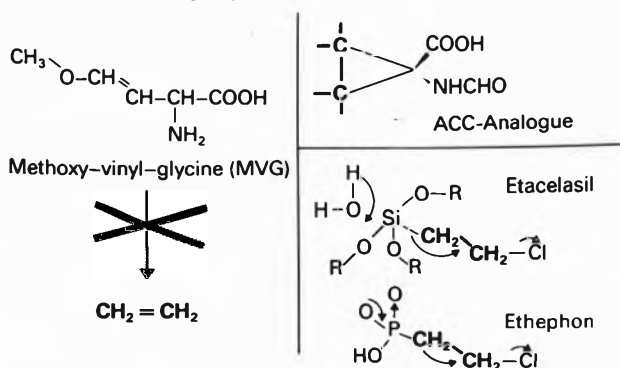


Fig. 8: Compounds which modulate the availability of ethylene in plants either by interference with its biosynthesis (MVG, ACC-analogue) or by releasing ethylene after application (etacelasil, ethephon).

- the use of enolether-amino acid analogs (such as methoxy-vinyl-glycine), which are known to trap the mentioned co-factor pyridoxal phosphate and thus to reduce or inhibit the formation of ethylene
- the application of analogs of the aminocyclopropane-carboxylic acid (ACC), which are more stable than the natural substrate, and which therefore increase the latter's pool and thus are able to accelerate the formation of ethylene.

The right hand side of Fig. 8 lists «pro memoria» the

two commercial active ingredients etacelasil and ethephon, which do not regulate the biosynthesis of ethylene but which are able, as mentioned earlier, to liberate ethylene in the specific quantities required under practical use conditions.

Unfortunately, neither the enzymes involved in ethylene biosynthesis nor the receptor sites of the hormone have been characterized in sufficient detail so far. Therefore systems cannot yet be carried to the biochemical or even molecular levels.

Before proceeding to the next two examples, I suggest to make an additional general comment. For the actual biorational design of new lead structures, two basically different approaches are feasible:

- in the first approach, the starting point is provided by the mode of action of an established bioactive molecule (synthetic or natural). By rational means, new structures are then designed which have the same or the opposite mode of action at the same target site.
- in the second approach, the starting point is given by a pre-chosen natural target-site or -mechanism. In this case, structures are designed by rational means which fit this particular target.

As the third and fourth examples to be discussed below will demonstrate, present projects in agricultural chemistry are mainly confined to the first one of these approaches. For the second one, basic biochemical and molecular knowledge is still largely insufficient, as has already been illustrated by the preceding example on ethylene modulators.

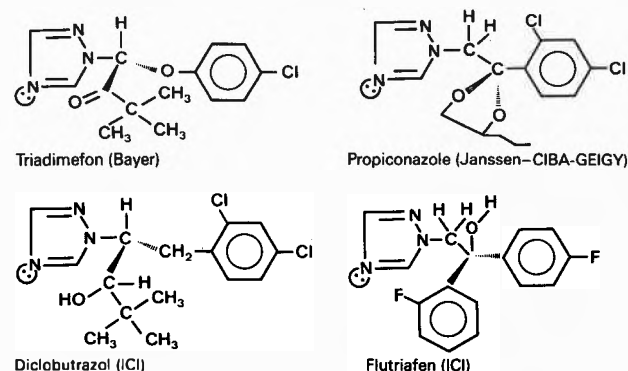


Fig. 9: Triazole fungicides which inhibit the biosynthesis of ergosterol from lanosterol.

The third example is drawn from the area of plant disease control. Following the pioneering work of Bayer AG in Germany, the triazoles have been developed into a prominent class of fungicides whose synthetic chemical exploitation is still continuing at high intensity (Fig. 9). A number of new triazole derivatives are presently under development. These compounds are systemic, i.e. they are distributed in the plant, mainly in apical direction, by the xylem system. They are active at relatively low rates of application (100-300 g/ha) and their spectrum of activity covers a wide range

of economically important pathogenic fungi, including powdery mildews. Their impressive biological activity has very rapidly generated a number of systematic and detailed studies of their mode(s) of action. The major mode of action of the triazoles depends on their inhibiting the biosynthesis of ergosterol from lanosterol, thus preventing the normal formation of cell membranes. A more exact siting of the inhibitory activity demonstrated that triazoles block the first, i.e. oxidative step in the 14α -demethylation of 24-methylene-24,25-dehydrolanosterol (Fig. 10). The reaction requires, in addition to oxygen and NADPH, cytochrome P-450 as an enzyme component.

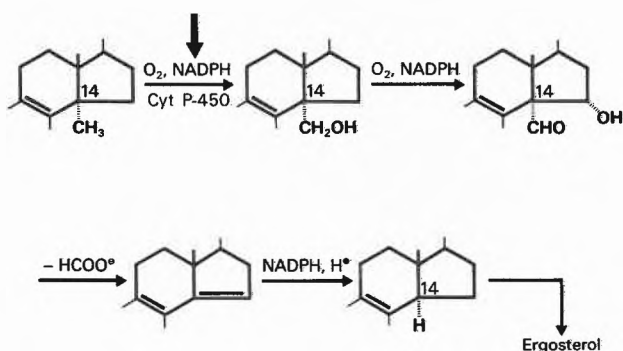


Fig. 10: Site of inhibition of 14α -demethylation of 24-methylene-24,25-dehydrolanosterol by triazole fungicides.

This information has recently been exploited in exemplary fashion in two directions:

- it has enabled, among others, *Mercer et al.* [7] to develop specific, receptor-oriented «in vitro» biochemical testing systems, which allow the routine establishment of quantitative structure/activity relationships among potential inhibitors of ergosterol biosynthesis.
- it has animated ICI-scientists, especially *Marchington* [8] to explore and define the structural elements and properties of inhibitors of the 14α -demethylation reaction by three-dimensional computer graphics.

The starting point of this second approach was provided by a rough two dimensional model of the active center of cytochrome P-450 (Fig. 11), whereby the three following features were considered to be relevant:

- the prosthetic group of the enzyme, an iron-porphyrin (heme)-ring which is available for complexation of the substrate and/or inhibitor
- the lanosterol-specific, hydrophobic binding site for the substrate in the protein-moiety of the enzyme
- the occurrence of two hydrophilic propionic acid side chains in an otherwise grossly hydrophobic environment which are presumed to intervene between the bound substrate and the heme.

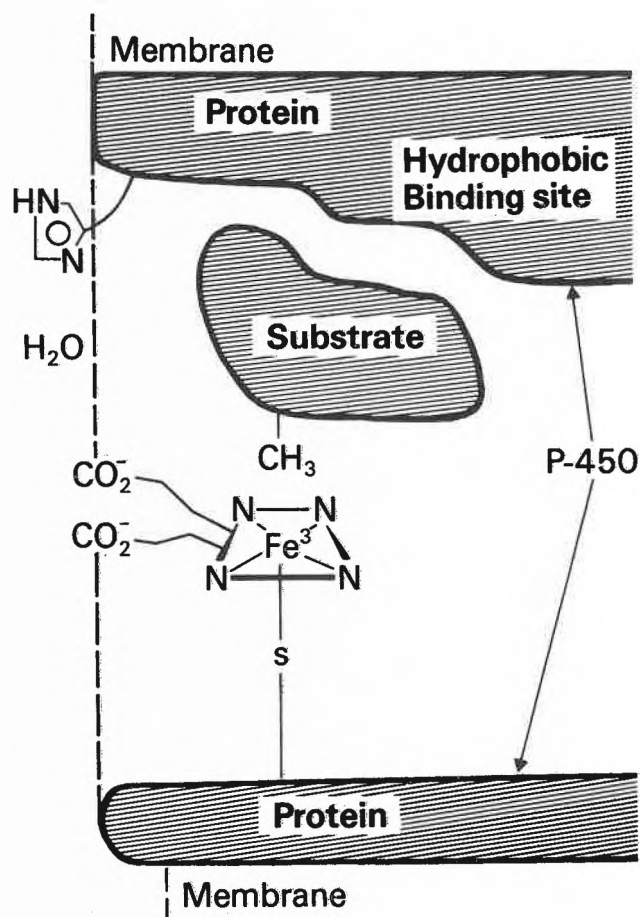


Fig. 11: Two-dimensional model of active site of cytochrome P-450 oxidase enzyme system.

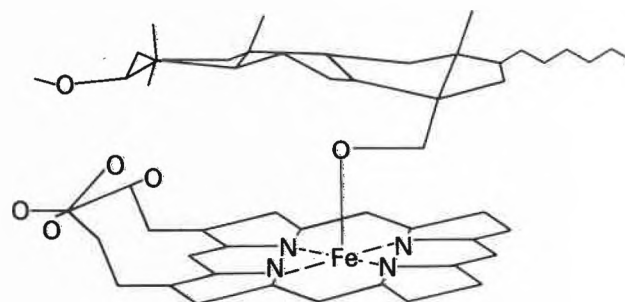


Fig. 12: Three-dimensional computer graph of orientation of lanosterol on porphyrin ring of cytochrome P-450.

These features were used, in addition to appropriate physical parameters (such as crystal structure, molecular orbitals, infrared and nuclear magnetic resonance data), to construct, with the assistance of the computer, a three-dimensional model of the enzyme-substrate (or inhibitor) complex (Fig. 12). The availability of these elements permits the description and definition of the essential electronic and stereo-electronic and steric properties of an inhibitor of the 14α -demethylation reaction for detailed examination by synthetic chemists.

The fourth and last example again commences from

the mode of action of a whole class of bioactive compounds. However, in this case the conceptual approach was different from that described for the triazole fungicides and provided information with the potential of being exploited not only in synthetic chemistry but also in biotechnology.

Many of the presently used classes of herbicides, including the substituted ureas (exemplified by diuron), triazines (atrazine) triazinones (metribuzin) and uracils (terbacil) have been identified as inhibitors of plant photosynthesis (Fig. 13).

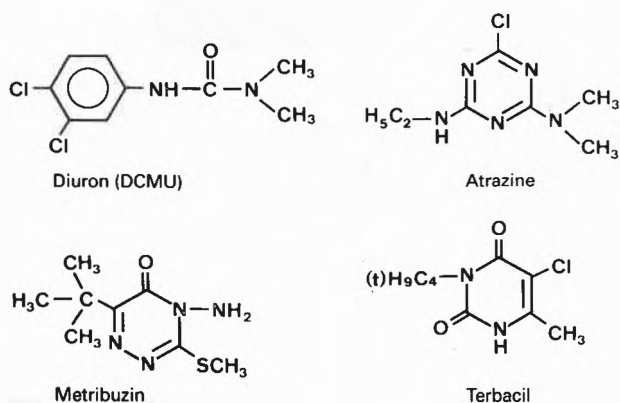


Fig. 13: Representatives of four classes of herbicides which inhibit plant photosynthesis.

The electron transport system of photosynthesis is located in the thylakoid membranes of the leaf chloroplasts (Fig. 14). It is driven by two chlorophyll-containing reaction centers (photosystems PS II and PS I) which act in series. The reaction centers utilize light energy for the oxidation of water to oxygen and for the transport of electrons, against the thermodynamic gradient, to a reductant with strongly electro-negative redox potential [9, 10]. The above-mentioned classes of herbicides intervene on the so called acceptor side of photosystem II. In this part of the chain, the previously generated electrons are carried by plastoquinone molecules which are available in differentially bound stages (labelled Q_A , Q_B , PQ in Fig. 14) and

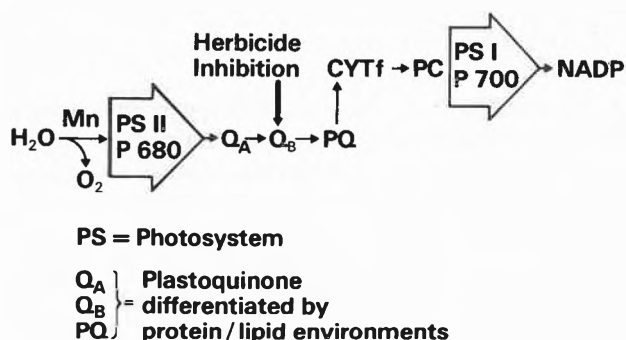


Fig. 14: Schematic summary of plant photosynthetic electron transport pathway and site of inhibition by herbicides.

CYTf = cytochrome F

PC = plastocyanine

which transfer them to the spatially separated components of photosystem I (which comprises among others, cytochrome F and plastocyanine as electron carriers). In practice the inhibition of this part of the photosynthetic reaction, one of the major plant-specific reactions, ultimately leads to the death of weeds.

By using different fractionation techniques, detergents, etc. the protein complex of photosystem II has been separated into a number of discrete polypeptides, which, however, are not yet completely characterized (Fig. 15). As regards the mode of action of her-

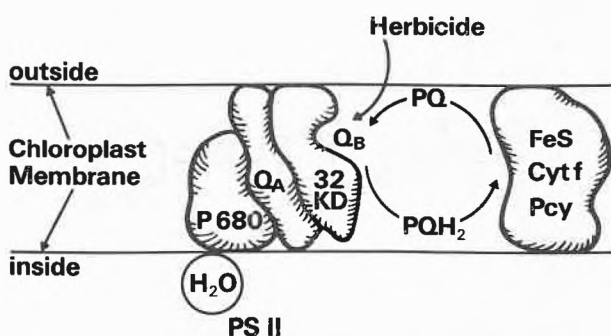


Fig. 15: Model demonstrating the structural organisation of the polypeptides and associated co-factors of photosystem II-complex in plant chloroplasts.

icides, particular attention has been devoted to the so-called 32 kilodalton (molecular weight = 32'000) polypeptide for the following reasons:

- Receptor studies have demonstrated that in illuminated, functioning chloroplasts, the herbicides are bound to this particular polypeptide
- Herbicides have been shown to compete with reversibly bound oxidized plastoquinone (PQ) for the same binding site and thus to prevent the formation of reduced plastoquinone (PQH_2)
- In fully functional chloroplasts of herbicide-resistant plants (i.e. plants which are not killed by the herbicide) no binding of the herbicide to the described locus has been observed.

By these biochemical investigations, which were mainly conducted by *Arntzen* and his co-workers [10] the site and mode of action of the classes of herbicides under discussion have thus been described and defined in considerable detail.

Most recently, important additional information has been provided by molecular biologists, working from two directions:

- *Zurawsky* and *McIntosh* have succeeded in determining the base sequence of desoxy-ribonucleic acid (DNA) which codes for the 32 kilodalton protein in spinach chloroplasts and have thus been able to deduce the amino sequence of the polypeptide [11, 12].
- *Rao* et al. have elucidated the topographical structure of the 32 kilodalton polypeptide in the chloroplast membrane. They have been able to show that it con-

sists of 7 transmembrane hydrophobic helices which are connected by exposed hydrophilic turn segments [13].

This information which is illustrated by *Steinback's* model (Fig. 16) has permitted the localisation of the binding sites of herbicides even more accurately. At the same time it has been observed that in chloroplasts derived from herbicide-resistant plants, serine had been replaced by glycine in one of the turn segments.

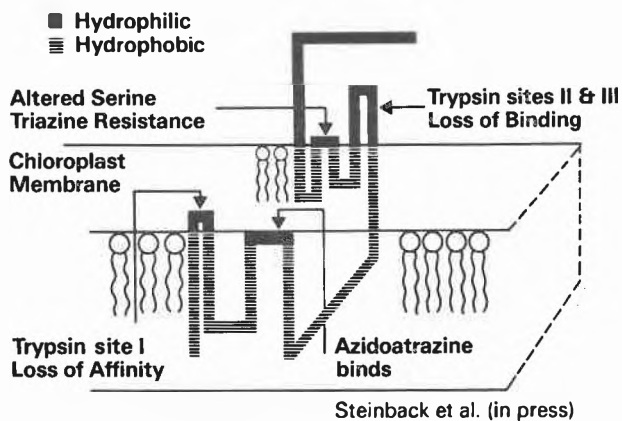


Fig. 16: Model of 32 kilodalton polypeptide and herbicide receptor site of photosystem II in plant chloroplast membrane.

Such models can now be exploited in two directions:

- to the synthetic chemist, they offer the opportunity to utilize the target site information for detailed structure/activity analyses at the molecular level. However, these endeavours would be facilitated if additional physical information (such as X-ray crystal structure data) became available.
- to the biotechnologist, they provide the means for characterizing the 32 kilodalton polypeptide of herbicide-resistant, functional chloroplasts and to construct the corresponding nucleic acid which codes for it. If this nucleic acid can then be transferred to and expressed in other plants, the design of a herbicide-resistant crop species will be achieved.

Conclusions

I have attempted to describe some of the scientific concepts and methods which are pursued in agricultural chemistry and which, let us hope, will be perfected to meet the future practical requirements of crop production. In summarizing these efforts, I wish to draw the following three general conclusions:

1. The scientific advances and practical results achieved in agricultural chemistry during recent decades are in many ways impressive. However, when these results are measured against the key objectives or constraints to be met by chemicals used in crop production (such as adequate efficiency and selectivity, acceptable environmental behaviour and toxicity, avoid-

dance of resistance phenomena, etc.) further improvements are necessary. In addition, pest populations, be they insects, diseases or weeds, are biologically very dynamic and need constant adaptations in their control. In order to solve these problems synthetic chemicals will be indispensable tools for the foreseeable future. However, in the mid- and long-term they will be increasingly supplemented by biological and biotechnological means. This concept of combined chemical and biological objectives and measures will, more than ever, call for biorational approaches and methods.

2. The predicted increase in the practical use of combinations of chemical and biological methods also enhances the pressure for interdisciplinary approaches which should not, indeed can no longer be limited by traditional educational and professional boundaries (such as chemistry - biology - agronomy). In a recent report the U.S. National Science Foundation confirms that «traditional disciplinary boundaries are dissolving between the fields of science and between science and technology» and specifically mentions that «advances in genetic engineering or in understanding plant molecular biology, depend on biochemistry and chemical engineering along with botany, medicine and agriculture» [14].

3. As far as chemistry is concerned, I believe that the examples used in this paper show that it will continue to be an indispensable discipline in agricultural research. However, the chemist can no longer afford to satisfy himself with his synthetic knowledge and craftsmanship. He must learn to cope with and master a number of supporting scientific tools, including biochemistry, molecular biology and electronic data processing.

Acknowledgment

The author gratefully acknowledges the skillful assistance provided by the following CIBA-GEIGY colleagues in preparing this text: Christian Vogel, Jozef Drabek, Urs Müller and Klaus Pfister.

References

- 1 C.G. Worthing, ed.: The Pesticide Manual, 7th ed. Published by the British Crop Protection Council, London (1983).
- 2 R.S. Morrod: Phil. Trans. R. Soc. Lond. B 295, 35 (1981).
- 3 H. Geissbühler, P. Brenneisen and H.P. Fischer: Science, 217, 505 (1982).
- 4 H. Geissbühler, U. Müller, J.P. Pachlatko and H.R. Waespe: Chemistry and World Food Supplies: The New Frontiers (CHEMRAWN II, L.W. Shemilt, ed.) Pergamon Press, Oxford, p. 643 (1983).
- 5 T.R. Fukuto: Carbamate Insecticides. In «The Future of Insecticides» (R.L. Metcalf, J.J. McKelvy, ed.) John Wiley & Sons, New York, p. 313 (1976).
- 6 M. Liebermann: Ann. Rev. Plant Physiol., 30, 533 (1979).
- 7 P. Gadhur, E.I. Mercer, B.C. Baldwin and T.E. Wiggins: Pesticide Biochem. and Physiol., 19, 1 (1983).
- 8 A.F. Marchington: 10th Internat. Congress of Plant Protection, Brighton U.K. (1983). British Crop Protection Council, Proceedings Vol. 1, 201-208.
- 9 A. Trebst: Photosynthesis VI (G. Akoyunoglou, ed.) Balaban Int. Science Services, Philadelphia, p. 507 (1981).

- 10 C.J. Arntzen, K.E. Steinback, W. Vermaas and I. Ohad: «Pesticide Chemistry: human welfare & the environment» (J. Miyamoto, P.C. Kearney, ed.) Pergamon Press (1983) Vol. 3, 51-58, Internatl. IUPAC Congress of Pesticide Chemistry, 5th, 1982, Kyoto.
- 11 G. Zurawsky, H.J. Bohnert, P.R. Whitfeld and W. Bottomley: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 79, 7699 (1982).
- 12 J. Hirschberg and L. McIntosh: Science, 222, 1346-1349 (1983).
- 13 J.K. Mohana Rao, P.A. Hargrave and P. Argos: FEBS Letters, 156, 165 (1983).
- 14 R. Rawls: Chem. & Eng. News, Nov. 7, p.36 (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.

Überraschende Umlagerungen eines 1,2,5,7-Benzothiatriazonins*

Marlise Schläpfer-Dähler**, Jost H. Bieri und Heinz Heimgartner***

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Abstract

Sodium borohydride reduction of 1,2,5,7-benzothiatriazone 3 yields two isomeric products 4 and 5 (Scheme 1) whereas a third isomer 7 has been obtained after heating 3 in methanol and subsequent reduction of the intermediate 6 with sodium borohydride. The structure of 7 has been confirmed by X-ray crystallography. Tentative reaction mechanisms for the unexpected rearrangements to 5 and 6 are given in Schemes 3 and 4.

* Vorläufige Mitteilung, eingegangen am 13. Juli 1984.

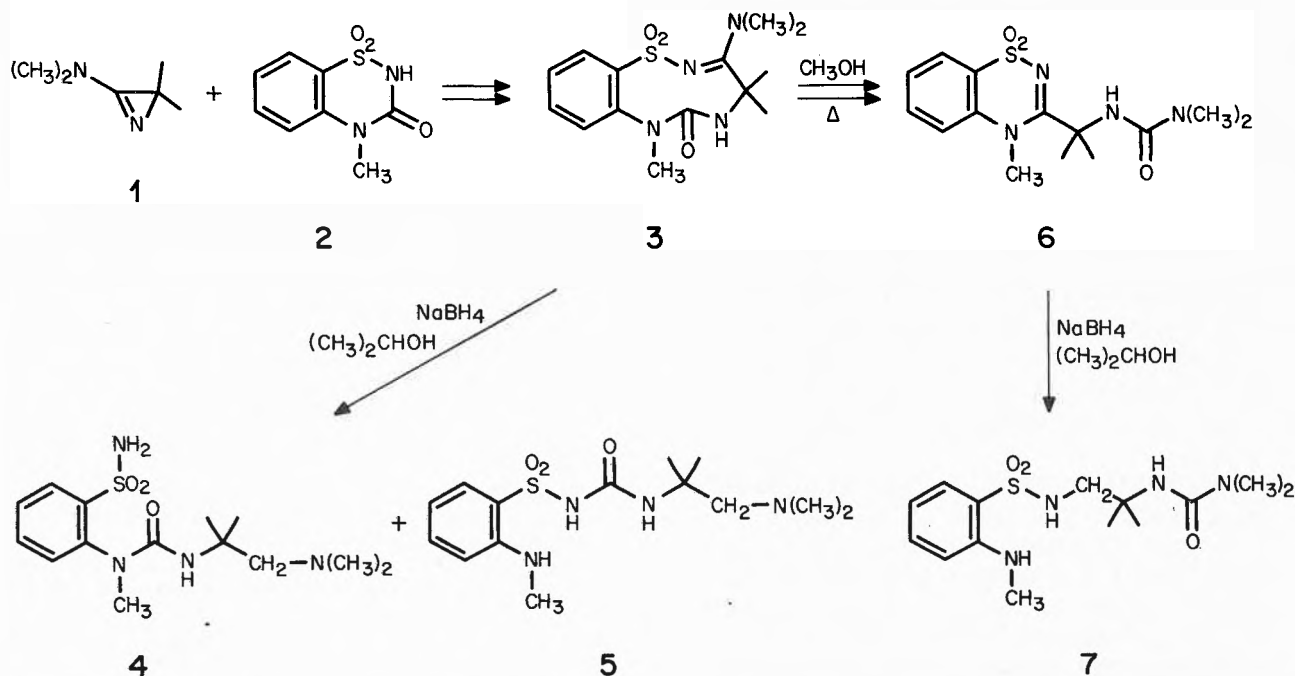
** Teil der geplanten Dissertation von M.S.-D.

***Korrespondenz-Adressat: PD Dr. H. Heimgartner

3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-dimethyl-2H-azirin (1) reagiert mit einer Reihe von NH-aciden Verbindungen zu neuen Heterocyclen [1]. So wird z.B. bei der Reaktion von 1 mit Malonimiden und Saccharin via eine Ringerweiterung ein 7-gliedriges Diazepin- [2] bzw. ein 8-gliedriges 1,2,5-Benzothiadiazocin-Derivat [3] gebildet. Vor kurzem ist es uns auch gelungen, durch eine analoge Reaktion einige der bisher nicht bekannten 1,2,5,7-Thiatriazone vom Typ 3 herzustellen [4] (Schema 1).

Die Reduktion des N-Methylderivates 3 mit Natriumborhydrid in 2-Propanol bei Raumtemperatur lieferte

Schema 1:



ein Gemisch (55% bzw. 37%) von zwei isomeren Verbindungen der Summenformel $C_{14}H_{24}N_4O_3S$ (MS, Elementaranalyse), denen wir aufgrund der 1H - und ^{13}C -NMR-Daten (Schema 2) sowie der Massenspektren die Strukturen 4 (Smp. $165^\circ C$) und 5 (Zers. bei $114^\circ C$) zuschreiben. Eine dritte isomere Verbindung 7 (Zers. bei $145,5^\circ C$) wurde in 77% Ausbeute erhalten, wenn 3 in Methanol 24 Std. unter Rückfluss erhitzt und das dabei in 78% Ausbeute gebildete Produkt 6 (Smp. $227-230^\circ C$) mit Natriumborhydrid in 2-Propanol reduziert wurde. Bemerkenswert ist der Befund, wonach die thermische Isomerisierung $3 \rightarrow 6$ beim Erhitzen in Acetonitril nicht beobachtet wird. Da die spektroskopischen Daten weder die Struktur des Umlagerungsproduktes 6 noch diejenige des Reduktionsproduktes 7 zweifelsfrei beweisen, wurden aus Chloroform erhaltene Einkristalle von 7 einer Röntgen-Kristallstrukturbestimmung unterworfen.

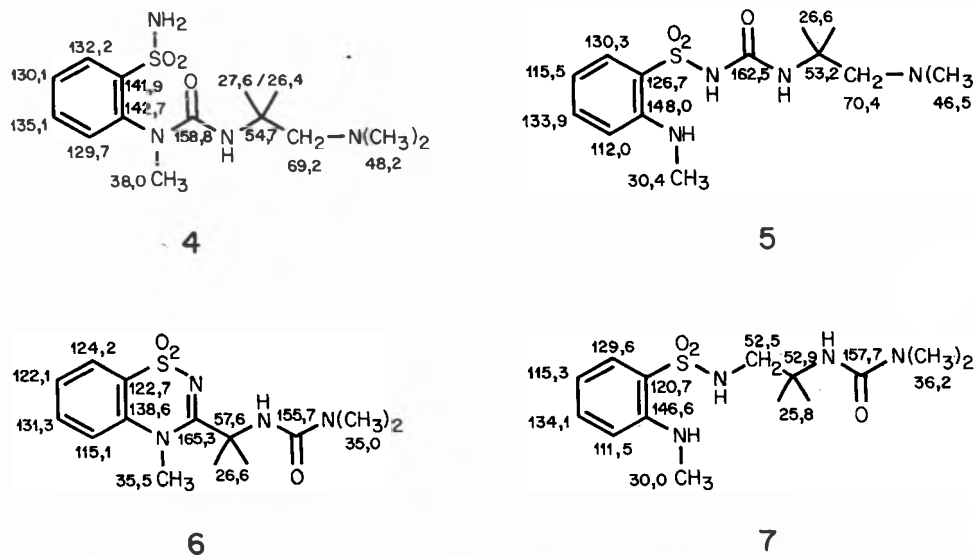
Kristallstrukturbestimmung von 7 (bei ca. $18^\circ C$)

Kristalldaten. Farblose Kristalle vom Smp. $145,5^\circ C$ (Zers.); monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; Gitterparameter: $a = 11,703(3)$, $b = 11,781(3)$, $c = 13,186(2) \text{ \AA}$, $\beta = 105,90(1)^\circ$; $V = 1748,4 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

Intensitätsmessung und Strukturbestimmung*. Die Intensitäten der Reflexe wurden mit einem Nicolet R3-Vierkreisdiffraktometer mit $MoK\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) im « ω -scan»-Modus gemessen; Messbereich $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$. Von insgesamt 3079 symmetrieunabhängigen Reflexen, die den üblichen Korrekturen unterworfen wurden (keine Absorptionskorrektur), wurden 2340 als beobachtet angenommen ($I \geq 2,5\sigma(I)$). Die Strukturaufklärung mit

* Die Ortskoordinaten der Atome sind dem Cambridge Crystallographic Data Center eingereicht worden. Weitere Angaben zur Strukturbestimmung können bei J.H.B. eingeholt werden.

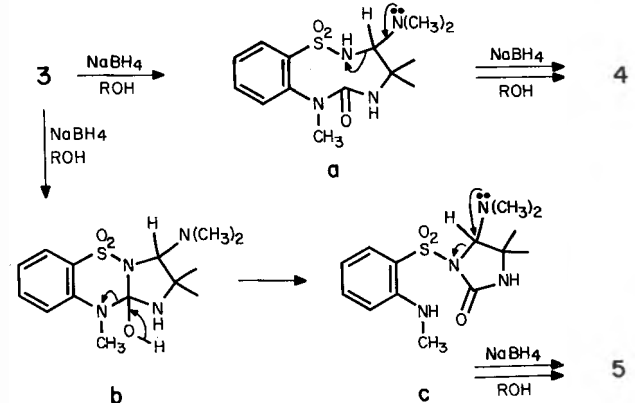
Schema 2:



direkten Methoden erfolgte mit dem Programmsystem MULTAN80 [5]. In der «kleinste Quadrate-Verfeinerung» mit dem Programmsystem SHELX76 [6] wurden die schwereren Atome anisotrop verfeinert bis zu einem R-Wert von 0,048 ($w = k/(\sigma^2(F) + 0,00118F^2)$), während die H-Atome, für die ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor verfeinert wurde, in ihren berechneten Lagen mitgeführt wurden.

Eine Stereoprojektion der Molekelstruktur von 7 mit der für die Strukturbestimmung verwendeten, willkürlichen Atomnumerierung ist in Abb. 1, diejenige der Elementarzelle in Abb. 2 wiedergegeben. Während die Reduktion der Amidgruppe von 3 unter Bildung von 4, die vermutlich über das Zwischenprodukt a verläuft, den Erwartungen entspricht (vgl. z.B. [3]), ist das Auftreten von 5 überraschend. Ein plausibler Mechanismus für diese Reaktion ist in Schema 3 formuliert. Dabei führt die Reduktion der Amidgruppe unter transannularem Ringschluss zu b, welches eine Ringöffnung zu c eingeht. Die in c formulierte Spaltung der C,N-Bindung, die wie in a durch die Sulfonylgruppe erleichtert wird, führt zur of-

Schema 3:



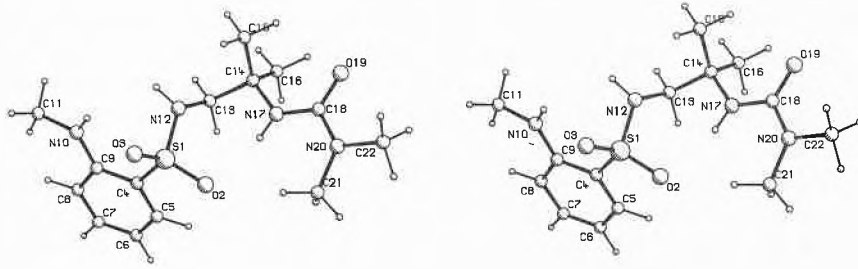


Abb. 1: Stereoprojektion der Molekülstruktur von 7 (gezeichnet mit dem Programmsystem PLUTO [7]).

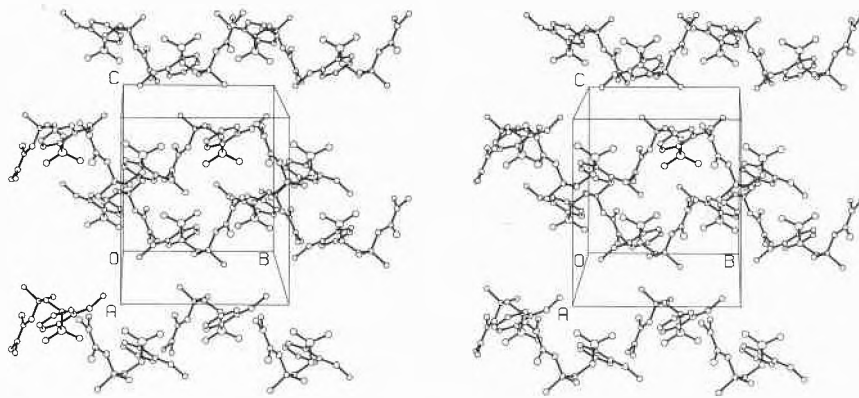
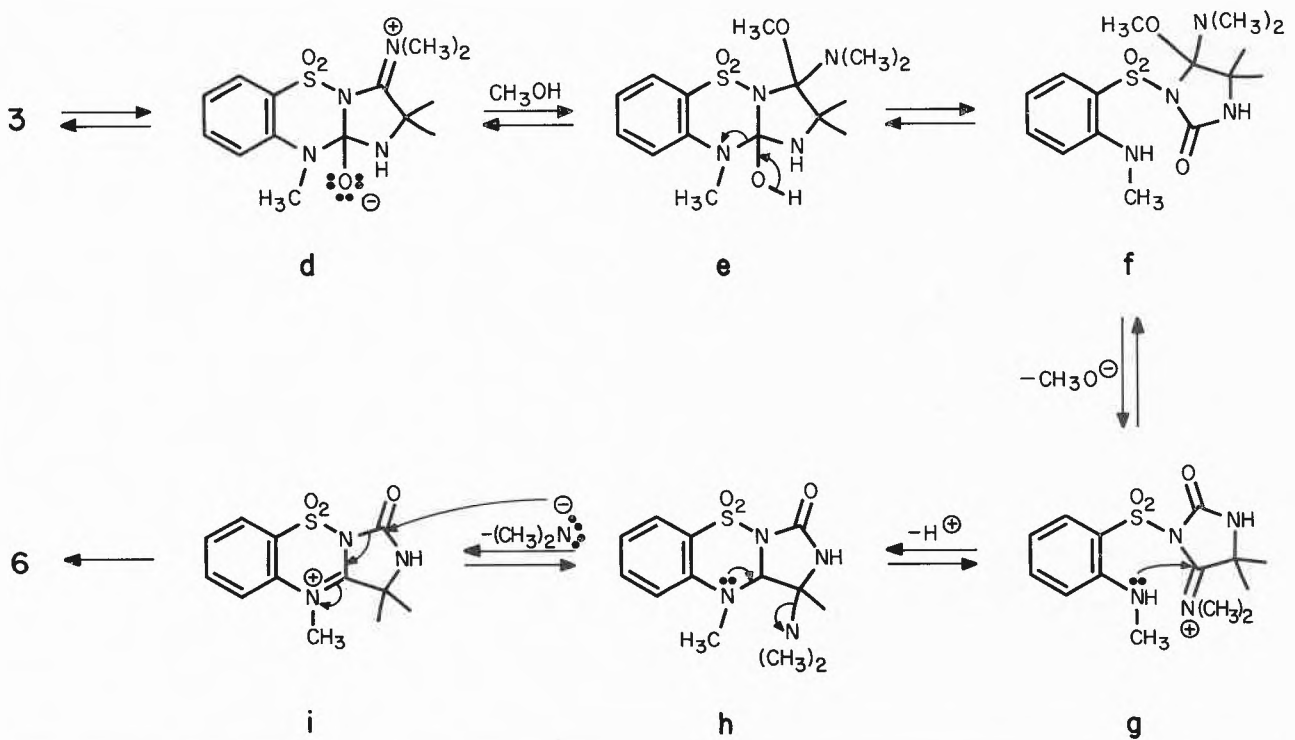


Abb. 2: Stereoprojektion der Packungsdichte von 7.

Schema 4:



fenkettigen Dimethyliminiumverbindung, die anschliessend zu **5** reduziert wird.

Schwieriger ist die Bildung von **7** zu erklären. Als direkter Vorläufer kommt — in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten — das zu **3** isomere **6** in Frage. Die Reduktion der Amidgruppe von **6** führt dann problemlos zu **7**. Für die vorangehende thermische Isomerisierung **3** → **6** ist in Schema 4 ein Reaktionsweg vorgeschlagen. Dabei ist berücksichtigt, dass offenbar Methanol an der Reaktion direkt beteiligt ist, da diese z.B. in Acetonitril unterbleibt.

Das durch einen nucleophilen Angriff von Methanol an der Iminiumgruppe von **d** gebildete **e** entspricht dem in Schema 3 skizzierten Zwischenprodukt **b**, das durch Reaktion eines Hydridions mit **d** gebildet wird. Die anschliessende Ringöffnung zum Imidazolidin-2-on **f** erfolgt analog zum Reaktionsschritt **b** → **c** (Schema 3). Erneuter Ringschluss unter Abspaltung von Methanol könnte dann zu **h** führen und dieses z.B. via **i** zum isolierten Produkt **6** abreagieren. Eine zur Reaktionsfolge **3** → **h** analoge Umlagerung ist schon früher zur Erklärung für die Bildung eines Produktes herangezogen worden, welches bei der Umsetzung von **1** mit 1,3-Benzoxazin-2,4-dion entsteht [8].

Der Befund, dass in Acetonitril die Isomerisierung zu **6** nicht eintritt, kann möglicherweise wie folgt erklärt werden: Bedingt durch die starke Aktivierung durch die Dimethyliminiumgruppe im Zwitterion **d**, wird bevorzugt die zentrale C,N-Bindung gebrochen, was

zum Ausgangsmaterial **3** führt. Nach der Addition von Methanol (**e**) ist dagegen die zentrale C,N-Bindung viel weniger aktiviert, was den Bruch der in **e** angegebenen C,N-Bindung begünstigt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. G. Germain, Laboratoire de chimie quantique, Université de Louvain, Louvain-la-Neuve, sei für seine Hilfe bei der Ermittlung der Röntgen-Kristallstruktur bestens gedankt.

Literaturverzeichnis

- 1 H. Heimgartner: Israel J. Chem. 21, 151 (1981); siehe auch H. Heimgartner: Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math.-Naturwiss. R. 32, 365 (1983).
- 2 B. Scholl, J.H. Bieri und H. Heimgartner: Helv. Chim. Acta 61, 3050 (1978).
- 3 S. Chaloupka, P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, K. Bernauer und W.E. Oberhänsli: Helv. Chim. Acta 60, 2476 (1977).
- 4 M. Schläpfer-Dähler, R. Prewo, J.H. Bieri und H. Heimgartner: Heterocycles, 22, 1667 (1984).
P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M.M. Woolfson: MULTAN80, Univ. of York, England, 1980.
- 5 G.M. Shelldrick: SHELX76, Univ. of Cambridge, England, 1976.
- 6 W.D.S. Motherwell und W. Clegg: PLUTO78, Univ. of Cambridge, England, 1978.
- 7 B.P. Chandrasekhar, J.H. Bieri, H. Heimgartner, G. Germain und J.-P. Declercq: Heterocycles 19, 2079 (1982).

Vortragsreferat

The Chemists' Enzymes. Templates for Cycloadditions Towards Cyclopentanoids

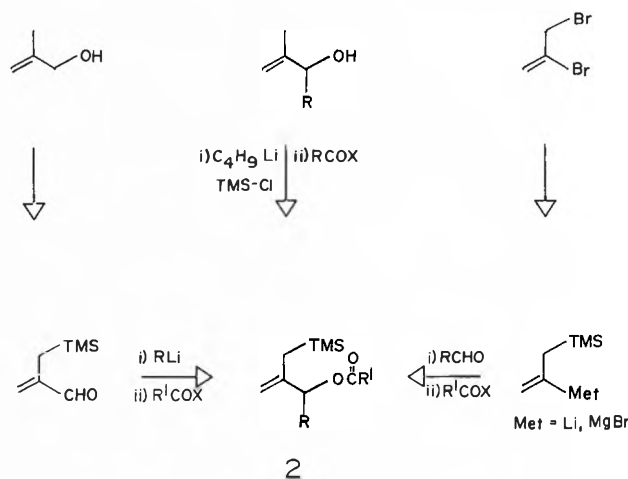
Prof. Barry M. Trost, McElvain Laboratories of Organic Chemistry, Department of Chemistry, University of Wisconsin, 1101 University Avenue, Madison, WI 53706, USA

Chemische Gesellschaft Zürich

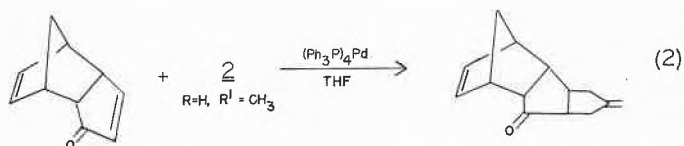
4. Juli 1984

Whereas the Diels-Alder reaction represents the pinnacle of six membered ring forming reactions, such cycloaddition type processes remain almost unknown for other carbocyclic ring sizes. With the growing importance of cyclopentanoid natural products, such a strategy directed towards five membered rings becomes attractive. The formal equivalent for such a reaction can be envisioned to be a 1,3-dipole such as the zwitterionic form of trimethylenemethane (abbreviated as TMM) as in eq. 1. Whereas, a 1,3-dipolar cycloaddition is well known for the synthesis of heterocycles, it is virtually unknown for the synthesis of carbocycles. A bifunctional conjunctive reagent that could correspond to **1** but which would not self-annihilate utilize an acyloxy group as a synthon for a carbocation and a trimethylsilyl group as a synthon for a carbanion as shown in **2**. Scheme 1 which outlines several routes to **2** demonstrates the ready availability of a broad array of substituted systems.

Scheme 1: Synthetic Routes to TMM Precursors

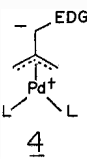
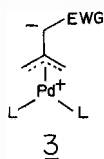
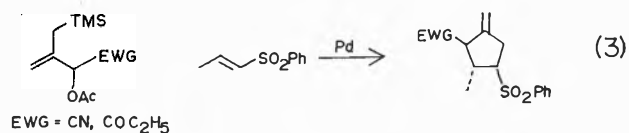


The unreactivity of the acyloxy and TMS groups requires an «activator» to unmask the TMM system. A palladium(O) complex is a catalytic activator. Using the ambident trap **3** in a reaction with **2 R**

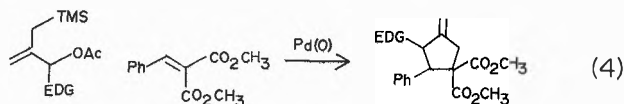


$R = H$ demonstrates the requirement for an electron withdrawing group (EWG) on the double bond of the acceptor (eq. 2). Suitable electron withdrawing groups include ester, nitrile, sulfone, and ketone, among others.

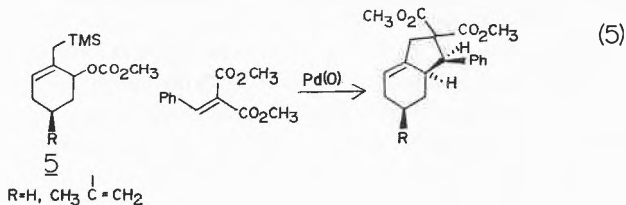
The question of the effect of substituents on the TMM precursor defines the generality of this cycloaddition-like reaction to five membered rings. An electron withdrawing group such as a ketone or cyano reacts via an isomer of the reactive intermediate in which the EWG is at the negative end of the dipole as in **3** and leads to products as shown in eq. 3. Conjugating groups like phenyl and vinyl lead to similar behaviour.



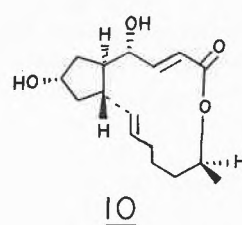
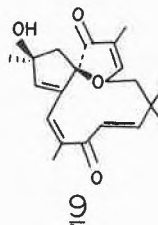
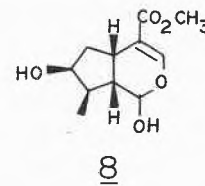
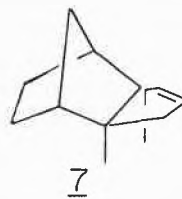
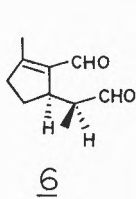
In discord with conventional intuition, electron donating groups like methyl and acetoxy also lead to products of similar substitution as shown in eq. 4. This observation suggests reaction via the TMM intermediate **4** which places the electron donating group also at the negative end of the dipole!



Excellent stereocontrol can result. For example, as shown in eq. 3 only one diastereomer of the product resulted. The cyclic TMM systems **5** demonstrate not only the prospects for diastereocontrol but also the fact that the C-O bond of the TMM precursor is replaced by a C-C bond with a net retention of configuration.



The prospects of this approach are truly exciting. Synthetic strategies and total synthesis of a variety of cyclopentanoid natural products derive very simply using this concept. Among those targeted include the insect pheromone chrysolimidial **6**, albene **7**, the aglycone of loganin **8**, 2 β -hydroxyjatrophone **9**, and the anti-tumor brefeldin A **10**.



Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

Partialkondensation eines Kohlendioxid-Ammoniak-Wasser Gasmischtes

J. Luder*, A. Buck**

Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH, CH-8092 Zürich

Abstract

A profound knowledge about the partial condensation of a gaseous mixture of carbon dioxide, ammonia and water at high pressure (68 to 131 bar) and temperature (165 to 180°C) is fundamental for the design and operation of separation equipments for chemical processes, such as the production of urea. The condensation of this ternary gas in a vertical pipe with co-current gas-liquid flow is modeled using a section to section calculation procedure. Temperature influences the degrees of heat and mass transfer through the phase equilibrium relationship and chemical reaction rates. An iterative computational method for computing condensation is presented. Comparison with pilot scale condensation experiments shows that the composition of the condensate and non-condensed gas-mixture can be calculated for a given inlet composition with adequate accuracy.

1. Einleitung

Bei der partiellen Kondensation stützen sich die bekannten Berechnungsmethoden auf ein Filmmodell ab, das ursprünglich von *Colburn and Drew* [1] und von *Ackermann* [2] für binäre Systeme abgeleitet wurde. Eine Erweiterung für die Berechnung von Mehrkomponenten-Gasmischten wird von *Gilliland* [3] und als verbesserte Version von *Krishna und Standard* [4-6] angegeben. Die Berechnung des Stofftransportes basiert auf einem Mehrkomponenten-Filmmodell für die Gasphase. Unter Verwendung einer Matrizenmethode werden dort die Stefan-Maxwell'schen Gleichungen gelöst.

Im Falle der partiellen Kondensation mit überlagerter chemischer Reaktion laufen Vorgänge ab, die die Behandlung des gekoppelten Impuls-, Wärme- und Stofftransportes komplizierter machen. Im Folgenden wird ein mathematisch-physikalisches Modell dargelegt, das die Kondensation und chemische Reaktion eines Kohlendioxid-Ammoniak-Wasser Gemisches in einem vertikalen Rohr bei Gleichstrom beschreibt.

2. Modell

Um die Vorgänge der in Experimenten [7] durchge-

* Dr.sc.techn. J. Luder, Gebrüder Sulzer AG, CH-8401 Winterthur

** Prof. A. Buck, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

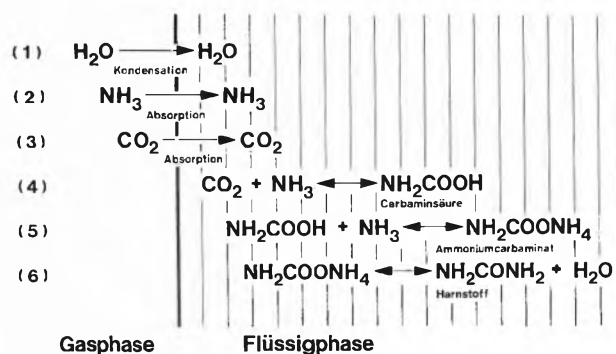


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Abschnittes entlang der Grenzschicht zwischen Gas- und Flüssigphase des Kohlendioxid-Ammoniak-Wasser Systems

fürten Kondensation eines Kohlendioxid-Ammoniak-Wasser Gemisches beschreiben zu können, ist es notwendig, den Reaktionsmechanismus zu definieren. Ein Abschnitt aus dem Kondensationsrohr stellt schematisch die Abb. 1 dar. Die Gasphase steht mit der Flüssigphase, dem Rieselfilm, in einer physikalischen und chemischen Wechselwirkung. Als schwerflüchtige Komponente wird das Wasser zuerst aus der Gasphase an der Rohrwand kondensiert Gl. (1). Der entstehende Kondensatfilm wird dann so gleich Ammoniak Gl. (2) und Kohlendioxid Gl. (3) aus der Gasphase absorbieren, wo sie weiter zu Carbaminsäure Gl. (4), Ammoniumcarbaminat Gl. (5) und auch Harnstoff Gl. (6) reagieren.

Da der Kondensationsvorgang und die chemischen Reaktionen bis zur Ammoniumcarbaminatbildung Gl. (5) sehr schnell ablaufen, kann das System in einem differentiellen Rohrabschnitt als im Gleichgewicht angenommen werden. *Lemkowitz* [8] nennt diesen Zustand «physical equilibrium» im Gegensatz zum «chemical equilibrium», das die Harnstoffreaktion Gl. (6) mit einschliesst. In Wirklichkeit liegt der Zustand zwischen beiden Fällen. Hier wird nur das «physikalische Gleichgewicht» zwischen Gas- und Flüssigphase betrachtet.

Bei Stoffaustausch-Vorgängen, die in durchströmten Systemen an der Phasengrenzfläche ablaufen, ist die Wirksamkeit der Diffusion stets von der Strömung

abhängig. Für einen turbulenten Rieselfilm scheint die Oberflächenenerneuerungs-Theorie, für einen ruhenden Film die Penetrations-Theorie angebracht zu sein. Die Zweifilmtheorie liefert durch entsprechende Anpassung vergleichbare Resultate, ist jedoch mathematisch einfacher, weshalb sie in den nachfolgend beschriebenen Rechnungen zugrunde gelegt wird. Im allgemeinen erfolgt der Stofftransport in der Gasphase ausserhalb der Grenzschicht durch Turbulenz. Innerhalb der Grenzschicht, wo der hauptsächlich Stoffübergangswiderstand besteht, erfolgt der Stofftransport durch molekulare Diffusion aufgrund des Partialdruckgefälles. Wenn die chemische Reaktion im Rieselfilm sofort oder schnell abläuft, kann der Gasphasenwiderstand der Grenzschicht beträchtlich sein oder sogar limitierend wirken. Der Flüssigfilmwiderstand wird dann unbedeutend und kann vernachlässigt werden.

Bei der vorliegenden partiellen Kondensation mit gleichzeitiger Absorption und chemischer Reaktion wird also angenommen, dass der Stofftransport normal zur Phasengrenzfläche als kombinierter turbulenter und molekularer Mechanismus abläuft. Der radiale Austausch über die Phasengrenzfläche wird durch die übergehenden Stoff- und Wärmeströme beschrieben. Da eine explizite analytische Erfassung der Fluidodynamik und der Kinetik der chemischen Reaktionen im Rieselfilm als zu aufwendig erscheint, wurde versucht, die speziellen Gegebenheiten der partiellen Kondensation auf die grundlegenden, bekannten Gleichgewichtsbeziehungen von Lemkowitz [8] zurückzuführen. Diese Gleichgewichtsbeziehungen sind analytische Ansätze für das physikalische und chemische Gleichgewicht des Zweiphasensystems Kohlendioxid-Ammoniak-Wasser-Ammoniumcarbaminat. Die Grundlagen für die Modellbildung sind die Forderung nach Erhaltung der Masse des Gesamtstromes und der Komponente, sowie die Erhaltung der Energie. Wie in Abb. 2 schematisch dargestellt, denken wir uns das Kondensationsrohr in kleine Abschnitte mit der Länge dz unterteilt. Die Massenbilanz um einen solchen Rohrabschnitt dz führt dann für jede Komponente zu folgenden Gleichungen:

Für das Kohlendioxid

$$dF_{CO_2} = dG_{CO_2} - dR_{CA} \quad (7)$$

Für das Ammoniak

$$dF_{NH_3} = dG_{NH_3} - 2dR_{CA} \quad (8)$$

Für das Wasser

$$dF_{H_2O} = dG_{H_2O} \quad (9)$$

Für das Carbaminat

$$dF_{CA} = dR_{CA} \quad (10)$$

F_i sind die eintretenden Molströme und $F_i + dF_i$ die austretenden Molströme. dG_i sind die Molströme

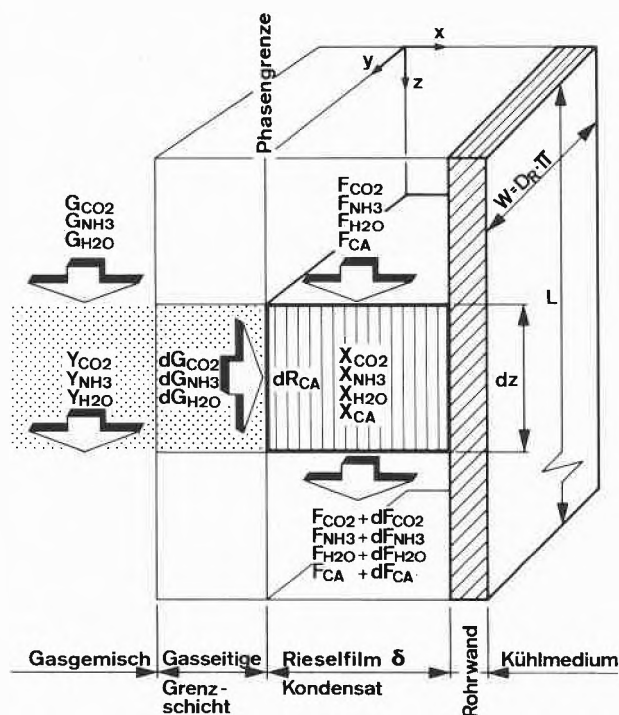


Abb. 2: Der Stoffaustausch am Rieselfilm am Abschnitt dz des Kondensationsrohrs

vom Gasgemisch in den Rieselfilm. Die Summe der einzelnen Molströme sei F :

$$F = F_{CO_2} + F_{NH_3} + F_{H_2O} + F_{CA} \quad (11)$$

Damit ergeben sich die Konzentrationen in Molanteilen:

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}}{F} \quad (12)$$

$$X_{NH_3} = \frac{F_{NH_3}}{F} \quad (13)$$

$$X_{H_2O} = \frac{F_{H_2O}}{F} \quad (14)$$

$$X_{CA} = \frac{F_{CA}}{F} \quad (15)$$

dR_{CA} ist die Bildungsrate von Carbaminat im Abschnitt dz bis sich das chemische Gleichgewicht eingestellt hat. Wenn in Gleichung (10) ein Mol Carbaminat entsteht, so verschwindet in Gleichung (7) ein Mol Kohlendioxid und wegen der Stöchiometrie verschwinden zwei Mole Ammoniak in Gl. (8). Die Bildungsrate dR_{CA} im Abschnitt dz mit dem Volumen dV ist die Differenz der Hin- und der Rückreaktion, nämlich

$$dR_{CA} = (k_1 \cdot X_{CO_2} \cdot X_{NH_3}^2 - k_2 \cdot X_{CA}) \cdot dV \quad (16)$$

Das Volumen dV in Molen ausgedrückt beträgt:

$$dV = W \cdot \frac{\rho_M}{M_M} \cdot \delta \cdot dz \quad (17)$$

wobei W der Rohrumfang, δ die Rieselfilmdicke, ρ_M die mittlere Dichte des Rieselfilms und M_M die mittlere Molmasse des Rieselfilms bedeuten. Die Rieselfilmdicke δ als Funktion des Volumenstromes V^* erhält man für $Re < 400$ mit folgender aus *Grassmann* [9] hergeleiteten Beziehung:

$$\delta = \left[\frac{3 \cdot \eta_M \cdot V^*}{g \cdot \pi \cdot \rho_M \cdot D_R} \right]^{1/3} \quad (18)$$

η_M ist die mittlere dynamische Viskosität des Kondensats, g die die Erdbeschleunigung und D_R der Rohrdurchmesser. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 von der Rieselfilmtemperatur T_F wird durch das Gesetz von *Arrhenius* beschrieben:

$$k_1 = k_0 \cdot \exp \left[\frac{-E_A}{R \cdot (T_F + 273,16)} \right] \quad (19)$$

k_0 ist der Frequenzfaktor, R die Gaskonstante und E_A die Aktivierungsenergie der Ammoniumcarbaminatbildung, die *Wenger* [19] mit 10'140 kJ/kmol angibt. Die Gleichgewichtskonstante K_4 der Ammoniumcarbaminatreaktion ist durch das Massenwirkungsgesetz definiert als

$$K_4 = \frac{k_1}{k_2} = \frac{X_{CA}}{X_{CO_2} \cdot X_{NH_3}^2} \quad (20)$$

Lemkowitz [8] gibt dafür eine analytische Beziehung als Funktion der Rieselfilmtemperatur T_F an, wobei C als Konstante den Zahlenwert von 13.2952 besitzt.

$$K_4 = \exp \left[\frac{8174,2}{T_F + 273,16} - C \right] \quad (21)$$

Für den radialen Stofftransport von Kohlendioxid und Ammoniak vom Gasgemisch durch die gasseitige Grenzfläche in den Rieselfilm kann mit den Konzentrationsgradienten als treibendem Gefälle folgende Stoffübertragungsgleichungen angeschrieben werden:

$$dG_{CO_2} = \beta_{CO_2} \cdot [Y_{CO_2} - Y'_{CO_2}] \cdot W \cdot dz \quad (22)$$

$$dG_{NH_3} = \beta_{NH_3} \cdot [Y_{NH_3} - Y'_{NH_3}] \cdot W \cdot dz \quad (23)$$

Die Partialkonzentrationen Y'_{CO_2} und Y'_{NH_3} an der Phasengrenzfläche werden über die Partialdrücke P'_{CO_2} und P'_{NH_3} berechnet, wobei mit dem *Dalton'schen* Gesetz gilt:

$$Y'_i = \frac{P_i}{P_{TOT}} \quad (24)$$

Dazu werden die von [8] aus Phasengleichgewichtsmessungen vorgeschlagenen *Raoult'schen* und *Henry'schen* Beziehungen verwendet, die jedoch für das System mit nicht-idealem Verhalten korrigiert sind.

$$P'_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot X_{CO_2} \quad (25)$$

$$P'_{NH_3} = H_{NH_3} \cdot X_{NH_3} \quad (26)$$

$$P'_{H_2O} = H_{H_2O} \cdot X_{H_2O} \quad (27)$$

Die *Henry'schen* «Konstanten» sind von der Rieselfilmtemperatur T_F abhängig:

$$H_{CO_2} = D \cdot T_F - 7000 \quad (28)$$

$$H_{NH_3} = \exp \left[J - \frac{3097,5}{T_F + 273,16} \right] \quad (29)$$

$$H_{H_2O} = \exp \left[S - \frac{4724,1}{T_F + 273,16} \right] \quad (30)$$

Die Symbole D , J , S und C in Gl. (21) sind Modellparameter, deren Zahlenwerte aus experimentellen Daten resultieren.

Die gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten β_{CO_2} und β_{NH_3} werden aus der *Sherwood-Zahl* berechnet.

$$Sh = 0,032 \cdot Re^{0,8} \cdot Sc^{0,33} \quad (31)$$

wobei die dimensionslosen Kennzahlen wie folgt definiert sind:

$$\text{Sherwood-Zahl} \quad Sh = \frac{\beta_i \cdot D_R \cdot M_{MG}}{D_i \cdot \rho_{MG}} \quad (32)$$

$$\text{Reynolds-Zahl} \quad Re = \frac{v_G \cdot D_R \cdot \rho_{MG}}{\mu_M} \quad (33)$$

$$\text{Schmidt-Zahl} \quad Sc = \frac{\mu_M}{\rho_{MG} \cdot D_i} \quad (34)$$

Der Diffusionskoeffizient D_i in der *Sherwood-* und *Schmidt-Zahl* ist druck- und temperaturabhängig und wird nach der in *Bird* [11] beschriebenen Methode von *Chapman-Enskog* bestimmt. Die mittlere dynamische Viskosität des Gasgemisches μ_M wird mit der in *Reid, Sherwood* [12] mitgeteilten Methode nach *Herning* und *Zipperer* ermittelt. Die Berechnung der mittleren Dichte des Gasgemisches in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und von der Zusammensetzung erfolgt mit der bei *Durisch* [13] entwickelten Methode mit Hilfe der Gleichung von *Redlich-Kwong* und *Chaudron*.

Die Kondensation des Wassers aus dem Gasgemisch

wird wie die Kondensation bei Anwesenheit von Inertgasen behandelt. Der Stofftransport findet durch Diffusion statt mit dem Partialdruckgradienten als treibendem Gefälle:

$$dG_{H_2O} = \beta_{H_2O} \cdot [P_{H_2O} - P'_{H_2O}] \cdot W \cdot dz \quad (35)$$

P_{H_2O} ist der Partialdruck des Wassers im Gasgemisch und P'_{H_2O} der Partialdruck an der Phasengrenzfläche. Zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten β_{H_2O} wird auf die *Chilton-Colburn* Analogie zurückgegriffen [14, 15]. Falls $Sh \approx 1$ besteht aufgrund der Analogie zwischen dem Wärme- und Stoffaustausch folgender Zusammenhang zwischen dem Stoffübergangskoeffizient β_{H_2O} und Wärmeübergangskoeffizient α_G :

$$\beta_{H_2O} = \frac{\alpha_G \cdot Pr^{2/3}}{P_{GF} \cdot C_{pG} \cdot Sc^{2/3}} \quad (36)$$

Für α_G ist der trockene Wärmeübergangskoeffizient aufgrund der Gasgemisch-Strömung über die wärmeübertragende Fläche (also ohne Phasenwechsel) einzusetzen. Für den Wärmeübergang bei erzwungener turbulenter Strömung gibt *Kraussold* [16] eine Potenzgleichung an:

$$\alpha_G = 0,026 \cdot \frac{\lambda_M}{D_R} \left[\frac{v_G \cdot \rho_{MG} \cdot D_R}{\mu_M} \right]^{0,8} \cdot \left[\frac{C_{pG} \cdot \mu_M}{\lambda_M} \right]^{0,33} \quad (37)$$

λ_M ist die mittlere Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches, die nach der Methode von *Brokaw* [15] berechnet wird. Die mittlere spezifische Wärmekapazität C_{pG} des Gasgemisches wird als molares Mittel der einzelnen Komponenten berechnet. Die temperatur- und druckabhängigen Stoffdaten sind für Wasser [15] und für Kohlendioxid und Ammoniak [17] in der Literatur zu finden.

P_{GF} ist die mittlere logarithmische Partialdruckdifferenz der Gase Kohlendioxid und Ammoniak über dem Gasfilm.

$$P_{GF} = \frac{P_{GK} - P_G}{\ln \frac{P_{GK}}{P_G}} \quad (38)$$

wobei einzusetzen sind

$$P_{GK} = P'_{CO_2} + P'_{NH_3} \quad (39)$$

$$P_G = P_{TOT} \cdot (Y_{CO_2} + Y_{NH_3}) \quad (40)$$

In Gl. (36) treten die für den Wärme- und Stoffaustausch charakteristischen dimensionslosen Kennzahlen Pr und Sc auf

$$Prandtl\text{-Zahl} \quad Pr = \frac{\mu_M \cdot C_{pG}}{\lambda_M \cdot M_{MG}} \quad (41)$$

$$Schmidt\text{-Zahl} \quad Sc = \frac{\mu_M}{\rho_{MG} \cdot D_{H_2O M}} \quad (42)$$

M_{MG} bedeutet die mittlere Molmasse des Gasgemisches. Die Berechnung der Schmidt-Zahl verlangt die Kenntnis des Diffusionskoeffizienten von Wasser $D_{H_2O M}$. Für die Berechnung wird angenommen, dass das Wasser durch eine Kohlendioxid-Ammoniakmischung diffundiert. Die von *Wilke* [18] angegebene Gleichung [43] gilt streng genommen nur für einseitige Diffusion durch stagnierende Filme. Die binären Diffusionskoeffizienten D_{H_2O, CO_2} und D_{H_2O, NH_3} sind druck- und temperaturabhängig und werden nach der durch *Bird* [11] beschriebenen Methode bestimmt.

$$D_{H_2O M} = \frac{1 - Y_{H_2O}}{\frac{Y_{CO_2}}{D_{H_2O, CO_2}} + \frac{Y_{NH_3}}{D_{H_2O, NH_3}}} \quad (43)$$

Der mit den Massenbilanzgleichungen (7) bis (10) dargestellte Stofftransport ist mit einem Energietransport gekoppelt, da durch Kondensation, Absorption und chemische Reaktion Wärme an den Rieselfilm übertragen wird. Diese übertragenen Wärmemengen beeinflussen die Filmtemperatur T_F , die wiederum in die Gleichungen (19), (21), (28), (29) und (30) eingeht und so den ganzen Berechnungsablauf iterativ macht.

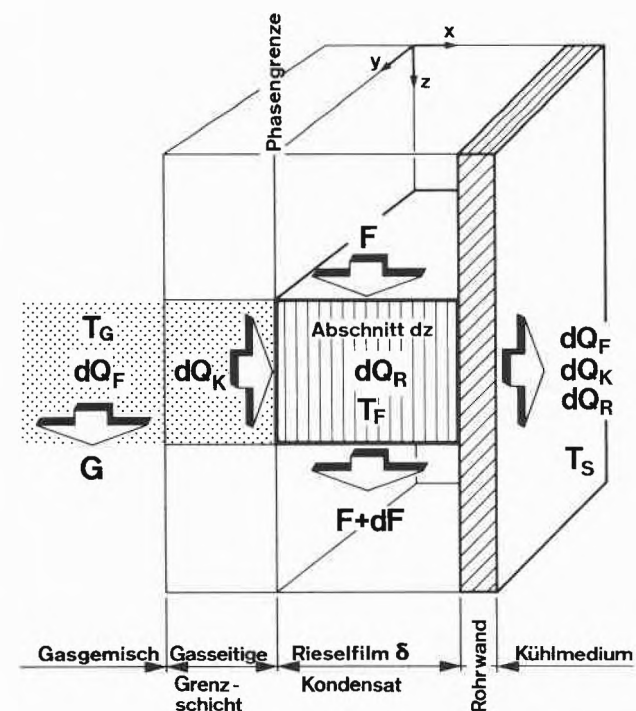


Abb. 3: Der Wärmeaustausch am Rieselfilm am Abschnitt dz des Kondensationsrohrs

Der radiale Wärmeaustausch am Rieselfilmabschnitt dz ist in Abb. 3 schematisch dargestellt. Er setzt sich im wesentlichen aus drei Anteilen zusammen. Die fühlbare Wärme dQ_F , wegen der Abkühlung des Gasgemisches längs des Rohres, wird durch Konvektion infolge der Temperaturdifferenz zwischen dem strömenden Gasgemisch T_G und der Filmtemperatur T_F an den Rieselfilm übertragen.

$$dQ_F = \alpha_G \cdot (T_G - T_F) \cdot W \cdot dz \tag{44}$$

und wegen der Abkühlung des Gasgemisches längs des Abschnittes dz

$$dQ_F = G \cdot C_{pG} \cdot dT_G \tag{45}$$

G ist der Molstrom des Gasgemisches als Summe der Teilmolströme

$$G = G_{CO_2} + G_{NH_3} + G_{H_2O} \tag{46}$$

Die an den Rieselfilm abgegebene Kondensationswärme dQ_K berechnet sich mit dem in Gl. (35) ermittelten Wasser-Diffusionsstrom als

$$dQ_K = R_{H_2O} \cdot dG_{H_2O} \tag{47}$$

R_{H_2O} ist die nach [15] ermittelte, druck- und temperaturabhängige Kondensationsenthalpie.

dQ_R stellt die im Rieselfilmabschnitt dz durch die Carbaminatreaktion produzierte Wärmemenge dar

$$dQ_R = \Delta H_R \cdot dR_{CA} \tag{48}$$

ΔH_R bedeutet die Reaktionsenthalpie der Carbaminatbildung und dR_{CA} die mit Gl. (16) ausgedrückte Bildungsrate.

Das Rohr wird auf der Aussenseite gekühlt. Bei Siedekühlung mit Wasser muss das Kühlmedium die gesamte Wärme abführen, nämlich

$$dQ_F + dQ_K + dQ_R = \alpha_D \cdot (T_F - T_S) \cdot W \cdot dz \tag{49}$$

Der kühlseitige Wärmeübergangskoeffizient α_D wird nach *Kruschilin* [19] berechnet:

$$\alpha_D = 0.026 \cdot (T_F - T_S)^{2.33} \cdot p_S^{0.58} \tag{50}$$

T_S und p_S sind die Siedetemperatur bzw. Siededruck des Kühlmediums. Gl. (49) gilt nur für gut leitende, saubere Rohre und vernachlässigbar dünne Kondensatfilme.

Mit den Massen- und Energiebilanzen liegt ein System von Gleichungen vor, das mit rein analytischen Methoden schwierig zu lösen ist. Daher wurde zur Lösung des Gleichungssystems ein Rechenprogramm entwickelt, das mit numerischen Methoden die Berech-

nung der Partialkondensation Abschnitt für Abschnitt durchführt. Ist am Eintritt des Rohres der Gasgemisch-Zustand wie der Druck P_{TOT} , die Gasgemischtemperatur T_G , die Zusammensetzung Y_{CO_2} , Y_{NH_3} , Y_{H_2O} , die Gasgeschwindigkeit v_G und die Kühltemperatur T_S gegeben, so lässt sich der Kondensationsvorgang mit dem Rechenprogramm schrittweise berechnen. Von Interesse sind vor allem der Taupunkt, die Zusammensetzung des Kondensats und des Gasgemisches, sowie der Verlauf der Temperatur für das Gasgemisch. Im weiteren werden die ausgetauschten Wärme- und Stofftransportströme bestimmt.

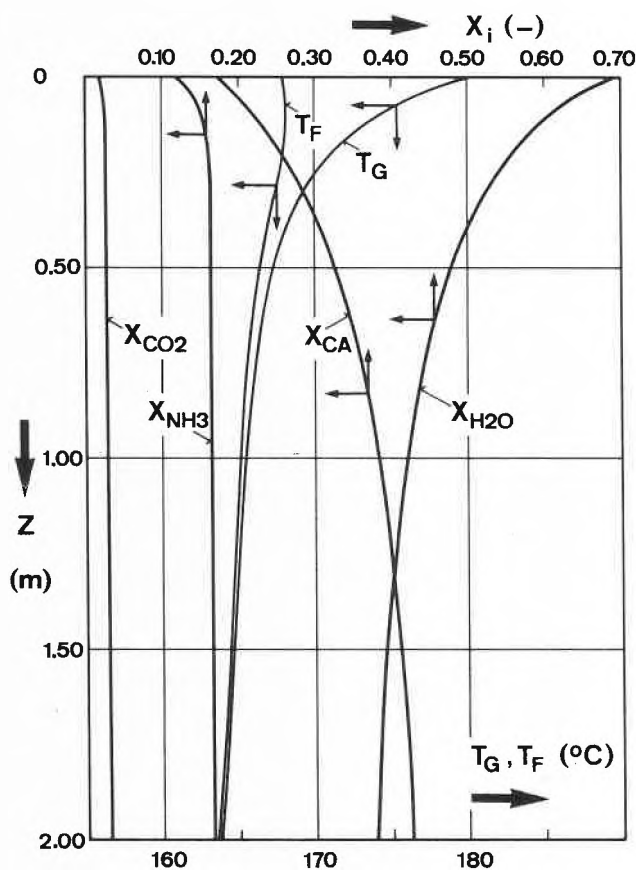


Abb. 4: Die Kondensatzusammensetzung X_i und der Temperaturverlauf T_G , T_F längs des Kondensationsrohres mit $P_{TOT} = 131$ bar, $T_G = 180^\circ C$, $T_S = 160^\circ C$, $v_G = 5$ m/s und der Gaszusammensetzung am Eintritt $Y_{CO_2} = 0.56$, $Y_{NH_3} = 0.40$, $Y_{H_2O} = 0.04$

3. Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 4 ist der Verlauf der Kondensation mit den gerechneten Daten graphisch dargestellt. Mit zunehmender Rohrlänge z nimmt der Anteil des Carbaminats zu und derjenige des Wassers ab. Die Ursache dafür ist die abnehmende Rieselfilmtemperatur mit zunehmender Rohrlänge. Bei abnehmender Temperatur T_F wird die Carbaminatbildung begünstigt. Dieses Verhalten resultiert aus der Lage der Gleichgewichtskonstanten K_4 nach Gl. (21). Mit zunehmender Rohrlänge z gleicht sich die Gasgemischtemperatur T_G im-

Tabelle 1: Vergleich der gemessenen mit den berechneten Konzentrationen der Gaszusammensetzung am Austritt und der Kondensatzusammensetzung am Austritt des Kondensationsrohres. Die gemessenen Daten sind Mittelwerte mit Standardabweichung aus 5 Versuchen.

Druck des Gasgemisches	P_{TOT} [bar]	68	68	68	68	131
Gastemperatur am Eintritt	T_G [°C]	177	173	173	175	179
Gasgeschwindigkeit	v_G [m/s]	5.0	5.0	10.0	10.0	5.0
Kühltemperatur	T_S [°C]	160	150	160	150	160
Gaszusammensetzung am Eintritt, $z=0$, gemessen	Y_{CO_2}	0.55±0.01	0.61±0.01	0.56±0.01	0.53±0.01	0.56±0.01
	Y_{NH_3}	0.35±0.01	0.30±0.01	0.34±0.01	0.37±0.01	0.40±0.01
	Y_{H_2O}	0.10±0.01	0.09±0.01	0.10±0.01	0.10±0.01	0.04±0.01
Gaszusammensetzung am Austritt, $z=2m$, gemessen	Y_{CO_2}	0.58±0.01	0.66±0.03	0.59±0.01	0.59±0.03	0.62±0.04
	Y_{NH_3}	0.36±0.01	0.30±0.03	0.35±0.01	0.37±0.03	0.36±0.04
	Y_{H_2O}	0.06±0.01	0.04±0.01	0.06±0.01	0.04±0.01	0.02±0.01
Gaszusammensetzung am Austritt, $z=2m$, berechnet	Y_{CO_2}	0.63	0.72	0.62	0.59	0.64
	Y_{NH_3}	0.30	0.23	0.33	0.37	0.35
	Y_{H_2O}	0.07	0.05	0.06	0.04	0.02
Kondensatzusammensetzung am Austritt, $z=2m$, gemessen	X_{H_2O}	0.62±0.06	0.63±0.03	0.65±0.05	0.67±0.06	0.39±0.02
Kondensatzusammensetzung am Austritt, $z=2m$, berechnet	X_{CA}	0.36±0.09	0.34±0.03	0.32±0.07	0.30±0.05	0.57±0.05
	X_{H_2O}	0.58	0.57	0.66	0.61	0.37
	X_{CA}	0.30	0.32	0.26	0.26	0.46

mer mehr der Rieselfilmtemperatur an, sodass ab einer Rohrlänge $z = 1m$ keine wesentliche Änderung mehr eintritt und die restliche Rohrlänge praktisch nutzlos wird. Für den im Kondensat gelösten Anteil von Kohlendioxid und Ammoniak ist ersichtlich, dass nach einer kurzen Einlaufstrecke die Konzentrationen nahezu konstant bleiben.

In Tabelle 1 sind die gerechneten Daten den experimentellen Ergebnissen [7] gegenübergestellt. Übereinstimmend mit den Messungen zeigt die Modellrechnung, dass der Wasseranteil im Kondensat im wesentlichen nur vom Wasseranteil im Gasgemisch abhängt. Die Vergrößerung der Gasgeschwindigkeit v_G ergibt keine Erhöhung des Wasseranteils im Kondensat. Dadurch lässt sich schliessen, dass der Stofftransport über die Phasengrenze stärker durch die sich schnell einstellende Phasengleichgewichtslage des Systems als durch die Beeinflussung der Stofftransportgrößen bestimmt wird.

4. Zusammenfassung

Das Thema der vorliegenden Arbeit umfasst die theoretische Beschreibung der Partialkondensation eines Kohlendioxid-Ammoniak-Wasser Gasgemisches bei hohem Druck und hoher Temperatur, wie sie bei Trennprozessen in Harnstoffsynthese-Verfahren anzutreffen ist. Es wird ein Rechenmodell hergeleitet, das den Verlauf der Partialkondensation mit chemischer Reaktion in einem Rieselfilm beschreibt. Dabei wird angenommen, dass der Stoff- und Wärmetransport normal zur Phasengrenzfläche als kombinierter turbulenter und molekularer Mechanismus abläuft. Durch Anwendung der Bilanzgleichungen unter Einbeziehung der physikalischen und chemischen Gleichgewichte, sowie der Gesetzmässigkeiten für den Stoff- und Wärmeübergang ist eine Auslegung der Partialkondensation möglich. Die Schwierigkeit bei dieser

Vorgehensweise besteht darin, dass für alle verwendeten Stoffdaten und Austauschkoefizienten analytische Beziehungen gefordert sind. Die experimentell beobachteten Abhängigkeiten werden durch die aus dieser Modellvorstellung gewonnenen Resultate im wesentlichen richtig beschrieben.

Symbolverzeichnis

c_{PG}	Mittlere spezifische Wärmekapazität des Gasgemisches (kJ/kmol K)
D_{H_2O,CO_2}	Binärer Diffusionskoeffizient Wasser-Kohlendioxid (m^2/s)
D_{H_2O,NH_3}	Binärer Diffusionskoeffizient Wasser-Ammoniak (m^2/s)
$D_{H_2O,M}$	Diffusionskoeffizient von Wasser im Gasgemisch (m^2/s)
D_R	Rohr-Innendurchmesser (m)
E_A	Aktivierungsenergie der Ammoniumcarbaminatbildung (kJ/kmol)
F_{CO_2}	Eintretender CO_2 -Strom in den Abschnitt dz des Rieselfilms (kmol/s)
F_{NH_3}	Eintretender NH_3 -Strom in den Abschnitt dz des Rieselfilms (kmol/s)
F_{H_2O}	Eintretender H_2O -Strom in den Abschnitt dz des Rieselfilms (kmol/s)
F_{CA}	Eintretender Carbaminat-Strom in den Abschnitt dz des Rieselfilms (kmol/s)
g	Erdbeschleunigung (m/s^2)
G	Molstrom des Gasgemisches (kmol/s)
G_{CO_2}	CO_2 -Diffusionsstrom in den Abschnitt dz (kmol/s)
G_{NH_3}	NH_3 -Diffusionsstrom in den Abschnitt dz (kmol/s)
G_{H_2O}	H_2O -Diffusionsstrom in den Abschnitt dz (kmol/s)
H_{CO_2}	Henry'scher Koeffizient von CO_2 (bar)
H_{NH_3}	Henry'scher Koeffizient von NH_3 (bar)
H_{H_2O}	Henry'scher Koeffizient von H_2O (bar)
k_0	Frequenzfaktor der Arrhenius-Gleichung (1/s)



Jürgen Luder

diplomierter 1974 zum Verfahrensingenieur an der Abteilung für Maschinenbau an der ETH Zürich. Bei seiner experimentellen Promotionsarbeit über die Partiaalkondensation von Gasgemischen, wie sie bei der Harnstoffsynthese vorkommen, machte er sich mit den vielfältigen Problemen der Hochdrucktechnik vertraut. Seit dem Verlassen der Hochschule arbeitet J. Luder als Entwicklungs-Ingenieur auf dem Gebiet der Hochdruck-Verfahrenstechnik in der F + E-Abteilung der Gebrüder Sulzer AG in Winterthur. Der Autor ist Mitglied der Fachgruppe für Verfahrens- und Chemieingenieur-Technik des SIA.



Alfred Buck

Die akademische Ausbildung erfolgte an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich mit einem Diplomabschluss auf dem Gebiet der Energieerzeugung durch Gasturbinen und einer Vertiefung dieses Gebietes während 2 Jahren bei Gebr. Sulzer in Winterthur. Es folgten 18 Jahre Industriepraxis in der Firma EMS-Chemie, Kt. Graubünden. Die Realisierung verschiedener Verfahrensentwicklungen, Projektierungen und Projektaussführungen führte zu mehreren

Patenten und dem weltweiten Verkauf von chemischen Grossanlagen auf den Gebieten der Kunstdünger- und der Polyamidherstellung. Leitung der Montage und Inbetriebsetzung von Grossanlagen. Seit 1967 Professor für Verfahrenstechnik am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik an der ETH-Zürich.

k_1	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hinreaktion (1/s)
k_2	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Rückreaktion (1/s)
K_4	Gleichgewichtskonstante der Carbaminatreaktion (-)
M_{MG}	Mittlere Molmasse des Gasgemisches (kg/kmol)
M_M	Mittlere Molmasse des Rieselfilms (kg/mol)
P_{H_2O}	Partialdruck von Wasser im Gasgemisch (bar)
P_G	Partialdruck von CO_2 und NH_3 im Gasgemisch (bar)
P_{GF}	Mittlere logarithmische Partialdruckdifferenz (bar)
P_{GK}	Partialdruck von CO_2 und NH_3 über dem Kondensatfilm (bar)
P_{CO_2}	Partialdruck von CO_2 über dem Kondensatfilm (bar)
P_{NH_3}	Partialdruck von NH_3 über dem Kondensatfilm (bar)

P_{H_2O}	Partialdruck von H_2O über dem Kondensatfilm (bar)
P_S	Siededruck des Kühlmediums (bar)
P_{TOT}	Totaldruck des Gasgemisches (bar)
Q_F	Fühlbarer Wärmestrom im Abschnitt dz (kW)
Q_K	Kondensationswärme im Abschnitt dz (kW)
Q_R	Reaktionswärme im Abschnitt dz (kW)
R_{CA}	Reaktionsrate zu Carbaminat im Abschnitt dz (kmol/s)
R_{H_2O}	Kondensationsenthalpie von Wasser (kJ/kmol)
T_G	Temperatur des Gasgemisches ($^{\circ}C$)
T_F	Temperatur des Kondensatfilms ($^{\circ}C$)
T_S	Temperatur des Kühlmediums ($^{\circ}C$)
V^*	Volumenstrom des Kondensats im Abschnitt dz (m^3/s)
v_G	Gasgeschwindigkeit (m/s)
W	Rohrumfang (m)
X_{CO_2}	Molanteil von Kohlendioxid im Kondensat (-)
X_{NH_3}	Molanteil von Ammoniak im Kondensat (-)
X_{H_2O}	Molanteil von Wasser im Kondensat (-)
X_{CA}	Molanteil von Carbaminat im Kondensat (-)
Y_{CO_2}	Molanteil von Kohlendioxid im Gasgemisch (-)
Y_{NH_3}	Molanteil von Ammoniak im Gasgemisch (-)
Y_{H_2O}	Molanteil von Wasser im Gasgemisch (-)
α_G	Gasseitiger Wärmeübergangskoeffizient (kW/m^2K)
α_D	Kühlmediumseitiger Wärmeübergangskoeffizient (kW/m^2K)
β_{CO_2}	Gasseitiger Stoffübergangskoeffizient von CO_2 ($kmol/m^2s$)
β_{NH_3}	Gasseitiger Stoffübergangskoeffizient von NH_3 ($kmol/m^2s$)
β_{H_2O}	Gasseitiger Stoffübergangskoeffizient von H_2O ($kmol/m^2s$)
δ	Rieselfilmdicke (m)
η_M	Mittlere dynamische Viskosität des Kondensats (kg/ms)
λ_M	Mittlere Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches (kW/mK)
μ_M	Mittlere dynamische Viskosität des Gasgemisches (kg/ms)
ρ_M	Mittlere Dichte des Rieselfilms (kg/m^3)
ρ_{MG}	Mittlere Dichte des Gasgemisches (kg/m^3)

Literaturverzeichnis

- 1 A.P. Colburn und T.B. Drew: The Condensation of mixed vapours. Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. 13, 197 (1937).
- 2 G. Ackermann: Wärmeübergang und molekulare Stoffübertragung im gleichen Feld bei grossen Temperatur- und Partialdruckdifferenzen, VDI-Forschungsheft 382, Berlin 1937.
- 3 E.R. Gilliland: Absorption and Extraction, McGraw-Hill, New York, 1937.
- 4 R. Krishna und G.L. Standart: A Multicomponent Film Model Incorporating a General Matrix Solution to the Maxwell-Stefan Equations, AIChE 22, 383 (1976).
- 5 R. Krishna und G.L. Standart: Determination of Interfacial Mass and Energy Transfer Rates for Multicomponent Vapour-Liquid Systems. Letters in H.A.M. Transfer 3, 173 (1976).
- 6 R. Krishna und G.L. Standart: Mass and Energy Transfer in

- Multicomponent Systems, Chem. Eng. Comm. 3, 201 (1979).
- 7 J. Luder und A. Buck: Partialkondensation eines Kohlendioxid-Ammoniak-Wasser Gasgemisches. 1. Teil. *Chimia* 35, 352 (1981).
 - 8 S.M. Lemkowitz: Phase and Corrosion Studies of the Ammonia-Carbon-Dioxide-Water System at the Conditions of the Hot Gas Recirculation Process for the Synthesis of Urea. Diss. TH Delft, 1975.
 - 9 P. Grassmann: Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik. 2. Auflage, Verlag Sauerländer Aarau und Frankfurt a.M., 1970.
 - 10 U.R. Wenger: Reaktions- und verfahrenstechnische Studien über die Harnstoffsynthese. Dissertation ETH Zürich, Nr. 3958, 1968.
 - 11 R.B. Bird, W.E. Stewart und E.N. Lightfoot: Transport Phenomena. John Wiley + Sons, New York, 1960.
 - 12 R.C. Reid und T.K. Sherwood: The Properties of Gases and Liquids, 2. Auflage, McGraw-Hill, New York, 1966.
 - 13 W. Durisch: Experimentelle und thermodynamische Untersuchung des Siedegleichgewichts des Systems $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ unter Harnstoffsynthese-Bedingungen. Dissertation ETH Zürich, Nr. 6238, 1978.
 - 14 T.H. Chilton und A.P. Colburn: Mass transfer (absorption) Coefficients. *Industr. Engng. Chem.* 26, 1183 (1934).
 - 15 VDI-Wärmeatlas VDI-Verlag, Düsseldorf, 1974.
 - 16 H. Kraussold: Der konvektive Wärmeübergang, *Technik* 3, 205 und 257 (1948).
 - 17 F. Din: Thermodynamic Function of Gases, Volume 1, Butterworth London, 1956.
 - 18 C.R. Wilke: Diffusional Properties of Multicomponent Gases, *Chemical Engineering Progress* 46, 95 (1950).
 - 19 G. Sarukhanian: Wärmeübergang bei Verdampfung, *Chemie-Ing.-Technik* 25, 477 (1953).

Nachrichten aus Wissenschaft und Technik

Schweizerisches Komitee für Chemie, Kommission für Unterrichtsfragen Comité Suisse de la Chimie, Commission pour l'enseignement

Arbeitsbericht über die Chemie an den Schweizerischen Hochschulen

Abstract

«Chemistry curricula and teaching methods at Swiss universities are critically compared and discussed. A statistic has been established of the enrollment in chemistry and the number of degrees conferred. Some recommendations are made for the future development of chemical education at the university level in Switzerland.»

A. Einleitung

Der Anlass zur vorliegenden Untersuchung liegt in folgenden, in der ganzen Schweiz, zum Teil auch weltweit festgestellten Entwicklungen der letzten Jahre:

- Ein Absinken, oder zumindest eine Stagnation in der Zahl der Studienanfänger in der Chemie.
- Eine Verlagerung des Interesses naturwissenschaftlich und technologisch motivierter Studienanfänger in Richtung Biochemie und Biologie einerseits, Elektronik und Informatik andererseits.
- Der Eindruck, dass sich das Verhältnis der Chemie zu anderen Wissenschaften und ihren Anwendungen in raschem Wandel befindet. Besondere Aufmerksamkeit erheischt einerseits die Entwicklung der Molekularbiologie und der Biotechnologie, andererseits sind entsprechende Fortschritte auch in den Materialwissenschaften zu verzeichnen (Metallurgie, Keramik, Polymere, Fasern, Optik und Elektronik mit molekularen Aggregaten).
- Die Befürchtung, dass die Chemie dabei ist, ihre Rolle als zentrale Grundlagenwissenschaft zu verlieren und lediglich zur Hilfswissenschaft für andere Gebiete zu werden.
- Das Bewusstsein, dass die Schweiz ihre Führungsposition, welche sie in gewissen Sparten der Chemie erarbeitet hat, unbedingt erhalten muss.

Dementsprechend setzte sich die Kommission folgende Ziele:

- Überprüfung der Grundausbildung in Chemie an den verschiedenen schweizerischen Hochschulen bezüglich Inhalt und didaktischem Aufbau. Vergleich der bestehenden Verhältnisse mit den «Empfehlungen zum Grundstudium in Chemie» der Studienplan-Kommission der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft von 1970 (*Chimia* 24, 160 (1970)). Ausarbeitung von eventuellen zu-

sätzlichen Empfehlungen zur Anpassung der Lehrpläne an die neuesten Erfordernisse. An der Institution des Diploms als Abschluss nach einer Grundausbildung von 4 bis 5 Jahren sollte festgehalten werden.

- Kritische Betrachtung der Studentenstatistiken* in Chemie an den verschiedenen Schweizerischen Hochschulen in den letzten 10 Jahren. Diskussion möglicher Massnahmen zur Nachwuchsförderung. Diesbezüglich sollte auch die Bedeutung des Mittelschulunterrichts erörtert werden.
- Behandlung weiterer aktueller Fragen, insbesondere betreffend die Koordination der Ausbildung von Chemikern und von Biochemikern.
- Kenntnisnahme und Diskussion des Berufsbildes des Chemikers aus Sicht der Industrie.

B. Vergleichende Darstellung der Ausbildung zum Diplom in Chemie an den Schweizerischen Universitäten/Hochschulen

Allgemeine Legende:

ALC:	Allgemeine Chemie
AC:	Anorganische Chemie
OC:	Organische Chemie
PC:	Physikalische Chemie
BC:	Biochemie
An:	Analytik
M:	Mathematik

* Die Bezeichnungen «Studenten», «Doktoranden», «Dozenten», «Chemikern», etc. werden als Sammelbegriffe verwendet und betreffen sowohl (angehende) Chemikerinnen wie Chemiker.

PH:	Physik	<ul style="list-style-type: none"> - Vorlesungsinhalte werden explizit nur dort angegeben, wo Besonderheiten anzudeuten sind. - Die Diplomlehrgänge in <i>Biochemie</i> werden hier <i>nicht</i> aufgeführt, es sei denn, dass sie mit der Grundausbildung in Chemie zusammenfallen (Fall Bern). - Als Beispiel eines interdisziplinären Ausbildungsganges wird die chemisch-physikalische Teilstudienrichtung B2 der Abt. X der ETHZ betrachtet (*). - Weitere Bemerkungen, insbesondere betreffend die Ausbildung zum <i>Chemieingenieur</i>, s.S. 332
K:	Kristallographie	
B:	Biologie	
NF:	Nebenfach	
V:	Vorlesung	
U:	Übungen/Repetitorien	
(V + U):	Vorlesung inklusive Übungen	
P:	Praktikum	

1. Semester

Angaben in Wochenstunden während des ganzen Semesters

	Allgemeine Chemie	Praktikum in Allgemeiner Chemie	Mathematik	Physik	Kristallographie	Biologie
Genève	6V + 1U	12	3V + 3U ^{b)}	4V + 1U + 4P		2V ^{f)}
Lausanne	} ALC 5V + a) An 2V	10	4V + 2U	2V + 2U	2V + 1U	2V
EPFL			2V + 2U ^{c)}			
Neuchâtel	PC: 2V + 1U AC: (2 + 1) V OC: 2V + 1U	16	4V + 2U	4V + 1U		
Fribourg	4V + 1U OC: 3½V + ½U	15	3V + 2U	5V + 2U		
Bern	4 (V + U)	12	4V + 2U	4V + 1U		
Basel	4V + 2U	16	5V + 1U	4V + 2U		
Zürich	4 (V + U)	9	5(V + U)	7(V + U) + 2,5P		
ETHZ Abt. IV	4V + 3U	10	6V + 2U (2V + 1U) ^{c)}	4V + 2U		
(*) ETHZ Abt. X Richtung B2	4V + 2U	10	6V + 2U ^{d)} 4V + 2U ^{e)}	4V + 2U		

a) Chimie générale, analytique générale. b) Inklusive Statistik. c) Einsatz von Rechenanlagen. d) Analysis. e) Lineare Algebra. f) Fakultativ

2. Semester

	Allgemeine Chemie	Praktikum in Allgemeiner Chemie	Mathematik	Physik	Kristallographie	Biologie	Fächer der 1.VP
Genève	4V + PC: 3V + 1U	12	3V + 3U ^{c)}	4V + 1U + 4P		2V(F)	ALC, M, PH
Lausanne	} AC: 2V OC: 5V + 1U	12	4V + 4U	4V + 2U		2V	ALC(AC ^{a)} ; OC) M ^{a)} , PH ^{a)} K oder B(UNI) K und B (EPFL)
EPFL							
Neuchâtel	PC: 2V + 1U AC: (2 + 1) V OC: 2V + 1U	16	4V + 2U	4V + 1U			PC, AC, OC, M
Fribourg	3V + 1U ^{b)} AAn: 5V + 1U	12	2V + 2U	5V + 2U			ALC, M, PH, OC
Bern	4 (V + U)	8	4V + 2U	4V + 1U + 4P			ALC, M, PH
Basel	4V + 2U	12	5V + 1U	4V + 2U			ALC, M, PH
Zürich	4 (V + U)	9	4(V + U)	5(V + U) + 2,5P			ALC, M, PH
ETHZ Abt. IV	4V + 2U	10	10(V + U) ^{d)}	4V + 2U			ALC, M ^{d)} , PH

(*) ETHZ Abt. X		6V + 2U ^{e)}		ALC, M ^{e),d)}
Richtung B2	4V + 2U	6V + 2U ^{e)}	4V + 2U	PH

a) Schriftlich und mündlich. b) Zusätzl.: Repetitorium in organ. Chemie. c) Inkl. Statistik. d) Inkl. lineare Algebra + Einsatz von Rechenanlagen. e) Analysis. f) Lineare Algebra.

3. Semester

	Anorg. Chem.	Org. Chem.	Phys. Chem.	Praktika			andere Vorlesungen/Kurse
				AC	OC	PC	
Genève	2V	4V	4V + 1U		10	10	M: 2V + 2U BC: 2V (K: 2V fakultativ)
Lausanne	2V 1V An	} 2V + } 2V An	} 2V + 1U (Thermo.)		16		Industr.Chem.: 2V Statistik: 1V Elektrizität: 2V Physik: 3V + 2 U
EPFL							
Neuchâtel	2V + 1V An 1U	3V ^{a)} + 1U	2V + 1U		9	6	PH: 1V + 1U + 4P
Fribourg		2V(Stereoch.) 2V(Instr.An)	3V + 2U		20		K: 3V + 2P
Bern	3V	3V	2V	10	10		PH: 3V + 1U K: 1V + 1U
Basel	2V	4V	4V			20	
Zürich	3 (V + U) 3 (V + U) An	4 (V + U)	3 (V + U)		18		
ETHZ Abt. IV	4 (V + U)	4 (V + U)	3V + 1 U	20			Chemische Bindung H (V + U)
(*) ETHZ Abt. X Richtung B2	4 (V + U)	4 (V + U)	3V + 1U				PH: 4V + 2U + 4P M: 8 (V + U) ^{b)} K: 3V + 2U

a) Inkl. Naturstoffe. b) Unterteilt in Numerik und Programmieren, und Methoden der mathemat. Physik.

4. Semester

	Anorg. Chem.	Org. Chem.	Phys. Chem.	Praktika			andere Vorlesungen/Kurse	2 VP.
				AC	OC	PC		
Genève	2V	4V	3V + 2U		20		M: 2V + 2U BC: 2V (K: 2V fakultativ)	AC, OC, PC
Lausanne	2V 1V An	} 2V	} 2V + 1U (Thermo.) + } 5V (Spectro.)	4 An		16	UNI + EPFL: Ind. Hygiene: 1V	(AC + An) (OC + An)
EPFL					4Gén. chim.			EPFL: Génie chim. 2V + 1U
Neuchâtel	2V + 2V An	3V ^{a)} + 1U	2V + 1U		9	6	PH: 4P	(AC + An) OC ^{a)} PC, PH
Fribourg	4 V	2V (Synthese) 2V (Mechan.)	3V + 2U		20		Kristallchemie: 1V Röntgenanalyse: 1V	
Bern	2V	3V	4V			20	BC: 3V Mineralogie: 1V	
Basel	4V	3V	4V	20			Instr. An: 4V	
Zürich	3 (V + U)	4 (V + U)	2V (Kinetik) 2V Statistik 1U			18		
ETHZ Abt. IV	5 (V + U)	5 (V + U)	4V + 1U	20				
(*) ETHZ Abt. X Richtung B2	5 (V + U)	5 (V + U)	4V + 1U			16	PH: 4 (V + U) M: 7 (V + U) ^{b)} K: 3(V + U) ^{c)} + 4P	

a) Inkl. Naturstoffe. b) siehe 3. Semester c) Kristallchemie.

5. Semester

	Anorg. Chem.	Org. Chem.	Phys. Chem.	Praktika			andere Vorlesungen/Kurse	2 VP.
				AC	OC	PC		
Genève	2V + 2V An + 1U	4V	3V + 1U	15 (inkl. An)	5		Angew. Chem: 3(V+U)	
Lausanne	2V	} 4V	2V + 1U (Kinetik)	12			Biochem.: 2V	
EPFL	2V		2V + 1U (Elektro.)			8		
Neuchâtel	1U	2V + 2V An + 1U An	2V	10		10	Ind.Chem.: 1V Technologie: 2V BC: 2V	
Fribourg	Wahl-V	Wahl-V	3V + 2U + Wahl-V			20	Gesteine + Erze: 1V Röntgenanalyse: 2V	
Bern	2V	2V	4V	10	10		BC: 3V	AC, OC, PC, BC, K, PH
Basel	2V	4V	3V		20		Instr. An: 4V	AC, OC, PC
Zürich	2 (V + U)	4 (V + U)	3V			18	NF: 4 (V + U)	
ETHZ Abt. IV	2 (V + U)	5 (V + U)	4V + 1U			20	Instr. An: 3 (V+U)	AC, OC, PC
(*) ETHZ Abt. X Richtung B2	2 (V + U)	5 (V + U)	4V + 1U 4(V + U)	16 ^{a)}	16 ^{a)}		Wahl-Vorlesung nach besonderem Programm	ACod. OC, PC PH, Wahlf.

a) P in AC oder OC b) Chemische Bindung

6. Semester

	Anorg. Chem.	Org. Chem.	Phys. Chem.	Praktika			andere Vorlesungen/Kurse	2 VP., bzw. 3 VP
				AC	OC	PC		
Genève	2V + 2V An + 1U	4V	3V + 1U			20	Angew. Chem.: 3(V+U)	AC + An, OC, PC, Bibliogr. Licence
Lausanne	2V (Metalle)	} 2V (NMR) ^{a)} 2V (Katalyse)				20	Oekotoxikolog.: 2V ^{a)} Wahl-V: 4V ^{a)}	
EPFL	2V		2V + 1U 2V + 1U (Radio- chim.)			16	Génie Chim.: 2V + 1U An: 2V + 1U	
Neuchâtel		2V + 1U An 2V	2V			20 An		
Fribourg	Wahl-V	2V (Synthese) 2V (Mech.) + Wahl-V	3V + 2U + Wahl-V			15		AC, OC, PC
Bern	Lehrveranstaltungen nach Wahl — Biochemie trennt sich von der Chemie							
Basel	2V	3V	4V			20		
Zürich	5 (V + U) Mech./Strukt.	4 (V + U)	4 (V + U)	9		9	NF: 4 (V + U)	AC, OC, PC
ETHZ Abt. IV	Lehrveranstaltungen nach Wahl							
(*) ETHZ Abt. X Richtung B2	Lehrveranstaltungen nach Wahl							

a) Nur an der Uni L.

Vergleich der Vordiplomprüfungen

	Nach Sem.	Fächer	Nach Sem.	Fächer	Nach Sem.	Fächer
Genève	2.	ALC, M, PH	4.	AC, PC, PC	6.	An, OC, PC + Bibliographie Licence
Lausanne	2.	ALC ^{a)} , M, PH K oder B	4.	AC + An OC + An PC	6.	OC + An, PC Technologie
EPFL						
Neuchâtel	2.	PC, AC, DC, M	4.	AC + An, OC, PC, PH	6.	OC + An, PC Technologie
Fribourg	2.	ALC, M, PH, OC			6.	AC, OC, PC, K
Bern	2.	ALC, M, PH			.5.	AC, OC, PC, BC, K, PH
Basel	2.	ALC, M, PH			5.	AC, OC, PC
Zürich	2.	ALC, M, PH			6.	AC, OC, PC
ETHZ Abt. IV	2.	ALC, M ^{b)} , PH			5.	AC, OC, PC
ETHZ Abt. X (* Richtung B2)	2.	ALC, M ^{b)} , PH	4.	AC oder OC, PC PH, Wahlfach		

a) In getrennte Teilprüfungen unterteilt b) Getrennte Prüfungen in Analysis & linearer Algebra

Diplomarbeit und Diplomprüfung

	Ausführung und Dauer der Diplomarbeit	Fächer der Diplomprüfung
Genève	Diplomarbeit in einem chem. Fach, 1 Semester (9. Sem.)	Chemische Wahlfächer 8V, Schwergewicht AC, An, Oc, Pc; 2 2 Bibliographien
Lausanne	Diplomarbeit in einem chem. Fach, 12 Wochen	AC, OC, PC, 1 Wahlfach (z.B. BC)
EPFL	Diplomarbeit in einem chem. oder ingenieurchem. Fach, 12 Wochen	4 chemische Fächer 2 ingenieurchemische Fächer 1 Wahlfach
Neuchâtel	Diplomarbeit in OC Diplomarbeit in AC oder PC je 12 Wochen	2 chemische Fächer BC industrielle Chemie
Fribourg	Diplomarbeit in chem. Hauptfach Diplomarbeit in (chem.) Nebenfach } je 8 Wochen	chemisches Hauptfach (chemisches Nebenfach)
Bern	Diplomarbeit in einem chem. Fach, 6 - 9 Monate (8./9. Semester)	Diplomfach ein weiteres chem. Fach
Basel	Diplomarbeit in einem chem. Fach, 12 Wochen	AC, OC, PC
Zürich	Diplomarbeit in einem chem. Fach, 6 - 9 Monate (ca. 9. Semester)	Diplomfach 1 kleines Nebenfach (frei wählbar)
ETHZ Abt. IV	Diplomarbeit in einem chem. Fach, 13 Wochen (8. Semester)	2 chem. «Kernfächer» 2 chem. Wahlfächer
ETHZ Abt. X (* Richtung B2)	Diplomarbeit in PC oder AC oder K, 1 Semester	AC oder OC oder K, 2 Fächer aus dem Gebiete der Physik oder angewandten Physik und der molekularen Wissenschaften

Bemerkungen

An der Abteilung IV der ETHZ besteht die Möglichkeit, das Diplom eines *Chemieingenieurs* zu erlangen. Der Normalstudienplan für Chemiker und Chemieingenieure ist in den ersten beiden Semestern gleich. Ab drittem Semester trennen sich die Ausbildungsrichtungen; die Studienpläne unterscheiden sich nahezu vollständig. Ziel der Chemieingenieur-Ausbildung ist es, die Studenten mit den Methoden zur Durchführung chemischer Reaktionen im technischen Maßstab vertraut zu machen. Vor allem die Kenntnisse über die thermodynamischen, kinetischen und mechanischen Aspekte chemischer Reaktionen und physikalischer Vorgänge sollen sie befähigen, bei der Entwicklung, dem Bau und dem Betrieb vollständiger industrieller Anlagen und bei der Lösung ökologischer Probleme mitzuhelfen.

Die Probleme des Chemieingenieurstudiums wurden von der Kommission nicht diskutiert.

Der Bildungsgang des Ingenieur-Chemikers in Lausanne beinhaltet ein allgemein umfassendes Studium in Chemie, wobei die Ausbildung in den Grundkenntnissen des *Génie Chimique* mit ca. 25% beteiligt ist. Das Studium bis zum Diplom dauert 8 Semester plus 12 Wochen Diplomarbeit. Ziel der Ausbildung ist ein angewandter Chemiker, nicht ein Spezialist des «chemical engineering». Er kann eine Forschungsarbeit auf allen Gebieten der Chemie weiterführen. An der Universität Genf besteht die Möglichkeit, das Diplom als Chemieingenieur zu erwerben. Das Studium dauert 9 Semester, von denen die ersten 6 identisch sind mit demjenigen der Diplomchemiker.

Weitere Spezialrichtungen, wie beispielsweise diejenige der *Werk-*

stoffkunde, oder die Ausbildung zum *Lebensmittelchemiker*, wurden von der Kommission nicht eingehend behandelt.

C. a) Stellungnahmen zu den «Empfehlungen von 1970» und zu weiteren Fragen der Diplombildung

Es wird hier auf die in *Chimia* 24, 160 (1970) formulierten 16 Punkte verwiesen. Die Numerierung der nachfolgenden Bemerkungen stimmt damit überein.

Studiendauer und Zeitaufwand:

1. Die angestrebte begrenzte Studiendauer bis zum Diplom von 8 bis 9 Semestern ist unbestritten. Sie wird an einigen Hochschulen genauer eingehalten (Uni Fribourg, ETHZ) als an anderen (Uni Zürich), an welchen 10 Semester und sogar mehr fast zur Regel geworden sind.
 2. Die Einteilung des Grundstudiums in eine 5 bis 6 semestrig allgemeine Elementar- und mittlere Ausbildung und in eine 2 bis 3 semestrig, spezialisierte vertiefende Ausbildung wird grundsätzlich als zweckmässig betrachtet. Die Spezialisierung vor dem Diplom sollte jedoch nicht zu ausgeprägt sein und nicht vor dem 6. Semester einsetzen. Diesbezüglich gibt es zwischen den Hochschulen deutliche Unterschiede (siehe Tabelle betr. Diplomarbeit und Diplomprüfung, Seite 12). Die Erteilung des Diploms für das Fach Chemie und nicht für eine Spezialrichtung innerhalb der Chemie ist unbestritten. Eine Ausnahme dazu bildet die Studienrichtung Biochemie (siehe auch Abschnitt C.d), Seite 00).
 3. An allen schweizerischen Hochschulen sind mindestens zwei, an einigen sogar drei (Uni Genève, Neuchâtel) Vordiplomprüfungen abzulegen (siehe Teil B., Tabelle über Vorprüfungen, Seite 11). Diese Vorprüfungen haben nur innerhalb der betreffenden Hochschule unmittelbare Gültigkeit und besitzen gegen aussen keinen abschliessenden Wert. Die Gestaltung der Vorprüfungen ist unter den Hochschulen der Schweiz so wenig einheitlich, dass eine gegenseitige Anerkennung nicht garantiert werden kann. Hingegen ist die Gleichwertigkeit der Diplome de facto gewährleistet. An den westschweizerischen Hochschulen besteht diesbezüglich eine Konvention auf gegenseitige de iure Anerkennung der Diplome. Eine Besonderheit bildet die Licence en Chimie der Universität Genf, welche nach 6 Semestern erworben werden kann und abschliessenden Charakter besitzt.
 4. Die Gesamtbeanspruchung der Studenten von 50 bis 55 Wochenstunden wird nicht in Frage gestellt und weiterhin empfohlen.
 - 5./6. Die obligatorische Präsenzstundenzeit von ca. 12 Wochenstunden Vorlesungen und Übungen und 18 Wochenstunden Praktika erscheint als ausgewogen. Es wird dabei auf die tatsächliche grosse Belastung der Stundenpläne in den unteren Semestern hingewiesen, insbesondere bezüglich Vorlesungen (Uni Lausanne, EPFL). Das Angebot von zu viel Stoff, ohne dessen gleichzeitige Verarbeitung, ist didaktisch fragwürdig. Es erschwert dem Studenten auch die Unterscheidung zwischen Wesentlichem und Unwesentlichem.
- Aufbau des Grundstudiums:
7. Die Empfehlung, dass etwa 70% der Stundenzahl der Vorlesungen und Übungen, und mindestens 90% der Praktika rein chemischen Fächern vorbehalten sei, wird grössenordnungsmässig im allgemeinen befolgt. Dabei wird aber festgestellt, dass an verschiedenen Hochschulen Nebenfächer wie Mathematik und Physik einen stark selektionierenden Einfluss haben (siehe auch Ziffer 11).
 8. Eine zweisemestrig allgemeine Chemievorlesung, welche die elementaren Prinzipien der gesamten Chemie berücksichtigen will, sollte im Idealfall (in willkürlicher Reihenfolge) die einfachsten Grundlagen folgender Kapitel beinhalten: A. Periodisches System, B. Wässrige Lösungen, C. Molekülstruktur und Stereochemie, D. Kristalline Festkörper, E. Organische Reaktionen, F. Biochemische Grundlagen, G. Radiochemie, H. Elementare Theorie der chemischen Bindung, I. Thermodynamik, K. Chemische Kinetik. Ein so umfassendes Programm wird im ersten Jahr wohl an keiner schweizerischen Hochschule angeboten. An allen Hochschulen, ausser einer (Neuchâtel) wird zwar im ersten Jahr eine Vorlesung über alle-

meine Chemie (Chimie générale) gelesen, wobei aber mit einigen Ausnahmen (z.B. Zürich) der Akzent vorwiegend auf anorganische, analytische und elementare physikalische Chemie gesetzt wird.

Das Vermitteln einer wirklich umfassenden und ausgewogenen allgemeinen Chemie scheitert häufig in unseren Hochschulen an personellen und organisatorischen Problemen. Die administrativ zementierte Dreiteilung in AC, OC und PC macht sich vom ersten Semester an bemerkbar. Von Biochemie ist im ersten Jahr kaum die Rede (siehe auch Ziffer 10 und Abschnitt C.d), Seite 00).

Die Kommission ist einhellig der Ansicht, dass, im Gegensatz zu den Empfehlungen von 1970, im Praktikum in allgemeiner Chemie der Schwerpunkt *sowohl* auf das Stoffliche *als auch* auf das Methodische zu legen ist.

9. Die parallele Führung der Ausbildung in AC, OC und PC in den mittleren Semestern ist an allen Hochschulen in befriedigender Weise gewährleistet. Eine perfekte Koordinierung der Praktika mit den Vorlesungen kann aus technischen Gründen wohl kaum verwirklicht werden.

Andererseits ist festzustellen, dass die Absprache zwischen den Dozenten der verschiedenen Richtungen zwecks Koordinierung der Lehre durch örtliche Trennung (Uni Lausanne - EPFL), und auch oft durch administrative Schranken (allzu ausgeprägte Selbständigkeit einzelner Institute) erschwert wird.

10. Seit 1970 ist an mehreren schweizerischen Hochschulen ein Diplomlehrgang in Biochemie eingeführt worden. Die Frage, wieviel Biochemie der Diplomlehrgang für Chemie enthalten sollte, ist andererseits noch ungenügend abgeklärt. Die Empfehlung, dass auch eine Einführung in Biochemie zum Grundstudium in Chemie gehört, ist an den meisten Hochschulen nicht erfüllt, bestenfalls in Form einer Wahlvorlesung unter anderen Auswahlmöglichkeiten. Die Beziehung zwischen dem Diplomlehrgang in Chemie und dem Diplomlehrgang in Biochemie wird in Abschnitt C.d) eingehend behandelt. Nur an der Universität Bern besteht eine gemeinsame, fünfsemestrig Ausbildung für Chemiker und Biochemiker chemischer Richtung (siehe auch Teil B., Tabelle, Seiten 5-10). In Genf ist die Ausbildung im ersten Jahr identisch, wonach bis zum Lizentiat (6 Semester) eine progressive Spezialisierung eintritt.

11. Die Notwendigkeit einer angemessenen Ausbildung in Mathematik und Physik ist unbestritten. Dessen Umfang sei in der Grössenordnung von je 5 Semesterwochenstunden Vorlesungen und Übungen während zwei Semestern, mit einem zusätzlichen kleinen Physikpraktikum. Der Unterricht sollte möglichst chemieorientiert sein. Die Bedürfnisse des Chemikers an Kenntnissen der Informatik sollten berücksichtigt werden.

Es sollte die Möglichkeit bestehen, als geprüftes Wahlfach zusätzliche Vorlesungen in Mathematik und Physik zu belegen.

Die Entscheidung, wieviel Mathematik und Physik in die Grundausbildung in Chemie gehört, ist Angelegenheit der Chemiker und kann nicht durch fachfremde Instanzen vorgeschrieben werden.

Prüfungen

12./13. Teil B., Tabelle Seite 11 gibt eine Übersicht über die Stoffe und den Inhalt der Vorprüfungen.

Die Empfehlung, eine kontinuierliche Leistungskontrolle durch Semesterprüfungen zu gewährleisten, ist nicht verwirklicht worden (Ausnahme: Bern). An zwei Hochschulen bestehen drei Vorprüfungen (Genève, Neuchâtel), an den anderen deren zwei.

Die Prüfungsmodalitäten sind unter den verschiedenen Hochschulen sehr unterschiedlich. Sie entsprechen sozusagen einem lokalen Kompromiss zwischen dem «amerikanischen» Extrem einerseits (häufige Prüfungen, schriftlich, Lösung von konkreten Aufgaben) und dem «Humboldtschen» Extrem andererseits (seltene Prüfungen, mündlich, Aneignung einer Übersicht). Demnach ergibt sich eine Palette von Variationen, wobei eine ausgewogene Kombination von schriftlichen und mündlichen Prüfungen wahrscheinlich pädagogisch optimal ist.

Gebunden durch Fakultäts- oder Abteilungsreglemente kann die Chemie in dieser Angelegenheit wohl kaum einen Alleingang machen. Eine Straffung des Studiums durch häufige Leistungskontrollen wird rasch als «Verschulung» kritisiert und wird zum Hoch-

schulpolitikum. Wenn man jedoch der Chemie allzulange Studienzeiten vorwirft, so gibt es bezüglich dieses Problems nur begrenzte Möglichkeiten: a) Straffung, unter gleichzeitiger Eliminierung von Nebensächlichem; b) Abbau der Substanz und Einbusse an Qualität; c) sich mit dem (zu) langen Studium abfinden. — Die Philosophie der Empfehlungen von 1970 liegt eindeutig bei a).

Es wird festgestellt, dass die Fächer Physik, in weniger ausgeprägtem Masse auch Mathematik, an einigen Hochschulen in der 1. Vorprüfung stark selektionierend wirken. Die Frage wird aufgeworfen, ob nicht eher die Prüfungen in den chemischen Fächern über Eignung oder Nichteignung eines angehenden Chemikers entscheiden sollten. Dies würde bedingen, dass man entweder a) die Prüfung in Allgemeiner Chemie in der 1. Vorprüfung verschärft; oder b) die 1. Vorprüfung betreffend Anforderungen entlastet, dafür der 2. Vorprüfung eine entscheidende selektionierende Rolle zuweist. Diese Frage kann nicht eindeutig und abschliessend beantwortet werden. Es sei hier jedoch festgehalten, dass — wenn auch nicht explizit vermerkt — die Grundidee der Empfehlungen von 1970 einer möglichst *frühen*, in den unteren Semestern einsetzenden, *Selektion* entspricht.

14. Der Spezialisierungsgrad in den Diplomprüfungen ist unter den verschiedenen Hochschulen sehr unterschiedlich (siehe Ziffer 2., sowie Teil B, Tabelle Seite 00). In Genf besteht ein Wahlfachsystem, welches mehrere Hauptrichtungen betrifft. An zwei Universitäten werden, mit eventuellen Zusatzfächern, alle drei Hauptrichtungen (AC, OC, PC) geprüft (Lausanne, Basel), an anderen zwei (Neuchâtel, Fribourg, Bern, ETHZ), oder aber nur die Richtung, in welcher die Diplomarbeit ausgeführt wird (Zürich). Der Inhalt der Diplomprüfung kann aber nicht losgelöst vom Inhalt der 2. Vorprüfung beurteilt werden. Der gesamte Stoff, über den geprüft wird, ist wahrscheinlich an allen Hochschulen vergleichbar. Nichtsdestoweniger sind die obenerwähnten Unterschiede zu vermerken und zu überdenken.

15./16. Der Ausbau der Hochschulen seit 1970 hat sowohl in personeller Hinsicht (Stellen für Assistenten zur Anleitung und Betreuung von Studenten in Übungen und Praktika), als auch in räumlicher Hinsicht (Laboratorien, Hörsäle, Seminar- und Arbeitsräume) willkommene Verbesserungen gebracht. Der Ausbildung in Chemie an den Schweizerischen Hochschulen steht gegenwärtig eine gute Infrastruktur zur Verfügung. Die Aufrechterhaltung dieses Zustandes erfordert aber von Seiten der Chemiedozenten und der Hochschulbehörden eine nicht nachlassende Anstrengung.

C. b) Stellungnahme zu Fragen der Doktorandenausbildung

Der Doktorgrad ist der einzige akademische Grad, der weltweit anerkannt wird. Die Qualität der Ausbildung zum Doktoranden ist andererseits ein direktes Mass für die Qualität der betreffenden Hochschule im betreffenden Land. Die Chemie ist eine Grundlagenwissenschaft und kann sich nur durch Grundlagenforschung erhalten und weiterentwickeln. In der Ausbildung des Chemikers ist eine vertiefte Auseinandersetzung mit der Forschung nur im Rahmen einer Dokordissertation möglich. Chemiker, die anschliessend in der Industrie oder in anderen Zweigen der Wirtschaft und Verwaltung Kaderfunktionen übernehmen, können nur dann mit der notwendigen Kompetenz wissenschaftliche Impulse geben, wenn sie die mit einer Dissertation verbundenen Forschungserfahrung und fachliche Reife besitzen. Ausnahmen bestätigen die Regel.

Während des Doktorierens verbindet sich mit der eigentlichen Forschungsarbeit eine Reihe von zusätzlichen Tätigkeiten: Teilnahme an wöchentlichen Seminaren, Halten von Vorträgen, Teilnahme an Tagungen. Solchen Aktivitäten kommt grosse Bedeutung zu. Sie erweitern den Horizont des Kandidaten und schärfen sein fachliches Urteil. Das Studium zum Diplom in Chemie vermittelt die Grundausbildung, dasjenige zum Doktorand eine Spezialausbildung. Diese Spezialausbildung darf aber keinesfalls einfach auf die Behandlung des Dissertationsthemas zusammenschumpfen. Es ist vielmehr, innerhalb der Spezialrichtung, weiterhin für eine möglichst breite Ausbildung zu sorgen. Dazu genügen die oben erwähnten Tätigkeiten nur bedingt. Die Berechtigung eines klar umschriebenen und selektionierenden *Postdiplomstudiums* (vergleichbar mit dem

an den amerikanischen Hochschulen) lässt sich nicht leugnen. Ein solches Postdiplomstudium gibt es jedoch an keiner schweizerischen Hochschule. Ansätze dazu finden sich heute in der Westschweiz im «3ème Cycle» und an der Universität Basel, wo ein entsprechender Leistungsnachweis zu erbringen ist. An anderen Hochschulen bestehen entsprechende institutsinterne Regelungen. Diese Situation kann nicht als optimal angesehen werden.

An allen Hochschulen wird eine Dissertation nicht nur durch den Leiter der Doktorarbeit («Doktorvater», Referent), sondern noch durch andere Fachleute (Korreferent, externe Experten, Fakultätsmitglieder) beurteilt. Die Anzahl und Wahl dieser Fachleute ist jedoch von Hochschule zu Hochschule recht unterschiedlich. Die Modalitäten der Doktorprüfung sind gesamtschweizerisch ebenfalls nicht einheitlich.

Die Dauer der Doktoratszeit sollte im Normalfall etwa 3 Jahre betragen. Erfüllt der Kandidat daneben Assistentenpflichten in der Lehre (Übungsassistent, Lehrassistent), welche während der Semester bis zu etwa 50% der gesamten Arbeitszeit beanspruchen können, ist mit einer entsprechenden Verlängerung zu rechnen. Andererseits ist festzuhalten, dass der Lehrbetrieb in den unteren Semestern nur unter dem Einsatz dieser Assistenten befriedigend funktioniert. Zudem ist für den einzelnen Doktoranden diese zeitlich begrenzte Assistententätigkeit eine wertvolle zusätzliche didaktische und organisatorische Erfahrung.

In den unteren Semestern bis zum Diplom besteht eine begrenzte Möglichkeit, ein Stipendium zu erhalten. Dagegen beziehen Doktoranden in der Regel ein reguläres Einkommen. Die Form und der Betrag dieses Einkommens sind jedoch sehr unterschiedlich. Es stellt sich die Frage, ob hier nicht eine gewisse Vereinheitlichung anzustreben wäre.

C. c) Stellungnahme zu organisatorischen und strukturellen Fragen

An den meisten Schweizerischen Hochschulen entsprechen den Teilrichtungen Anorganische, Organische und Physikalische Chemie administrativ getrennte Institute. Diese Trennung hat, von den bearbeiteten Verbindungen und den gebrauchten Methoden her, eine gewisse Berechtigung. Andererseits erschwert eine solche Organisation die Koordination, welche vor allem in der Lehre, aber auch in einer fruchtbaren Forschung, unabdingbar ist.

Wesentliche Fortschritte der Chemie sind in den letzten Jahrzehnten in Richtungen erzielt worden, welche, aus der traditionellen Sicht heraus betrachtet, als «interdisziplinär» zu bezeichnen sind. Dies ruft immer wieder die Tatsache in Erinnerung, dass die Chemie als *eine* einheitliche Wissenschaft angesehen werden muss.

Molekulares Denken und chemische Methoden sind auch dabei, mit grosser Geschwindigkeit in andere Wissensgebiete einzudringen, wobei die Entwicklung der Biochemie und der Molekularbiologie heute besonders spektakulär ist. Die gleichzeitigen Fortschritte in den Materialwissenschaften, das Entwerfen und Synthetisieren neuer Stoffe für Elektronik und Optik, sowie für Werkstoffe extremer Belastbarkeit, sollten ebenfalls unsere volle Aufmerksamkeit bekommen.

Dieser Siegeszug der Chemie in andere Gebiete ist, unerwarteterweise, mit einer Identitätskrise der traditionellen Chemie verbunden. Hat die Chemie ihre Rolle als Grundlagenwissenschaft ausgespielt und ist sie heute nur noch eine Hilfswissenschaft? Sie wird dann zu einer solchen werden, wenn die Chemiker selbst es unterlassen, sich für die in den anderen Wissensgebieten auftretenden molekularen Probleme zu interessieren. Es ist ein Prozess der Erweiterung der Chemie erforderlich. Diese Erweiterung ist jedoch unmöglich, wenn sich die Chemie als zersplittertes Nebeneinander von Teilgebieten weiterentwickelt. Es ist dafür Sorge zu tragen, dass die Struktur und die Organisation der Lehre und Forschung an den Schweizerischen Hochschulen diesen notwendigen Erweiterungsprozess in den kommenden Jahren nicht erschweren, sondern begünstigen.

Die Kommission ist sich bewusst, dass strukturelle und hochschulorganisatorische Änderungen weder in Eile vorgenommen werden können, noch sollen. Auf die Vor-, aber auch die Nachteile der amerikanischen Departementsstruktur, als Gegensatz zur schweize-

rischen Institutsstruktur, sei lediglich als Beispiel hingewiesen. Nichtsdestoweniger sollte in der zukünftigen Entwicklung der Chemie an den schweizerischen Hochschulen jede unnötige administrative Trennung von Teilgebieten vermieden werden, und wo sich fruchtbare Zusammenarbeit anzubahnen verspricht, sind viel eher Zusammenschlüsse zu begünstigen. Den zentrifugalen Tendenzen in der Chemie ist in diesem Sinne entgegenzuwirken. Nur so kann die Dynamik der Chemie erhalten bleiben.

C. d) Die Beziehung zwischen der Ausbildung in Chemie und der Ausbildung in Biochemie

(Ergebnis einer Aussprache mit Vertretern der Biochemie)

1. Gemeinsame Eingangsphase: Ist sie überhaupt wünschbar?

Eine gemeinsame Eingangsphase Chemie-Biochemie besteht gegenwärtig an einigen Schweizerischen Hochschulen vollumfänglich (Bern: Ohne propädeutische Biologie), oder ansatzweise (Genf: Biologie für Chemiker freiwillig. Basel: Ähnliche Eingangsphase für Chemie und «Biologie II»).

Im allgemeinen wird festgestellt, dass die Meinungen der Studierenden betreffend ihre Studienrichtung im 1. Studienjahr gemacht sind. Demzufolge wird die Einführung eines gemeinsamen propädeutischen Jahres («Berufswahljahr») als wenig sinnvoll erachtet. Es birgt die Gefahr unnötiger Studienzeitverlängerung in sich. Eine zu umfassende gemeinsame Ausbildung kann auch zur Zwangsjacke werden.

Andererseits sollte man einem angehenden Chemiker in einem unteren Semester (nicht notwendigerweise im 1. oder 2.) die Möglichkeit geben, biologischen Interessen nachzugehen. Diese Biologieausbildung soll als ein vollwertiger Bestandteil des Diplomstudiums in Chemie Anerkennung finden können.

Allgemein sind, innerhalb der Diplomausbildung in Chemie, mehr Wahlmöglichkeiten bezüglich Schwerpunkten wünschenswert wie bis anhin.

Es wird empfohlen, in vermehrtem Masse biologische Fragestellungen in die eigentliche Chemieausbildung einzubeziehen. Ein Kurs in Allgemeiner Chemie könnte beispielsweise auch einen Ausblick auf die Elemente der Biochemie vermitteln.

Die propädeutische Biologie für Biochemiker und Chemiker sollte genetisch-molekularbiologisch orientiert sein und nicht deskriptiv-taxonomisch. Es sei darauf hingewiesen, dass die meisten Mittel- und Hochschulabsolventen einen recht umfangreichen Unterricht in beschreibender Biologie bereits erhalten haben; solches auf der Hochschulstufe zu wiederholen ist für angehende Chemiker bzw. Biochemiker wenig sinnvoll.

2. Allgemeine Ausbildung der Chemiker in Biochemie

Eine isolierte Biochemievorlesung für alle Chemiker im 5. oder 6. Semester, entsprechend den Empfehlungen von 1970, scheint im allgemeinen (Ausnahme: Lausanne) wenig erfolgversprechend. Eine Biochemieausbildung für Diplomchemiker sollte wenn möglich auf einer propädeutischen molekular-genetisch orientierten Biologievorlesung aufbauen und von einem Praktikum begleitet sein. Trotz der unterschiedlichen Zielsetzung und Denkweise der Chemie und der Biochemie ist es vom didaktischen Standpunkt her nicht auszuschliessen, Elemente der Biochemie in Vorlesungen über organische Chemie einzubeziehen. Dies setzt aber eine optimale Koordination zwischen den Dozenten dieser Gebiete voraus.

Die Ausbildung in chemischer Synthese sollte durch biochemisch-biotechnologische Methoden (Verwendung von Enzymen, Bio-transformationen) ergänzt werden.

3. Ausbildung der Biochemiker in Chemie

Die Notwendigkeit einer soliden und umfassenden Ausbildung der Diplom-Biochemiker in Chemie ist unumstritten. Der Umfang dieser Ausbildung sei in folgender Grössenordnung:

In Allgemeiner Chemie: Wie für Diplomchemiker.
In Anorganischer Chemie: Schwerpunkt in Koordinationschemie und Analytik.

In Organischer Chemie: Wie für Diplomchemiker.
In Physikalischer Chemie: Spezieller Kurs, oder Teil des Pensums für Diplomchemiker.

Dies entspricht total etwa 4-5 gemeinsamen Semestern für Biochemiker und Chemiker.

C. e) Das Berufsbild des Chemikers aus der Sicht der Industrie (Ergebnis einer Aussprache mit Vertretern der Industrie)

1. Attraktivität der Chemie und Nachwuchsprobleme

Der Nachwuchsmangel in Chemie ist aus industrieller Sicht nicht primär ein Problem absoluter Gesamtzahlen; vielmehr ist ein Rückgang in der Zahl überdurchschnittlich motivierter und fähiger Chemieabsolventen zu befürchten und damit ein Absinken des Gesamtniveaus.

Es gibt verschiedene Einflüsse, die sich auf die Studentenzahlen auswirken:

- Studienbedingte Faktoren,
- umweltbedingte und soziologische Faktoren.

Allzulange Studienzeiten sind zu vermeiden. Die Norm sollte sein: Diplom 4-5 Jahre, Doktorat 2-3 Jahre, Postdoktorat 1-2 Jahre. Der mathematisch-physikalische Einstieg ins Hochschulstudium der Chemie ist notwendig, sollte aber nicht abschreckend wirken. Das Chemiestudium muss auf jeden Fall anspruchsvoll bleiben und nach wissenschaftlichen Kriterien aufgebaut sein.

Das Ansehen der Chemie in der breiten Öffentlichkeit wirkt sich direkt auf den Nachwuchs aus. Eine systematische und koordinierte langfristige Aufklärung von Seiten der Industrie, der Hochschule und der Mittelschule ist hier notwendig. Die Chemie ist keine «Service-Wissenschaft». Sie besitzt beispielsweise die Fähigkeit, die Biologie zu durchdringen. Die zentrale Rolle der Chemie soll verständlich gemacht werden. Es ist auch zu wenig bekannt, wie breitgefächert sie ist; das Spektrum reicht von der Molekularbiologie bis hin zur modernen Werkstoffkunde.

2. Moderne Anforderungen an den Industriechemiker in Forschung und Entwicklung

Auf allen Ebenen sollte der Akzent auf die Korrelation zwischen chemischer Struktur und Funktion gelegt werden. Entscheidend ist auch die Fähigkeit zu synthetisieren. Gleichzeitig sollte beispielsweise der angehende pharmazeutisch orientierte Chemiker mehr mit Biologie und Biochemie in Kontakt kommen. Der in dieser Richtung tätige Industriechemiker ist aber nicht einfach Auftragsempfänger der Biologen; im Gegenteil, der Chemiker steht meistens im Zentrum eines Projektes. Dies bedingt ein solides Fundament von theoretischem und praktischem Fachwissen verbunden mit der Fähigkeit, interdisziplinär zu denken und nachzulernen. Auch die physikalische Chemie sollte sich nach solchen Gesichtspunkten ausrichten und vermehrt auf Fragen wie die Wechselwirkung zwischen Makromolekülen und die dynamischen Konformationsprobleme eingehen.

Der Chemiker muss darauf achten, Randgebiete, welche sich in einer dynamischen Entwicklung befinden, nicht einfach wegzustossen. Ein weiteres Beispiel dafür ist die moderne Werkstoffkunde, welche dem Chemiker auch grenzenlose Möglichkeiten bietet. Hier sind die Beziehungen zwischen Struktur und physikalischen Eigenschaften massgebend, seien sie elektronischer, optischer oder mechanischer Natur. Es wird die Frage aufgeworfen, ob es vorteilhaft sei, die Werkstoffkunde in der Ausbildung von der Chemie administrativ ganz zu trennen, wie dies an der ETHZ der Fall ist.

3. Gedanken zum Ausbildungskonzept des Diplomlehrgangs

Das Ausbildungsziel, welches im Erwerb eines soliden Fundamentes chemischer Kenntnisse besteht, verbunden mit der Fähigkeit zur interdisziplinären Mitarbeit, ist nicht leicht zu verwirklichen. Wie umfangreich soll die für alle Chemiker gemeinsame Ausbildung sein? Wie weit unter der Stufe des Diploms darf die Spezialisierungsgrenze liegen? Bis wohin darf man den Umfang der rein chemischen Ausbildung auf Kosten bestimmter Nebenfächer (Biologie-

Biochemie; Physik-Kristallographie) einschränken? Das «Baukastenprinzip», beispielsweise des amerikanischen Hochschulsystems, bietet, im Gegensatz zu unseren umfangreicheren Lehreinheiten, eine zusätzliche Flexibilität in der Berücksichtigung individueller Neigungen. Die Vorteile sind nicht unumstritten. Zu einigen besonderen Aspekten:

- Praktika, besonders in den höheren Semestern, sollen handwerkliches Können vermitteln, verbunden mit der Möglichkeit, eigene Erfahrungen zu sammeln und unkonventionelle Lösungen zu suchen.
- Die Frage wird erörtert, ob die Absolvierung eines Industriepraktikums vor dem Diplom, wie dies beispielsweise von angehenden Maschineningenieuren verlangt wird, von Vorteil wäre. Ein solches Programm besteht im Rahmen der Ausbildung in génie chimique auf freiwilliger Basis an der EPFL.
- Immer mehr sind die Chemiker auf technologisch anspruchsvolle Messapparaturen angewiesen, bei welchen beispielsweise Mikroprozessoren eine grosse Rolle spielen. Die Chemiker sollten eine Übersicht erhalten über die Verwendbarkeit von Mikroprozessoren bei Gewinnung von Messdaten. Sie sollten auch die Möglichkeiten der EDV für die Verwertung und Deutung solcher Daten kennen, sowie für die Verarbeitung von allgemeiner chemischer Information und die Planung von Experimenten und Synthesen. In dieser und in der obenerwähnten Hinsicht unterscheiden sich die Möglichkeiten und der Spezialisierungsgrad der Arbeit in grossen und in kleineren industriellen Betrieben.
- Viele Industriechemiker kommen in eine Stellung, in welcher sie Personal führen müssen. Solche Führungsprobleme sind jedoch nicht auf die Chemie als solche beschränkt und können somit nicht Gegenstand der Fachausbildung sein.

Das Doktorat

Aus industrieller Sicht wird das Doktorat als eine für viele Aufgaben unerlässliche Zusatzausbildung betrachtet. Die Doktoratszeit darf aber nicht zu lange sein (siehe Ziffer C. e) 1.). Andererseits sollte es durch eine formelle Ausbildung im Spezialgebiet, eventuell in benachbarten Gebieten, ergänzt werden.

Die Kommission weist darauf hin, dass die Forschung an den Hochschulen ihre internationale Konkurrenzfähigkeit unbedingt erhalten müsse. Dabei spielt die Tätigkeit der Doktoranden eine wichtige Rolle. Der Einsatz von Doktoranden als Assistenten ist für den Lehrbetrieb in den unteren Semestern auch wichtig (siehe auch Abschnitt C.b)). Eine Zusatzausbildung kann zu einer Studienverlängerung führen.

D. Auswertung der Studentenstatistiken an den Schweizerischen Hochschulen für die Periode 1972-1982

Etabli par J.-C. Bünzli, Université de Lausanne, en mai 1983

Sommaire

1. Note liminaire
2. Inscriptions en première année
3. Diplômes délivrés
4. Thèses
5. Répartition par Haute Ecole
6. Conclusions

1. Note liminaire

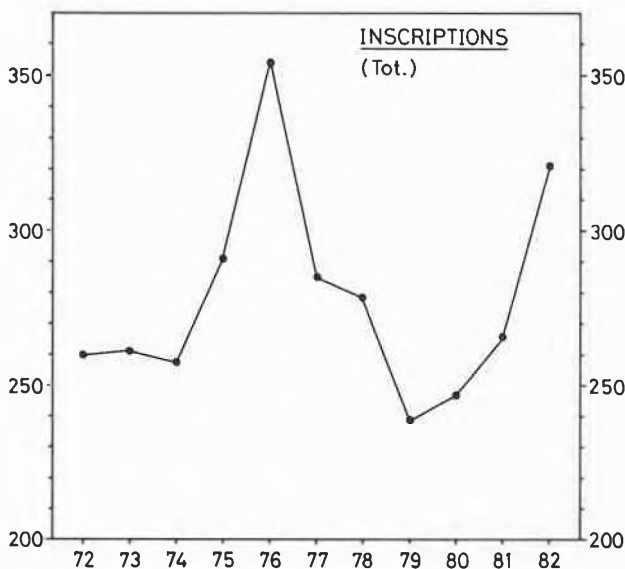
Les données statistiques utilisées pour la rédaction du présent rapport ont été fournies par les représentants de chaque Haute Ecole sur des formulaires ad hoc établis par la Commission. Malgré cette précaution, ces données ne sont pas toujours directement comparables, en raison des grandes diversités existant entre les plans d'études des Hautes Ecoles. Ceux-ci ont d'ailleurs connus de fréquents remaniements au cours de la période considérée, comme par exemple la création, ou la suppression, de certaines directions d'études. De plus, les données pour la Section X de l'ETHZ sont fractionnaires et, par ailleurs, difficilement intégrables dans les statistiques. Pour obtenir une vue complète de la situation exacte de la chimie,

les statistiques auraient dû inclure d'autres sciences apparentées, telles que la pharmacie et la biologie; l'effort pour récolter les informations y afférentes dépassait cependant nettement les possibilités de la Commission, qui a décidé de s'en tenir aux statistiques concernant les étudiants en chimie et, partiellement, en biochimie.

Il ressort de ce qui précède que les chiffres présentés ci-dessous ne doivent pas être considérés comme absolus, d'autant plus que dans certains paragraphes des regroupements ont été faits, qui procèdent forcément d'une certaine subjectivité. Néanmoins, nous sommes convaincus que les tendances générales indiquées par les diagrammes représentent une base de discussion tout-à-fait sérieuse.

2. Inscriptions en première année

Les données concernent les étudiants effectivement inscrits, c'est-à-dire ceux qui ont commencé les travaux pratiques du premier semestre, et non les préinscriptions. La tendance générale exprimée dans la Figure 1 est d'aspect sinusoïdal. On note une forte augmentation entre 1974 et 1976, suivie d'une forte diminution jusqu'en 1979-1980, années pour lesquelles le nombre total d'inscriptions est inférieur à celui de la période 1972-1974. Il est à remarquer que la moitié de l'augmentation entre 1974 et 1976 provient de l'ETHZ. Une reprise très nette du nombre total d'inscriptions est enregistrée pour 1981 et 1982.



3. Diplômes délivrés

Les données relatives aux diplômes décernés sont visualisées dans la Figure 2. Elles ont été ventilées en quatre groupes: chimistes, biochimistes, ingénieurs-chimistes et ingénieurs en matériaux. Les fluctuations annuelles du nombre total de diplômes sont assez grandes. Il est intéressant de remarquer qu'elles sont avant tout dues aux fluctuations du nombre de diplômes en chimie. En effet, entre 1975 et 1981, période pour laquelle les données sont comparables, le nombre de diplômes en biochimie reste pratiquement constant. Pour les institutions qui délivrent les deux types de diplômes (GE, FR, BE, ZH, ETHZ), le rapport entre chimistes et biochimistes se situe en moyenne aux environs de 2,5:1. Seule l'Université de Genève est nettement en-dessous de cette moyenne, avec un rapport de 1,7:1. Un autre point remarquable est la diminution régulière du nombre de diplômes d'ingénieurs-chimistes, qui passent de 60 en 1972 à 30 en 1981, diminution que ne compensent que très partiellement les diplômés d'ingénieurs en matériaux; ceux-ci ont passé de quelques unités au début de la période considérée à une moyenne d'une douzaine par an entre 1979 et 1981. La répartition du nombre

Fig. 2:

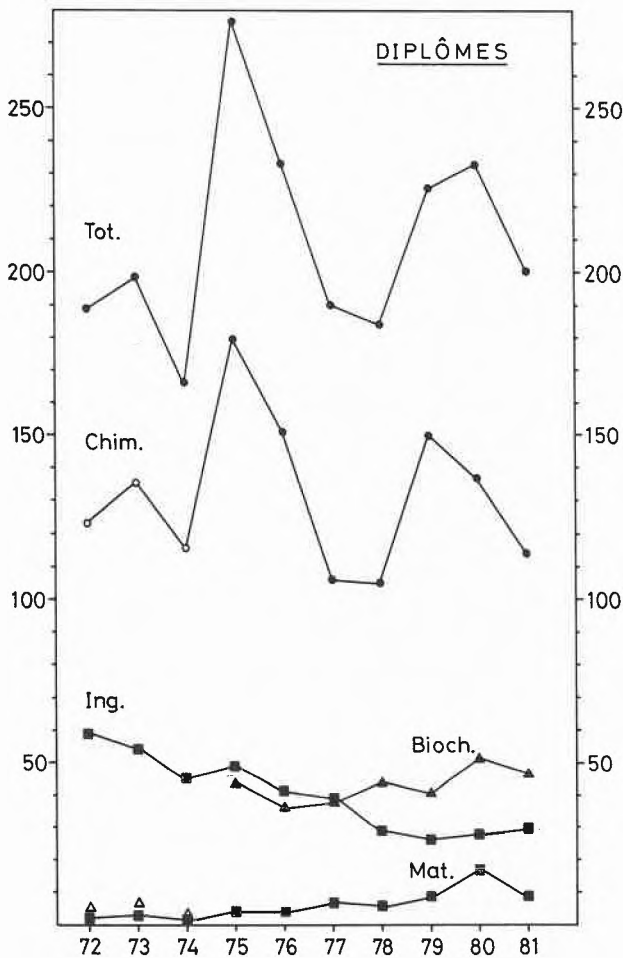
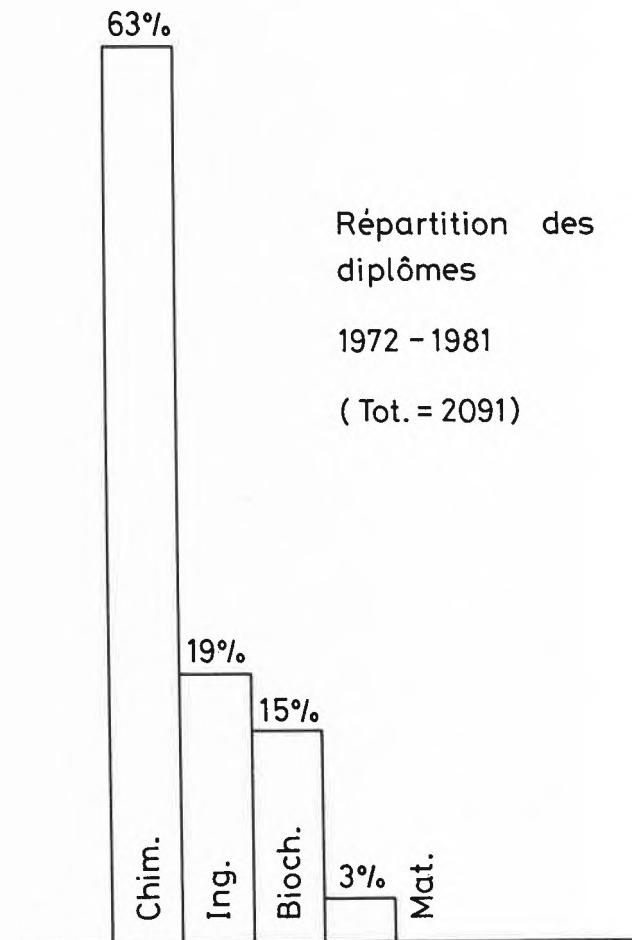


Fig. 3:



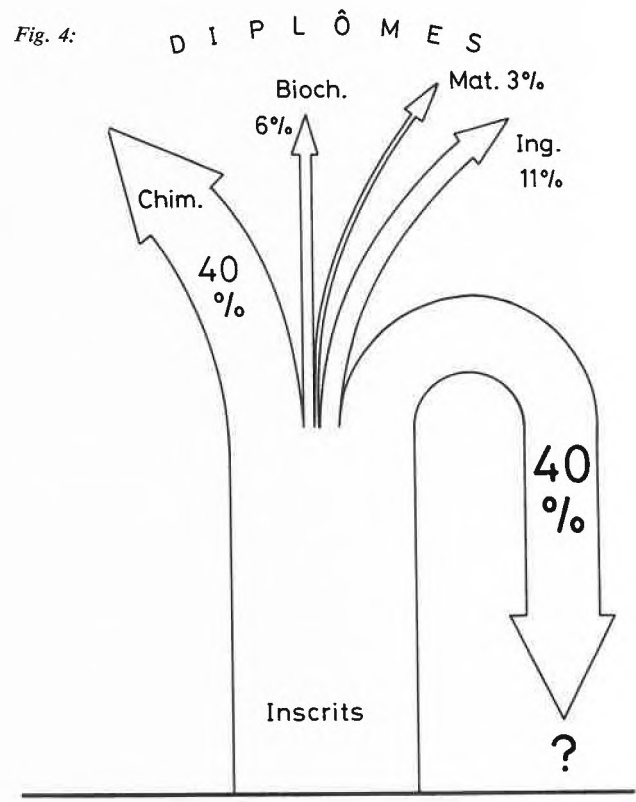
total de diplômes entre les quatre directions retenues est schématisée dans la Figure 3.

Le fait le plus marquant est que la courbe du nombre total des diplômes délivrés ne semble pas suivre celle des inscriptions. La durée moyenne des études, de l'inscription au diplôme, est de cinq ans à Genève, Neuchâtel, Berne et Zurich, et de 4 à 4,5 ans dans les autres institutions. D'après la courbe des inscriptions, on s'attend donc à un maximum du nombre de diplômes délivrés vers 1980-1981, ce qui est effectivement le cas. Cependant, ce maximum est beaucoup plus atténué que ne le laisse prévoir la courbe des inscriptions. Ceci nous amène à discuter le sort moyen des étudiants qui s'inscrivent en chimie. Les données de la Figure 4 ont été obtenues en comparant le nombre d'étudiants inscrits entre 1972 et 1976 avec le nombre de diplômés entre 1977 et 1981, ce qui suppose un temps d'étude de cinq ans. Un même calcul avec les données de 1972 à 1977 pour les inscriptions et de 1976 à 1981 pour les diplômes (délai de quatre ans) donne exactement les mêmes résultats. Cette évaluation fait apparaître un taux d'échec de 40%, taux qui semble normal au vu de la politique d'inscription extrêmement libérale pratiquée par les Hautes Ecoles suisses. Les deux-tiers des diplômes délivrés sont des diplômes de chimiste, chiffre en accord avec le pourcentage de la Figure 3 (63%).

4. Thèses

Le nombre total de thèses délivrées par les Haute Ecoles entre 1972 et 1981 est de 1650 (sans les thèses effectuées à la Section X de l'ETHZ). En raison de la nature particulière de ces études, il ne nous a pas paru utile d'en dresser une statistique annuelle. Par contre leur répartition présente un certain intérêt:

Fig. 4:

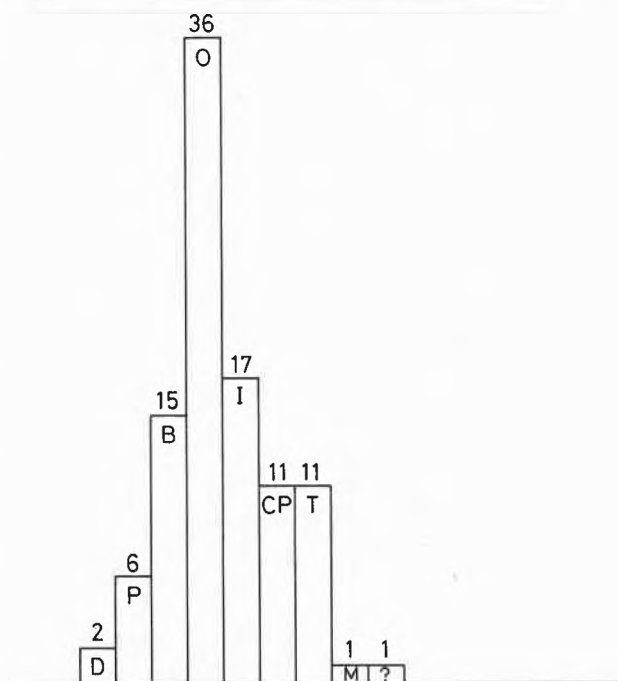


Thèses en chimie	74% (1'225)
Thèses en biochimie	8% (128)
Thèses en technologie	17% (277)
Thèses en sciences des matériaux	2% (25)

Le caractère relativement restreint des statistiques récoltées par la Commission et le fait qu'un nombre non négligeable de diplômés en chimie effectuent des thèses dans des domaines proches de la chimie, comme la pharmacie ou les denrées alimentaires, nous ont incité à examiner la répartition des thèses dont les titres sont publiés dans le périodique *Chimia* (Figure 5).

Fig. 5:

REPARTITION DES THESES DE CHIMIE (%) ENTRE 1972 ET 1981 (D'après *Chimia*; total: 1783)



Cette statistique englobe plus de thèses que ci-dessus (1783 contre 1650) et indique effectivement un poids plus grand des disciplines apparentées à la biochimie: 15% contre 8% dans la statistique précédente.

5. Répartition par Haute Ecole

La Figure 6 donne les histogrammes des répartitions géographiques, en pourcents, du nombre d'élèves inscrits en chimie, entre 1972 et 1982, et du nombre de diplômés et de thèses délivrés (1972-1981). Pour le canton de Vaud, les données relatives à l'UNIL et à l'EPFL ont été groupées, car les instituts de chimie de ces Institutions sont complémentaires.

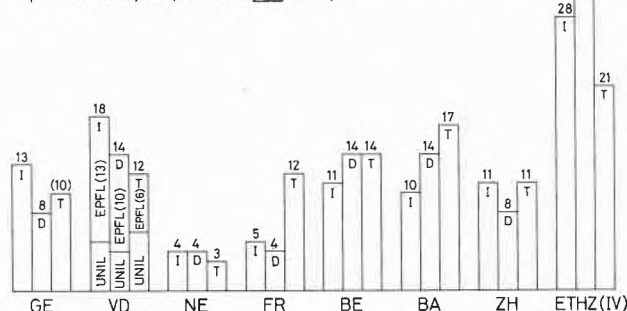
6. Conclusions

Les données statistiques de la période 1972-1982 exposées dans le présent rapport permettent de dégager les tendances suivantes:

1. Le nombre d'inscriptions en première année subit de grandes fluctuations dont il est difficile de trouver l'origine. Actuellement ce nombre augmente et se situe aux environs du maximum enregistré en 1976.
2. Le taux d'échec global se situe à 40%. Au niveau de la répartition des diplômes entre les diverses branches de la chimie, on constate une légère diminution de l'attrait des branches techniques.
3. L'intérêt pour une formation de troisième cycle reste grand puisque l'on compte environ quatre thèses pour cinq diplômés.

Fig. 6:

Répartition des inscriptions (1972-1982), diplômés (1972-1981) et thèses (1972-1981) par haute école, en pourcents (Sans ETHZ, X).



Il semble qu'un nombre assez grand de diplômés en chimie effectuent leur travail de thèse dans des branches telles que la biochimie, les denrées alimentaires ou la pharmacie. Cette constatation montre qu'il serait important de mieux intégrer les branches biochimiques dans les plans d'étude de chimie.

6. Schlussfolgerungen

Die statistischen Daten für die Periode 1972-1982, welche diesem Bericht zugrundeliegen, erlauben folgende Tendenzen zu erkennen: 1. Die Anzahl Einschreibungen im ersten Jahr sind grossen Schwankungen unterworfen; die Ursache dieser Schwankungen ist schwer auszumachen. Gegenwärtig nimmt die Zahl der Studienanfänger eher zu, und erreicht wieder den relativen Maximalwert von 1976.

2. Die totale Zahl von Studienanfängern, welche ihr Studium nicht abschliessen, liegt bei 40%. Betrachtet man die Verteilung der Diplome unter den verschiedenen chemischen Studienrichtungen, stellt man einen leichten Rückgang des Interesses für die technischen Fächer fest.

3. Das Interesse für ein Postdiplomstudium bleibt gross, zählt man doch vier Dissertationen für fünf Diplome.

Es scheint, dass eine ziemlich grosse Zahl von Diplomchemikern ihre Dissertation in Richtung Biochemie, Lebensmittelchemie oder Pharmazie ausführen. Diese Feststellung legt eine bessere Integration von biochemischen Fächern im Ausbildungsgang der Chemiker nahe.

E. Allgemeine Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Das Grundstudium zum Diplom

1. Die Einführung eines Diplomabschlusses nach einem Grundstudium in Chemie hat sich an allen schweizerischen Hochschulen bewährt.
2. Die diesbezüglichen allgemeinen Empfehlungen von 1970 bezüglich Studiendauer, Studiengestaltung und Studienaufbau können, vorbehaltlich nachfolgender Modifizierungen oder Ergänzungen, weiterhin als richtig angesehen werden.
3. An der Idee einer einführenden Vorlesung in allgemeiner Chemie, welche in möglichst umfassender Weise die elementaren Prinzipien der gesamten Chemie vermittelt, soll festgehalten werden.
4. Es sollen nicht weniger als zwei Vordiplomprüfungen (nach dem 2. und nach dem 5./6. Semester) abgehalten werden. Eine ausgewogene Kombination von schriftlichen und mündlichen Prüfungen, im Sinne einer möglichst kontinuierlichen Erfolgskontrolle, ist anzustreben.
5. Die Freizügigkeit zwischen den schweizerischen Hochschulen vor dem Diplom sollte verbessert werden. Dies liesse sich durch Harmonisierung der Prüfungen im 2. Vordiplom erreichen.
6. Im Sinne einer Öffnung der Chemie nach aussen soll während des Grundstudiums aber unter Wahrung einer vertieften Ausbildung in den traditionellen Teilgebieten der Anorganischen, Organischen und der Physikalischen Chemie den Studenten die Möglichkeit der Belegung eines prüfungspflichtigen Wahlfaches (Nebenfaches) in wahlweise

- a) biologisch-biochemischer,
- b) mathematisch-physikalischer,
- c) kristallographisch-erdwissenschaftlicher
- d) oder anderer, dem Grundstudium in Chemie angepasster Richtung bzw. Kombination ermöglicht werden.

Der dazu notwendige Umfang an Vorlesungen und Übungen soll eine Gesamtbelastung von ca. 16 Semesterwochenstunden (verteilt über mehrere Semester, total ca. 200 Stunden) nicht überschreiten. Der angehende Chemiker soll dabei die Kenntnisse erhalten, die es ihm erlauben, sich mit Vertretern eines anderen Fachgebietes wissenschaftlich zu verständigen.

7. Der Unterricht in Chemie an allen Stufen sollte eine zielgerechte Information über die Anwendung von Mikroprozessoren und elektronischer Datenverarbeitung vermitteln.

8. Die Verwirklichung der Punkte 6. und 7. lassen sich nur durch entsprechende Straffung der bisherigen Lehrinhalte erreichen.

9. Der Spezialisierungsgrad innerhalb der Chemie vor dem Diplom soll nicht allzu gross sein. Eine massvolle Spezialisierung in Richtung Anorganischer, oder Organischer, oder Physikalischer Chemie darf frühestens im 6. Semester einsetzen.

10. Eine Gesamtstudiendauer von 10 Semestern und mehr bis zum Diplom ist als zu hoch anzusehen. Wo allzulange Studienzeiten auftreten, ist es die Pflicht der Chemiedozenten und der Studienberater, den Gründen dafür nachzugehen und diese zu beheben.

11. Die Attraktivität des Chemiestudiums hängt mehr denn je auch von einer technisch hochstehenden Infrastruktur ab, die es unter allen Umständen zu erhalten gilt.

Die Doktorandenausbildung.

12. Die Ausarbeitung einer Dissertation sollte grössenordnungsmässig 3 Jahre in Anspruch nehmen. Wenn der Kandidat zusätzliche Aufgaben als Assistent in der Lehre übernimmt, verlängert sich die Doktorandenzeit dementsprechend.

13. Die Doktorandenausbildung sollte innerhalb der gewählten Spezialisierung eine gewisse Breite umfassen. Dazu ist die Einführung eines klar umschriebenen Postdiplomstudiums zu prüfen, welches bei der Bewertung des Doktorates mitberücksichtigt würde. Organisatorische Belange.

14. Sowohl in der Lehre wie auch in der Forschung ist eine enge und effiziente Koordinierung zwischen den verschiedenen Teilgebieten der Chemie unerlässlich. Die organisatorischen und administrativen Hochschulstrukturen sollen dies begünstigen. Eine institutionalisierte Zusammenarbeit zwischen den Teilgebieten ist mit Nachdruck zu fördern.

Weitere Empfehlungen.

15. Das Bild, welches sich die Öffentlichkeit von der Chemie macht, ist oft einseitig und verzerrt. Eine langfristige, systematische Öffentlichkeitsarbeit ist hier notwendig. Diese Aufklärung über die Rolle der Chemie muss auf der Sekundar- und Mittelschulstufe beginnen und durch die Hochschulen und die Industrie weitergetragen werden.

16. Die Ausbildung eines Mittelschullehrers für Chemie soll sich nicht von derjenigen eines Hochschulchemikers unterscheiden, mit Ausnahme von zusätzlichen Vorlesungen und Übungen über Methodik und Didaktik in angemessenem Rahmen. Es ist zu vermeiden, dass der Chemieunterricht an Mittelschulen durch anderweitig geschulte, fachfremde Lehrkräfte erteilt werde.

E. Conclusions générales et recommandations

Les études de base jusqu'au diplôme.

1. L'introduction de plans d'études conduisant à un diplôme de chimiste a fait ses preuves dans toutes les Hautes Ecoles suisses.
2. Les recommandations générales de 1970 sur la durée, la structure et l'organisation des études sont toujours applicables, sous réserve des compléments suivants.
3. L'idée d'un cours introductif de chimie générale, traitant des principes élémentaires de la chimie d'une manière aussi large que possible, doit être maintenue.
4. Le plan d'études devrait prévoir au moins deux examens propédeutiques, après le 2ème et après le 5ème ou le 6ème semestre. Il est recommandé de combiner les examens oraux et écrits d'une manière

équilibrée, en vue d'un contrôle continu des progrès effectués.

5. La possibilité de transfert entre les Hautes Ecoles suisses avant le diplôme devrait être améliorée. Cela pourrait être réalisé par une harmonisation au niveau du 2ème examen propédeutique.

6. Une formation approfondie dans les branches traditionnelles de la chimie inorganique, organique et physique doit être maintenue. Néanmoins, il est recommandé de donner aux étudiants la possibilité de suivre des cours avec examen dans une branche annexe, en vue de leur donner une indispensable ouverture vers l'extérieur. Directions proposées:

- a) biologie-biochimie,
- b) mathématique-physique,
- c) cristallographie-sciences de la terre,
- d) autres, compatibles avec la formation de base en chimie.

Le volume de cours et d'exercices requis ne devrait pas dépasser 16 heures hebdomadaires, réparties sur plusieurs semestres, soit au total env. 200 heures. Le chimiste devrait ainsi acquérir les connaissances lui permettant de communiquer scientifiquement avec les représentants d'une autre branche.

7. Une information adéquate sur l'utilisation des microprocesseurs et des ordinateurs en chimie devrait être dispensée à tous les niveaux de l'enseignement.

8. La réalisation des recommandations 6. et 7. nécessite une rationalisation du contenu actuel des études.

9. La spécialisation dans les branches chimiques, inorganique, organique et physico-chimique, ne doit pas être trop poussée avant le diplôme. Elle ne devrait débiter qu'au 6ème semestre au plus tôt.

10. Une durée d'études de 10 semestres ou plus jusqu'au diplôme est trop longue. Si la durée des études a tendance à s'allonger, il est du devoir des enseignants et des conseillers d'études d'en trouver les causes et de les éliminer.

11. L'attrait de la chimie dépend plus que jamais d'une infrastructure de haute qualité, qu'il s'agit de maintenir à tout prix.

La formation des doctorants.

12. L'élaboration d'une thèse devrait durer environ 3 ans. Si le candidat assume des tâches supplémentaires, par exemple comme assistant dans l'enseignement, cette durée s'allonge proportionnellement.

13. A l'intérieur de la spécialité choisie, la formation des doctorants devrait offrir une certaine ouverture. A cet effet, on devrait examiner l'introduction d'un plan d'études de 3ème cycle dont le résultat serait pris en considération dans l'évaluation du doctorat.

14. Une coordination entre les différents domaines de la chimie est essentielle, tant dans l'enseignement que dans la recherche. Les Hautes Ecoles devraient la favoriser résolument en adaptant leurs structures administratives à ce besoin.

Autres recommandations.

15. L'image que se fait l'opinion publique de la chimie est souvent unilatérale et fautive. Un travail systématique d'information sur le rôle de la chimie est nécessaire. Il doit débiter au niveau secondaire et gymnasial et être poursuivi par les Hautes Ecoles et l'industrie.

16. La formation d'un maître de chimie de gymnase doit être identique à celle d'un chimiste universitaire, à l'exception de certains cours et exercices supplémentaires de méthodique et de didactique. Il faut éviter que l'enseignement en chimie dans les gymnases soit donné par des enseignants formés principalement dans des domaines autres que la chimie.

An der Kommissionsarbeit haben aktiv mitgewirkt:

Vorsitz: Prof. G. Wagnière (Zürich). *Mitglieder:* Prof. J. Ammeter (Zürich), Prof. H. Balli (Basel), Prof. A. Buchs (Genève), Prof. J.C. Bünzli (Lausanne), Prof. G. Geier (Zürich), Prof. H.U. Güdel (Bern), Prof. W. Haerdi (Genève), Prof. E. Haselbach (Fribourg), Prof. Ph. Javet (Lausanne), Prof. P. Müller (Genève), Prof. J.F. Oth (Zürich), Prof. E. Rickli (Bern), Prof. W. Richarz (Zürich), Prof. P. Schiess (Basel), Prof. U.P. Schlunegger (Bern), Prof. R. Tabacchi (Neuchâtel), Prof. H. Wyler (Lausanne), Prof. P. Zahler (Bern), Prof. A. von Zelewsky (Fribourg), Prof. A. Zuberbühler (Basel). Vertreter der Mittelschulen: Herr A. Arni (Bern), Dr. D. Zäch (Zürich).

Schottische Wissenschaftler produzieren «Gen-Maschine»

(BN) Die Gewinnung von exakten Kopien der Moleküle, die die «Bausteine» des Körpers bilden, war bis vor kurzem eine langwierige und komplizierte Prozedur. Jetzt hat die kleine chemische Firma Cruachan Chemicals Schottland, eine Maschine produziert, die DNS-Moleküle schnell, zuverlässig und fast selbständig synthetisiert.

Die Maschine mit der Bezeichnung «Oligonucleotide Synthesierer» kostet nur ein Viertel soviel wie das preiswerteste der zur Zeit auf dem Markt befindlichen Geräte dieser Art. Sie besteht aus zwei Kästen, die kaum mehr Platz einnehmen als eine durchschnittliche Aktenschublade, aber Duplikate von immens komplizierten Teilen lebender Zellen anfertigen, wobei nur jede Stunde ein Techniker aufzutauchen braucht, der eine einfache Einspritzung durchzuführen hat. Im nächsten Jahr wird die Firma einen weiteren Kasten hinzufügen, der den Prozess vollständig automatisieren wird und von dem Käufer des gegenwärtigen Modells nachträglich leicht angebracht werden kann.

Das neue Gerät, das auf fast allen biologischen Forschungsgebieten, in der Medizin, Biochemie, Virologie und Mikrobiologie, von beträchtlichem Wert sein dürfte, ist sehr viel einfacher konstruiert als seine Konkurrenten. Dr. David McDougall, einer der Wissenschaftler, die den neuen Synthesierer durch Design und Entwicklung in weniger als sechs Monaten produktionsreif machten, sagt, die Idee, eine solche Maschine herzustellen, sei entstanden, als man synthetisches Material für Kunden produzierte.

«Wir wollten nicht mehr fast den ganzen Tag herumsitzen und warten, und entwickelten daher die Maschine, damit sie uns die Arbeit abnahm», erinnerte er sich. «Unsere Maschine ist sehr einfach. Vorher musste man die Synthese manuell vornehmen oder man brauchte dazu eine der recht komplizierten Maschinen, die nur von einem hochqualifizierten Chemiker bedient werden konnten. Bei dem neuen Synthesierer ist zur Bedienung kein Chemiker nötig, und er ist zuverlässiger, weil er ausschliesslich mit Druckgas arbeitet, so dass es keine elektrischen Pumpen oder Schläuche gibt, die Defekte verursachen könnten.»

Die Firma hat auch eine neue Reihe von speziellen Chemikalien für den Synthesierer entwickelt. «Früher mussten die Chemikalien von einem erfahrenen Chemiker sehr sorgfältig gehandhabt werden, es war eine komplizierte Arbeit, entsprechende Mengen abzuwiegen und in Speziallösungen zu lösen», sagt Dr. McDougall. «Unsere neuen Chemikalien kommen in jeweils für eine Injektion bestimmten versiegelten Glasfläschchen auf den Markt, und die Bedienungsperson braucht nur ein Lösungsmittel hineinzuspritzen und die Lösung mit einer Spritze zu entfernen. Auf diese Weise kommt die Lösung nie mit Luft oder Wasser in Berührung.»

Aufgrund des speziellen Charakters der Chemikalien und der Verpackung kostet jedes Fläschchen 5 Pfund. Doch den Wissenschaftlern von Cruachan zufolge kann eine Synthese jetzt im Durchschnitt bereits für etwa 80 Pfund durchgeführt werden, einschliesslich der Lösungsmittelkosten. Bislang kostete jede Synthese 700 Pfund. «Da der Preis für unsern Synthesierer 5000 Pfund beträgt, meinen wir, dass sich die Maschine nach etwa zehn Synthesen bereits bezahlt gemacht hat», erklärt Dr. McDougall.

Award for New Engineering Ceramic

(LPS) The discovery and development of the new engineering ceramic Syalon by two British scientists has led to them winning a major award for industrial innovation and production.

Professor Kenneth Jack, Professor of Applied Crystal Chemistry at Newcastle upon Tyne University, (north-east England) and Dr. John Lumby, of the Lucas Cookson Syalon Company were among eight finalists that Britain's Engineering Council chose for innova-

tion and the judged over the next year on the commercial success of the invention.

Syalons are ceramic alloys discovered by the work of the Wolfson Research Group for High-Strength Materials at Newcastle University under the direction of Professor Jack. They are derived from silicon nitride and related materials by the partial and simultaneous replacement of silicon by aluminium and nitrogen by oxygen.

The first of the engineering ceramics was developed commercially under the name Syalon by Lucas Industries and, since 1983, by a newly formed company, Lucas Cookson Syalon Ltd, based at Willington Quay, north-east England and Solihull in the English Midlands.

Syalon, because of its high strength at high temperatures, its hardness, and its resistance to wear, promises to be an outstanding material for engine components and is already highly successful as a cutting tool for machining metals. Other applications are in welding and extrusion, in molten metal handling, and for seals, bearing and wear parts.

Eine Methode der Molkeverwertung

(LPS) Das Ziel eines britischen Forschungsvorhabens besteht darin, ein Abfallprodukt zu einem wertvollen Rohstoff zu verarbeiten. Im Rahmen des Vorhabens werden kommerzielle Mittel für die Verwertung von Molke, des Nebenproduktes der Käsezubereitung, entwickelt. Das Bild zeigt ein Gerät, das von dem National Institute for Research in Dairying in Südengland benutzt wird, um Laktose — einen in Molke enthaltenen Nährstoff — in Milchsäure zu verwandeln, die in der Lebensmittelindustrie als Geschmacks- und Konservierungsmittel sehr gefragt ist.

Auf dem Molkereisektor zerbricht man sich bereits seit langem den Kopf über die Verwertung der Molke, denn selbst ihr Einsatz als Tierfutter und Düngemittel ist angesichts der Umschlagkosten relativ unwirtschaftlich. Dieses Jahr werden mehr als 90 Millionen Tonnen Käsemolke produziert, 30% davon in der EG.

Das von dem Agricultural and Food Research Council geförderte Forschungsprogramm soll neue Anwendungen für Bestandteile der



Molke entwickeln, um die hohen durch Beseitigung und Umweltverschmutzung bedingten Kosten zu reduzieren. Das hier abgebildete Gerät ist ein Fermentierapparat, in dem die Bakterie *Lactobacillus helveticus* unter Zusatz von wachstumsfördernden Nährstoffen bei geregelter Temperatur in Molke gezüchtet wird. Indem sich die Bakterien vermehren, erzeugen sie Milchsäure als Abfallprodukt ihres Stoffwechsels.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

- Baudin Gisèle*, Dipl.Chem., Doktorandin Uni Fribourg, ch. d. Foucettes, 1470 Estavayer-le-Lac
- Barothy Janos*, Dr.Chem.ETHZ, Haus Reussblick, 5445 Eggenwil
- Blanco Philippe*, Dipl.Chem., Doktorand Uni Fribourg, rte Villars 115, 1752 Villars-sur-Glâne
- Bugua Gilles*, Chemiker HTL, Fribourg, 1751 Neyruz FR
- Cex Jean-Noël*, Dipl.Chem., Doktorand Uni Fribourg, ch. Kybourg, 1700 Fribourg
- Charrière Roland*, Dipl.Chem., Doktorand Uni Fribourg, rte Moucor 13, 1752 Villars-sur-Glâne
- Chassot Laurent*, Dipl.Chem., Doktorand Uni Fribourg, Marcello 14, 1700 Fribourg
- Dudler Vincent*, Dipl.Chem., Doktorand Uni Fribourg, Avenue de Rome 6, 1700 Fribourg
- Ghisalba Oreste*, Dr. Chem., Uni Basel, Feldbergstr. 91, 4057 Basel
- Gremand Gabriel*, Dipl. Chem., Doktorand Uni Fribourg, rte Glâne 130, 1752 Villars-sur-Glâne
- Guerry Phylippe*, Dipl.Chem., Doktorand Uni Fribourg, Molésu 25, 1700 Fribourg
- Jelinski Malte*, Dipl.Chem., Doktorand Uni Fribourg, ch. Combettaz 16, 1723 Marly
- Jolliet Philippe*, Dipl.Chem., Doktorand Uni Fribourg, 9, Rte de Beaumont 5, 1700 Fribourg
- Meusy Jean-Pierre*, Chemiker HTL, Fribourg, La Roche, 2925 Buix (Ju)
- Nesvallba Peter*, Dipl.Chem., Doktorand Uni Fribourg, rue d'or 20, 1700 Fribourg
- Neuhaus Louis*, Dipl.Chem., Doktorand Uni Fribourg, Ried, 3185 Schmitten
- Pasteris Olivier*, Dipl.Chem., Doktorand Uni Fribourg, Pérolles 20, 1700 Fribourg
- Platiau Colette*, Chemikerin HTL, Fribourg, En Borny, 1261 Trelex
- Ranzi Maurice*, Chemiker HTL, Fribourg, 1711 Treyvaux
- Romanens Yves*, Dipl.Chem., Doktorand Uni Fribourg, 1751 Villarsel le Gibloux
- Roux René*, Dipl.Chem., Doktorand Uni Fribourg, Peterstrasse 27, 3186 Düdingen
- Sommer Jean-Michel*, Chemiker HTL, Fribourg, ch. des charmilles 1, 1752 Villars-sur-Glâne
- Sottile Giuseppe*, Chemiker HTL, Fribourg, Rue St-Roch 1, 1004 Lausanne
- Surchat André*, Chemiker HTL, Fribourg, Grand-Rue, 1680 Romont
- Widmer Hans*, Dr.sc.techn. ETHZ, 8330 Pfäffikon

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

Chronik

Professor Dr. Werner Stumm zum 60. Geburtstag



Am 8. Oktober dieses Jahres feiert Professor Dr. *Werner Stumm*, Ordinarius an der Eidg. Technischen Hochschule Zürich (ETHZ) und Direktor der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), seinen 60. Geburtstag. Der Jubilar promovierte 1952 bei Gerold Schwarzenbach an der Universität Zürich und war anschliessend während vier Jahren als Forschungsassistent an der EAWAG tätig. 1956 wechselte *Werner Stumm* zur Harvard University, wo er innerhalb weniger Jahre vom Assistenzprofessor zum *Gordon McKay*-Professor für angewandte Chemie aufstieg. 1970 kehrte er, nach Ablehnung eines Rufes an die TH Karlsruhe, als Nachfolger von Professor *O. Jaag* an die EAWAG zurück.

Werner Stumm ist (zusammen mit *Robert Garrels*, *Eduard Goldberg* und *Lars Gunnar Sillén*) Pionier eines Gebietes, das sich in seinen Anfängen «Chemie der natürlichen Gewässer» nannte und das sich zur modernen Umweltchemie entwickelt hat: ein Pionier, der bis heute an vorderster Front geblieben ist. Er hat die wesentlichen Konzepte zu den Themenkreisen «globale Kreisläufe», «chemische Prozesse in natürlichen Gewässern» und «Oekologie und Technologie des Gewässerschutzes» entwickelt. Davon zeugen über 200 Publikationen, darunter mehrere Bücher, vorab «Aquatic Chemistry» (mit *J.J. Morgan*), das Standardwerk der Wasserchemie, das, ins Japanische und Chinesische übersetzt eine Gesamtauflage von weit über 20'000 Exemplaren erreicht hat. In diesem Zusammenhang muss auch die Lebensgefährtin des Jubilars, die Biologin Dr. *Elisabeth Stumm-Zollinger*, erwähnt werden. Einige gewichtige Arbeiten sind als Koproduktion des Ehepaars *Stumm-Zollinger* entstanden. Das umfangreiche wissenschaftliche Werk hat *Werner Stumm* zahlreiche internationale Auszeichnungen, so u.a. 1977 den Pollution Control Award der ACS, eingetragen.

Werner Stumm ist als Forscher und Lehrer eine Persönlichkeit mit einer immensen Ausstrahlungs- und Anziehungskraft. Diese beruht einerseits auf seiner Dynamik, andererseits auf dem steten Interesse und Wohlwollen, das er den Arbeiten seiner Schüler, seiner Mitarbeiter und seiner Kollegen entgegenbringt. Sie manifestiert sich zunächst an der derzeitigen Stätte des Wirkens, der EAWAG, die er zu einem internationalen Zentrum der Umweltwissenschaften entwickelt hat: die stimulierende Ambiance lockt jährlich Dutzende von prominenten Gästen nach Dübendorf. Sie manifestiert sich zum anderen im Umstand, dass viele Lehrstühle für «Environmental Engineering» (CALTECH, Stanford u.a.) derzeit von *Stumm*-Schülern besetzt sind.

Freunde und Kollegen aus allen Kontinenten gratulieren dem Jubilar herzlich zu seinem runden Geburtstag und wünschen ihm viele Jahre ungebrochener Schaffenskraft.

Paul Schindler

Ehrungen

Universität Zürich

Prof. Dr. *Hans J. Brandenberger* (Chemische Toxikologie) wurde von der Kanazawa Medical University in Japan zum Ehrenmitglied am Institute of Human Genetics, Department of Biochemistry, ernannt.

PD Dr. *Stanislaus Vepřek* (Anorganische Chemie) wurde zum Vorsitzenden des «Subcommittee for Plasma Chemistry» der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) und zum Mitglied des «IUPAC Committee of Physical Chemistry Division» gewählt.

Prof. Dr. *Walter Schaffner* (Molekularbiologie) erhält anlässlich des jährlichen Kongresses europäischer Biochemiker in Moskau den FEBS-Preis 1984.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Prof. Dr. *Giorgio Semenza*, (Biochemie) ist von der Universidad Autonoma de Madrid der Titel Doctor Honoris Causa in Naturwissenschaften verliehen worden.

Prof. Dr. *Heinrich Zollinger*, (Textil- und Farbstoffchemie) ist anlässlich des 34. Deutschen Färbertages in Köln für seine wissenschaftlichen Arbeiten in der Farbstoff- und Färbereichemie die goldene Max-Kehren-Medaille verliehen worden.

Veranstaltungen

Inland

Chemische Gesellschaft Fribourg

23. Oktober 1984: Prof. Dr. *H. Primas* (Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH-Zentrum, 8092 Zürich): Kann die Chemie auf die Physik reduziert werden?

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

John Eggert-Preis für Bildwissenschaften Ausschreibung des Preises 1985

Der von Professor Dr. *John Eggert*, ehemaliger Vorstand des früheren Photographischen Institutes der ETH-Z, anlässlich seines 80. Geburtstages gestiftete Preis wurde 1984 nicht vergeben und wird hiermit zum sechsten Mal für 1985 ausgeschrieben.

Es sollten vorzugsweise Arbeiten von jüngeren Wissenschaftlern aus dem Gebiet der Bildwissenschaft ausgezeichnet werden.

Die Bildwissenschaft im weitesten Sinne umfasst die Optik, die Photographie mit und ohne Silberhalogenide, digitale und elektronische Verfahren zur Bildaufzeichnung und Bildreproduktion, Bild-

analyse und Verarbeitung sowie die Physiologie und Psychologie des Sehens.

Es werden persönliche Anträge wie auch Vorschläge von Drittpersonen berücksichtigt. Der Stiftungsrat behält sich vor, mehr als eine Arbeit auszuzeichnen und auch Gruppenarbeiten zu berücksichtigen.

Die Anträge sollen von 5 Exemplaren der Arbeit begleitet sein und kurze Lebensläufe der Bewerber enthalten.

Sie sollen bis spätestens am 15. Oktober 1984 an das Mitglied des Stiftungsrates, Prof. Dr. W.F. Berg, Hellstrasse 7, CH-8127 Forch, Schweiz, eingereicht werden.

Die Preissumme beträgt Fr. 10'000.— und die Verleihung erfolgt anlässlich eines Vortrages über die ausgezeichnete Arbeit im Institut für Kommunikationstechnik der ETH Zürich.

Association of Swiss Chemists:

International Symposium on Colloid & Surface Science

Modern Trends of Colloid Science in Chemistry and Biology
October 17-19, 1984 Interlaken Switzerland

The aim of this symposium is to review recent trends of colloid sciences and to promote interdisciplinary discussions. The lectures will be presented by:

J.Th.G. Overbeek, T. Kunitake, J. Lyklema, G. Findenegg, G.J.T. Tiddy, H. Kuhn, A. Henglein, R.J. Hunter, G.G. Shipley, C. Nicolau, D.C. Wiley, H. Sonntag, J. Seelig, D.M. Engelmann, W. Kaenzig.

Chairmanship: Prof. H.-F. Eicke, Basel.

Programme and application forms are available at the Secretary's office, Institute of Organic Chemistry, Freiestrasse 3, CH-3012 Berne, Switzerland.

Buchbesprechung

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. B - Boron Compounds. 2nd Suppl. Volume 2: Boron and Halogens, Chalcogens, Carboranes. Formula Index for 2nd Suppl. Vol 2. Editor: Kurt Niedenzu. 1982. 44 ills. XIX + 376 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price: DM 1185.—.

Die in den siebziger Jahren initiierte Kompilation der Borverbindungen, ein monumentales Werk aus 20 Haupt- und 3 Zusatzbänden, ist vor kurzem insofern zu einem vorläufigen Abschluss gekommen, als die Literatur bis 1977 vollständig ausgewertet ist. Um mit der auf diesem Gebiet besonders rapiden Entwicklung einiger-massen Schritt zu halten, wurden zwei weitere Bände nötig, um die zwischen 1978 und 1980 erschienenen Arbeiten zu kompilieren. Der hier vorliegende zweite Band befasst sich mit den Verbindungen des Bors mit Halogenen und Chalkogenen sowie mit der umfangreichen Klasse der Carborane. Er trägt die typischen Merkmale eines *Ergänzungsbandes*, weil die Entwicklung zwar eine stattliche Zahl neuer Verbindungen, im wesentlichen aber doch Zusatzinformationen zu bekannten Stoffen, die bereits im Hauptwerk beschrieben sind, gebracht hat. Damit erfordert die sinnvolle Benutzung des Bandes den dauernden Rückgriff auf das Hauptwerk. Dieser Rückgriff wird durch die konsequente Handhabung des Gmelinsystems und durch das Formelregister erleichtert. Immerhin: Die Vorstellung, dass in den nächsten zehn Jahren vermutlich mehrere Serien solcher Ergänzungsbände nötig werden, um auch nur auf dem Gebiet der Bor-Chemie à jour zu bleiben, lässt ahnen, dass dem Unternehmen «Gmelin» in der derzeitigen Form Grenzen gesetzt sind.

Paul Schindler

Neue Druckschrift

Umweltschutz-Broschüre des VDI

In einer gänzlich überarbeiteten Neuauflage hat der Verein Deutscher Ingenieure jetzt zum vierten Mal seine Broschüre «Umweltschutz» veröffentlicht. Sie vermittelt einen aktuellen und umfassenden Überblick über die VDI-Richtlinien und -Publikationen sowie über Tagungen, Lehrgänge und Forschungsberichte zum Thema Umweltschutz.

Die neue Umweltschutz-Broschüre ist gegen eine Schutzgebühr von DM 4.— (bei Einzelbestellungen in Briefmarken, ansonsten auch per Verrechnungsscheck oder gegen Rechnung) erhältlich beim Verein Deutscher Ingenieure, Abt. Öffentlichkeitsarbeit, Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf 1.

CHIMIA-Report

Berichte und Informationen aus Industrie und Wirtschaft

Laboratoriums- und Apparatetechnik

Elektronisches Barometer

Das von Haenni entwickelte elektronische Barometer beruht auf dem Prinzip der piezoresistiven Druckmessung. Es enthält einen Druckaufnehmer (Si-Zelle), einen Messverstärker, sowie ein Speisegerät. Die Anzeige mit 3 ½ Stellen erfolgt mit einer LED oder LCD. Das analoge Ausgangssignal erlaubt die automatische Auswertung der Druckänderungen. Ein externer Schlauchanschluss ermöglicht die Messung des Druckes auch in klimatisierten oder weit entfernten Räumen. Das elektronische Barometer misst den Luftdruck (umgerechnet auf Meereshöhe) im Bereich von 960...1060 mbar oder den Absolutdruck von 700...1100 mbar; es ist als Einbaueinheit mit den Frontmassen 96 x 48 mm erhältlich.



Der Einsatzbereich ist vielseitig, u.a. in der Meteorologie für wissenschaftliche oder schulische Zwecke oder auch als Labor-Referenzgerät. **Leserdienst 50**

Waschen, Desinfizieren und Trocknen

Seit mehr als 25 Jahren beschäftigt sich Hamo mit der Entwicklung und Herstellung von Spülautomaten für Spitäler, Kliniken, Laboratorien, sowie die chemische Industrie. Das gesamte Fabrikationsprogramm wurde den stets wachsenden Anforderungen angepasst, und wir können heute verschiedene Typen präsentieren, die in einem Arbeitsgang Anästhesie-Utensilien, OP-Instrumente, Laborglas usw. waschen, desinfizieren und trocknen. Für diesen Zweck sind insbesondere die maschinen Hamo-LS 850 und LS 76 geeignet. Beide sind mit einem Hochleistungs-Trockenaggregat, sowie einer

Lochkartensteuerung ausgerüstet. Dies ermöglicht die Erstellung von ganz spezifischen Waschprogrammen, je nach Verschmutzung und Waschgut. Waschmittel, Neutralisator und Pflegemittel können automatisch und flüssig in den Waschraum dosiert werden.



Die Waschttemperaturen werden über 2 unabhängige Thermostate eingestellt und über die Lochkarte kontrolliert.

Das spezielle Hamo-Waschsystem garantiert eine volle Reinigung und Trocknung, sowohl von innen wie von aussen. Zudem ist das System selbstreinigend, d.h., Wasser und Luft werden über dieselben Kanäle geführt, sodass ein Aufkeimen nicht möglich ist. Das Trockenaggregat selbst ist mit einem speziellen Mikrofilter der Klasse S abgesichert. Die Hamo-LS 76 gibt es auch in doppeltüriger Ausführung, um eine Trennung von reiner und unreiner Seite zu ermöglichen. Vergleichen sollten Sie unbedingt auch die Kapazität. Diese beiden Systeme können zwischen 4 und 10 OP-Sieben (DIN-Norm) und zwischen 5 und 10 Anästhesie-Sets aufnehmen.

Eine weitere Neuheit stellt die Hamo-Dental LS 17 dar. Sie zeichnet sich durch ideale Einbaumasse und durch ein intensives Schnellwaschprogramm aus. Hamo baut aber auch ganz spezielle Grossanlagen, wie z.B. Taktbandanlagen und Waschtunnel für Apotheken und Zentralsterilisationen zur Reinigung verschiedenster Utensilien. Verlangen Sie unsere Referenzliste.

Bei der Herstellung bemühen wir uns auch

stets der Service- und Wartungsfreundlichkeit unserer Anlagen grösste Aufmerksamkeit zu schenken, um die Unterhaltskosten für den Kunden auf einem Minimum zu halten. Auch werden stets nur erprobte und bewährte Aggregate und Elemente eingebaut. Sie profitieren auch von einem garantierten 24-Stunden-Service.

Besuchen Sie uns am Stand Nr. 336 in der Halle 3 an der IFAS in Zürich, vom 23.27.10.1984 und überzeugen Sie sich von unserem vielseitigen Fabrikationsprogramm. **Leserdienst 51**

CountPac — ein kompaktes Anwendungspaket für die elektronische Stückzählung

Die elektronische Stückzählung nimmt immer mehr an Bedeutung zu. In vielen Bereichen müssen jeden Tag kleine und grosse Mengen verschiedenster Teile gezählt werden. Sei es im Lager, an der Warenausgabe und -annahme, in der Produktion, im Versand usw. Im Vergleich mit den herkömmlichen Zählmethoden — manuell oder mit mechanischen Waagen — weist die elektronische Stückzählung erwiesenermassen erhebliche Vorteile auf: grössere Zählgenauigkeit wegen der höheren Auflösung der elektronischen Waagen, exakte Zählresultate dank einer unmissverständlichen Digitalanzeige und eine höhere Wäge- bzw. Zählkadenz.

Mit dem Mettler CountPac steht dem Benutzer ein kompaktes Anwendungspaket für die



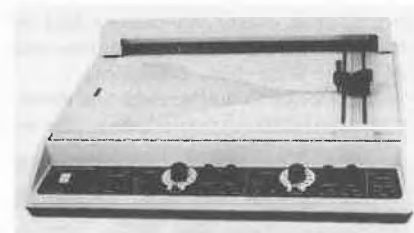
elektronische Stückzählung zur Verfügung. Damit lassen sich alle Zählaufgaben wie z. B. in einen Behälter hineinzählen, aus einem Behälter herauszählen, Bestimmen der Stückzahl in einem Behälter und Portionieren mit Summenbildung auf einfachste Weise bewältigen.

Basisgerät bildet eine elektronische Präzisionswaage der Mettler PE-Reihe. Mit dem Anschluss des Terminals GE310 wird die Waage in ein vielseitig einsetzbares Zählsystem umgewandelt, das allen Anforderungen der Praxis gerecht wird. Das System bietet folgende Möglichkeiten: automatische Berechnung der Referenzgewichte aus einer fixen oder variablen Referenzmenge, manuelle Referenzgewichtseingabe, Taravorabzug mit einer übersichtlichen 10er Tastatur, Portionieren mit Summenbildung, Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung.

Weiter besteht die Anschlussmöglichkeit für einen Drucker zur schriftlichen Protokollierung. Die Protokolle können dabei mit zwei Identifikationen und dem Datum versehen werden. **Leserdienst 52**

Intelligenter y-t Schreiber «Microscribe Serie 4500»

Die neueste Serie intelligenter Linienschreiber von Houston Instruments, Microscribe, umfasst 8 verschiedene Ein- und Zweikanalgeräte. Alle über die einfache Tastatur eingegebenen Parameter werden mittels einer Flüssigkeitskristallanzeige klar dargestellt. Auch Fehlzustände wie «paperout» oder «aus dem Bereich raus» werden angezeigt.

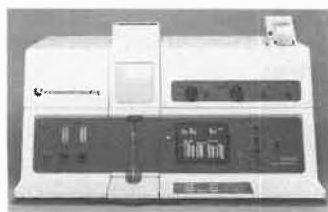


Eine RS 232C oder Parallelschnittstelle (Option) machen den Microscribe programmierbar. Die Schreibbreite beträgt 20 cm, die Empfindlichkeit ist zwischen 1 mV und 20 V (volle Skala) programmierbar. Quarzgesteuerte Papiervorschubgeschwindigkeiten lassen sich im Bereich von 1 cm/Std. bis 60 cm/Min einstellen. Die getriebslose Servosteuerung (Patent) garantiert leisen Betrieb, eine Linearität von 1% (volle Skala) sowie eine Geschwindigkeit von 0.25 S (volle Skala). Kleines Gewicht und Abmessungen verleihen dem Microscribe zusätzlich eine ansprechende Note. **Leserdienst 53**

Il Video 22, AAS mit neuartiger Untergrundkorrektur

Mit dem Il Video 22 stellt die Dr. W. Ingold AG ein Atomabsorptionsspektrometer vor, das mit einer völlig neuen Art der Untergrundkorrektur ausgestattet ist — dem Smith-Hieftje System.

Die Grundidee beruht auf der Linienverbreiterung bei erhöhtem Lampenstrom. Die Hohlkathodenlampe wird abwechselnd bei hohem und niedrigem Strom betrieben. Durch die Subtraktion der beiden Signale wird der Untergrund kompensiert. Das Smith-Hieftje System bietet den herkömmlichen Verfahren gegenüber folgende Vorteile:



- Exakte Kompensation sehr schneller und sehr hoher Untergrundsignale (bis zu drei Extinktionseinheiten)
 - Im gesamten nutzbaren Wellenlängenbereich einsetzbar
 - Sichere Korrektur, auch von strukturiertem Untergrund
 - Sowohl für Flamme wie Graphitrohr verwendbar
 - Gemeinsame Lichtquelle für Mess- und Kompensationsstrahl, daher automatisch immer perfekte Justage
 - Keine weiteren Elemente wie Strahlenteiler, Magnete, Polaristor etc. nötig.
- Dieses wirkungsvolle Untergrundkorrektur-System ist im Il Video 22 standardmässig enthalten. Das Gerät wird über einen 17 x 23 cm Bildschirm im Dialog bedient. Zwei Elemente lassen sich simultan messen. Auch die Methode des internen Standards kann angewendet werden.

Das Il Video 22 gehört als Zweikanal/Zweistrahl-Gerät zur Familie der Il Video AAS wie das Il Video 11 Einstrahl- und das Il Video 12 Zweistrahlgerät. **Leserdienst 54**

Neues GC/MS-Tischgerät bietet grosse Systemfähigkeit und hochentwickelte Datenverarbeitung

Flexibler, schneller und noch besser als seine Vorgänger für die hochauflösende Kapillar-GC/MS geeignet — die treffende Beschreibung des neuen GC/MS-Tischgerätes von Hewlett-Packard

Die Serie HP 5995 — seit 1979 bei HP erhältlich — bot für die Chromatographie erstmals ein GC/MS-Tischgerät zu einem attraktiven Preis. Dieses Gerät wird vielfach in der Nahrungsmittelkontrolle, Arzneimittelforschung, Wasserqualitätsüberwachung sowie

in der Petrochemie zur Identifizierung von Verbindungen eingesetzt.

Das neue HP 5995C unterscheidet sich von den bisher erhältlichen Modellen durch seine leistungsfähige GC/MS-Workstation mit Datenverarbeitung und Automation. Die interaktive Bildschirmeneinheit vereinfacht und beschleunigt das Verfahren.

Leichtes Analysieren und Aufbereiten von GC/MS-Daten

Die neue interaktive Datenaufbereitung bietet Möglichkeiten, die zuvor nur von grösseren und teureren Systemen verwirklicht werden konnten. Die Daten können auf vielfältige Weise aufbereitet und dargestellt werden, was zur Identifizierung unbekannter Komponenten und zur optimalen Darstellung der Resultate hilfreich ist. So kann z. B. ein Ausschnitt eines «Total-Ion-Chromatogramms» sofort vergrössert auf dem Bildschirm dargestellt werden. Gleichzeitige Darstellung von Spektren und Differenzspektren ist möglich. Sämtliche auf dem Bildschirm erscheinenden Daten können anschliessend vom Drucker als Hardcopy ausgegeben werden.

Auswahl an GC/MS-Workstations

Drei GC/MS-Workstation-Module stehen zur Verfügung. Jedes besteht aus einem Rechner, einem Plattenspeicher und einem Drucker. Die Standardausführung der HP-Workstation verwendet den HP 9816S, Serie 200/Modell 216 Computer mit schwarz/weiß Bildschirm. Die beiden anderen GC/MS-Workstation sind mit dem HP 9836CS, Serie 200/Modell 236 Computer mit farbiger Bildschirmanzeige erhältlich. **Leserdienst 55**

Mypex, ein Prozess-Analysen- messgerät für pH-Wert/Redox- Potential und Leitfähigkeit, das «mitdenkt»

Bei der Mypex-Geräteserie wurde der Einsatz eines Mikro-Computers in der Betriebsanalysetechnik realisiert.



Der Einsatz modernster Technik erschliesst neue Möglichkeiten, die dem Anwender starken Nutzen bringen:

- Einfachere Handhabung unter praktischem Ausschluss der Fehlbedienung
- Mehr Komfort durch die technischen Möglichkeiten des verwendeten Mikroprozessor-Systems
- Erhöhte Glaubwürdigkeit der erhaltenen Meßsignale durch automatische Funktionsselbstkontrollen und z.B. Doppelauslegung kritischer Sensorelemente
- Mehr Information für den Anwender, wodurch eine Minimierung des Wartungsaufwandes bei höchstmöglicher Verfügbarkeit erreicht wird
- Einsatz unter Ex-Bedingungen im gesamten Geltungsbereich der PTB- und Cenelec-Zertifikate
- Netzversorgung vor Ort (auch im Ex-Bereich Zone 1), sowie 2-Draht-Versorgung mittels Pulsfrequenz-Modulationstechnik sind möglich. **Leserdienst 56**

Programm-Steuerung LP 181 ausserordentlich ausbaufähig und servicefreundlich

Die in der Schweiz entwickelte und produzierte Beactron-Programm-Steuerung LB 181 wurde speziell für die Lösung der vielfältigen Regelaufgaben in der Textil-, sowie der Chemischen- und Lebensmittelindustrie entwickelt. Das Steuergerät wird dort eingesetzt, wo genaue Regelvorgänge, verbunden mit zeit- und prozessabhängigen Funktionen gefordert sind. Ganze Verfahrensabläufe, beispielsweise mit Temperaturen, Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten, Haltezeiten, sowie Funktionsausgängen können unter einer Programmnummer gespeichert und immer wieder aufgerufen werden.



Herausragende Merkmale der Programm-Steuerung LB 181 sind:

- Programmspeicher für 35 Programme mit total 1024 Schritten (erweiterbar bis 2048)
 - 10 Relaisausgänge zum direkten Ansteuern von Ventilen, Stellgliedern, Signalgebern
 - Separate steckbare Programmierastatur für einfachstes Eingeben und Korrigieren von Programmen
 - Preisgünstiges ausbaubares Steuersystem
- Eine weitere Besonderheit stellt die ausserordentliche Ausbaufähigkeit dieses Steuersystems dar. Es stehen zahlreiche zusätzliche Steckkarten zur Verfügung:
- pH-Messverstärker mit patentierten Differentialelektroden

- Regeleinheiten für: pH-Wert-Dosierung Differenzdruck etc.
 - Umsteuereautomatik für Richtungswechsel
 - Programmierbare Schaltuhr
- Die Beactron-Programm-Steuerung LB 181 ist ein Gerät, in dem die jahrelangen Erfahrungen aus der Praxis stecken. **Leserdienst 57**

Neue HPLC-Säulen

Die Firma LKB führt eine neue Reihe HPLC-Säulen ein, die das UltraPac-Programm erheblich erweitert. Die ganze Reihe ist in dem kürzlich erschienenen 16 Seiten starken Farbkatalog beschrieben. Da der Katalog ausführliche technische Informationen enthält, eignet er sich als praktischer Einkaufsleitfaden, und durch die Dokumentation von 43 Applikationen ergibt sich ein nützliches HPLC-Handbuch. Von Säulen mit Mikrobohrung bis zu präparativen Säulen ist in diesem umfangreichen Katalog alles enthalten, um den unterschiedlichen, jedoch gleich hohen Ansprüchen des

Analytikers und Biochemikers gerecht zu werden.

Für Forscher, die an der Reinigung von Biomolekülen arbeiten, ist der Sonderabschnitt über das breite Angebot an Ionenaustausch-säulen vorgesehen.

Grosses Interesse wird sicher die neuartige Säule für das neue Trennungsverfahren Hydrophob-Interaktions-Chromatographie (HIC) wecken. Die HIC bietet die gleiche hohe Auflösung wie das Umkehrphasenverfahren, unterscheidet sich jedoch von diesem grundsätzlich, weil einfache Salzgradienten mit abnehmender Ionenstärke benutzt werden. Da keine organischen Lösungsmittel vorkommen, ist ein hoher Rückgewinn an biologischer Reaktionsfähigkeit möglich. Somit eignet sich die HIC in idealer Weise zur Trennung von Biomakromolekülen. Nähere Angaben über die einzelnen Trennverfahren und die entsprechenden HPLC-Säulen finden Sie in dem neuen LKB-Katalog. Weitere Informationen über die neuen HPLC-Säulen erhalten Sie durch

Leserdienst 58

Kundenseminar

«Gewusst wie» in der Mikrofotografie

Mit grossem Erfolg führten kürzlich die ABS, Auer Bittmann Soulié AG, und die Polaroid AG in Zürich und Lausanne Kurse über Mikroskopie und Mikrofotografie durch.

Um das im Mikroskop gesehene Bild weiten Kreisen zugänglich zu machen oder um es zur Beweisführung, Qualitätskontrolle, Archivierung usw. zu fixieren, bietet die Mikrofotografie die besten Möglichkeiten. Seit die Polaroid Sofortbildfotografie auch in diesem Bereich genutzt wird, findet diese Methode noch grössere Verbreitung. Besonders wenn es um die exakte farbgetreue Wiedergabe geht, ist die Mikrofotografie mit viel «Gewusst wie» verbunden. Die von ABS, Generalvertreterin der weltbekannten Reichert-Jung Mikroskopie und Mikrotome und Polaroid durchgeführten Kurse über Mikrofotografie in der Durchlichtmikroskopie und Metallographie fanden denn auch ein

weites Echo. Dr. J. Barothy, Marketing- und Verkaufsleiter der ABS, konnte dazu über 150 Kursteilnehmer willkommen heissen. Dr. N. Nyman von Reichert-Jung, Wien, gab sein umfangreiches Know-how an die Kursbesucher weiter und führte sie in die Grundlagen der Mikrofotografie ein, wobei er Besonderheiten wie Belichtungs-, Filterungs- und Filmfragen ausführlich erläuterte. Seine Vorträge wurden mit Diapositiven über die möglichen Fehler und deren Vermeidung instruktiv illustriert. Über Polaroid Filmmaterial und Geräte referierte B. Morf, Verkaufsleiter der Polaroid AG, Zürich. Besonders das neue 35 mm Autoprocess System für Sofort-Diapositive fand grosses Interesse. Die Kurse zeigten eindrücklich, dass zur Herstellung guter Mikroaufnahmen nicht nur ausgezeichnete Mikroskope und Fotomaterialien gehören, sondern auch eine gute Portion praktisches Wissen. Auf vielseitigen Wunsch werden diese Kurse wiederholt. Über Mikrofotografie und Polaroid Material können in der Zwischenzeit Unterlagen angefordert werden mit:

Leserdienst 59



Neue Firmenschriften

Alles über Fasspumpen

Eine umfassende Dokumentation über alle Typen Fass- und Behälterpumpen hat der Hersteller der dichtungslosen Fasspumpen herausgegeben: die 200-seitige Lutz-Fass- und Behälterpumpen Broschüre.



Das umfassende Werk beschreibt alle vom Hersteller fabrizierten Pumpentypen von der einfachen Mini-Lutz-Behälterpumpe über die Pumpen mit den leistungsfähigen B4-Motoren bis hin zu den Spezialpumpen für den Ex-Bereich und die neuen Lutz-Chemiepumpen.

Zu jedem Pumpentyp sind die Leistungen der Motoren, die Fördermenge und Förderhöhe tabellarisch aufgelistet.

Eine umfassende 30-seitige-Liste über die chemische Beständigkeit der Lutz-Fass- und Behälterpumpen in Laugen, Säuren, Melassen, Polymeren usw. schliesst das Vademecum über Lutz-Fass- und Behälterpumpen ab.

Den Katalog 84 erhalten Sie mit:

Leserdienst 60

Neuer 80-seitiger Zubehörcatalog von Hewlett-Packard Analytik

Von Hewlett-Packard ist ein neuer 80-seitiger, vierfarbiger Katalog erhältlich, in dem alle geläufigen HP-Zubehörteile und Säulen für analytische Geräte beschrieben sind.

Er ist aufgeteilt in fünf Hauptbereiche:

- Flüssigkeitschromatographie,
- Gaschromatographie,
- GC/MS,
- Laborautomation und
- UV/VIS Spektrometrie.

Übersichtliche alphabetisch/numerische Indexe helfen dem Anwender schnell die gewünschten Teile zu finden.

Für das im Labor am häufigsten benötigte Zubehör- und Verbrauchsmaterials sind mehrere Sortimentsvorschläge enthalten, die einen Bedarf von 6-12 Monaten decken, Preisvorteile bieten und die Bestellung vereinfachen.

Leserdienst 61

Chemie-Wirtschaft

Der Chemie-Aussenhandel im 1. Semester 1984: Zunahme sowohl bei den Exporten wie auch bei den Importen

(IC) Im 1. Semester 1984 haben sowohl die Chemie-Exporte wie auch die Chemie-Importe zugenommen. Die Ausfuhr chemischer Produkte nahm um 10,8% auf 6,38 Mrd. Fr. zu (Vorjahr: 4,0%). Auch die gesamtwirtschaftlichen Exporte verzeichneten im gleichen Zeitraum eine Erhöhung von 14,2% (Vorjahr - 2,1%). Die Einfuhr chemischer Produkte belief sich auf 3,92 Mrd. Fr.; sie nahm um 12,7% zu (Vorjahr 6,4%) und ist vergleichbar mit der gesamtwirtschaftlichen Importzuwachsrate von 12,4% (Vorjahr 5,7%). Der Aktivsaldo von 2'462,2 Mio. Fr. im Chemie-Aussenhandel hat sich gegenüber dem Vorjahr (2'279,5 Mio. Fr.) leicht erhöht. Die internationale konjunkturelle Belebung sowie einige Sonderfaktoren haben sich deutlich auch auf den Aussenhandel unserer Branche ausgewirkt. In der 2. Jahreshälfte ist mit einer Abschwächung der Zuwachsraten zu rechnen.

Exporte: 10,8%

Im Verlaufe des 1. Semesters 1984 verzeichneten alle Produktgruppen Exportzunahmen. Eine überdurchschnittliche Erhöhung war bei den Sprengstoffen und pyrotechnischen Waren (70,4% auf 15,6 Mio. Fr.), den Eiweiss- und Klebstoffen (28,1% auf 50,2 Mio. Fr.) den Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln (25,4% auf 529,4 Mio. Fr.) sowie den fotochemischen Erzeugnissen (25,3% auf 109,1 Mio. Fr.) zu verzeichnen. Die Ausfuhr anorganischer Erzeugnisse nahm um 21,6% auf 132,1 Mio. Fr. zu, während der Anstieg bei den Gerbstoffen, Lacken, Farben und Kitten 20,7% (144,4 Mio. Fr.) betrug. Folgende Zunahmen konnten bei den übrigen Gruppen festgestellt werden: aetherische Öle, Riech- und Aromastoffe 19,2% (353,6 Mio. Fr.), Hilfsmittel und andere Chemikalien 17,9% (178,5 Mio. Fr.), organische Erzeugnisse 15,0% (1'206,9 Mio. Fr.), Kosmetika und Parfümerien 11,1% (117,0 Mio. Fr.), Farbstoffe 10,3% (779,7 Mio. Fr.), Reinigungsmittel 9,9% (123,8 Mio. Fr.), ungeformte Kunststoffe, ohne Halbzeuge 8,1% (327,7 Mio. Fr.), chemische Düngemittel 3,6% (8,9 Mio. Fr.) und Pharmazeutika 3,0% (2'304,7 Mio. Fr.).

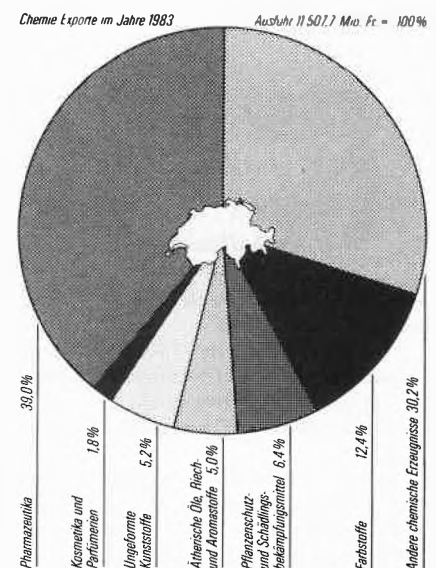
Importe: 12,7%

Die Chemie-Importe wiesen im 1. Semester 1984 mit einer Ausnahme alle eine positive Entwicklung auf. Eine markante Zuwachsrate verzeichneten die chemischen Düngemittel (29,7% auf 100,2 Mio. Fr.), die aetherischen

Öle, Riech- und Aromastoffe (26,6% auf 160,1 Mio. Fr.) sowie die ungeformten Kunststoffe, ohne Halbzeuge (22,5% auf 578,5 Mio. Fr.). Erhöhungen bei den Importen wurden ebenfalls bei folgenden Produktgruppen verzeichnet: Farbstoffe 18,5% (283,5 Mio. Fr.), Hilfsmittel und andere Chemikalien 15,9% (204,1 Mio. Fr.), organische Erzeugnisse 15,7% (1119,8 Mio. Fr.), fotochemische Erzeugnisse 11,6% (176,1 Mio. Fr.), Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel 11,1% (50,5 Mio. Fr.), Eiweiss- und Klebstoffe 11,0% (40,0 Mio. Fr.), Kosmetika und Parfümerien 10,0% (119,7 Mio. Fr.), anorganische Erzeugnisse 9,1% (250,0 Mio. Fr.), Gerbstoffe, Lacke, Farben und Kitte 7,1% (122,6 Mio. Fr.), Reinigungsmittel 1,4% (73,0 Mio. Fr.) sowie Pharmazeutika 12,0% (630,1 Mio. Fr.). Lediglich bei den Sprengstoffen und pyrotechnischen Waren wurde ein Rückgang von 65,4% auf 11,3 Mio. Fr. verzeichnet.

Aussenhandels-Struktur

(IC) Die chemische Industrie der Schweiz steigerte ihre Exporte 1983 um 5,8% auf 11'507,7 Mio. Fr. Diese Zuwachsrate liegt über der letztjährigen von 2,3%. Der traditionelle Aktivsaldo im Chemie-Aussenhandel verzeichnete 1983 einen Anstieg von 427,6 Mio. Fr. auf 4535,2 Mio. Fr. (+ 6,0%).



Der Anteil der Chemie an den gesamtschweizerischen Exporten betrug 1983 21,4% (1982: 20,7%).

Forschung, Wissenschaft

Peter J.W. Debye's Beiträge zur Makromolekularen Wissenschaft — ein Beispiel zukunftsweisender Forschung

H.-F. Eicke*

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel

Abstract

On the occasion of Peter J.W. Debye's hundredth birthday his contributions to polymer and colloid science were sketched with emphasis on his last work on the range of molecular forces from critical opalescence studies in organic polymer solutions. The significance of this work for present research in colloid and interface science has been mentioned.

Am 24. März dieses Jahres jährte sich zum hundertsten Mal der Geburtstag *Peter J.W. Debye's*. Er gehört zu den grossen Naturforschern dieses Jahrhunderts. Sein Lebenswerk zeigt eine erstaunliche Vielseitigkeit bedeutender physikalischer und physikalisch-chemischer Arbeiten. Diese Vielfalt lässt es schwierig erscheinen, ein spezielles Gebiet herauszugreifen, das für *Debye* charakteristisch ist. Dennoch gibt es ein Thema, von dem sich *Debye* besonders angezogen fühlte: Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie.

1940 verliess *Debye* aus politischen Gründen Berlin, wo er Direktor des damaligen Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik (heute Max-Planck-Institut) war. An der Cornell Universität in Ithaca im Staat New York fand er eine neue Wirkungsstätte. Es waren kriegsbedingte Umstände, die ihn zur Untersuchung hochpolymerer Verbindungen führten. Das Werkzeug hierfür, welches in idealer Weise alle Voraussetzungen für ein Studium von Makromolekülen erfüllte, war die Lichtstreuung. Gerade diese interessierte *Debye* ganz besonders. Sie besitzt gegenüber den klassischen Methoden der Molekulargewichtsabstimmung (Kryoskopie, Ebullioskopie, Osmometrie etc.) den entscheidenden Vorteil, Molekulargewichte von hundert bis zu mehreren Millionen bestimmen zu können. Die Methode der Lichtstreuung, so wie wir sie heute in der Anwendung auf Lösungen hochpolymerer Stoffe kennen, steckte noch in den Anfängen. Infolgedessen empfand es *Debye* als natürliche und interessante



P.J.W. Debye 1884-1966

Aufgabe, diese Methode Hand in Hand mit seinen Untersuchungen zu einem universellen Hilfsmittel für die Erforschung makromolekularer Verbindungen zu entwickeln.

Die Situation, die *Debye* damals auf dem Gebiet der Lichtstreuung antraf, sah etwa so aus: Von der *Rayleigh'schen* Theorie der Lichtstreuung an verdünnten Gasen mit Partikeln, die klein gegen die Wellenlänge (λ) des Lichts sind, waren zwei Charakteristika des gestreuten Lichts bekannt: 1. wird ebensoviel Vorwärts-

* Auszug aus dem Festvortrag zum hundertsten Geburtstag *P.J.W. Debye's* im Makromolekularen Kolloquium der ETH Zürich

wie Rückwärtsstreuung beobachtet und 2. ist die Intensität des gestreuten Lichts umgekehrt proportional zu λ^4 . Partikelzahl bzw. Molekulargewicht können aus der Messung der Trübung und des Brechungsindex bestimmt werden. Dabei versteht man unter «Trübung» den Bruchteil der primären Intensität, der durch Streuung auf einer «Einheits»-Weglänge verloren geht (*Lambert-Beersches Gesetz*). Auf dichte Gase oder Flüssigkeiten angewandt, würde sich die *Rayleighsche Theorie* wegen der hohen Dichte der Teilchen schwierig gestalten. Einstein konnte zeigen, wie man diese Schwierigkeit vermeiden kann. Er erkannte als Ursache der Streuung die thermischen Fluktuationen der Flüssigkeitsmoleküle, die das Medium optisch inhomogen machen. Die Grösse der Fluktuationen schätzte er ab, indem er die Arbeit, die nötig ist, um diese Dichteänderungen zu erzeugen, mit der thermischen Energie des Systems (= kT) verglich. *Debye* übertrug *Einsteins* Überlegungen auf Lösungen und erkannte als Ursache der thermischen Änderung des Brechungsindex Konzentrationschwankungen der gelösten Stoffe. Statt der Kompressibilität im *Einsteinschen* Modell führte er entsprechend den osmotischen Druck als geeignete Grösse ein («osmotische Kompressibilität»). Seine berühmt gewordene und seither allgemein verwendete Formulierung lautet

$$H \frac{c}{\tau} = \frac{1}{M} + 2Bc + \dots \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

c	die Konzentration des gelösten Stoffes in g cm^{-3}
τ	die Exzesstrübung (= Trübung der Lösung - Trübung des Lösungsmittels = $[n_0^2(n-n_0)^2/\lambda^4]\{1/c(\partial/\partial c(\pi/kT))\}$)
n_0, n	Brechungsindices des Lösungsmittels und der Lösung
Π	osmotischer Druck der gelösten Substanz
M	das Molekulargewicht der gelösten Substanz (alle in der Arbeit erwähnten Molekulargewichte in g/mol)
$\Pi/kT = c/M + Bc^2 + \dots$	das (erweiterte) <i>van't Hoff'sche</i> Gesetz
H	eine Konstante, d.h. $(32\pi^2/3)[n_0 - (n-n_0)/c]^2/N_A \lambda^4$
N_A	die <i>Avogadro</i> Zahl (<i>Loschmidtsche</i> Zahl)

$(n-n_0)/c$ ist eine Konstante für eine spezielle Kombination von Lösungsmittel und Polymer, unabhängig von der Konzentration ($n-n_0 \sim c$) und vor allem unabhängig vom Molekulargewicht.

Ein typisches Diagramm von Hc/τ als Funktion der Konzentration für Polystyrol in Toluol und Methyläthylketon zeigt Abbildung 1. Der Ordinatenabschnitt liefert direkt den reziproken Wert des Molekulargewichts der Polystyrolprobe entsprechend der Gleichung (1). Es ist vielleicht von Interesse, darauf hinzuweisen, dass der Quotient c/τ direkt dem Konzentrationsgradienten des osmotischen Drucks proportional ist. Eine Trübungsmessung stellt also eine Methode dar, die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Drucks einer Lösung zu bestimmen. Im Hinblick darauf sind die Geraden in Abb. 1 nur eine Approximation, die für höhere Konzentrationen ihre Gültigkeit verliert.

Auf Grund der Gl. (1) sollte man erwarten, dass das

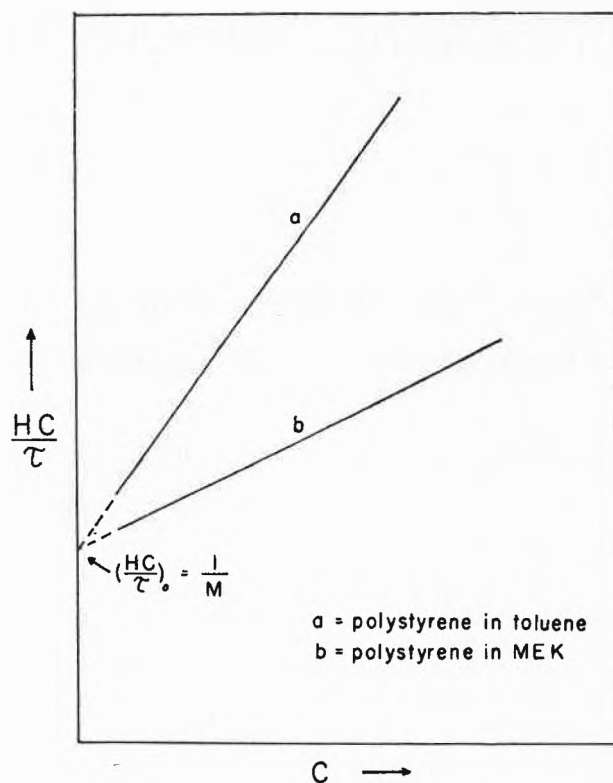


Abb. 1: Exzess-Streuung (Hc/τ) (in heutiger Schreibweise Kc/R_θ) als Funktion der Konzentration. a: Polystyrol in Toluol, b: Polystyrol in Methyläthylketon. Raumtemperatur

gleiche Polymer in verschiedenen Lösungsmitteln stets den gleichen Ordinatenabschnitt, Hc/τ , liefert. Dies hat sich häufig als richtig herausgestellt. Allerdings können interessante Abweichungen beobachtet werden, wenn Lösungsmittelgemische untersucht werden (Abb. 2). Hier handelt es sich offenbar um die sogenannte auswählende Solvatation. Die Theorie hierzu wurde von *Hermans* und *Brinkman*, *Kirkwood*, sowie *Stockmayer* ausgearbeitet.

Bereits am Anfang wurde darauf hingewiesen, dass mit Hilfe der Lichtstreuung sehr kleine Molekulargewichte bestimmt werden können. Das veranlasste *Debye* bereits zu Beginn der 50er Jahre, einen Abstecher in die Kolloidchemie zu unternehmen, die in vielen Beziehungen als Grenzbereich der Polymerforschung betrachtet werden kann. Um die Grenze der Molekulargewichtsbestimmung mit der Lichtstreuung zu untersuchen, wählte *Debye* Rohrzuckerlösungen, deren Molekulargewicht zur Kontrolle auch mit Hilfe osmotischer Messungen bestimmt wurde. Ein übereinstimmender Wert von etwa 342 wurde nach beiden Methoden gefunden. Damit war die Lichtstreuung also auch für kleinere Molekulargewichte geeignet, wie sie in der Kolloidchemie häufiger vorliegen.

Abb. 3 zeigt Lichtstreuungsmessungen der Aggregatbildung niedermolekularer Tenside (grenzflächenaktiver Moleküle), d.h. sogenannter Mizellen. Es handelt

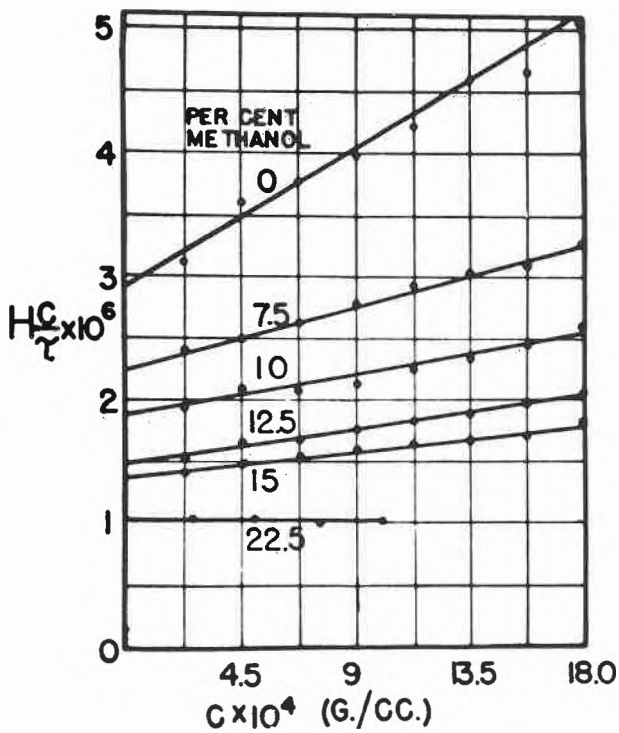


Abb. 2: Exzess-Streuung als Funktion der Polystyrolkonzentration in Methanol-Benzol Gemischen. Raumtemperatur

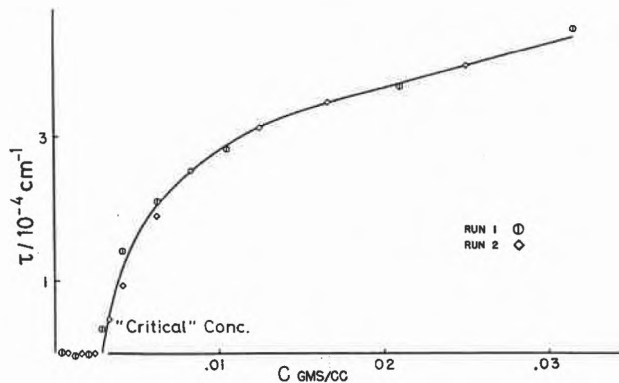


Abb. 3: Exzess-Trübung einer wässrigen Dodecylammoniumchlorid-Lösung als Funktion der Konzentration (gcm⁻³). Raumtemperatur

sich um das Phänomen der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) einer wässrigen Dodecylammoniumchloridlösung. Falls die Aggregationszahl der Monomeren in der Mizelle sehr gross ist, folgt aus dem Massenwirkungsgesetz ein sehr steiler Übergang zwischen der nahezu monomolekularen Tensidlösung und der mizellaren Lösung. Oberhalb der CMC nähert sich die Form der Trübungskurve derjenigen einer gewöhnlichen Polymerlösung. Um die Molekulargewichte der Mizellen zu bestimmen, ist es zweckmässig, eine etwas andere Auftragung zu benutzen, die sich sofort aus Abb. 3 ergibt: Statt Hc/τ wird $H(c-CMC)/\tau$ als Funktion der Einwaagekonzentration dargestellt (siehe Abb. 4). Das Molekulargewicht be-

trägt im vorliegenden Fall etwa 12000, entsprechend 55 Molekülen pro Mizelle. Diese Abbildung zeigt ausserdem einen Salzeffekt auf die CMC und das Molekulargewicht. Die kritische Mizellkonzentration wird zu kleineren Werten verschoben und das Molekulargewicht vergrössert. Debye's Interesse für die Kolloidforschung hat einen nachhaltigen Einfluss auf die spätere Renaissance der Kolloid- und Grenzflächenchemie seit den 60iger Jahren gehabt.

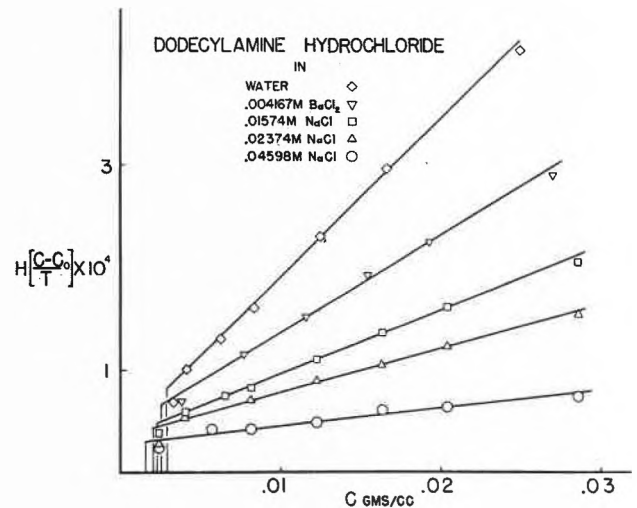


Abb. 4: $H(c-CMC)/\tau$ als Funktion des Dodecylammoniumchlorids in wässriger Lösung. Parameter: Salzkonzentration (mol dm⁻³); Raumtemp.

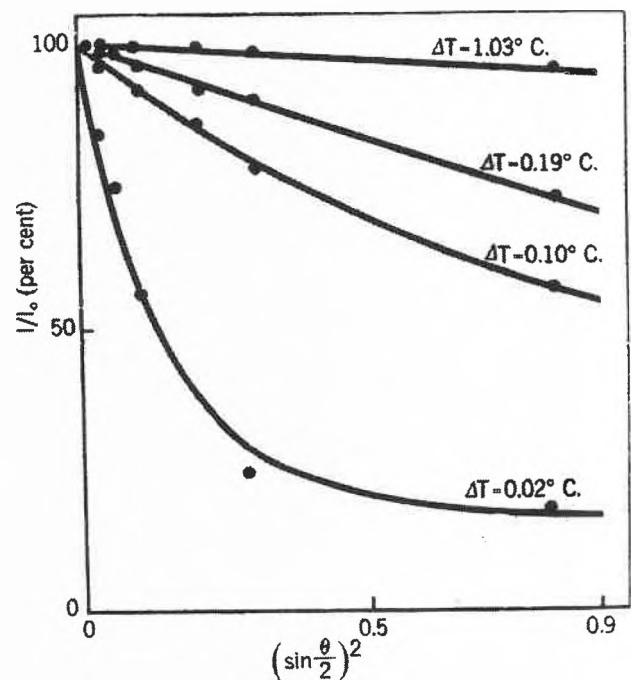


Abb. 5a: Winkelabhängige Streuintensität kugelförmiger Teilchen. θ (= Streuwinkel). Parameter: Teilchendurchmesser/Wellenlänge

Eine neue Situation tritt dann auf, wenn die Teilchengrösse mit der Wellenlänge des Lichts vergleichbar wird. Es ist bekannt, dass die vom Licht auf seinem Weg durch grössere Teilchen induzierten Dipolmo-

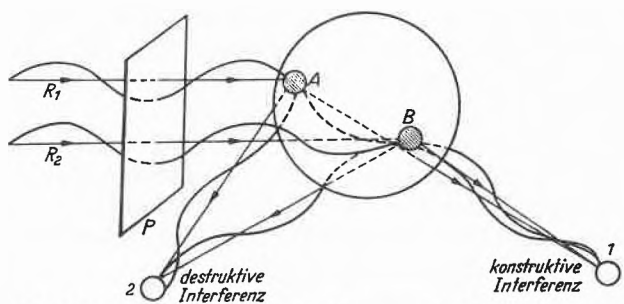


Abb. 5b: Erläuterung zu Abb. 5a: Streuung polarisierten Lichts (P = Polarisator) an einer Partikel mit einem Durchmesser von der Grössenordnung der Lichtwellenlänge; A, B Streuzentren im Partikel

mente erhebliche Phasendifferenzen untereinander haben. Die von diesen individuellen Dipolen an verschiedenen Punkten des Teilchens ausgesandten Wellen haben am Beobachtungsort (ausserhalb des Teilchens) verschiedene Weglängen zurückgelegt und haben infolgedessen neue Phasendifferenzen zu den bereits vorhandenen zugefügt. Diese physikalische Situation bedingt die ausgesprochene Winkelabhängigkeit der Streustrahlung (Abb. 5a, b). Hierbei ist wesentlich, dass der Winkel zwischen Primär- und Streustrahlung, für die eine anomale Intensitätsverteilung (bedingt durch Interferenzeffekte) erwartet werden kann, von der Grössenordnung λ/d ist, wobei λ der Wellenlänge des verwendeten Lichts und d der zu untersuchenden charakteristischen Länge (z.B. Teilchendurchmesser etc.) entspricht. Auf diese Weise sollte man also Informationen über die Ausdehnung eines geknäuelten Makromoleküls erhalten. Wenn als Beispiel ein Polystyrolmolekül mit einem Molekulargewicht von 10^6 gewählt wird, so errechnet sich bei völlig freier Drehbarkeit um die $-C-C-$ Kette der Endpunktabstand R der Kette zu 300 \AA ($= 3 \cdot 10^{-8} \text{ m}$). Für eine Wellenlänge von 3000 \AA sollte demnach kein ausgeprägter Interferenzeffekt beobachtet werden. Tatsächlich ergaben Messungen an Polystyrolfraktionen mit Molekulargewichten zwischen 10^5 und 10^6 eine Winkeldissymmetrie ($I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$) (I_θ = Streuintensität des Lichts unter dem Winkel θ) als Funktion des Molekulargewichts wie in Abb. 6 angegeben. Dieses Ergebnis war überraschend und deutet auf einen viel grösseren Endpunktabstand der Kette hin als bei Annahme völlig freier Drehbarkeit, d.h. R ergab sich zu 1100 \AA für ein Molekulargewicht von 10^6 . Das Ergebnis bedeutet auch, dass die Kette viel starrer sein muss als bei Annahme völlig freier Drehbarkeit. Solche Beobachtungen können auf der Grundlage behinderter Rotation, der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Polymeren bzw. des ausgeschlossenen Volumeneffekts auf die Knäuelform des Polymeren und dessen Streckung diskutiert werden.

1949 hat Debye's langjähriger Mitarbeiter F. Bueche (späterer Forschungsdirektor der General Electric) an der Cornell Universität Messungen der Dielektrizitäts-

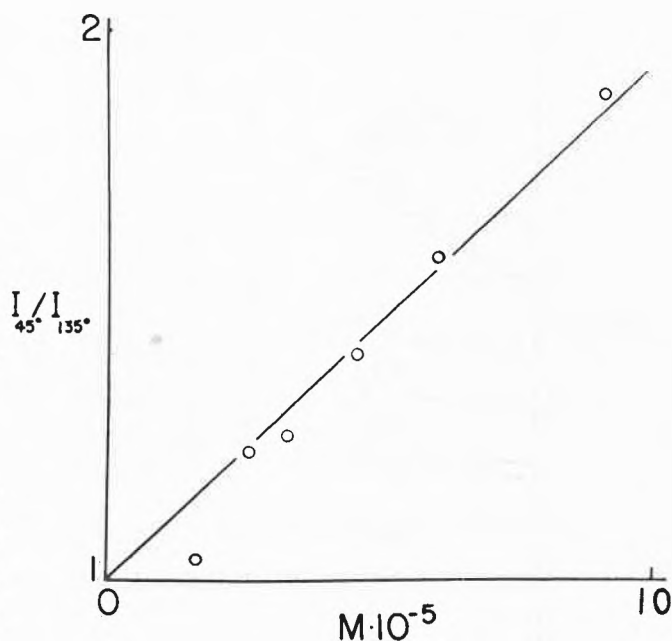


Abb. 6: Dissymmetrie der Streustrahlung in Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Polystyrol in Benzol. Raumtemperatur

konstanten von Polymerlösungen mit dem Ziel durchgeführt, die Versteifung der Polymerkette strukturell zu deuten. Die zugrunde liegende Idee war, dass die Dielektrizitätskonstante (und damit Dipolmomentänderungen) sehr empfindlich auf die Polymerkonformation und Behinderungen der inneren Rotation reagieren sollte. Zu diesem Zweck wurde das Polystyrol etwas modifiziert durch Einführung eines Chloratoms in para-Stellung des Benzolrings. Man erhielt auf diese Weise ein Polyparachlorstyrol. Bekanntlich ist der Beitrag eines permanenten Dipols zur Dielektrizitätskonstante proportional μ^2 . Falls also das Polymer völlig starr wäre, so müssten die permanenten Dipole

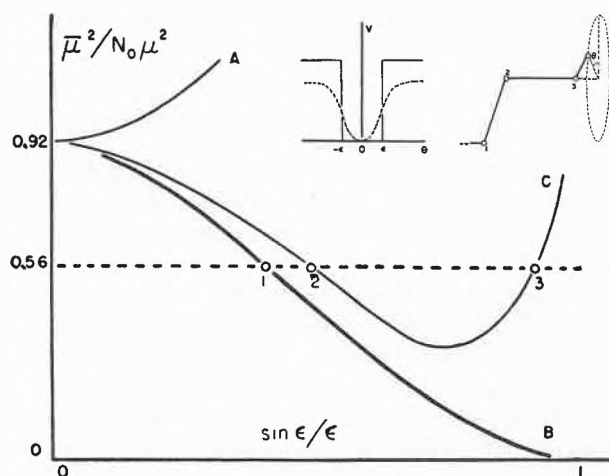


Abb. 7: Variation des Dipolmoments von Polyparachlorstyrol als Funktion der Rotationsbehinderung. Nebenschild: 2ϵ -Breite des Potentialtopfs des Kettenatoms No 4. (s. rechtes Bildchen). θ = Rotationswinkel des 4.C-Atoms aus der Ebene der Atome 1, 2, und 3.

zur Dielektrizitätskonstante entweder null oder $(N\mu)^2$ beitragen, wobei N die Zahl der Monomereinheiten bedeutet. Bei völlig freier Drehbarkeit würde der Beitrag nur $N \cdot \mu^2$ ausmachen. In Abb. 7 ist das mittlere Dipolmoment des Moleküls dividiert durch das Produkt aus der Zahl der Dipole und dem Quadrat ihres Moments gegen den Grad der Behinderung der Rotation (siehe Nebenbild in Abb. 7) aufgetragen. Aus Kurve C der Abbildung konnte mit Hilfe von Lichtstreuungsmessungen eine Entscheidung zwischen den möglichen Werten (1) und (2), die verschiedenen Behinderungen der Rotation entsprechen, getroffen werden. Auf diese Weise gelang es, das wahrscheinlichste Struktur-Modell des Polyparachlorstyrols in Lösung abzuleiten (Abb. 8). Vielleicht sollte abschliessend vermerkt werden, dass dieses Problem von verschiedenen Seiten angegangen worden ist, aber erst *Debye* und *Bueche* konnten einen erfolgreichen Lösungsweg vorschlagen.

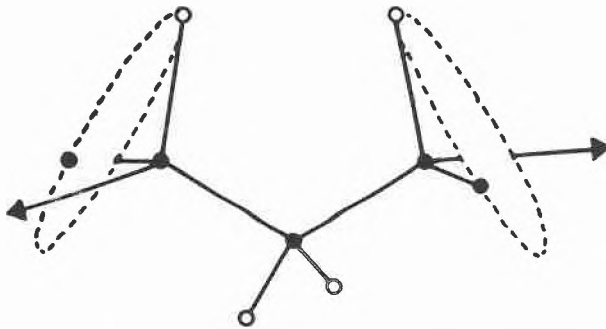


Abb. 8: Modell der stabilen Konformation des Polyparachlorstyrols

In den gleichen Zeitraum fallen auch *Debye's* Beiträge zur Deutung der Grenzviskositätszahl. Bedeutende Arbeiten zu diesem vom molekularen Standpunkt aus betrachtet schwierigen Problem waren bereits von *Werner Kuhn*, *Huggins* und *Kramers* veröffentlicht worden. Indessen konnten die Abweichungen von der Staudinger Regel noch nicht gedeutet werden. Die letztgenannten Autoren hatten versucht, die Grenzviskositätszahl und deren Abhängigkeit vom Molekulargewicht dadurch zu beschreiben, dass sie das Polymer als Perlenkette betrachteten, ohne allerdings die Wechselwirkung der einzelnen Perlen untereinander zu berücksichtigen. Speziell wurde angenommen, dass die Kugeln für das Lösungsmittel permeabel seien. Die Permeabilität wurde dann mit der Zahl der Monomeren in der Kette verknüpft. Auf diese Weise erhielten sie die Gültigkeit der *Staudingerschen* Regel. *Debye* und *Bueche* sowie, unabhängig von ihnen, *Kirkwood* und *Riseman* glaubten den Grund des Versagens der erstgenannten Modelle gerade in der Vernachlässigung der gegenseitigen Wechselwirkung der Kugeln zu sehen. Es gelang *Debye* tatsächlich, mit

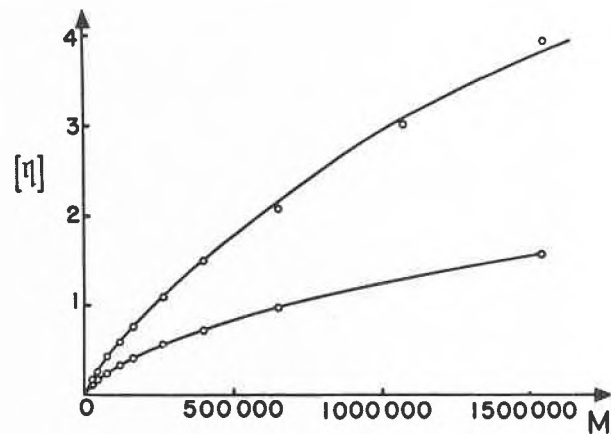


Abb. 9: Grenzviskositätszahl von Polystyrol als Funktion des Molekulargewichts in Benzol (obere Kurve), in Butanon (untere Kurve); Raumtemperatur

Hilfe eines modifizierten Modells, die experimentell beobachtete Abweichung der Grenzviskositätszahl bei höheren Molekulargewichten richtig darzustellen, d.h. η prop. zu M^α wobei $\alpha < 1$ (Abb. 9).

Da die Grenzviskositätszahl Aussagen über das Quadrat des Endpunktabstandes (R^2) eines Polymeren erlaubt, d.h. über das von einem Polymeren eingenommene Volumen, kann diese Grösse vorteilhaft mit entsprechenden Daten der Winkeldissymmetrie der Lichtstreuung verglichen werden. Die Übereinstimmung ist befriedigend, so dass das Bild eines Polymermoleküls mit mehr oder weniger freier Drehbarkeit um seine -C-C- Bindungen in jeder Hinsicht befriedigt.

Bereits in den Jahren 1949/50 kam *Debye* von einem allgemeineren Standpunkt wieder auf sein ureigentliches Interesse, das der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie, zurück. Bisher wurde in erster Linie der Effekt einzelner Partikel beobachtet und analysiert. Es gibt aber andere wichtige Fälle, bei denen eine solche Beobachtung unmöglich ist und Interferenzeffekte benachbarter Moleküle nicht vernachlässigt werden dürfen. Dieser Gedanke wurde bereits im Zusammenhang mit *Einsteins* Idee zur Deutung der Lichtstreuung erwähnt. *Einstein* betrachtete lokale

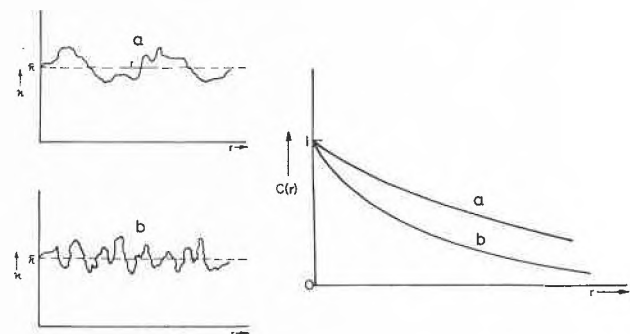


Abb. 10: Momentaner Brechungsindex als Funktion des Ortes: a: grosse «Korrelationslänge», b: kleine «Korrelationslänge»; $C(r)$ «Autokorrelationsfunktion».

Fluktuationen der Dichte oder Konzentration als Ursache für Brechungsindexfluktuationen; diese sind letzten Endes für die Lichtstreuung verantwortlich. Einsteins Modell führte auf einen Zusammenhang zwischen Streuintensität und mittlerem Quadrat der Fluktuationsamplituden des Brechungsindex. Nun hatte aber bereits 1916 F. Zernike darauf hingewiesen, dass eine Fluktuation durch ihre mittlere Amplitude nicht genügend charakterisiert ist. Wenn man nach Debye den Brechungsindex gegen den Abstand zweier beliebig gewählter Punkte in einer reinen Flüssigkeit oder Lösung aufträgt (s. Abb. 10), so möchte man nicht nur die Amplitude der Fluktuationen an jedem Punkt kennen, sondern auch die Korrelation zwischen den Fluktuationen. Diese Korrelation kann als mittleres Produkt der Fluktuationen an den Punkten A und B in Abhängigkeit von ihrem Abstand (r) dividiert durch das mittlere Quadrat der Fluktuationen für den Abstand $r = 0$ definiert werden. Man erhält auf diese Weise eine dimensionslose Funktion von r (die häufig «Autokorrelationsfunktion» genannt wird). Wie leicht einzusehen ist, beginnt diese Funktion für $r = 0$ mit dem Wert 1 und tendiert gegen 0 für grosse Werte von r , wenn die Fluktuationen an den Punkten A und B unabhängig von einander variieren. Das Verhalten einer solchen Korrelation kann durch den Abstand, über welchen sie sich erstreckt, charakterisiert werden. Debye führte hierfür eine «Persistenzlänge» ein, welche (mathematisch streng) als zweites Moment der Korrelationskurve definiert werden kann. Es ist bemerkenswert, dass nahezu gleichzeitig und völlig unabhängig Porod in Graz ähnliche Überlegungen anstellte und zu den gleichen Resultaten gelangte. Falls nun diese Persistenzlänge mit der Wellenlänge des Lichts vergleichbar ist, beobachtet man Winkeldissymmetrien des gestreuten Lichts. Man kann also mit Hilfe von Streuexperimenten die Persistenzlänge in Einheiten der Wellenlänge des Primärlichts bestimmen.

Eine verlockende Anwendung dieser Überlegungen bilden die sogenannten kritischen Phänomene in reinen Flüssigkeiten oder auch binären flüssigen Mischungen. Wie bekannt, werden am kritischen Punkt flüssige und dampfförmige Phasen einer reinen Flüssigkeit identisch; im Fall eines binären Gemischs kurz vor Beginn der Phasenseparation in z.B. zwei flüssige Phasen ist die «kritische Opaleszenz» ein eindeutiges Indiz für die Existenz eines kritischen Punkts. Die Intensität des gestreuten Lichts nimmt kontinuierlich mit Annäherung an den kritischen Punkt zu, d.h. die Persistenzlänge (L) der Fluktuationen wird sehr gross (Abb. 11). Experimentell ergab sich, dass das Quadrat der reziproken Persistenzlänge proportional zur Temperaturdifferenz $T - T_c$ (T_c = kritische Temperatur) ist, d.h. $L^2 = l^2 / (T - T_c - 1)$, falls man sich von höheren Temperaturen ($T > T_c$) dem kritischen Punkt nähert. l ist eine neue Länge und zwar eine Konstante für ein

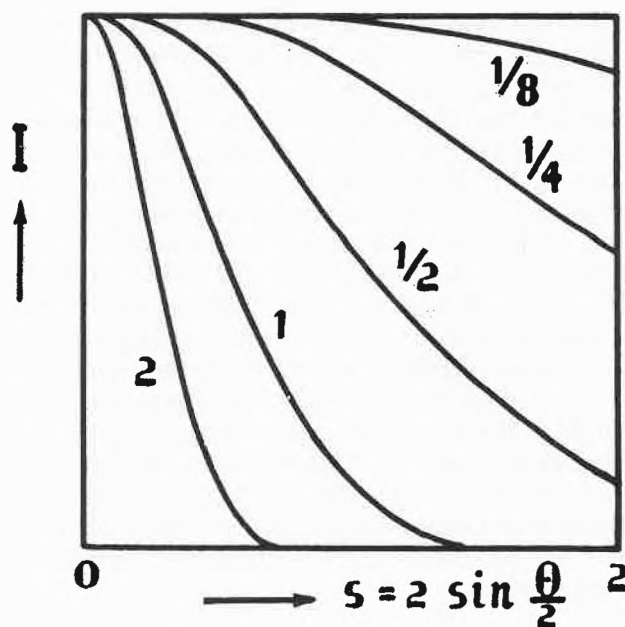


Abb. 11: Dissymmetrie der Streustrahlung im binären Gemisch aus Tetrachlorkohlenstoff und Perfluormethylcyclohexan (krit. Temp. ca. 30°C) Parameter: Abstand vom kritischen Punkt.

bestimmtes System. Es stellte sich heraus, dass diese neue Länge ein Mass für die Reichweite der molekularen Kräfte ist. (In einem binären Gemisch setzt sich diese Länge aus den Beiträgen l_{11} , l_{22} und l_{12} zusammen, wobei der Index 1 das Lösungsmittel, Index 2 den gelösten Stoff bezeichnet).

Debye erkannte sofort, dass er eine neue Methode in der Hand hatte, um direkt Reichweiten molekularer Wechselwirkungen zu bestimmen. Was lag näher, als sie sogleich auf Polymerlösungen anzuwenden! Als System wählte er Polystyrol in Cyclohexan, welches einen günstigen kritischen Punkt unter Atmosphärendruck besitzt. (T_c variiert zwischen 19° und 29°C für Molekulargewichte zwischen $6,9 \cdot 10^4$ und 10^6 , wäh-

Tabelle 1:

Kritische Polystyrol-Cyclohexan Lösungen:

Spalte 1: zahlengemittelttes Molekulargewicht

Spalte 2: Verhältnis von Gewichts- und Zahlenmittel des MW

Spalte 3: kritische Temperatur

Spalte 4: kritische Polymerkonzentration

Spalte 5: molekulare Wechselwirkungsreichweite in Å (10^{-10}m)

	$M \times 10^{-3}$	M_w/M_n	T_c (°C.)	ϕ_{crit} (volume %)	l (angstroms)
A	69	1.16	19.2	6.8	23.8
B	118	1.05	21.8	5.6	26.6
C	147	1.04	23.2	5.0	28.4
D	221	1.08	25.0	4.6	30.0
E	248	1.02	25.1	4.3	33.3
F	522	1.09	27.8	2.8	42.0
G	1000	1.19	28.9	2.0	50.0

rend sich gleichzeitig die krit. Konzentrationen von 7 bis 2 Vol-% ändern (Tab. 1)). Die allgemeine Erwartung war, dass diese Reichweiten im Fall von Makromolekülen relativ gross sein sollten verglichen mit denjenigen niedermolekularer Verbindungen. Aus der Tabelle 1 erkennt man, dass l von 24 \AA ($= 2,4 \text{ nm}$) für ein Molekulargewicht von 69000 bis auf 50 \AA für Molekulargewichte von 10^6 ansteigt. Der Anstieg von l mit dem Molekulargewicht ist zu erwarten, die absolute Grösse ist allerdings überraschend klein! Die Vermutung liegt nahe, dass sich die Polymerknäuel erheblich durchdringen müssen, bevor wesentliche Wechselwirkungen stattfinden.

Für sehr grosse Molekulargewichte der Polymere beobachtet man in der Nähe des kritischen Punkts Winkeldissymmetrien der Lichtstreuung, die durch zwei Ursachen bedingt sind: Durch die Persistenzlänge der Korrelation der Fluktuationen sowie die mit der Wellenlänge des Lichts vergleichbare Streckung des Polymerknäuels. Durch geeignete Auswertung der Winkeldissymmetrie der Streuung kann man sowohl den Trägheitsradius (Massenverteilung des Polymerknäuels) als auch die Reichweite der molekularen Wechselwirkungen gleichzeitig bestimmen.

Wenn man feinere Details der Wechselwirkungen der Polymere beobachten möchte, muss man noch näher an den kritischen Punkt herangehen. Ein solches Vorgehen stösst aber auf Schwierigkeiten, wenn die Polymerproben nicht sehr monodispers sind, wie aus den obigen Bemerkungen über die Abhängigkeit der kritischen Temperatur vom Molekulargewicht hervorgeht.

Man kann sich bei konstantem (Temperatur) Abstand vom kritischen Punkt aber damit behelfen, dass man zu Röntgenstrahlen übergeht, die eine tausendmal kleinere Wellenlänge besitzen. Auf diese Weise kann der Streubereich erheblich vergrössert werden.

Ausgehend von den Konzentrationsfluktuationen war es nur logisch, nach den zeitlichen Korrelationen der Konzentrationsfluktuationen zu fragen. Mit anderen Worten möchte man die Relaxationszeit einer Konzentrationswelle (d.h. einer Fourierkomponente der gesamten Fluktuation) bestimmen. Diese Relaxationszeit, die die thermische Bewegung der Teilchen wieder spiegelt, kann aus der Verbreiterung der Linie des monochromatischen Lichts (Laser) bestimmt werden. Als wichtige Grösse erhält man den translatorischen Diffusionskoeffizienten, der für die Fluktuation verantwortlichen Partikel.

Damit hatte *Debye* in seinen allerletzten Lebensjahren noch einmal ein Forschungsgebiet eröffnet, das weit über seine eigentlichen Beiträge zur Polymerforschung hinausreicht und einen wesentlichen und nachhaltigen Anstoss für bedeutende aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet der Flüssigkeitsstruktur, der modernen Kolloid- und Grenzflächenforschung, sowie der makromolekularen Wissenschaft gegeben hat.

Daten und Abbildungen wurden folgenden Veröffentlichungen entnommen: *J.App.Physics* 15, 338 (1944); *J.Chem.Phys.* 19, 589 (1951); *C&EN* April 8, 1963; Physikertagung Berlin 1959; «Scattering of Radiation by Non-crystalline Media» in *Non-Crystalline Solids* (V.D. Frechette, edit.) Wiley 1960; *Pure & Appl. Chem.* 12, 23 (1966); *J.Chem.Phys.* 36, 1803 (1962); J. Stauff, *Kolloidchemie*, Springer 1960; *The present State of Physics* (AAAS) 1954.

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.

Dynamic Molecular Modelling. The Case of Rearranging Polycyclic C₈H₉ Cations*

Charles W. Jefford and Jiri Mareda, Department of Organic Chemistry, University of Geneva, CH-1211 Geneva 4, Switzerland

Jean-Jacques Combremont and Jacques Weber**, Laboratory of Computational Chemistry, University of Geneva, CH-1211 Geneva 4, Switzerland

Abstract

The rearrangement of C₈H₉ polycyclic carbocations is represented by an animated graphic display using a calligraphic system. The chief feature is the interactive and three-dimensional visualization of the real-time evolution of the complex process. The advantages offered by computer graphics over conventional techniques are discussed.

Introduction

Many problems dealing with structure and reactivity are best understood through their visualization. Fortunately, progress in computer graphics has been rapid in recent years [1]. Typical applications are molecular modelling [1a,2], drug design [1c,3], synthetic analysis [4], and the representation of best molecular geometries and their corresponding electronic properties [5]. A promising application is the three-dimensional display of the dynamic processes which a molecule may undergo on reaction. Conventional modelling usually deals with translation, rotation, adjustment of perspective and scale performed on frozen structures. In comparison, dynamic molecular modelling offers advantages being able to depict molecular wave functions [6], electronic densities [7], electrostatic potentials [8], molecular rearrangements and chemical reaction pathways [9], thereby providing a better understanding of mechanisms.

We have developed a program which permits the simultaneous display of rearranging structures and their associated energies. We use an interactive computer graphics system consisting of a PDP-11/60 minicomputer and a Vector General 3404 calligraphic display [10].

The rearrangement of polycyclic C₈H₉ cations

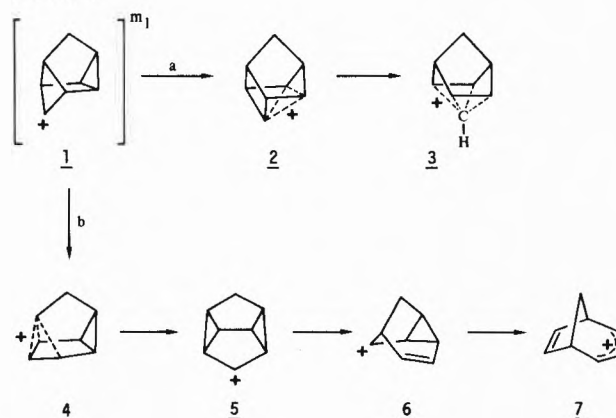
Although techniques for directly observing carbocations in solution have improved recently [11], the detailed geometry of not a single carbocation has been determined so far. However, molecular orbital calcu-

lations provide useful information on their geometries and physical chemical properties to a satisfactory degree of accuracy [12].

Semi-empirical MINDO/3 calculations [13] have been widely used for many types of carbocation, while *ab initio* calculations have been confined to isolated cases [14]. The minimum energy reaction path (MERP) connecting the members of a family of carbocations can also be computed by semi-empirical methods. Recently, the MERPs were calculated using MINDO/3 for a segment of the potential energy hypersurface connecting several C₈H₉ cations related to the cyclobutyl ion 1 [15]. The geometries, heats of formation, and charge distributions of selected products of 1 were also calculated. Without going into the details [15], it suffices to say that the final geometry of each cation was established by minimizing the energy as a function of all the geometric variables. Transition states were also identified by the method of *Mclver* and *Kormornicki* [16a]. Consequently, the MERP so obtained is calculated according to the MINDO/3 procedure, which means that any other path connecting cations will lie at a higher energy.

In contrast to this static description of individual ca-

Scheme 1:



* Received July 17, 1984

** Author to whom correspondence should be addressed

tions, we describe in the present communication how an animated representation of the rearrangement is performed and what the benefits are. First, the reader should be reminded that the cyclobutyl cation **1** can rearrange to generate two distinct families of carbocations [16]. Displacement of the cationic center in the m_1 plane (a, Scheme 1) gives rise to the trishomocyclopropenyl cation **2** and eventually the delocalized centrosymmetric species **3** in which the cyclopropane bond has interacted with the moving cationic center. This is a haptotropic process as several bonds are attached to the migrating terminus [17]. As a result the positive charge is delocalized between the four basal atoms and the CH fragment of the apex [14a, 18]. Alternatively, displacement of the cationic center in **1** in the opposite direction (b, Scheme 1), in the m_1 plane, creates a delocalized bicyclobutonium species **4** which subsequently departs from C_s symmetry to form the bicyclic propylcarbiny cation **5** [19]. Further single bond migrations give the monocyclopropyl carbocation **6** and finally the bicyclo[3.2.1]octaidenyl cation **7** [20].

In addition to these two special cases the deformation of the central carbocation **1** can occur in other ways. Exploration of the hypersurface lying between various key cations would reveal a large number of MERPs connecting an equally large number of intermediates. Chemists would like to be able to examine each of these structures in turn and to evaluate their connectivity. In practice this is a monumental task if conventional methods are used. In order to assess the structural details of each polycyclic species it would be necessary to perform several plots for each point on the two-dimensional energy profile (Fig. 1). However, if three-dimensional dynamic representations are made instead using computer graphics, then the visual exploration of each point on the profile becomes easier and more revealing.

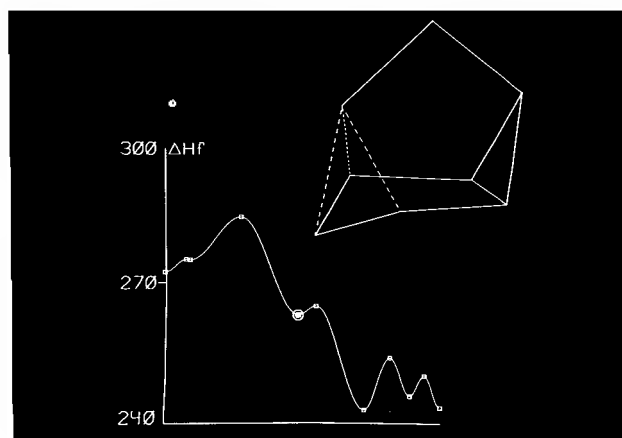


Fig. 1: The monitor is displaying the carbocation **4** while the cursor indicates its energy on the MERP.

Graphic representation of the dynamic process

One of the advantages of our computer graphics system is its ability to simulate animation by displaying rapidly consecutive frames. Successive molecular conformations derived from the MINDO/3 coordinate data base can be shown in three dimensions and in real time, while applying to the whole structure arbitrary combinations of rotation, translation, and adjustments of perspective and scale. As the user can control these transformations, he can examine at will details of the stereochemistry of the rearrangement. An important component missing from the animated display is the evolution of energies of the different structures. We have managed to synchronize the animated display with a cursor which moves over an idealized energy profile of the process corresponding to the appropriate conformation [15].

Our application program, written in FORTRAN for the host minicomputer, incorporates part of the data base previously obtained for the MERP which makes use of the relevant molecular geometries and the corresponding energies. The structural data base consists of three-dimensional atomic coordinates in a cartesian system which is standardized for all structures. To display a smooth and continuous dynamic process in real time requires arbitrary interpolations within a discrete set of points of the data base. For the structures themselves a linear interpolation scheme was suitable, whereas a cosine spline type interpolation had to be used for the energy curve owing to the alternance of extrema in the points of the data base.

The application program allows much interactivity. The user can select the speed required for the passage through the interpolation steps which usually takes a few minutes. Moreover, the reaction can be stopped by a key which also permits manipulation of the images displayed. It is possible to translate, rotate and enlarge any part of the picture, look structure and energy profiles independently (Fig. 2). This is useful for studying some of the more unusual, highly strained intermediates. During rearrangement, bonds longer than the standard C-C bond lengths such as two electron three center bonds are represented by dotted lines which vanish when the bond is actually broken (Figs. 1 and 2).

In summary, computer graphics have considerable potential for understanding reaction mechanisms and also for teaching complex rearrangements which are difficult to perceive otherwise. It is often difficult to see which bond breaks or forms in a particular step. Interactive computer graphics provides a visual dynamic model showing quantitatively the stereochemistry and energy change of each rearrangement step. Clearly, such an application is only available for users having physical access to a computer graphics facility of a similar configuration. However, once the information is recorded on videotape it then becomes a porta-

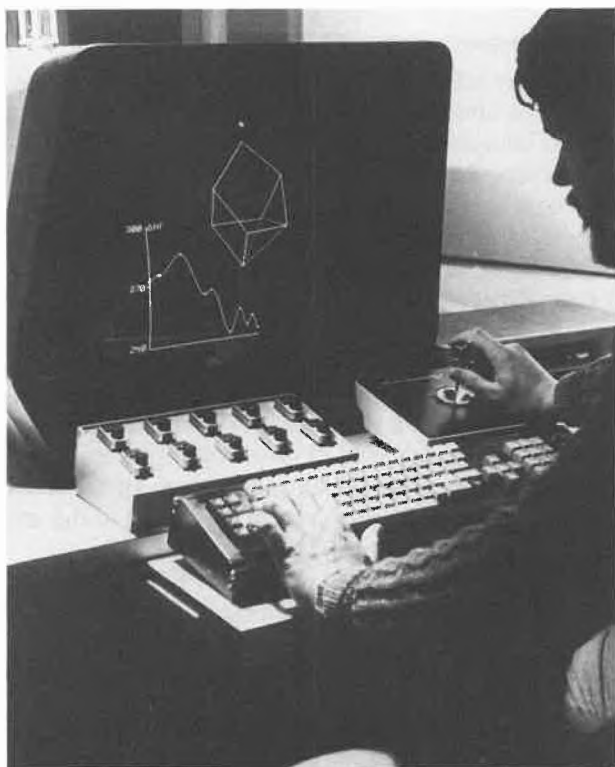


Fig. 2: Illustration of communication between user and the application program by manipulation of I/O devices (keyboard, joystick, and potentiometers).

ble teaching device which will make a vivid impact when compared to conventional pedagogical methods.

Acknowledgment

We wish to thank the Swiss National Science Foundation (grant No 2.615-0.82) for support of some of this work.

References

- (a) R. Langridge, T.E. Ferrin, I.D. Kuntz und M.L. Connolly: *Science*, **211**, 661 (1981); (b) R.J. Feldmann, D.H. Bing, B.C. Furie and B. Furie: *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **75**, 5409 (1978); (c) G.M. Cole, E.F. Meyer, S.M. Swanson and W.G. Whites: in «Computer-Assisted Drug Design», ed. E.C. Olson and R.E. Christoffersen, ACS Symp. Series **112**, 189 (1979); (d) A.J. Morffew: *J. Mol. Graphics* **1**, 17 (1983).
- G.M. Smith and P. Gund: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **18**, 207 (1980).
- P. Gund, J.D. Andose, J.B. Rhodes and G.M. Smith: *Science* **208**, 1425 (1980).
- P. Gund, E.J. Grabowski, G.M. Smith, J.D. Andose and W.T. Wipke: in «Computer-Assisted Drug Design», ed. E.C. Olson and R.E. Christoffersen, ACS Symp. Series **112**, 527 (1979).
- (a) W.G. Richards and V. Sackwild: *Chem. Britain* **18**, 635 (1982); (b) P.K. Weiner, R. Langridge, J.M. Blaney, R. Schaefer and P.A. Kollman: *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **79**, 3754 (1982); (c) M. Roch, J.J. Combremont and J. Weber: *Chimia* **36**, 154 (1982).
- W.L. Jorgensen and L. Salem: «The Organic Chemist's Book of Orbitals», Academic Press, New York (1973).
- A. Streitwieser and P.M. Owens: «Orbital and Electron Density Diagrams. An Application of Computer Graphics», McMillan, New York (1973).
- J.J. Kaufman, P.C. Hariharan, F.L. Tobin and C. Petrongolo: in «Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials», ed. P. Politzer and D.G. Truhlar, p. 335, Plenum, New York (1981).
- J. Weber, M. Roch, J.J. Combremont, P. Vogel and P.A. Carrupt: *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **93**, 189 (1983); J.J. Combremont, M. Roch and J. Weber: *Computer Graphics Forum* **2**, 89 (1983).
- J. Weber, G. Bernardinelli, J.J. Combremont and M. Roch: in «Proceedings of Eurographics 80», ed. C.E. Vandoni, p. 139, North-Holland, Amsterdam (1980).
- C.A. Yannoni, P.C. Myhre and V. Macho: *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 7380 (1982).
- L. Radom, D. Poppinger and R.C. Haddon: «Carbonium Ions» **5**, ed. G.A. Olah and P.v.R. Schleyer, Interscience, New York, York (1976).
- R.C. Bingham, M.J.S. Dewar and D.H. Lo: *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1285 (1975); M.J.S. Dewar and H. Rzepa: *ibid.* **99**, 7432 (1977); C. Cone, M.J.S. Dewar and D. Lendman: *ibid.* **99**, 372 (1977); M.J.S. Dewar, R.C. Haddon, A. Komornicky and H. Rzepa: *ibid.* **99**, 377 (1977); M.J.S. Dewar and R.C. Haddon: *ibid.* **95**, 5836 (1973); W.L. Jorgensen: *ibid.* **100**, 1049 (1978); W.L. Jorgensen: *ibid.* **100**, 1511 (1978); W.L. Jorgensen: *ibid.* **100**, 1057 (1978); W.L. Jorgensen: *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3029; W.L. Jorgensen: *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6784 (1976); W.L. Jorgensen: *ibid.* **99**, 4272 (1977); G.A. Olah, G. Asensio, H. Mayr and P.v.R. Schleyer: *ibid.* **100**, 4347 (1978); G.A. Olah, G.K. Surya Prakash, G. Liang, P.W. Westerman, K. Kunde, J. Chandrasekhar and P.v.R. Schleyer: *ibid.* **102**, 4485 (1980); J. Chandrasekhar and P.v.R. Schleyer: *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4057.
- (a) J. Hehre and P.v.R. Schleyer: *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5837 (1973); H.-I. Köler and H. Lischka: *ibid.* **101**, 3479 (1979); (b) K. Raghavachari, R.A. Whiteside, J.A. Pople and P.v.R. Schleyer: *ibid.* **103**, 5649 (1981); G. Wenke and D. Lenoir: *Tetrahedron* **35**, 489 (1979); P.v.R. Schleyer, A.J. Kos and K. Raghavachari: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1296; M. Yoshimine, A.D. McLean, B. Liu, D.J. De Fries, J.S. Binkley: *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6185 (1983); G. Wenke and D. Lenoir: *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2823.
- C.W. Jefford, J. Mareda, J.C. Perlberger and U. Burger: *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1370 (1979); J. Mareda: Doctoral Thesis No 1989, University of Geneva, Geneva, Switzerland.
- (a) W. McIver and A. Komornicki: *Chem. Phys. Lett.* **10**, 303 (1971). (b) For didactic reasons Scheme I starts with the cyclobutyl cation **1**. However, it is to be remembered that on the MINDO/3 energy surface the localized cation **1** corresponds to a transition state for rearrangement between delocalized cations **2** and **4** (see ref. 15).
- N.T. Nguyen Trong Ahn, M. Elian and R. Hoffmann: *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 110 (1978).
- A.V. Kemp-Jones, N. Nakamura and S. Masamune: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 109; H. Hogeveen and P.V. Kwant: *Acc. Chem. Res.* **8**, 413 (1975); W.-D. Stohrer and R. Hoffmann: *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1661 (1972); K. Morio and S. Masamune: *J. Chem. Lett.* **1974**, 1107; H. Kolmar, H.O. Smith and P.v.R. Schleyer: *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5834 (1973).
- C.W. Jefford, S. Genevay-Höck, A. Delay, J. Mareda and U. Burger: *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2549; C.W. Jefford and V. de los Heros: *ibid.* **1980**, 913.
- A.F. Diaz, M. Sakai and S. Winstein: *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7477 (1970); E. Kaufmann, H. Mayr, J. Chandrasekhar and P.v.R. Schleyer: *ibid.* **13**, 1375 (1981); C.W. Jefford, J. Mareda, J.-P. Blaudzun and U. Burger: *Helv. Chim. Acta* **65**, 2476 (1982).

Arylthio-substituierte Nitrilylide aus der Thermolyse von 4-Arylthio-3-oxazolin-5-onen*

Peter Wipf** und Heinz Heimgartner***

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Abstract

Thermolysis of 4-arylthio- and 4-benzylthio-3-oxazolin-5-ones leads to arylthio- and benzylthio-substituted nitrile ylides, which undergo 1,3-dipolar cycloadditions with reactive dipolarophiles to give 5-membered aza-heterocycles (Schemes 1 and 2). In the absence of reactive dipolarophiles, the nitrile ylides isomerize to 2-aza-butadienes, which can be trapped by ethyl propiolate to yield pyridine derivatives (Scheme 3).

Bekanntlich handelt es sich bei 2- und 3-Oxazolin-5-onen um potentielle Vorläufer von Nitrilyliden [1], welche zur Synthese von N-Heterocyclen via 1,3-dipolare Cycloadditionen eingesetzt werden können. Beispiele für die thermische CO₂-Abspaltung aus Oxazolin-5-onen sind vor allem von *Steglich* und Mitarbeitern beschrieben worden [2] (siehe auch [3]); die photolytische Decarboxylierung wurde insbesondere von den Arbeitsgruppen von *Pawda* [4] und *Schmid* [5] untersucht. In Fortführung unserer Arbeiten über 1,3-dipolare Cycloadditionen von Nitrilyliden [6-8] haben wir versucht, durch Thermolyse von Oxazolinonen vom Typ 1, die erst vor kurzem durch Synthesen von *Kibbel* und *Teller* [9] sowie unserer eigenen Arbeitsgruppe [10] zugänglich geworden sind, einige Vertreter der bisher nicht bekannten Arylthio-substituierten Nitrilylide 2 (Schema 1) zu erzeugen****.

Beim Erhitzen auf Temperaturen über ca. 110°C spalten die 3-Oxazolin-5-one vom Typ 1 sowohl in Substanz als auch in Lösung glatt Kohlendioxid ab. Die dabei gebildeten Nitrilylide 2 (Schema 1) wurden in situ mit reaktiven Dipolarophilen abgefangen. Wie aus der Tabelle in Schema 1 hervorgeht, wurden die Produkte der 1,3-dipolaren Cycloaddition, nämlich die

fünfgliedrigen Heterocyclen vom Typ 3, durchwegs in guten bis sehr guten Ausbeuten gebildet. Dabei verlaufen die Additionsreaktionen offensichtlich regioselektiv. Die beobachtete Regioselektivität entspricht der bei Alkyl-, Aryl- und Arylamino-substituierten Nitrilyliden aufgefundenen, d.h. das Nitril-C-Atom wirkt als nucleophiler Terminus des Dipols (vgl. dazu [1,14]).

Wie vor kurzem mitgeteilt worden ist [6], geht 4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-thiazolin-5-thion (8) mit Benzonitrilium-betainen leicht 1,3-dipolare Cycloadditionen ein. Der ausgeprägte dipolarophile Charakter der exocyclischen C,S-Bindung von 8 bestätigte sich auch bei der Umsetzung mit dem Oxazolinon 7 (Schema 2). Bei der Thermolyse bei 155°C bildete sich in einer regioselektiven Cycloaddition die Spiroverbindung 9 in 74% Ausbeute. Die Struktur von 9 (Schmp. 70-72°C) wurde durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt. Aus der Regioselektivität dieser Cycloaddition kann geschlossen werden, dass die Geometrie und die Ladungsverteilung (vgl. [14]) des aus 7 erzeugten Nitrilylids vergleichbar mit derjenigen des Benzonitrilio-2-propanids (4, Ar = Ph) ist [1,6,7].

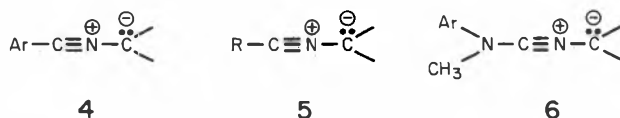
Im Gegensatz dazu bildete sich bei der Umsetzung des Oxazolinons 1a mit 8 ein Gemisch zweier isomerer Cycloaddukte, das mittels Flash-Chromatographie [15] aufgetrennt wurde. Die beiden Addukte, für welche aufgrund eines Vergleichs der Methylresonanzen im ¹H-NMR-Spektrum* die Strukturen 10 und 11 (Schema 2) vorgeschlagen werden, wurden in Ausbeuten von 60 und 27% isoliert. Die CF₃-Gruppe am Ylid-C-Atom des aus 1a gebildeten Nitrilylids 2 (Ar = R¹ = Ph, R² = CF₃) stabilisiert als starker Akzeptor die lineare Molekülgeometrie (Propinylstruktur) relativ zur gewinkelten (Allenylstruktur; vgl. [1, 14, 16]). Damit wird das Ylid-C-Atom von 2 nucleophiler bzw. der Koeffizient dieses Atoms im HOMO grösser [14], wodurch die Regioselektivität der 1,3-dipolaren Cycloaddition umgekehrt werden kann. Dieser Effekt ist

* Vorläufige Mitteilung, eingegangen am 21. August 1984.

** Teil der Diplomarbeit von P.W., Universität Zürich 1984.

*** Korrespondenz-Adressat: PD Dr. H. Heimgartner.

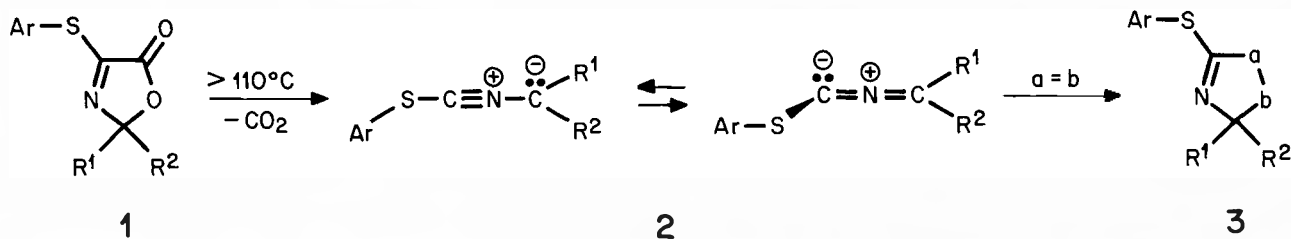
**** Bekannt und in 1,3-dipolaren Cycloadditionen eingesetzt worden sind bisher Nitrilylide, die am Nitril-C-Atom Aryl-, Alkyl- oder Arylamino-Substituenten tragen (4-6) [1].



Ebenfalls beschrieben worden sind Reaktionen mit Trifluormethyl-substituierten Nitrilyliden (5, R = CF₃) [11] und mit Nitrilyliden aus Isonitril-triphenylboran-Addukten [12] und aus Metallkomplexen von Isocyaniden [13] (5, R = BPh₃ bzw. ML_n).

* Beachtenswert ist die Differenz der Methylabsorptionen (Δδ), die bei 10 0,11 ppm, bei 11 dagegen 0,39 ppm beträgt. Analoge Unterschiede sind für vergleichbare Verbindungen beschrieben worden [6], wobei immer das 11 entsprechende Isomere, bei welchem die beiden sp³-hybridisierten C-Atome dem Spirozentrum direkt benachbart sind, die grössere Differenz Δδ aufweist.

Schema 1:



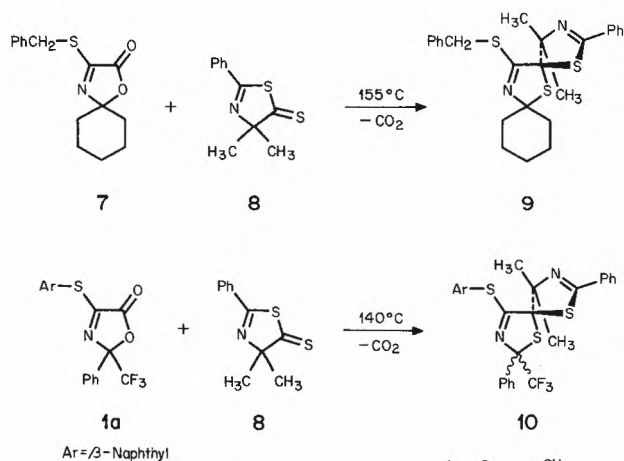
Ar	R ¹	R ²	a = b ^{a)}	Ausbeute	Schmp. (°C)
PhCH ₂	-(CH ₂) ₂ -		CH ₃ O ₂ C-C≡C-CO ₂ CH ₃	52%	Ö1, 100°C/0,001 Torr
PhCH ₂	-(CH ₂) ₅ -		C ₂ H ₅ O ₂ C-N=N-CO ₂ C ₂ H ₅	70%	65-66
PhCH ₂	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃ O ₂ C-C $\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{=}}\text{C-CO}_2\text{CH}_3$ b)	35%	Ö1
PhCH ₂	-(CH ₂) ₅ -		CF ₃ (Ph)C=O	97%	Ö1, 170°C/0,001 Torr
Ph	-(CH ₂) ₅ -		CF ₃ (Ph)C=O	92%	Ö1, 150°C/0,001 Torr
β-Naphth	-(CH ₂) ₅ -		CF ₃ (Ph)C=O	99%	95-96
Ph	CH ₃	CH ₃	CF ₃ (Ph)C=O	98%	92-93
β-Naphth	Ph	CF ₃	CF ₃ (Ph)-C=O	46/33% c)	130-132/127-129

a) Die Thermolysen wurden in Substanz bei Temperaturen von 145-160°C durchgeführt, wobei das Dipolarophil im Überschuss zugegeben wurde.

b) Thermolyse in DMF, Dipolarophil in 5fachem Überschuss.

c) Trans/cis-isomere 3-Oxazoline; die Struktur des trans-Isomeren wurde durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt.

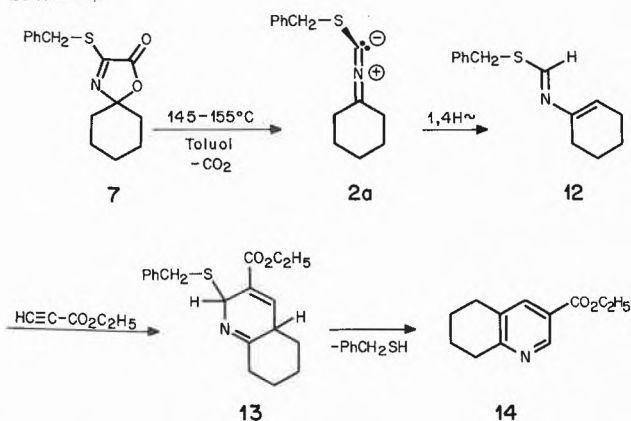
Schema 2:



beispielsweise bei den Umsetzungen von Nitrilo-hexafluor-2-propanid mit einer Vielzahl von Dipolarophilen auch experimentell nachgewiesen worden [16]. Im Falle des Nitrilids 2 (Ar = R¹ = Ph, R² = CF₃) ist offenbar der Einfluss der einen CF₃-Gruppe noch zu gering, um die Additionsrichtung des Dipols vollständig umzudrehen. Immerhin wird das auf-

grund dieser Überlegungen erwartete Produkt 11 aus der Umsetzung mit 8 in erheblicher Menge gebildet. Bei der Thermolyse des 3-Oxazolins 7 in Gegenwart von Propiolsäureäthylester trat überraschenderweise keine 1,3-dipolare Cycloaddition ein. Als Hauptprodukt der Reaktion wurde vielmehr der Tetrahydrochinolincarbonsäureester 14 [17] in 37% Ausbeute isoliert (Schema 3). Eine analoge Reaktion trat bei der Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4-phenylthio-3-oxazolin-5-on (1, Ar = Ph, R¹ = R² = CH₃) mit Propiolsäureäthylester ein, wobei in 14% Ausbeute 6-Methylnicotinsäureäthylester isoliert wurde. Ein Reaktionsmechanismus für die Bildung von 14

Schema 3:



ist in Schema 3 vorgeschlagen. Dabei könnte sich das primär gebildete Nitrilylid **2a** durch eine 1,4H-Verschiebung stabilisieren, eine Reaktion, die für andere Nitrilylide schon früher beschrieben worden ist [1, 18-20]. Das so entstandene 2-Azabutadien **12** müsste dann mit Propiolsäureäthylester eine Diels-Alder-Reaktion zu **13** eingehen, welches unter Abspaltung des Thiols zum Produkt **14** aromatisiert (vgl. dazu die analoge Reaktion in [17]).

Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Institutes für Spektren und Analysen, den Herren Drs. *J.H. Bieri* und *R. Prewo* für die Röntgenstrukturbestimmungen, Herrn *Ph. Blum* für die Ausführung von Vorversuchen, sowie dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, für finanzielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- 1 *H.-J. Hansen* und *H. Heimgartner* in «1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry», Ed. A. Pawda (General Heterocyclic Chemistry, E.C. Taylor & A. Weissberger), Wiley-Interscience, New York 1984, S. 177.
- 2 *G. Schulz* und *W. Steglich*: Chem. Ber. 113, 770 (1980) und dort zit. Lit.
- 3 *A. Pawda*, *M. Akiba*, *L.A. Cohen* und *J.G. MacDonald*: J. Org. Chem. 48, 695 (1983).
- 4 *A. Pawda* und *S.I. Wetmore*: J. Am. Chem. Soc. 96, 2414 (1974).
- 5 *N. Gakis*, *M. Märky*, *H.-J. Hansen*, *H. Heimgartner*, *H. Schmid* und *W.E. Oberhänsli*: Helv. Chim. Acta 59, 2149 (1976) und dort zit. Lit.
- 6 *Th. Büchel*, *R. Prewo*, *J.H. Bieri* und *H. Heimgartner*: Helv. Chim. Acta 67, 534 (1984).
- 7 *D. Obrecht*, *R. Prewo*, *J.H. Bieri* und *H. Heimgartner*: Helv. Chim. Acta 65, 1825 (1982).
- 8 *K. Dietliker* und *H. Heimgartner*: Helv. Chim. Acta 66, 262 (1983).
- 9 *H.U. Kibbel* und *J. Teller*: Z. Chem. 23, 98 (1983); *H.U. Kibbel* und *P. Hansen*, *ibid.* 21, 121 (1981).
- 10 *P. Wipf* und *H. Heimgartner*: Tetrahedron Lett., im Druck; *P. Wipf*, Diplomarbeit Universität Zürich 1984.
- 11 *K. Tanaka*, *H. Daikaku* und *K. Mitsuhashi*: Chem. Lett. 1983, 1463; *Heterocycles* 21, 611 (1984); *M.R. Johnson* und *L.R. Sousa*, J. Org. Chem. 42, 2439 (1977).
- 12 *G. Bittner*, *H. Witte* und *G. Hesse*: Liebigs Ann. Chem. 713, 1 (1968).
- 13 *W.P. Fehlhammer*, *K. Bartel*, *A. Völkl* und *D. Achatz*: Z. Naturforsch. 37b, 1044 (1982).
- 14 *K.N. Houk*: Topics Curr. Chem. 79, 16 (1979).
- 15 *W.C. Still*, *M. Kahn* und *A. Mitra*: J. Org. Chem. 43, 2923 (1978).
- 16 *K. Burger*, *H. Goth* und *E. Daltrozzo*: Z. Naturforsch. 37b, 473 (1982) und dort zit. Lit.
- 17 *A. Demoulin*, *H. Gorisson*, *A.-M. Hesbain-Frisque* und *L. Ghosez*: J. Am. Chem. Soc. 97, 4409 (1975).
- 18 *W. Steglich*, *P. Gruber*, *H.-U. Heiniger* und *F. Kneidel*: Chem. Ber. 104, 3816 (1971).
- 19 *D.L. Boger*: Tetrahedron 39, 2869 (1983).
- 20 *A. Padwa*, *M. Akiba*, *L.A. Cohen*, *H.L. Gingrich* und *N. Kamigata*: J. Am. Chem. Soc. 104, 286 (1982).

Vortragsreferat

Les lichens - surprenante fabrique chimique: Les résultats de la symbiose algue-champignon analysés par le chimiste

Prof. Dr. *R. Tabacchi*, Institut de chimie de l'Université, Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel

Société Chimique de Fribourg

19 juin 1984

Dans le règne végétal, la position des lichens — association symbiotique d'algues et champignons — est toujours très mal définie.

La culture systématique et rationnelle de ces organismes mixtes ne peut pas être réalisée. Ceci rend difficile l'établissement de critères génétiques de classification.

Les lichénologues sont ainsi obligés de recourir à d'autres critères tels que la chimiotaxonomie. Il est en effet prouvé que la capacité de produire des métabolites secondaires caractéristiques permet de distinguer des chemotypes possédant des caractères morphologiques semblables. Cependant, les études sur la composition chimique des lichens se limitent généralement à la mise en évidence de composés polyphénoliques lourds (depsides, depsidones, xanthonnes, dibenzofurannes). Divers auteurs estiment en effet que l'une des caractéristiques des lichens par rapport aux plantes supérieures, est d'être constitués par un nombre restreint de substances très spécifiques en grande quantité. Les connaissances actuelles de ces métabolites sont encore relativement sommaires et les critères utilisés pour la chimiotaxonomie des lichens se basent sur l'analyse qualitative des composés majeurs connus. Une connaissance poussée de la composition chimique des lichens, permettant de mieux préciser ces critères devient ainsi indispensable.

Certains lichens abondants dans la nature sont largement utilisés en

parfumerie. D'autre part, il est connu que certaines substances lichéniques possèdent une action antimicrobienne et antitumorale. Récemment, on a démontré un effet inhibiteur de la biosynthèse de prostaglandines. L'identification de nouvelles substances lichéniques, pouvant être préparées par synthèse au laboratoire, permettra d'accéder à des substances ayant une activité biologique intéressante.

Il est aussi apparu ces dernières années que les lichens sont des indicateurs biologiques, très sensibles, de la pollution atmosphérique. Ils réagissent à des doses infimes de polluants par des modifications morphologiques, physiologiques et structurales allant jusqu'à la disparition, avant même qu'apparaissent les moindres symptômes sur d'autres composants de l'environnement.

Chez *Evernia prunastri* (L.) Ach., nous avons aussi constaté l'abondance de certains depsides (atranorine, chloratranorine et acide evernique) et d'acide usnique mais nous avons aussi observé la présence de plus de 100 constituants, hydrocarbures, mono- et sesquiterpènes [1], qui se retrouvent généralement chez les plantes supérieures, ainsi que d'autres depsides [2] et de triterpènes [3].

Les depsides sont généralement formés par estérification intermoléculaire de deux mêmes unités, orcinol ou β -orcinol. Dans nos extraits, nous avons identifié trois nouveaux depsides (1-3) dans lesquels les deux unités différentes sont présentes.

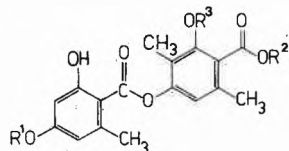
Toutes les structures des nouveaux composés ont été établies par voie spectroscopique. Il est cependant assez difficile d'assigner les différents signaux pour les spectres RMN-¹³C. Dans ce but, nous avons effectué un travail systématique. Plus particulièrement la mesure des temps de relaxation T₁ nous permet de simplifier ce problème, et en même temps, de tirer des renseignements intéressants sur la stéréochimie de ces composés. Dans le cas particulier de

l'évernine, nous avons pu vérifier ces conclusions par la détermination de la structure rayons X.

Enfin, tous les nouveaux composés identifiés ont été synthétisés [3].

Schéma 1:

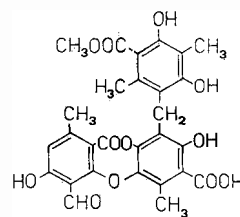
1. $R^1 = R^2 = CH_3$ $R^3 = H$
évernine
2. $R^1 = CH_3$ $R^2 = R^3 = H$
acide méthyle-3'-évernique
3. $R^2 = CH_3$ $R^1 = R^3 = H$
méthyle-3'-lécanorate de méthyle



Chez *Pseudovernia furfuracea* (L.) Zopf, nous avons identifié à côté des depsides abondants -atranorine, chloratranarine et acide physodique- des composés monoarylés (surtout du β -orcinol carboxylate de méthyle) ainsi que des depsides et depsidones dérivés de l'acide physodique qui se forment durant le processus d'extraction. Dans une des fractions d'extraction, nous avons isolé et identifié un composé nouveau, l'acide furfurique (4), dont la structure de base est celle d'une depsidone substituée par une unité β -orcinol.

La structure de ce nouveau composé a été établie sur la base des données spectroscopiques et chimiques. Contrairement aux autres composés, l'hydrolyse de ce dernier n'est pas typique et ne donne aucune des unités monoaryliques. La perméthylation par contre, permet d'observer la formation d'un dérivé pentaméthylé. Le spectre RMN- ^{13}C montre les signaux des 28 atomes de carbone lesquels ont pu être attribués par des techniques de découplage sélectifs et

Schéma 2:



par comparaisons avec les spectres de composés analogues. La masse moléculaire, 552, a pu être établie par spectrométrie de masse (DCI- CH_4 négat). La structure de l'acide furfurique a été enfin confirmée par la synthèse totale du dérivé méthylé.

Toujours chez ce même lichen, nous avons identifié une série importante de stéroïdes dérivés (méthylés et éthylés) du cholestan-3- β -ol et du cholestène-3- β -ol ainsi que du peroxyde d'ergostérol et du peroxyde de 9 (11) déhydroergostérol.

Dans ces mêmes fractions, nous avons aussi identifié des triterpènes appartenant à la famille du serratane.

Il est intéressant de remarquer que la présence de ces composés (terpénoïdes et stéroïdes), qui ont été identifiés dans certaines espèces du genre *Pinus*, posent le problème du rôle joué par l'hôte dans la biosynthèse des métabolites secondaires des lichens.

Nos résultats montrent en effet qu'il existe une relation étroite entre la composition chimique de ce dernier, et celle du lichen parasite.

Autoréfé

Littérature

1. J. Gavin, G. Nicollier et R. Tabacchi: *Helv.* 61, 352 (1978).
2. G. Nicollier, M. Rebetez et R. Tabacchi: *Helv.* 62, 711 (1979).
3. G. Nicollier, R. Tabacchi, J. Gavin, J.-L. Breton, A.G. Gonzales, *Helv.* 62, 807 (1979).

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

Korrosionserscheinungen an glasfaserverstärkten Giessharzen als Folge der Korrosion einzelner Elementarglasfasern*

Reinhard Spaude

Institut für Werkstofftechnik der Universität Kassel, Wilhelmshöher Allee 73, D-3500 Kassel

Leiter: Prof. Dr.-Ing. Gottfried W. Ehrenstein

Abstract

One of the functions of a polymeric matrix in a fiber composite is to protect the fibers from chemical attack through corrosive environments.

And yet, since corrosive liquids (or vapours) may diffuse through the matrix materials, corrosion effects on fibers may lead to substantial reductions in the mechanical properties.

The corrosive environments clearly have an adverse effect on the fatigue properties of glass fiber reinforced resins. Superimposed to mechanically induced damage is a chemical damage component which becomes increasingly important at longer testing times and hence at lower stress levels. Since corrosive environments act primarily to reduce the fiber strength, their influence is controlled by diffusion processes through the matrix and by penetration of the chemically aggressive substance into the material interior through cracks. While the latter mechanism is especially important for fatigue loading conditions, it can be assumed that the degree of damage will generally depend upon several factors such as glass content, test temperature and the aggressivity of the chemical environment.

Einleitung

Moderne, hochbeanspruchte Konstruktionen, die bisher aus Metallen hergestellt wurden, werden heute in zunehmendem Masse aus Verbundwerkstoffen gefertigt. Die Gründe dafür liegen in den besonderen Eigenschaften, wie z.B. geringes spezifisches Gewicht, hohe Festigkeit, relativ gute Korrosionsbeständigkeit [1].

Die Haupteinsatzgebiete für glasfaserverstärkte Polymerwerkstoffe sind vor allem der Behälterbau, der Bootsbau und die Automobilindustrie.

Besonders der Behälterbau ist heute zu einem der grössten und vielseitigsten Einsatzgebiete geworden. Glasfaserverstärkte Kunststoffbehälter werden in der Chemieindustrie, in der Landwirtschaft und in der Getränkeindustrie als Lagertanks sowie als Transportbehälter verwendet.

Durch diesen Ausbau an Einsatzmöglichkeiten in jedem denkbaren Wirtschaftszweig ist es nötig, das Materialverhalten, besonders das Bruchverhalten von

glasfaserverstärkten Polymerwerkstoffen, unter realen Bedingungen zu untersuchen.

Im Polymer eingebettete Glasfasern sind vor korrosiven Medien nur bedingt geschützt. In manchen Fällen gelingt es den korrosiven Medien durch Diffusionsvorgänge oder Mikrorisse durch die Matrix an die Glasfaser zu gelangen. Die Korrosionsvorgänge, die nun an der Faser und an den Faser/Matrix-Grenzbereichen beginnen, führen zu einem drastischen Eigenschaftsabbau bis zum Bruch des Verbundes [2,3]. Die Glasfasern werden von dem korrosiven Medium ausgelaugt und verlieren dadurch an Festigkeit [4].

Die am häufigsten verwendeten E-Glasfasern (E-Glasfaser: alkaliarm und günstige dielektrische Eigenschaften) weisen neben dem Festigkeitsverlust noch phänomenale Bruchbilder auf [4,9].

Seit ca. 2 Jahren ist eine relativ medienbeständige Glasfaser auf dem Markt. Es handelt sich um ein ECR-Glas [5].

Versuche an eingelagerten ECR-Glasfasern mit korrosiven Medien bei Raumtemperatur zeigen im anschliessenden mechanischen Test keinen Festigkeitsverlust der Glasfasern [6]. (ECR: E-Glasfaser - Corrosion Resistent).

Länger durchgeführte Untersuchungen an E- und ECR-glasfaserverstärkten Laminaten unter Medieneinfluss (Schwefelsäure) weisen deutliche Festigkeitsverluste vom E-Glas-Laminat gegenüber dem ECR-Glas-Laminat auf [7].

Die erwähnten Versuche beschränkten sich auf Laminat in korrosiver Umgebung mit anschliessenden mechanischen Tests. Jedoch werden Bauteile in den geringsten Fällen in dieser Abfolge belastet. Häufig wirken korrosive Medien und mechanische Belastung gleichzeitig auf das Bauteil. Zudem besitzen manche Bauteile konstruktions- und fertigungsbedingte Risse oder Kerben, die als Stellen überhöhter Spannungskonzentrationen anzusehen sind. An solchen Stellen kann das Medium besonders leicht in das Innere des Werkstoffs eindringen und das Bauteil frühzeitig schädigen. Die Korrosionsvorgänge, die nun an der

* II. Teil der Untersuchungen zur Korrosion von Elementarglasfasern und glasfaserverstärkten Harzen (I. Teil: *Chimia* 38, 123 [1984]).

Tabelle 1: Komponenten des verwendeten Probenmaterials mit kennzeichnenden Daten und Versuchsprogramm

Verstärkungsmaterial	Harz ⁴	Härter ⁵	Beschleuniger ⁵	Glasgehalt	Zugfestigkeit	E-Modul	Versuchsprogramm
M1 13-10-tex-450g/m ² E-Glasfasermatte ¹	Palatal KR 55-54	MEKP-NA1	COB-1	27 Gew.-%	86 N/mm ²	7450 N/mm ²	Wechselbiege- versuch
92130-390g/m ² E-Glasrovingewebe ²	Palatal KR -55-54	MEKP-NA1	COB-1	50 Gew.-%	216 N/mm ²	14450 N/mm ²	Wechselbiege- versuch
M1 13-10tex-450g/m ² E-Glasfasermatte ¹	Palatal P 57-52	MEKP-NA1	COB-1	34 Gew.-%	90 N/mm ²	9600 N/mm ²	Rissausbreitungs- versuch
Mat 708 ECR-Glasfasermatte ³	Palatal P 57-52	MEKP-NA1	COB-1	34 Gew.-%	120 N/mm ²	10300 N/mm ²	Rissausbreitungs- versuch

Hersteller: ¹Gevetex Textilglas GmbH ²Interglas Textil GmbH ³Owens Corning Fiberglas ⁴BASF AG, Ludwigshafen
⁵Peroxidchemie Höllriegelkreuth

Faser und an den Faser/Matrix-Grenzflächen eingeleitet werden, führen letztlich zu einem drastischen Eigenschaftsabbau der Fasern und zum vorzeitigen Versagen des Verbundes.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen zum Korrosionsverhalten glasfaserverstärkter Harze stellen ergänzende Messungen zu bereits in [9] beschriebenen Korrosionserscheinungen an einzelnen Elementarglasfasern dar.

Experimentelle Methoden

Es werden Wechselbiegeversuche und Rissausbreitungsversuche in aggressiven Umgebungsmedien und in Luftumgebung durchgeführt.

Als Probenmaterial werden glasfaserverstärkte Giessharze entsprechend Tabelle 1 verwendet. Die Laminate werden im Handauflegeverfahren nach DIN 16943 hergestellt. Die Aushärtung erfolgt während fünf Stunden bei 80°C. Damit wird ein Aushärtegrad von 99,9% erreicht. Das Verstärkungsmaterial liegt sowohl als Textilglasmatte, als auch als Gewebe vor. Die Mattenverstärkung bewirkt quasi-isotrope Eigenschaften, wohingegen das Gewebe eine Anisotropie der mechanischen Eigenschaften aufweist. Für die Wechselbiegeversuche werden E-glasfaserverstärkte Matten- und Gewebelamine verwendet, für die dynamische Rissausbreitungsversuche werden weiterhin neuere ECR-glasfaserverstärkte Giessharze hinzugezogen. Das als Verstärkungsmaterial benutzte E-Glas ist ein Glas mit besonders günstigen elektrischen Eigenschaften (geringer Alkaligehalt, niedriger Verlustwinkel). Trotz seiner nicht optimalen Eigenschaften wird es am häufigsten bei der GFK-Herstellung benutzt.

Das ECR-Glas ist ein weiterentwickeltes E-Glas mit besonders guter Korrosionsbeständigkeit (CR = corrosion resistance).

Als Matrixmaterial werden für die Wechselbiegeversuche niedrig-viskose mittelreaktive Harze und für die Rissausbreitungsversuche mittelviskose hochreaktive ungesättigte Polyesterharze verwendet. Es sind UP-

Harze auf der Basis von Orthophthalsäure und Standardblykolen, gelöst in Styrol und eignen sich zur Herstellung glasfaserverstärkter Polymerwerkstoffe. Als Proben werden für die Wechselbiegeversuche Probekörper nach DIN 53442 und für die Rissausbreitungsversuche CT-Proben nach ASTM 399 eingesetzt (Abb. 1). (CT: Compact-Tension).

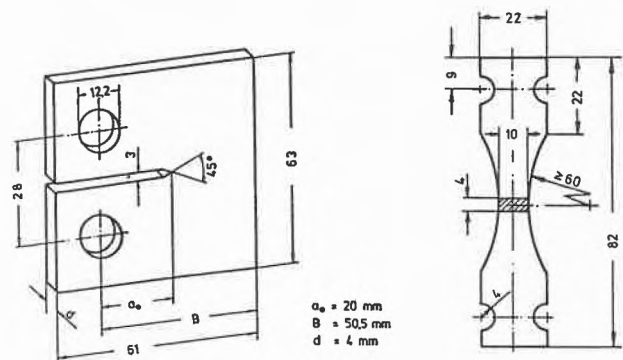


Abb. 1: Verwendete Probekörpergeometrien für Ermüdungsrissausbreitung (links) und Wechselbiegebeanspruchung (rechts).

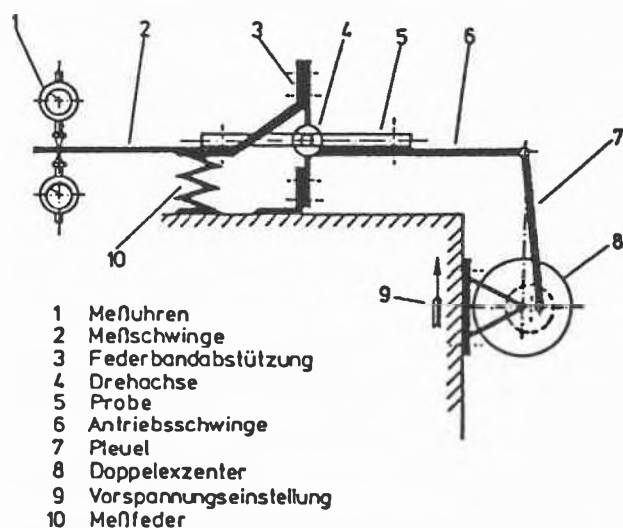


Abb. 2: Versuchsaufbau für Wechselbiegeversuche (schematisch)

Die dynamischen Versuche werden an einer Kleinlast-Wechselbiegemaschine und an einem servohydraulischen Pulser (16 kN), beides Fa. Schenk, durchgeführt. Die Abb. 2 und 3 zeigen schematisch den Aufbau der Prüfmaschinen.

Bei der Wechselbiegemaschine (Abb. 2) besteht die Möglichkeit, die Motordrehzahl der Maschine stufenlos zu verändern und somit unterschiedliche, niedrige Schwingungsfrequenzen zwischen 5 Hz und 25 Hz einzustellen. Frequenz und Schwingungszahl sind jeder ablesbar.

Durch einen Exzenter (8) erfolgt bei stehender Maschine die Einstellung der Verformungsamplitude. Mit Hilfe eines Pleuels (7) wird der Exzenterhub auf die Antriebsschwinge übertragen (6). Diese dreht sich um eine senkrecht zur Probenachse liegende, auf Höhe der neutralen Faser der Probe befindlichen Achse. Die Probe (5) wird so einjustiert, dass die neutrale Faser des Probekörpers stets in der Drehachse (4) der Antriebsschwinge (6) liegt. Unter der Meßschwinge 2 befindet sich eine Zug-Druck Messfeder. Diese setzt der Durchbiegung des Probekörpers einen definierten Widerstand entgegen. Zur Messung der aus dem Biegemoment resultierenden Biegekraft wird der Federweg von dem Hebelarm der Meßschwinge vergrößert angezeigt. Oberhalb und unterhalb des Hebelarmes befinden sich zwei Feinmessuhren 1, die durch Abtasten die vertikale Wegänderung im Zug- und Druckbereich ermitteln.

Für dynamische Prüfungen bei gleichzeitiger Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien erfolgt das Einspannen der Proben innerhalb der kleinen Wanne. Diese kann mit verschiedenen korrosiven Medien gefüllt werden, so dass ein allseitiges Umspülen der Probe während des Versuchs gesichert ist. Die Wanne besteht aus Silikonkautschuk. Dieses Material zeichnet sich durch Elastizität und Säurebeständigkeit aus, so dass weder ein Anteil des eingestellten Biegemoments auf die Wanne übertragen wird, noch chemische Reaktionen zwischen Medium und Wannematerial stattfinden.

Abb. 3 zeigt den Versuchsaufbau im servohydraulischen Pulser für Rissausbreitungsversuche.

Bei der Probenaufnahme handelt es sich um eine Verlängerung der oberen und unteren Probenhalter. Am oberen Probenhalter (1) wird der induktive Wegaufnehmer (2) befestigt, während am unteren Probenhalter (3) der Medienbehälter (4) mit Überlauf (5) angebracht ist. Der Medienbehälter wird bei Bedarf hochgeschoben. Ausserdem ist der Tauchanker des induktiven Wegaufnehmers am unteren Probenhalter befestigt. Eine Querstrebe (6) zwischen den Säulen, die den oberen Probenhalter stützt, sorgt bei dynamischer Belastung für ein starres System.

Mit dem induktiven Wegaufnehmer wird die mittlere Verlängerung v der Probe (7) gemessen und über die Lastwechselzahl auf dem angeschlossenen x-t Schrei-

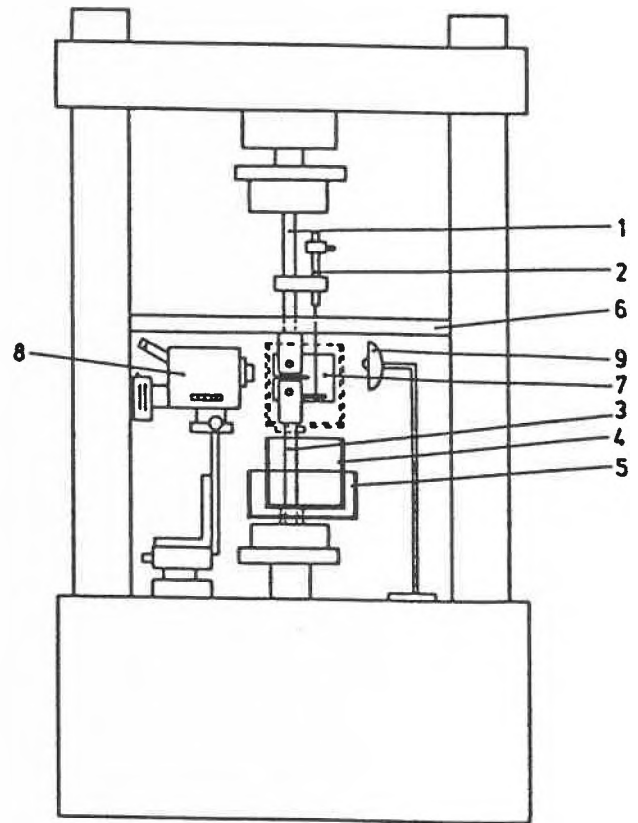


Abb. 3: Versuchsaufbau für Ermüdungsrissausbreitungsversuche (schematisch)

ber aufgetragen. Die zusätzliche Ausstattung des Versuchsaufbaus mit einem nachführbaren Messmikroskop mit Fotografiereinheit (8), ermöglicht die Messung der Rissverlängerung Δa mit 0,1mm Genauigkeit. Die Rissverlängerung wird auf dem x-t-Schreiber zur zugehörigen Lastwechselzahl N mitprotokolliert. Eine oberhalb der Probe angebrachte Stereoskoplinse (9) sorgt bei schwingender Beanspruchung für ein Standbild.

Die Untersuchungen erfolgen in Luft, Wasser und 1%-iger bzw. 5%-iger Schwefelsäure.

Die Belastungsfrequenzen liegen zwischen 5 Hz und 7 Hz. Höhere Frequenzen verursachen in Luftumgebung eine unzulässige Temperaturerhöhung des Probenmaterials.

Ausgewertet werden bei den Wechselbiegeversuchen Spannungslaufkurven über der Schwingungszahl, d.h., der kontinuierliche Spannungsabfall während der gesamten Versuchsdauer und bei den Rissausbreitungsversuchen die Risslänge über der Schwingungszahl sowie charakteristische da/dN über ΔK -Kurven. (da/dN : Rissverlängerung bezogen auf Lastwechsel, ΔK : Schwingungsbreite des Spannungsintensitätsfaktors K).

Die zu den einzelnen Gesamtrisslängen a gehörenden Schwingungsbreiten des Spannungsintensitätsfaktors ΔK lassen sich aus Gleichung 1 ermitteln [8].

$$\left. \begin{aligned} \Delta K &= \frac{\Delta F}{dB} \sqrt{a} y \\ \Delta F &= F_0 - F_u \\ y &= 29,6 - 185,5a/B + 655,7(a/B)^2 - 1017(a/B)^3 + 638,9(a/B)^4 \end{aligned} \right\} (1)$$

Die mikroskopischen Untersuchungen werden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Die Rasterelektronenmikroskopie analysiert die Bruchfäden sowie die Schadensmechanismen der Lamine unter Luft- und Medieneinfluss im mikroskopischen Bereich.

Versuchsergebnisse und Diskussion

Wechselbiegeversuche

Um eine Aussage über den Verlauf des Spannungsabfalls während der gesamten Versuchszeit beim Wechselbiegeversuch machen zu können, werden neben den ermittelten Schwingspielzahlen, die den definierten Schädigungskriterien zugeordnet sind, Spannungsausschläge und zugehörige Schwingspielzahlen aufgezeichnet, die bei unterschiedlichem Schädigungsgrad gemessen werden.

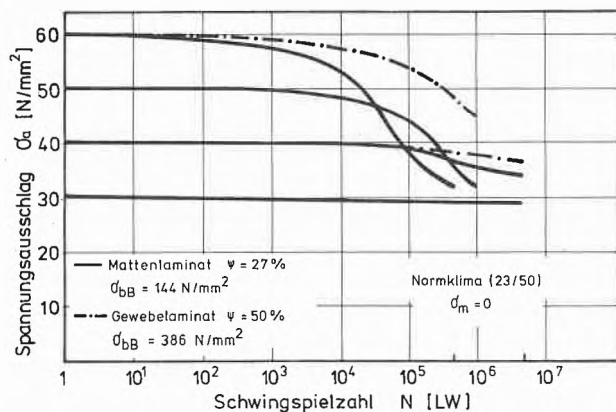


Abb. 4: Spannungslaufkurven für Matten- und Gewebelamine in Luftumgebung

In Abb. 4 ist der Verlauf des Spannungsausschlags von Matten- und Gewebelaminen in Luftumgebung in Abhängigkeit von der eingestellten Belastungshöhe wiedergegeben. Bei den Lastfällen zwischen $\sigma_{a(N=1)} = 40 \text{ N/mm}^2$ und $\sigma_{a(N=1)} = 60 \text{ N/mm}^2$ verlangsamt sich der fortschreitende Spannungsabfall, nachdem durch Rissbildung in den Randzonen des Zug- und Druckbereichs die dort maximal vorhandenen Spannungen zum grossen Teil und bei hoher dynamischer Beanspruchung nach relativ wenigen Schwingspielen abgebaut sind. ($\sigma_{a(N=1)}$: Spannungsausschlag nach dem 1. Schwingspiel). Die Laufkurven weisen dann einen Wendepunkt auf und gehen in eine asymptotisch verlaufende Kurve mit zunehmend geringerem Abfall über. Da bei einer Belastungshöhe von $\sigma_{a(N=1)} = 30 \text{ N/mm}^2$ auch nach $2 \cdot 10^6$ Schwingspielen nur ein Span-

nungsabfall von ca. 2% zu verzeichnen ist, liegt bei noch niedrigerer Belastungshöhe ein messbarer Spannungsabfall erst bei sehr grossen Schwingspielzahlen vor. Eine alleinige dynamische Beanspruchung in diesem Belastungsbereich wird von beiden Werkstoffen über 10^7 Schwingspiele ohne nennenswerten Spannungsabfall ertragen. (Schwingspiel = Lastwechsel). Die Gewebelamine zeigen einen deutlich langsameren Abfall des Spannungsausschlags als die Mattenlamine. Hier spiegelt sich die Abhängigkeit der Festigkeitseigenschaften von Glasgehalt des Werkstoffs wider. In gewissen Grenzen liegt mit zunehmendem Glasgehalt eine höhere Festigkeit allgemein und auch eine grössere Wechselbiegefestigkeit des Probenmaterials vor.

Im Gegensatz zum Spannungsverlauf in Luftumgebung zeigen die Spannungslaufkurven in Abb. 5 und Abb. 6 von Matten- und Gewebelaminen in korrosiven Umgebungsmedien, dass unter Säureeinfluss auch bei der niedrigsten Wechselbeanspruchung, $\sigma_{a(N=1)} = 20 \text{ N/mm}^2$, beim Mattenlaminat in 5%iger Schwefelsäure in allen Proben ein vollständiger Abbau der übertragenen Spannungen bis zum Bruch erfolgt. Die Kurven weisen nach Beginn der Versuche zuerst einen ähnlichen Verlauf wie in Abb. 4 (Luftumgebung) auf. Zu diesem Versuchszeitpunkt, bei etwa 10^3 Schwingspielen, liegen noch keine sichtbaren mechanischen Schädigungen in Form von Rissbildung in den Oberflächenbereichen der Proben vor. Eine merkliche Säureeinwirkung ist noch nicht möglich, sehr geringe Spannungsabfälle werden allein durch entstehende Fließzonen infolge der dynamischen Beanspruchung hervorgerufen. Mit zunehmender Versuchszeit treten jedoch Risse auf, die es der Säure ermöglichen, ausser an der Oberfläche, auch im Inneren der Proben einzuwirken. Jetzt kann sich das Schädigungsvermögen der Säuren durch Diffusion in den Werkstoff und die Kapillarwirkung der Glasfasern voll entwickeln. Die Rissbildung in der Matrix wird beschleunigt und die Fasern des Textilglases durch Spannungsrissskorrosion

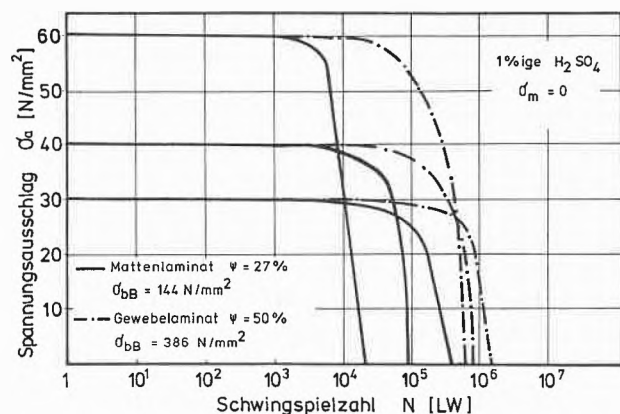


Abb. 5: Spannungslaufkurven für Matten- und Gewebelamine in 5%iger Schwefelsäure

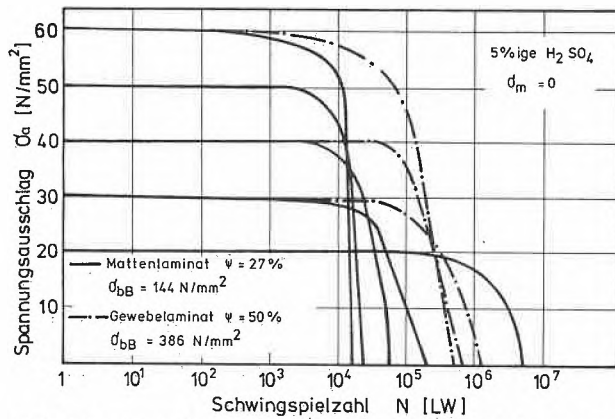


Abb. 6: Spannungslaufkurven für Matten- und Gewebelamine in 1%-iger Schwefelsäure

so weit geschwächt, dass sie ihre Verstärkungsfunktion im Verbundwerkstoff verlieren. Die Rissbildung schreitet in kurzer Zeit bis zum Bruch der Proben voran. Der extreme Festigkeitsverlust spiegelt sich im steilen, teilweise fast senkrechten Abfall der Spannungslaufkurven in den Abb. 5 und 6 wieder.

Korrosive Medien haben einen entscheidenden Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften der Matten- und Gewebelamine. Während bei den Proben in Luftumgebung die aufgetragenen Biegespannungen auch nach langer Versuchszeit nur bedingt durch mechanische Zerrüttung abgebaut werden, ist unter Säureeinwirkung ein völliges Versagen der Verbundwerkstoffe durch Bruch innerhalb eines kurzen Zeitintervalls zu beobachten. Die Erhöhung der Säurekonzentration bewirkt nur unwesentlich ein schnelleres Versagen des Verbundwerkstoffs. Man kann annehmen, dass die Schädigungsgeschwindigkeit bei konstanter Belastungshöhe von der Kombination der gewählten Säurekonzentration und des Werkstoffs abhängig ist.

Rissausbreitungsversuche

Bei den dynamischen Beanspruchungen ist kein ausgeprägtes glattes Risswachstum, wie es bei Metallen oder bei unverstärkten Polymerwerkstoffen auftritt, festzustellen. Der Riss hat eine büschelartige Ausbildung von Haupt- und Nebenrissen.

Ein Vergleich des Risswachstums zwischen E- und ECR-glasfaserverstärkten Giessharzen in verschiedenen Medien ist in Abb. 7 a-c dargestellt. Eine längere Lebensdauer vom ECR-glasfaserverstärkten Giessharz ist deutlich zu sehen. Mit zunehmender Aggressivität des Umgebungsmediums verkürzt sich die Lebensdauer der Lamine, jedoch tritt die Verringerung der Lebensdauer nicht im gleichen Verhältnis ein. Die Differenz zwischen den ertragenen Lastwechseln wird geringer. Beträgt sie bei den an Luft behandelten Proben noch über das 250fache (Abb. 7a), so fällt die Differenz in Wasser auf das 15fache (Abb.

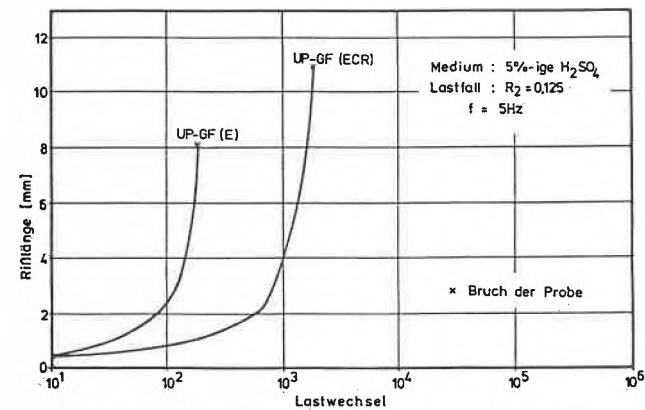
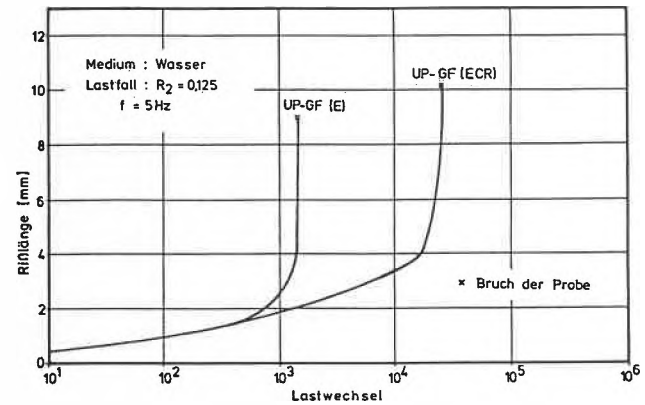
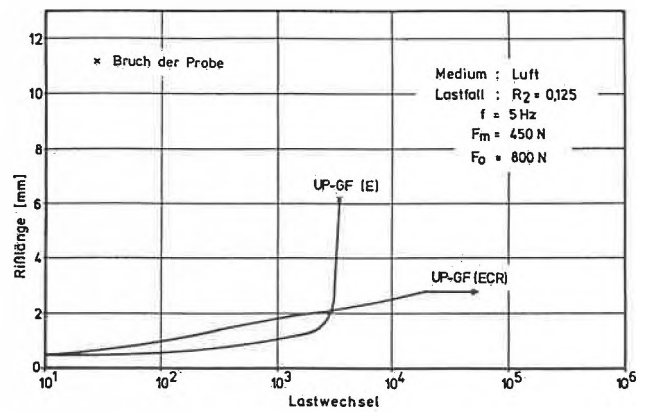


Abb. 7: Rissverlängerung in Abhängigkeit von der Lastwechselzahl für E- und ECR-glasfaserverstärkte Lamine

7b) und in 5%iger H₂SO₄ auf das 10fache ab (Abb. 7c).

Die kritischen Risslängen bei ECR-glasfaserverstärkten Giessharzen sind ca. 1,3 mal grösser als bei E-glasfaserverstärkten Giessharzen. Anhand von da/dN-ΔK Diagrammen lässt sich die Risswachstumsgeschwindigkeit der Lamine für Beanspruchungen in Luft, Wasser und Schwefelsäure darstellen. In Luftumgebung und in Wasser tritt zunächst mit steigender Spannungsintensität eine Verzögerung des Risswachstums ein. Anschliessend ist ein Anstieg des Risswachstums zu verzeichnen und schliesslich wird der kritische ΔK_c-Wert erreicht, bei dem der Bruch

des Probenmaterials eintritt. Bei den in Schwefelsäure beanspruchten Proben ist eine kontinuierliche Zunahme der Risswachstumsgeschwindigkeit zu verzeichnen (Abb. 8a-c).

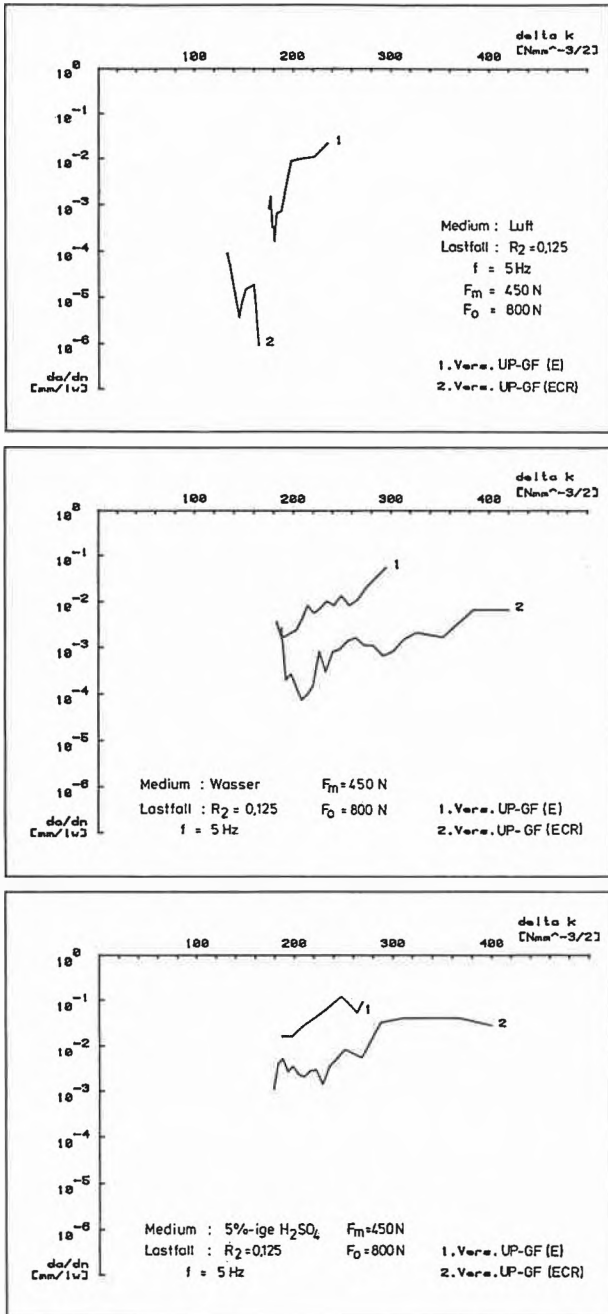


Abb. 8: da/dN über ΔK -Kurven für E- und ECR-glasfaserverstärkte Laminat

Es zeigt sich, dass sich das Rissausbreitungsverhalten von E-glasfaserverstärkten Giessharzen deutlich von dem der ECR-glasfaserverstärkten Giessharze unterscheidet. Der Unterschied drückt sich besonders in der Differenz der Risswachstumsgeschwindigkeit aus. Die Risswachstumsgeschwindigkeit ist beim E-

glasfaserverstärkten Giessharz um ca. eine Zehnerpotenz grösser.

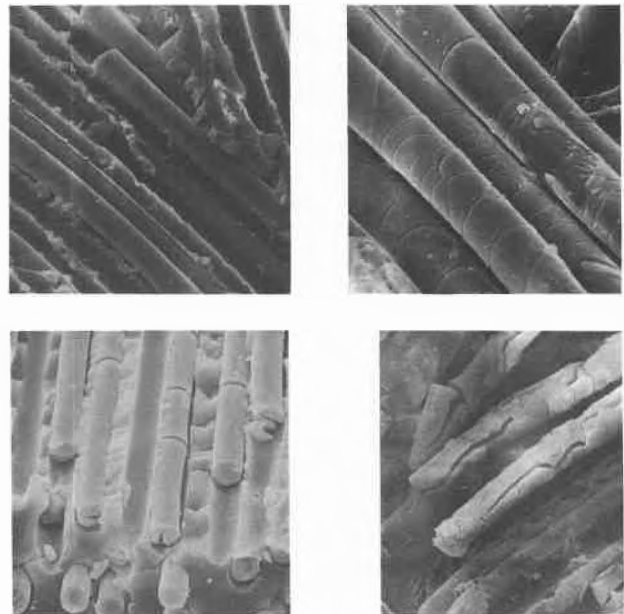


Abb. 9-12: Einfluss der Versuchsdauer auf die mechanische und die chemische Schädigungskomponente bei einem Mattenlaminat mit 27 Gew.-% Glasgehalt

Abb. 9: $10\mu\text{m}$
 Versuchsdauer: 40 Minuten
 $\sigma_{a(N=1)} = 60 \text{ N/mm}^2$ mechanische Schädigung

Abb. 10: $10\mu\text{m}$
 Versuchsdauer: 70 Minuten
 $\sigma_{a(N=1)} = 50 \text{ N/mm}^2$ mechanische Schädigung

Abb. 11: $10\mu\text{m}$
 Versuchsdauer: 13 Std. 20 Min.
 $\sigma_{a(N=1)} = 40 \text{ N/mm}^2$ überwiegend chemische Schädigung

Abb. 12: $10\mu\text{m}$
 $\sigma_{a(N=1)} = 20 \text{ N/mm}^2$ überwiegend chemische Schädigung

Im Gegensatz zum herkömmlichen E-glasfaserverstärkten Giessharz weist das ECR-glasfaserverstärkte Material einen höheren Risswiderstand auf. Die Lebensdauer des ECR-glasfaserverstärkten Materials ist im Vergleich mit dem herkömmlichen Material bei gleichzeitiger Einwirkung einer mechanischen und einer chemischen Komponente grösser. Die Lebensdauer des E-glasfaserverstärkten Giessharzes fällt im Unterschied zu der des ECR-glasfaserverstärkten Materials an Luft stärker ab. Allerdings sind für die ECR-glasfaserverstärkte Giessharze die ertragenen Lastwechselzahlen extrapoliert worden, da die Versuche beim Erreichen von 10^6 Lastwechsel abgebrochen wurden. Die in Wasser und 5%iger H_2SO_4 belasteten Proben weisen einen degressiven Kurvenverlauf auf, wobei zwischen dem E- und ECR-glasfaserverstärkten Giessharz ein nahezu proportionales Verhalten besteht.

Fraktographische Untersuchungen

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchflächen von Matten- und Gewebelaminaten, die einer Wechselbiegebeanspruchung unterzogen wurden, bestätigen ein medienabhängiges Schädigungsbild.

Die 9-12 zeigen die Schädigungsmechanismen der untersuchten Proben im mikroskopischen Bereich bei allen angewendeten Belastungsniveaus. Die Anfangsspannungsauslässe liegen dabei zwischen $\sigma_{a(N=1)} = 20 \text{ N/mm}^2$ und $\sigma_{a(N=1)} = 60 \text{ N/mm}^2$. Dadurch ist eine grosse Spanne der Einwirkungszeit korrosiv schädigender Medien auf das Probenmaterial bedingt.

In Abb. 9 ist das Stadium der Schädigung beim Mattenlaminat für den Lastfall $\sigma_{a(N=1)} = 60 \text{ N/mm}^2$. Dadurch ist eine grosse Spanne der Einwirkungszeit korrosiv schädigender Medien auf das Probenmaterial bedingt.

In Abb. 9 ist das Stadium der Schädigung beim Mattenlaminat für den Lastfall $\sigma_{a(N=1)} = 60 \text{ N/mm}^2$ zu sehen. Der vollständige Bruch der Proben tritt bei dieser Belastungshöhe nach etwa $1,5 \cdot 10^4$ Schwingspielen auf. Die Einwirkungszeit des Umgebungsmediums ist somit bei einer Frequenz von 6 Hz recht kurz und beträgt etwa 40 Minuten.

Infolge der grossen Spannungs- und Verformungsamplitude dieses Lastfalls treten in den Probenoberseiten und Probenunterseiten sehr grosse Dehnungen bzw. Stauchungen auf, die erhebliche Schub- und Scherspannungen zwischen Glasfaser und Matrix erzeugen. Es kommt überwiegend durch die mechanische Komponente zum Versagen.

Zusätzlich bewirkt aber auch die Säure trotz der kurzen Einwirkungszeit eine Schädigung an den Glasfasern. An einigen Glasfasern sind schon deutlich Korrosionserscheinungen in Form von unterschiedlich verlaufenden Rissen im Glasfasermantel zu erkennen. Die dadurch hervorgerufenen Kerbwirkungen und die hohen mechanischen Beanspruchungen führen zum schnellen Versagen des Materials.

Bei einer Belastungshöhe von $\sigma_{a(N=1)} = 50 \text{ N/mm}^2$ ist eine ähnliche Schädigungsstruktur zu verzeichnen. Abb. 10 zeigt sowohl eine Schädigung des Verstärkungsmaterials durch Faserbruch als auch Korrosionserscheinungen an einzelnen Elementarglasfasern. Dabei sind die im Fasermantel auftretenden Rißstrukturen mit denen bei einer Belastungshöhe von 60 N/mm^2 zu vergleichen. Auch hierbei überwiegt die mechanische Schädigungskomponente.

Bei den Rissausbreitungsversuchen lassen sich die Schadensmechanismen Faserbruch Pull-out der Faser Adhäsionsversagen an Faser/Matrix Grenzflächen [3] und Auslaugprozesse an der Faser feststellen [9]. Unterschiedliche Schädigungsmechanismen zwischen E- und ECR-glasfaserverstärkten Laminaten zeigen die Abb. 13-16. Der Schädigungsprozess erfolgt durch das Eindringen des Mediums in den durch die dyna-

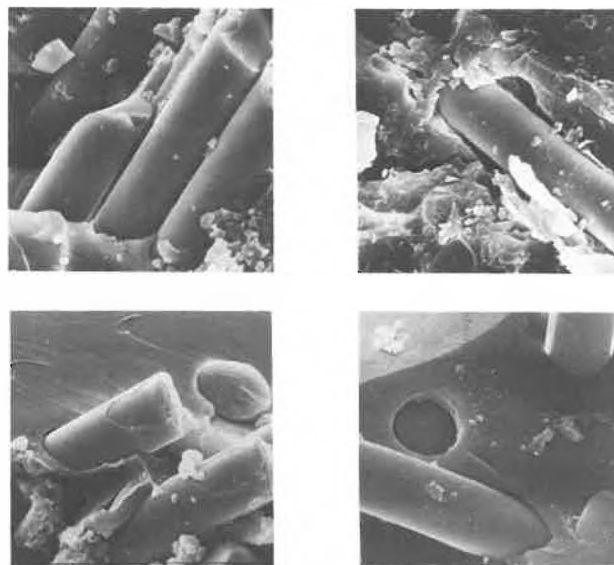


Abb. 13-16: Belastungsfall: $R=0,27$, $F_0 = 700 \text{ N}$, $f = 5 \text{ Hz}$

Abb. 13: Bruchfläche eines E-glasfaserverstärkten Mattenlaminats. Umgebungsmedium: Wasser

Abb. 14: Bruchfläche eines ECR-glasfaserverstärkten Mattenlaminats. Umgebungsmedium: Wasser

Abb. 15: Bruchfläche eines E-glasfaserverstärkten Mattenlaminats. Umgebungsmedium: 5%-ige Schwefelsäure

Abb. 16: Bruchfläche eines ECR-glasfaserverstärkten Mattenlaminats. Umgebungsmedium: 5%-ige Schwefelsäure

mische Beanspruchung erzeugten Matrixrisse, sowie durch die Diffusion.

In Wasser beanspruchte Proben (Abb. 13 und 14) weisen ein Adhäsionsversagen der Faser/Matrix-Grenzflächen auf. Zudem ist die Matrix stark beschädigt. Die Einwirkung einer 5%igen Schwefelsäure bewirkt bei den E-glasfaserverstärkten Laminaten bereits eine Auslaugung der Faser (Abb. 15).

Die Schädigung der Faser wird dabei durch leicht diffundierende Elektrolyten hervorgerufen. Sie lösen die festigkeitssteigernden Elemente aus der Glasfaser. Dieser Prozess wird als «das Auslaugen» der Glasfaser bezeichnet. Nach geringer Einwirkungszeit ist eine ausgelaugte Aussenschicht zu sehen (Abb. 15). Dieser Auslaugprozess führt zu einem drastischen Festigkeitsverlust der Glasfaser und begünstigt bei geringer Belastung den Bruch des Verbundes. Bei ECR-glasfaserverstärkten Laminaten kann dieser Versagensmechanismus nicht beobachtet werden, was u.a. auf die chemische Zusammensetzung des Glasfasertyps zurückzuführen ist.

Die chemische Zusammensetzung von Elementarglasfasern im Glasfasermantel und im Glasfaserkern entsprechen den Messungen nach [9]. Während der Kern noch die ursprüngliche Glasfaserzusammensetzung aufweist, sind im Glasfasermantel die Anteil der Ele-



Dr.-Ing. Reinhard Spaude

absolvierte das Studium des Maschinenbaus an der Ruhr-Universität Bochum von 1974 bis 1979 mit dem Schwerpunkt Werkstoffwissenschaften.

Nach dem Diplom wechselte er im Oktober 1979 zum Institut für Werkstofftechnik an der Universität Kassel, wo er eine Stelle als wissenschaftlicher Mitarbeiter annahm. Am Institut für Werkstofftechnik, Kassel, unter der Leitung von Herrn Professor Dr.-Ing. G.W.

Ehrenstein wurden intensiv Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der faserverstärkten Polymerwerkstoffe durchgeführt. Im März 1984 promovierte Herr Dr. Spaude auf dem Gebiet des Korrosionsverhaltens glasfaserverstärkter Polymerwerkstoffe. Seit dem 1. August 1984 ist Herr Dr. Spaude als Werkstoffwissenschaftler in der Abteilung ZLK der BBC Aktiengesellschaft in Zürich tätig.

mente der Netzwerkwandler, wie Kalzium, Magnesium und Aluminium schon beträchtlich gesunken. Die geschädigten Fasern in einer Harzmatrix sind nur noch überwiegend aus dem Siliziumoxidgerüst aufgebaut sind. Dadurch ist jedoch keine festigkeitssteigernde Wirkung der Fasern mehr vorhanden [10].

Zusammenfassende Bewertung

Die Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien verursacht bei glasfaserverstärkten Giessharzen eine Veränderung der mechanischen Materialeigenschaften. Mit zunehmender Versuchszeit überwiegt neben der mechanischen auch die chemische Schädigungskomponente, d.h., die durch Diffusion an die Glasfasern

herausdiffundierten aggressiven Medien bewirken eine irreversible Schädigung des Verstärkungsmaterials. Dieser Prozess wird bei dynamischer Beanspruchung zusätzlich noch durch Mikrorissbildung im Matrixmaterial beschleunigt. Der Schädigungsgrad des Materials wird weitgehend vom Glasgehalt, der Prüftemperatur und der Aggressivität des Umgebungsmediums bestimmt. Die Ergebnisse der Rissausbreitungsuntersuchungen zeigen, dass der Risswiderstand unter dynamischer Beanspruchung und Medieneinfluss bei ECR-glasfaserverstärkten Giessharzen geringer ist.

Dieses bestätigen die hohen ΔK_c -Werte und die niedrigen Risswachstumsgeschwindigkeiten. Die Rissausbreitungsuntersuchungen haben ergeben, dass sowohl unter Luft- als auch unter Medieneinfluss die ΔK_c -Werte um den Faktor 100 grösser sind als beim E-glasfaserverstärkten Giessharz.

Literatur

- 1 G.W. Ehrenstein: Glasfaserverstärkte Kunststoffe, Kontakt und Studium, Bd. 62, Expert Verlag Grafenau 1981.
- 2 E. Inhoffen: Berichtsband der 16. AVK Tagung, Bericht Nr. 4, Freudenstadt 1980.
- 3 K. Friedrich: Plastverarbeiter 33/1, S. 47-53 (1982).
- 4 G.W. Ehrenstein und R. Spaude: Z. Werkstofftechnik 14, 73-81 (1983).
- 5 Produkt Data: Owens Corning Fibreglas, Europe 1983.
- 6 R. Spaude: Dissertation, Universität Kassel, 1984.
- 7 S. Torp, O. Stromsodd und M. Ornaheim: 37th Annual Conference Reinforced Plastics Section 9-E, 1982.
- 8 K. Heckel: Einführung in die technische Anwendung der Bruchmechanik. C. Hanser Verlag, München, 1970.
- 9 G.W. Ehrenstein, R. Spaude und A. Bledzki: Chimia 38, 123-133 (1984).
- 10 G.W. Ehrenstein, A. Bledzki, R. Spaude und Th. Neikes: Z. Werkstofftechnik 15, 132-140 (1984).

Nachrichten aus Wissenschaft und Technik

Gas Cloud Dispersal Tests

(LPS) A better understanding of the hazards presented by large industrial plants that store and use dangerous chemicals and materials is expected to result from a £ 1.6 million series of international trials carried out in Britain.

Over the past two years clouds of gas have been released at a test area in the UK in a 10-country experiment designed to help prevent the kind of disasters that have destroyed chemical plants in the UK, the USA and the Netherlands. In addition to Britain and European nations, sponsors of this project included Saudi Arabia, Canada and the United States.

Experts acknowledge that not enough is known about the behaviour of sudden massive releases of toxic and flammable gases that are denser or heavier than air. These accidental escapes from industrial processes can cause massive explosions.

In order to study such behaviour, 39 organisations from the 10 countries have sponsored trials carried out by the UK National Maritime Institute (now NMI Ltd) on Thorney Island off the south coast of England. The institute had already carried out large-scale gas release tests over water and these helped to develop the measuring system used in the land trials.

The UK government's Health and Safety Executive, which contracted NMI to carry out the tests, reported that the trials had generated a considerable body of valuable data on dispersion behaviour. A spokesman said that over the next few years the results of the trials will be compared with mathematical model predictions of gas dispersion and with the results of other small and medium scale experiments carried out. He continued: «When this process has been completed, it will be possible to apply the models with increased confidence to such questions as the siting and layout of installations handling and storing hazardous gases.»

Cylindrical Container

During the trials, a mixture of nitrogen and Refrigerant 12 with a density of around twice that of air was piped into a cylindrical container 14 metres by 13 metres. The container was then collapsed, spilling up to 2,000 cubic metres of gas.

In the first phase of 15 trials, the clouds were dispersed over a flat, unobstructed test area at Thorney Island measuring one kilometre by three kilometres that was chosen because it is remote, free from obstructive buildings and trees, and not subject to extremes of weather or persistent high winds. Although the gases were neither poisonous nor flammable, the concentrations close to the point of release were sufficiently high for a minute or two to cause suffocation, so both people and animals were kept clear of the test area. One trial involved the release of Refrigerant 12 undiluted by nitrogen that had a density of 4.2 times that of air.

In the second phase, the effect of some basic obstacles on the cloud dispersion was studied. In four trials a solid fence five metres high was placed in the path of the cloud and another two trials studied the effect of 19 metre high permeable screens that simulated the effect of a belt of trees. A nine metre high cube also simulated a building in the path of a gas cloud.

As the gas clouds drifted downwind the gas concentrations in them were monitored by over 200 instruments mounted on an array of masts. The drifting cloud was also recorded on video tape and film. Of the total £ 1692000 cost of the trials, £ 270000 was contributed by the Commission of the European Community. A number of research organisations from the sponsoring countries have already started analysing and interpreting the information gained and an international conference was held in the UK earlier this year to present first reports on the analysis to 140 delegates from 10 countries.

John F. Webb

Tromper le Mâle

(BN) On sait que les insectes sont attirés vers le sexe opposé par l'odeur de certaines sécrétions qu'on appelle les phéro-hormones ou phéromones. Depuis plusieurs années, le Tropical Development and Research Institute du Royaume-Uni effectue d'importantes recherches dans ce domaine et ses personnels ont pris part à des essais réalisés hors de Grande-Bretagne. Les scientifiques s'intéressent aux phéromones en raison des dégâts causés par les insectes aux récoltes. Le coton, par exemple, est endommagé par les larves de plusieurs lépidoptères.

La technique employée pour venir à bout de l'insecte nuisible consiste à induire celui-ci en erreur. Les phéromones sont libérées en certains lieux, poussant les insectes mâles à se regrouper lorsqu'ils arrivent.

Mais aucune femelle n'étant là à les attendre, il ne naît aucune larve. La technique utilise des moyens biologiques au lieu de pesticides chimiques fort coûteux.

Il a d'abord fallu savoir quelle étaient les substances chimiques contenues dans les phéromones. Après les avoir identifiées dans plusieurs phéromones, l'Institut devait mettre au point des procédés permettant d'en faire la synthèse. Les phéromones varient suivant l'espèce.

La tâche suivante fut de trouver un moyen de les distribuer de manière à ce qu'elles soient libérées lentement. Un dégagement rapide sur une heure seulement nécessiterait des applications fréquentes.

Des essais encourageants

Ce qu'il faut, c'est un dégagement lent, durant des jours, voire des semaines. Diverses techniques ont été développées utilisant différents vecteurs. L'une consiste à placer la phéromone dans un tube plastique et à la laisser s'évaporer par l'extrémité ouverte. Une autre est la technique du «sandwich» dans laquelle une couche imprégnée de phéromone est placée entre deux couches de matière plastique. Le sandwich est découpé en minuscules paillettes. Dans les deux cas, un adhésif est nécessaire pour faire coller le vecteur au feuillage.

Une troisième technique, développée par l'Institut en coopération avec la société ICI, consiste à enfermer la phéromone dans une capsule polymère de quelques millimètres de millimètre seulement. Ces microcapsules collent sans adhésifs.

En 1983, des essais ont été effectués en Egypte sur une superficie de 1500 hectares. Les résultats sont en cours d'évaluation. Auparavant, des expérimentations à échelle réduite avaient été effectuées avec succès, montrant que le traitement élimine les larves aussi efficacement que les insecticides traditionnels.

Ainsi s'ouvre une ère nouvelle dans la lutte biologique contre les insectes nuisibles, et tout particulièrement ceux qui détruisent le coton.

Locust Hormone Isolated

(LPS) A greater knowledge and understanding of locust activity will follow research by a chemist at Exeter university in south-west England. And it may lead to new methods of locust control.

Dr. Paul Hardy is studying locust adipo-kinetic hormone which has now been isolated. «It was the first peptide hormone known to be characterised from any insect,» he said. «It's function is to enable the locust to use fat as the primary energy source. Prior to migration or long flights, the locust uses carbohydrate for energy, but switches over to lipids as a more efficient source on a weight basis and

to combat dehydration during flight. The hormone controls the change-over.»

The locust possess a minute amount of the hormone so Dr. Hardy is synthesising it. He is making variations to the molecule to see how the sequence of amino acids affects biological activity. Using radio-labelled hormone containing a high concentration of tritium, insect physiologists are studying how it is metabolised, following its action in the insect by the radioactivity of the leucine residue.

One long-term result of the project may be a method of controlling locust activity by altering their metabolism with chemicals or hormones, causing a fatal change in the breeding pattern or migration. Other research projects carried out by the department include a study of non-protein acids produced by plants for use in insecticides, to investigate their effectiveness and identify specific biological reactions. The metabolism of branched-chain amino acids, in particular the important class of pyrrolizidine alkaloids (found in plants such as Ragwort and Comfrey for example) is also being investigated. This research will be aided by an amino acid analyser and a high field nuclear magnetic resonance spectrometer.

Don Pennington

Japanisch-indonesische Zusammenarbeit bei der Strahlenbehandlung von Gummi

(SVA) Das Japan Atomic Energy Research Institute (Jaeri) und die indonesische National Atomic Energy Agency (Batan) haben am 1. Mai 1984 eine Vereinbarung über die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Strahlennutzung abgeschlossen. Zweck des Übereinkommens ist die Förderung der Grundlagenforschung im Bereich der Strahlenbehandlung, namentlich zur Qualitätsverbesserung bei Latex (Naturgummi). Indonesien ist, nach Malaysia, der zweitwichtigste Gummiproduzent der Welt. Die Batan verfügt bereits über eine 300-kCi-Cobalt-60-Bestrahlungsanlage zu Forschungs- und Entwicklungszwecken, die mit Unterstützung des Takasaki Radiation Research Establishment des Jaeri gebaut wurde. (R.W. nach Atoms in Japan, May 1984).

OECD Recommendation on Export of Banned Chemicals

(PR) Any country exporting a chemical it has itself banned or severely restricted should enable an importing country to make timely and informed decisions about the nature of the product.

This is the core of a recommendation entitled «Information Exchange Related to Export of Banned or Severely Restricted Chemicals» just adopted by the OECD Council.

Initially the recommendation covers some 150-200 of the most commercially important of the 80'000 chemicals traded annually; that is those that have been «the object of deliberate regulatory action by an exporting country.» It does not capture processes or that are produced solely for export or are re-exported from a third country.

The dangers to importing countries from banned or severely restricted chemicals — PCBs provide a well-known example — are clear and have been the subject of intense international discussions for several years.

The OECD recommendation states that importing countries have the primary responsibility to protect health and environment in their own territories, but stresses that exporting countries should assist them. This assistance must take the form of information, not of export control.

OECD governments already exchange information when they ban or severely restrict chemicals. The new recommendation for the first time applies the principle of «export notification» to potentially harmful chemicals. It can therefore be described as a major breakthrough in international environmental policy; the OECD approach also provides a model for proposals under consideration in other international organisations such as FAO and UNEP.

The information to be provided to importing countries is linked to the physical export of these chemicals. An «alert package» of infor-

mation will be provided when export «is expected or about to occur», and more detailed information will be furnished subsequently at the request of the importing country. This will enable importing countries to make «timely» and «informed» decisions about the chemical.

The information will be provided not only to OECD Member countries but also to non-Member countries including those Third World countries with probably the greatest need for assistance in relation to exports of hazardous chemicals.

Implementation of the recommendation will require some OECD countries to set up new procedures. Discussion of these procedures, which are also dealt with in the recommendation, required a thorough scrutiny of the administrative, economic and technical questions which had to be resolved in order to achieve the underlying policy objective.

Chinesische Entsorgungsofferte

(SVA) Die Verhandlung zwischen dem westdeutschen Konsortium Internuclear Service GmbH und chinesischen Stellen sind nach Angaben des amerikanischen Nuklearinformationsdienstes Nucleonics Week soweit fortgeschritten, dass noch im Verlauf des Sommers ein Agenturvertrag unterzeichnet werden könnte. Durch diesen Vertrag erhielt Internuclear die Alleinvertretung für die Verbringung abgebrannter Brennelemente aus westeuropäischen Kernkraftwerken nach China. Für den Export abgebrannter Brennelemente nach China wäre in jedem Fall die Zustimmung der jeweiligen Regierung erforderlich. Als mögliche Kunden im chinesisch-europäischen Entsorgungsgeschäft nennt Nucleonics Week namentlich Italien, Spanien, die Niederlande, die Schweiz, Jugoslawien, Finnland und Belgien sowie Österreich. Der Generaldirektor der österreichischen Verbundgesellschaft, Walter Fremuth, hat soeben einen Chinabesuch abgeschlossen, der exploratorischen Gesprächen über die Möglichkeit der Endlagerung radioaktiver Abfälle aus dem Betrieb des Kernkraftwerkes Zwentendorf diente. Die Entsorgungsfrage spielt eine zentrale Rolle in den zur Zeit laufenden Diskussionen über eine allfällige Inbetriebnahme des einzigen österreichischen Kernkraftwerkes, dessen Nutzung seit der Volksabstimmung vom November 1978 blockiert ist.

Energiesparmassnahmen und Radonkonzentration in Wohnräumen

(SVA) Die Abdichtung von Gebäuden zwecks Energieeinsparung zieht eine vermehrte Konzentration des Edelgases Radon in den Wohnräumen nach sich. Daraus resultiert für die Hausbewohner eine oft erhebliche Erhöhung der Strahlenbelastung und damit des Lungenkrebsrisikos. Aus der Erforschung dieses seit einigen Jahren quantitativ intensiv untersuchten Zusammenhangs ist auch das Eidgenössische Institut für Reaktorforschung (EIR) in Würenlingen beteiligt. In einem soeben vom EIR veröffentlichten Bericht vermittelt W. Burkart nun einen knappen und allgemein verständlichen Überblick über das derzeitige Wissen zum Radonproblem.

Der Leser erfährt zunächst Grundlegendes über Radioaktivität und Strahlenexposition sowie über Eigenschaften und Wirkung des Radons. Dann geht der Autor auf die in der Schweiz bisher ermittelten Messresultate zur Radonkonzentration in Wohnhäusern ein und stellt Methode und Ergebnisse von Messungen über den Einfluss von Energiesparmassnahmen auf die Radonkonzentration in der Innenluft vor. Ein weiteres Kapitel, in dem unter anderem auf schwedische und amerikanische Untersuchungen abgestellt wird, ist dem Zusammenhang zwischen Radonkonzentration und Lungenkrebsrisiko gewidmet. Die kleine Studie mündet in allgemein gehaltene Empfehlungen, wie dem Dilemma zwischen Energiesparen und Strahlenschutz begegnet werden kann, z.B. mittels Lüftungen und Schutzanstrichen sowie Kunststoffbeschichtungen in Kellern. (Werner Burkart, Radon und seine Zerfallsprodukte in Wohnräumen: Abschätzung von Strahlenexposition und Risiko für in der Schweiz gemessene Radon-Pegel, EIR-Bericht 512, Würenlingen 1984, 32 Seiten.)

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

- Brügger Paul*, Dr.chem. Uni Fribourg, Steinackerstrasse 36, 4147 Aesch
- Clausen Martin*, Dipl.Chem. ETHZ, Doktorand, Birchstrasse 72, 8057 Zürich
- Di Menna Nicolas*, Stud. chem. HTL Winterthur, Brunnigasse 8, 8708 Männedorf
- Kuyas Cemal*, Biochemiker, Dr. phil. nat. Uni Bern, Muristr. 12, 3006 Bern
- Losli Salvatore*, Dr. 's Sciences Ing.-Chim., Uni Genève, 8, ch. Fies de Chapitre, 1231 Petit Lancy/Genève
- Marti Hans-Rudolf*, Dr. sc. tech. ETHZ, Bergliweg 2, 4665 Künigoldingen
- Pregosin Paul S.*, PD Dr. ETHZ, Universitätsstrasse 6, 8092 Zürich
- Schlatter Hans-Rudolf*, Dr. chem. ETHZ, Ulmenweg 2, 4800 Zofingen
- Winzeler Heinz B.*, Prof., Dr. ETHZ, Im Eichbühl 39, 8405 Winterthur

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

Chronik

Ehrungen

Prof. Dr. *Werner Arber* wurde zum Foreign Honorary Member of the American Academy of Arts and Sciences, Cambridge, ernannt.

Hochschulnachrichten

Université de Genève

Nomination de M. *Paul Tissot* aux fonctions de professeur adjoint au département de chimie minérale, analytique et appliquée.

Universität Zürich

Dr. *Claus Heizmann* erhielt die *Venia legendi* für das Fach Biochemie.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Zu Privatdozenten wurden ernannt:

- Dr. *György Bor*, Technisch-chemisches Laboratorium, für Anorganische Chemie der Werkstoffe.
- Dr. *Giambattista Consiglio*, Technisch-Chemisches Laboratorium, für Technische Chemie.
- Dr. *Peter Hans Santschi*, Gastdozent an der EAWAG, für Isotopengeochemie.

Prof. Dr. W.F. Berg † (1908-1984)

Am 13. Juli starb in Zürich Prof. Dr. *Wolfgang F. Berg*, der frühere Leiter des Photographischen Institutes an der ETH Zürich in seinem 77. Lebensjahr.

Anlässlich seines 70. Geburtstages wurde über sein Wirken eingehend berichtet [Chimia 32, 105 (1978)]. Seither waren es vor allem zwei Themenkreise, die ihn intensiv beschäftigten. Der eine betraf den Aufbau der photographischen Forschung in China. Drei längere Aufenthalte im fernen Osten wurden benutzt, um der noch in den Kinderschuhen steckenden photographischen Forschung Chinas den internationalen Anschluss zu verschaffen. Damit in Zusammenhang stand seine zweite wichtige Aufgabe: Er war Präsident des Internationalen Komitees für wissenschaftliche Photographie (ICPS) und koordinierte in dieser Funktion die internationale Zusammenarbeit auf diesem Forschungsgebiet. Durch seinen Tod verlor die wissenschaftliche Photographie ihre Leiterpersönlichkeit. Es wird nicht leicht sein, ihn zu ersetzen.

Wir sind ihm alle dankbar für das, was er für unsere Wissenschaft getan hat.

H. Zwicky

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft

1. November 1984: Prof. Dr. *Ch. Tamm* (Institut für Organische Chemie, Universität Basel), Giftstoffe aus Schimmelpilzen.

15. November 1984: Prof. Dr. *H. Günther* (Universität Gesamthochschule Siegen, D-5900 Siegen), Moderne Pulsmethoden in der hochauflösenden NMR-Spektroskopie — physikalische Hintergründe und chemische Anwendungen.

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

Berner Chemische Gesellschaft

14. November 1984: Dr. *F. Schwarzenbach* (Eidg. Anstalt für das forstliche Versuchswesen, 8903 Birmenstorf), Waldschaden — Entwicklung und Immissionen.

(Um 16.30 Uhr im Hörsaal 16, Erdgeschoss Nordblock, der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, Bern).

Chemische Gesellschaft Fribourg

13. November 1984: Prof. Dr. *A. Dondoni* (Università di Ferrara, Laboratoria di Chimica Organica, I-44100 Ferrara), New Perspectives in Thiazole Chemistry.

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

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

31. Oktober 1984: Prof. Dr. E. Pungor (Institut für analytische Chemie, Technische Universität, Budapest/Ungarn), Electrochemical Sensors.

(Um 17.15 Uhr im Amphithéâtre du Bâtiment de Biologie, Université de Lausanne, Dorigny.)

Chemische Gesellschaft Zürich

31. Oktober 1984: Prof. Dr. M. Lahav (The Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel), Spontaneous Asymmetric Transformations in Chiral and Centrosymmetric Crystals.

14. November 1984: Prof. Dr. R. Kaptein (University of Groningen, The Netherlands), NMR Studies on Protein — DNA Recognition: Lac Repressor — Operator Interaction.

(Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D 2 ETH-Zürich, Universitätsstrasse 6, 8092 Zürich.)

Gottlieb Duttweiler Institut

Computergestützte Analytik im Umweltschutz

28. November 1984, Park «Im Grüene», Rüschlikon/Zürich.

Tagungsleiter: Prof. R. W. Frei (Amsterdam)

Programm und Anmeldung bei Gottlieb Duttweiler Institut, CH-8803 Rüschlikon. Telefon: Büro Zürich (01) 4613716.

Ausland**IAEO-Seminar über Lebensmittelbestrahlung**

Orlando (Florida/USA)

4.-8 März 1985

Bundesamt für Bildung und Wissenschaft, Postfach 2732, 3001 Bern.

IUPAC-Tagungen

— Noncrystalline Order in Polymers.

May 27-30. 1985 in Naples, Italy (Prof. Dr. P. Corradini, Dipartimento di Napoli, Università di Napoli, Via Mezzocannone 4, I-80134 Napoli, Italy).

— Plasma Chemistry

July 1-5. 1985 in Eindhoven, Netherlands (Prof. D.C. Schram, Department of Physics, Technische Hogeschool Eindhoven, P.O. Box 513, NL-5600 MB Eindhoven, Netherlands).

— Aromatic Compounds

July 15-19. 1985 in St. Andrews, UK (Dr. P.J. Garratt, Department of Chemistry, University College London, 20 Gordon Street, London WC1H OAJ, UK).

Buchbesprechungen

Wasser — eine Dokumentation über Wasser und Gewässerschutz

Herausgegeben von Cer Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), 1983. 164 Seiten, Preis: Fr. 30.—. Erhältlich bei EAWAG, 8600 Dübendorf.

Der aktuelle Stand des Wissens sowie die wertvollen Erfahrungen, die in einzelnen Gewässerschutzprojekten gewonnen wurden, sind durch verschiedene an der EAWAG tätigen Autoren zusammengefasst.

In konzentrierter, aber leicht verständlicher Form enthält der Band Grundlagen und Fallbeispiele zu folgenden Themen:

Stehende Gewässer — Der See als Lebensraum für Kleinlebewesen — Fließgewässer — Grundwasser — Prozesse in natürlichen Gewässern — Wasseranalytik — Verfahrenstechnik — Abfallbewirtschaftung — Gewässerschutz-Planung — Probleme der Wasserversorgung und Entsorgung in Entwicklungsländern.

Die einprägsamen Formulierungen und die zahlreichen, instruktiven Abbildungen sprechen nicht nur den Fachmann an, sondern erlauben es, das Werk generell als Einführung in die Zusammenhänge und aktuellen Probleme des Themenkreises Wasser zu empfehlen. Das übersichtlich gestaltete und reich illustrierte Buch wird durch ein Schlagwortverzeichnis und ein umfassendes Literaturverzeichnis ergänzt.

H.-P. Fahrni

Oscillations in Chemical Reactions.

Topics in Current Chemistry. Vol. 118.

Managing Editor: F.L. Boschke.

1983. 66 figs. 11 tabs. VII + 121 pages.

Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 62.—.

Le but de cet ouvrage est de montrer comment la théorie de la stabilité des systèmes physiques peut aider à comprendre l'existence des

réactions chimiques oscillantes. Chaque réaction chimique oscillante, qui a été le plus étudiée jusqu'à nos jours (Première partie du livre), est traitée comme un système dynamique auquel correspond son propre modèle mathématique. Celui-ci est composé d'une suite d'équations différentielles établies par rapport à la cinétique chimique pour l'ensemble des réactions chimiques constituant le mécanisme réactionnel du système étudié. Les solutions de ces équations prévoient à la fois l'existence des états stationnaires et des états oscillants. La comparaison entre les faits expérimentaux et la prévision théorique débouche sur une connaissance plus approfondie de ces phénomènes. L'une des parties les plus intéressantes concerne la prévision théorique d'autres états possibles pour les systèmes étudiés, d'où la suggestion de nouvelles voies de recherche.

Dans la deuxième partie de l'ouvrage, on trouve un exposé clair et concis, non seulement des études en cours des nouvelles réactions chimiques oscillantes, mais encore des méthodes expérimentales élaborées et des indications pour aborder l'analyse globale de ces phénomènes.

Enfin, il faut signaler que les auteurs de ce livre, ayant pris eux-mêmes une part importante dans l'étude de ce type de réactions, n'ont négligé aucune référence bibliographique relative aux travaux qui se rapportent sur les sujets exposés. Nous conseillons vivement la lecture de ce livre.

D. Janjic

Lebensmittelchemie

Heidelberger Taschenbücher, Band 228. Von W. Baltes. 1983. 79 Abb. XI + 352 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Geheftet DM 38.—.

Das «Büchlein» (wie der Autor es im Vorwort nennt) entstand aus mehrjährigen Vorlesungen für Lebensmittel-Technologen an der Technischen Universität Berlin. Es richtet sich nicht eigentlich an Lebensmittelchemiker, sondern vielmehr an solche Studenten, die Lebensmittelchemie im Nebenfach studieren, wie beispielsweise Mediziner, Lebensmittel-Technologen, Ökotrophologen und Di-

plomchemiker. Es ist nicht leicht, das überaus grosse und vielfältige Gebiet der Lebensmittelchemie in ein Taschenbuch zu kondensieren, da Lebensmittelchemie ja nicht nur aus Chemie, sondern u.a. auch aus Warenkunde, Technologie, Mikrobiologie, Toxikologie und Lebensmittelrecht besteht. Dennoch ist es dem Autor gelungen, einen durchaus ansprechenden Abriss der Lebensmittelchemie zu geben, der nicht zuletzt dank der zahlreichen Strukturformeln auch den Chemiker anzusprechen vermag. Das Buch ist nach bewährten Prinzipien aufgebaut und behandelt zunächst die natürlichen Inhaltsstoffe und anschliessend die einzelnen Lebensmittelkategorien mit ihren chemisch-technologischen Aspekten. Das Trinkwasser wird nicht ausgeklammert, bedürfte allerdings teilweise einer sachlichen Überarbeitung. Eingehend behandelt werden die wichtigen Gebiete der Haltbarmachung, der Zusatzstoffe und der Schadstoffe (Rückstände und Verunreinigungen), ferner der Aromabildung in Lebensmitteln. Ein Kapitel über den Aufbau des deutschen Lebensmittelrechts und seine Beziehungen zum EG-Recht beschliesst das Werk, das insgesamt einen ausgewogenen Überblick über die gesamte Lebensmittelchemie vermittelt.

E. Baumgartner

Genetische Herkunft und Zukunft des Menschen

Herausgegeben von Eberhard Passarge. Autoren der 9 Kapitel: H. Schriefers, E. Passarge, F. Vogel, B. Dutrillaux, K. Sperling, H. Lehmann, F. Oesch, C. Vogel und W. Lenz. 1983. X + 193 Seiten mit 52 Abbildungen und 11 Tabellenj. Verlag Chemie Weinheim/Deerfield Beach/Florida/Basel. Broschur DM 42.—.

Es handelt sich um einen Vortragszyklus, der im Wintersemester 1981/82 am Klinikum Essen für Hörer aller Fakultäten durchgeführt wurde. Eine prägnant orientierende, detaillierte Zusammenfassung, sowie ein weiterführendes Literaturverzeichnis ergänzen jeden der insgesamt 9 Beiträge. Im Anhang findet man alphabetisch geordnet die wichtigsten Fachausdrücke mit ihren Ergänzungen. Neben hervorragenden Ergebnissen wie etwa der jüngst realisierten Nucleotidsequenzanalyse der Gene für Immunglobuline und Hämoglobin, werden auch immanente Grenzen der Humangenetik sichtbar. Gerade im Ausmass genunabhängiger Informationsübertragung liegt ein Grundzug menschlicher Evolution, in der Eigendynamik kultureller Entwicklung. Und hier zeigt sich, dass «Erb- und Lernkomponenten im sozialen Verhalten schwer entwirrbar sind». Überraschend genug fügen sich andererseits die umstrittenen IQ-Werte in eine Normalverteilungskurve, nicht anders wie Körpergrösse oder Menarchealter, Ausdruck der Zufälligkeit multifaktorieller Vererbung. In einem gewissen Gegensatz zum Buchtitel behandelt keiner der Referenten ausdrücklich Zukunftsfragen oder deutet auch nur an, dass der Mensch unter Umständen eine grosse Zukunft schon hinter sich hat.

Abschnitt 1 und 2 gehen auf prinzipielle Fragen der Abstammungslehre ein. «Dem Schöpferischen, da es eine Erklärung gefunden hat», wird der einfache Name Evolution gegeben, beherrscht vom Zufall genetischer Variation, von unaufhörlicher Selektion. Darwin wäre bei einer für ihn ungelösten Frage behaftet worden, hätte ihn sein theologischer Disputationsgegner darauf angesprochen, wie sich altruistisches kooperatives Verhalten mit der «Lehre vom Eigennutz» vertrage. Die theoriekonforme Behandlung dieser Frage ist ein Werk der zwei letzten Jahrzehnte.

Wem es vergönnt ist, gegenwärtig im American Museum of Natural History, New York, zu einer show vereinigte Hominidenfossilien aus dem Zeitraum der letzten 4 Mio Jahre ehrfürchtig zu betrachten, (Science, 4 may 1984, «Ancestors worshiped») der würde intuitiv wohl auf grosse Änderungen im Genbestand schliessen. Chromosomenkarte, Gen- und Genproduktanalyse auf Stammbaumanprüche angewandt, deuten eher darauf hin, dass sich Regulation und Expression der Strukturgene — und nicht sie selbst — entscheidend verändert haben.

Doch hier liegt noch ein weites, offenes Feld. Kaum etwas ist bisher über die biologische Bedeutung der Genomorganisation höherer Organismen bekannt, jenem Muster aus Einzelkopien und repetiti-

ven Sequenzen. Primäre Genprodukte sind nicht die einfachen Spiegelbilder des Genoms, wie ursprünglich angenommen und auch die Definition des Gens hat einen tiefgreifenden Wandel durchgemacht. Austausch von genetischem Material in der Natur, möglicherweise über den Weg viralen Austauschs, ist weiter verbreitet als erwartet. Ein Beispiel ist das Vorkommen einer Hämoglobinart in Wurzelknöllchen von Leguminosen. Die Ausführungen über Hämoglobine und Immunglobuline sind fesselnde Lektüre für den medizinisch Interessierten.

Zwei Kapitel befassen sich mit besonders verpflichtenden Erkenntnissen. Da ist einmal die Einsicht, dass die Mutationsrate für den Mensch so tief wie möglich gehalten werden muss, weil ja die meisten Mutationen schädlich sind. Besondere Beachtung erheischt auch die Tatsache, dass die ererbten Enzymsysteme mit ihren Stoffwechselmechanismen heute vielen neuen chemischen Substanzen gegenüberstehen, auf die sie nicht eingestellt sind. Daraus ergeben sich besondere Probleme, z.B. auch bei toxikologischen Tests.

Wer im Beitrag über «Genetik und Evolution des Sozialverhaltens» nach «Ansatzpunkten für Lösungsmöglichkeiten» sucht, wie sie im Vorwort in Aussicht gestellt werden, wird je nachdem enttäuscht oder über die vorsichtige Zurückhaltung des Autors erfreut sein. Mit viel Takt wird abschliessend das Thema «Chancengleichheit und biologische Ungleichheit» behandelt, mit einem Hinweis auf bildungspolitische Versuche zur Realisierung von Chancengleichheit — die nicht darin bestehen kann, dass alle zur selben Zeit ins Ziel transportiert werden. Das Buch bietet reiches Material, dem eine kurze Besprechung kaum gerecht wird.

W. Mühlemann

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

(Keine Besprechung)

Physikalische Chemie.

Von Gordon M. Barrow. Friedr. Vieweg + Sohn Braunschweig/Wiesbaden; Bohmann Verlag Wien.

Tabellen zur Chemie Grundlagen für das Chemische Rechnen in Ausbildung und Beruf.

Von U. Hübschmann und E. Links. Verlag Handwerk und Technik GmbH Hamburg.

Grosse Naturforscher, Band 45: Otto Hahn. Ein Forscherleben unserer Zeit.

Von W. Gerlach und D. Hahn. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart.

Grenzflächenaktive Athylenoxid-Addukte — ihre Herstellung, Eigenschaften, Anwendung und Analyse. Ergänzungsband 1984.

Von N. Schönfeldt. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart.

Neue Druckschriften

Gedanken über den Stand der internationalen Handelsbeziehungen

A. Dunkel. Generaldirektor des GATT, Genf
Referat anlässlich der 102. ordentlichen Generalversammlung der SGCI, Genf, 14./15. Juni 1984

Umweltschutz und Energiefragen

Dr. M. Moret, Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI)
Präsidialansprache anlässlich der 102. ordentlichen Generalversammlung der SGCI, Genf, 14./15. Juni 1984

CHIMIA-Report

Berichte und Informationen aus Industrie und Wirtschaft

Laboratoriums- und Apparatechnik

2301-002 Stromversorger

Macrodrive 1

1000 Volt, 400 mA, 200 Watt, eingebauter Timer.

Dieser Stromversorger ist besonders für SDS-Gelelektrophorese, Immunelektrophorese und 2D-Techniken geeignet; auch für IEF und Elektrobloiting einsetzbar. Die exakte Einstellung der Parameter ermöglicht auch den Einsatz für Mikrotechniken, präparative Arbeiten und elektrisches Entfärben;



Spannungs- und stromstärkestabilisiertes Netzgerät mit automatischer Umschaltung. Zwei Elektrophoresekammern können angeschlossen werden. Grosse digitale LED-Anzeige zum genauen Einstellen und ablesen von Spannung, Stromstärke und Zeit. Automatische Umschaltung von hoher Stromstärke zu hoher Voltzahl, je nach Versuchsbedingungen. Der Stromversorger ist mit Sicherheitsanschlüssen, Fehlerstromschutzschaltung und Ueberladungsschutz ausgerüstet; konstante Spannung und konstante Stromstärke mit automatischer Umschaltung auf die vorher eingestellten Werte. Zusätzliche Informationen erhalten Sie mit

Leserdienst 50

Feuchte- und Temperaturmessgerät

Das handliche Messgerät MIK-2000 von Novasina ermöglicht eine schnelle und präzise Bestimmung der Feuchte und Temperatur in Produktions-, Lager-, Computer-, Büro-, Aufenthalts-, Operationsräumen usw. Auch in Druckereien, Gewächshäusern, Archiven und Museen steht der MIK-2000 im Einsatz. Die Anzeige erfolgt direkt in % relativer Feuchte, bzw. in °C. Einzigartig auf dem Gebiet der Feuchtemesstechnik ist der Sen-



sensorcheck. Dieser von der Schweizer Firma Novasina eigens entwickelte Feuchtestandard erfüllt die Bestimmungen des NBS (National Bureau of Standards of USA). Damit ist eine genaue Überprüfung des MIK-2000 gewährleistet. Der Sensorcheck wird auch für die Nacheichung, die vom Anwender selber durchgeführt werden kann, eingesetzt. Für Feuchtigkeits- und Temperaturmessungen von Papierstapeln, Granulaten, Pulvern usw. wird der dazu lieferbare Schwertgeber am MIK-2000 angeschlossen. Im weiteren ist ein Messgeber für Mauerwerk-Messungen erhältlich. Für Messungen in Kanälen wird die Messzelle auf ein Verlängerungsrohr gesteckt.

Technische Daten

Messbereich:	10...95% rF / -10...+50°C
Reproduzierbarkeit:	± 0,5% rF / ± 0,2°C
Genauigkeit	± 2% rF bei
Feuchte:	Zimmertemperatur
Genauigkeit	± 0,7°C über
Temperatur	gesamten Messbereich
Speisung	9 V Batterie
Abmessungen:	70 × 40 × 265 mm
Gewicht:	250 g

Leserdienst 51

Fortschritte in der Röntgenspektroskopie leichter Elemente

Die Leistungsfähigkeit des Philips-Sequenzspektrometers PW 1400 hinsichtlich der quantitativen Bestimmung leichter Elemente wird durch einen neuen Monochromator «Kristall» beträchtlich verbessert. Das neue Material mit der Bezeichnung PX-1 ersetzt den üblichen TIAP-Kristall.

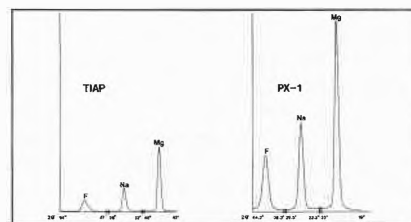
PX-1 besteht aus einer Vielschichtstruktur, die mit einer bei Halbleitern üblichen Technologie hergestellt wird. Schichten aus schweren und leichten Atomen, die einige Nanometer dick sind, werden im Wechsel auf einem Silicium-Substrat abgeschieden. Diese kristallähnliche periodische Struktur bildet einen sehr guten Monochromator für die Röntgenstrahlung.

PX-1 ergibt bei der Bestimmung von Fluor, Natrium und Magnesium eine um mehr als das Dreifache erhöhte Intensität. Zusammen mit der kürzlich eingeführten Scandium-Seitenfensterröhre lässt sich eine Erhöhung bis auf das Sechsfache erreichen. Weitere Vorteile von PX-1 gegenüber TIAP sind Langzeitstabilität, Ungiftigkeit und schwächere Reflexionen höherer Ordnung.

Zusatz für die Kohlenstoffbestimmung

Der für das PW 1400 entwickelte Zusatz enthält gleichfalls einen speziellen Monochromator. Auch hier führt die Verwendung der Scandium-Röhre zu optimalen Ergebnissen. Die Bestimmung des Kohlenstoffs in niedrig legiertem Stahl ergab folgende Werte:

Empfindlichkeit:	85 Zählimpulse/s/%
Untere Nachweisgrenze (100 s):	0,05%
Standardabweichung (im Bereich 0-0,8% Stahl):	0,015%



Vergleich der Röntgenintensitäten zwischen altem TIAP Kristall und neuem PX-1 Kristall. (Philips Pressebild)

Untergrund: 125 Zählpulse/s
Mit diesem Zusatz lässt sich die Empfindlichkeit um das Fünf- bis Zehnfache gegenüber den üblicherweise verwendeten Bleistearat-Kristallen erhöhen. Die Ergebnisse wurden mit einem Argon-Methan-Durchflusszähler erzielt, wie er für die Bestimmung anderer, leichter Elemente benutzt wird. Ein aufwendiger Übergang zu speziellen Zählergasen wie Helium/Kohlendioxid ist nicht erforderlich.

Damit wird das Bestimmen von Kohlenstoff in Stahloberflächen zur Routineangelegenheit. **Leserdienst 52**

Modell AD-6, eine neue micorprozessor-gesteuerte Ultra-Mikro-Waage von Perkin-Elmer

Die neue Ultra-Mikrowaage Modell AD-6 weist verschiedene Merkmale auf, welche die Aufgabe des Wägens mehr denn je vereinfachen. Eigenschaften wie automatischer Nullabgleich und Tarierung sowie die einfache Kalibrierung wird der Anwender besonders schätzen. Das Modell AD-6 ist mit einem Speicher für 899 Proben versehen und erlaubt die additive und multiplikative Aufteilung von Gewichten und bietet überdies eine benutzerfreundliche Statistikfunktion.



Die Steuereinheit enthält eine Tastatur mit einer Doppel-LCD-Anzeige und eine Zubehör-schublade für das Aufbewahren von Pinzetten und Gewichten.

Das separate Wägemodul ist sowohl von links als auch von rechts her zugänglich, wobei eine einzigartige Schalenhalterung die Probenhandhabung wesentlich erleichtert.

Die Ultra-Mikrowaage AD-6 hat einen Wiegebereich von 5 g und eine Auflösung von 0,1 Mikrogramm. Ein RS232C-Schnittstellen-Zubehör erlaubt die Ergänzung durch einen Drucker Modell 660 und den Anschluss an ein Computersystem.

Für weitere Informationen **Leserdienst 53**

«Serie 7», ein neuer Begriff in der Thermoanalyse:

Basierend auf dem Laborcomputer 7500 und basierend auf den hervorragend bewährten Messprinzipien in DSC und Thermogravime-



trie hat Perkin-Elmer ein Thermoanalyse-System entwickelt, das in Schnelligkeit, Auflösungsvermögen und Nachweisgrenzen bisher unerreichte, neue Massstäbe setzt. Neben dem fast schon zur Gewohnheit gewordenen Komfort bei Datenspeicherung, Auswertung und Darstellung der Messkurven und Resultate, ist es bei diesem System möglich, zwei Messmodule (z.B. DSC und TG) gleichzeitig, aber mit völlig verschiedenen Analysenparametern zu betreiben oder neben einer laufenden Messung gespeicherte Datensätze (Messkurven) auszuwerten. Selbstverständlich ist der Laborcomputer 7500 für andere Analysetechniken bei Perkin-Elmer wie IR, AS und GC ebenso einsetzbar wie für eine Vielzahl von anderen Aufgaben im Labor (Analysen-, Proben-Management, Berichte). Programmiersprachen sind Fortran und Basic. Für weitere Informationen **Leserdienst 54**

Problemlose Füllstandüberwachung von Flüssigkeiten

Der neue, kompakte und preisgünstige Resonanzgrenzschalter Vegator 280 funktioniert auch einwandfrei, wo Schwimmerschalter Schwierigkeiten bereiten, z.B. bei Turbulen-



zen, bei zähflüssigen Medien, bei rauhem Betrieb ohne Möglichkeit der Wartung. Alle mit der Flüssigkeit in Berührung kommenden Teile sind aus Edelstahl 1.4301.

Das Gerät funktioniert ohne Abgleich! Das Ausgangsrelais hat einen potentialfreien Umschalt-Kontakt und kann in Arbeits- und Ruhestrom betrieben werden. Die aussen sichtbare Kontrolllampe leuchtet bei abgefallenem Relais. **Leserdienst 55**

HPLC-Computer

Die neue Daten und Chromatographie Kontrollstation von Waters erlaubt dem HPLC Anwender einfach und schnell Methoden aufzubauen und sämtliche Funktionen von einem Tastenfeld zu kontrollieren. Das Modell 840 ist eine Kombination aus Digital Professional 350 Computer und Waters Expert Chromatographie Software, entwickelt für die einfache und leistungsfähige Datenreduktion und HPLC Systemkontrolle. Die



Station erlaubt dem Experten über «Quick-Set» Befehle Methoden rasch aufzubauen und Analysen zu fahren. Der Neuanwender wird Schritt für Schritt vom Computer instruiert und begleitet. Der Chromatographievorgang kann während der Analyse ohne Zeitverzögerung direkt am Bildschirm verfolgt werden oder Rohdaten können gespeichert werden, während der Bildschirm für andere Arbeiten eingesetzt wird. Das System ist mit einem Winchester Hard Disk für die Speicherung von Methoden und Rohdaten ausgerüstet. Eine Langzeitspeicherung von Methoden und Daten erfolgt über das Doppel-Floppy-Disk System. Diese Daten können jederzeit wiederholt abgerufen werden, etwa für eine Neuberechnung oder Kontrollzwecke. Zusätzlich können Integrations-Methoden in Sekundenschnelle geändert werden um eine optimale Datenauswertung zu erzielen oder man braucht die exklusive Waters Scanner Routine, mit der man einfach und schnell individuelle Peaks neu berechnen lassen kann. Optimiert für Waters HPLC-Systeme besteht die M840 Daten und Chromatographie Kontrollstation aus einem Digital Professional 350 Computer, Monochrome CRT, 10 Megabyte Winchester Hard Disk, zwei 400 Kilobyte Floppy Disk Drivers, LA 50 Graphics Printer, System oder Detektor Interface Modul und Waters Expert Chromatographie Software. **Leserdienst 56**

Mobile Labor-Abzugskapelle für kleine Budgets

Das Hantieren mit übelriechenden Substanzen ist eine echte Plage. Der Einbau einer klassischen Abzugskapelle mit Anschluss an ein Abluftsystem ist oft nur mit hohem Aufwand machbar. Eine weitere Hürde sind die hohen Betriebskosten, insbesondere während der Heizperiode oder wenn teure, kli-



matisierte Laborluft fortgeblasen werden muss.

Die abgebildete Kapelle bietet in vielen Fällen die Lösung für stinkende Probleme. Sie arbeitet im Umluftverfahren. Die aus dem Kapellenraum abgesaugte Luft wird in eingebauten Filtersystemen gereinigt und wieder in den Raum zurückgeführt. Es stehen 8 verschiedene Filterkombinationen zur Verfügung. Sie sichern diesem interessanten Arbeitshilfsmittel ein breites Anwendungsspektrum und eine hohe Flexibilität.

Die Kapelle benötigt ausser einer Normsteckdose keine Hausinstallationen.

Leserdienst 57

Anemometer im Taschenformat

Das neue Mini-Air® IV-Messgerät von Schiltknecht ist das kleinste auf dem Markt erhältliche Flügelradanemometer. Oft müssen Strömungsmessungen auf Leitern oder sonstwie schlecht zugänglichen Stellen vorgenommen werden. Deshalb wurde bei der Entwicklung speziell Wert auf Bedienungskomfort und Sicherheit gelegt. Das Mini-Air® IV kann mit nur einer Hand bedient werden, während die andere festen Halt bietet. Das Anzeigegerät liegt funktionsrichtig in der Hand. Alle Bedienelemente sind mit dem Zeigfinger erreichbar. Eine in der



Gehäuserückseite vorgesehene Klemmführung erlaubt die Halterung des Messfühlers und dessen Verlängerungen. Damit bei einsehbarer Messteilen (z.B. Kanalmessungen) durch Schräganströmung des Messfüh-

lers keine unerwarteten Fehler entstehen, hat Schiltknecht spezielle «Streamline»-Messfühler entwickelt, die im Gegensatz zu herkömmlichen Messfühlern mit zylindrischem Kopfgehäuse eine sehr viel kleinere Richtungsabhängigkeit aufweisen. Dank der Mittelwertmessung kann durch Abfahren eines Strömungsquerschnittes die Durchflussmenge direkt aus einer einzigen Messung bestimmt werden. Je nach Anwendung kann Langzeit- (ca. 22s) oder Kurzzeitmessung (ca. 5s) gewählt werden. Verschiedene Messfühler erlauben eine Messbereichspanne von 0,1-40 m/s zu überdecken. Mit der als Zubehör lieferbaren Drehzahlsonde kann aber auch z.B. die Ventilatorzahl gleich mitbestimmt werden. Alle Messwerte werden gespeichert und stehen für die bequeme Protokollierung beliebig lange zur Verfügung.

Leserdienst 58

Plasmakon S 35, Flexibilität in der ICP-Spektroskopie

Das Plasmakon S 35 ist ein kombiniertes Simultan/Sequenz-Spektrometer, das analytische Flexibilität und hohe Messgeschwindigkeit kombiniert.

Der HF-Teil des Gerätes besteht aus einem quarzgesteuerten Hochfrequenzgenerator mit 3,5 kW Leistung. Die Gasregelung erfolgt vollautomatisch über sogenannte Mass-Flow-Kontroller, was eine sehr reproduzierbare Gaseinstellung gewährleistet. Der Polychromator hat eine Brennweite von 0,75 m und eine Kapazität von 48 Kanälen. Der Monochromator hat 0,6 m Brennweite. Das Besondere am Plasmakon-Monochromator ist der Winkelkodierer. Dieser ist starr mit der Gitterachse verbunden, wodurch jegliches mechanisches Spiel eliminiert wird.

Durch den Winkelkodierer können Peakma-

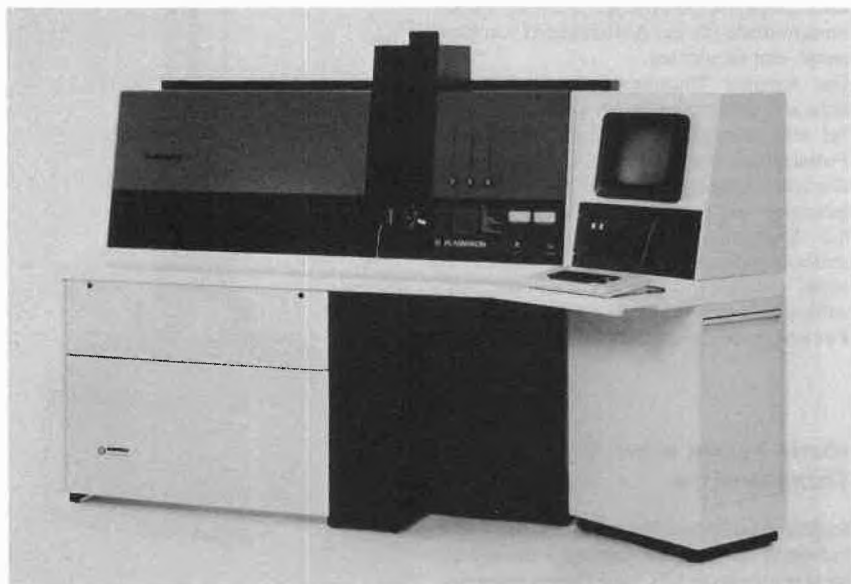
xima mit einer Genauigkeit von 0,0015 nm angesteuert werden. Das Bild des Plasmas erfolgt durch eine rechnergesteuerte Spiegeloptik. Ein zerlegbarer Brenner mit Al_2O_3 -Kapillare ermöglicht die Verwendung von Flussäure.

Das Softwarepaket beinhaltet

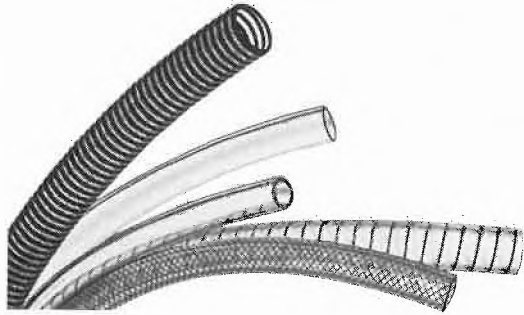
- quantitative Analyse sequentiell,
- quantitative Analyse simultan
- halbquantitative Analyse,
- qualitative Analyse.

Das Plasmakon S 35 mit Simultan/Sequenz-Optik liegt in einer preislichen Größenordnung, wo bisher nur reine Sequenzgeräte zu finden waren. Wird es vorerst nur als Sequenzgerät geliefert, kann es auch zu einem späteren Zeitpunkt mit dem Simultanteil nachgerüstet werden.

Leserdienst 59



Die Transparenten aus Kunststoffen mit und ohne Verstärkung für jeden Zweck



- Weich-PVC, mit oder ohne Gewebeeinlagen, mit oder ohne Stahldrahtspirale
- TYGON®-Schläuche für Lebensmittel
- FLEXTRACT® und HELIFLEX® – die Hausmarken
- Und alles Zubehör wie Briden und Armaturen

Verlangen Sie unsere Unterlagen unter Kenn-Nr. 2.06

maagtechnic
gummimaag

Maag Technic AG, CH-8600 Dübendorf I, (01) 821 31 31, Ecublens – Bern-Wabern – Basel – St.Gallen-Neudorf

Flexible PTFE-Hochdruckschläuche sind beständig gegen alle Medien und hohe Temperaturen



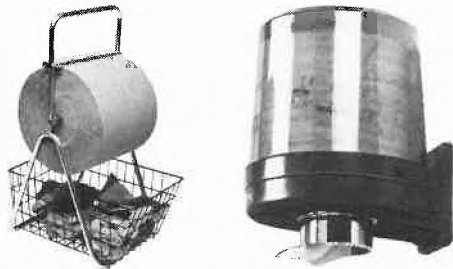
- Für hohe Drücke
- Für Temperaturen bis 250°C
- Seele beständig gegen alle Chemikalien
- Umflechtung aus rostfreiem Stahldraht

Verlangen Sie unsere Unterlagen unter Kenn-Nr. 5.03

maagtechnic
gummimaag

Maag Technic AG, CH-8600 Dübendorf I, (01) 821 31 31, Ecublens – Bern-Wabern – Basel – St.Gallen-Neudorf
Vertretung für Liechtenstein: Nigg Automation AG, 9490 Vaduz, (075) 261 31

Reinigungspapiere für billige und sichere Sauberkeit halten wir in allen Qualitäten zu Ihrer Verfügung



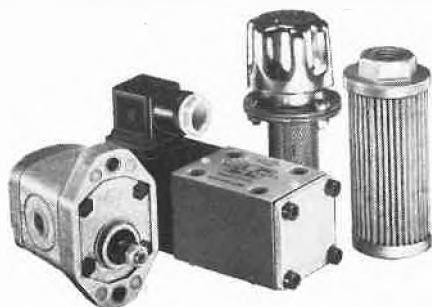
- Reinigungspapiere in Rollen mit Dispensern für alle Anwendungen
- Hochsaugfähige Handtücher
- Flusenfreie Soft- und Vliestücher
- Staubbindetücher antistatisch

Verlangen Sie unsere Unterlagen unter Kenn-Nr. 7.06

maagtechnic
gummimaag

Maag Technic AG, CH-8600 Dübendorf I, (01) 821 31 31, Ecublens – Bern-Wabern – Basel – St.Gallen-Neudorf

A propos Ölhydraulik: Bei uns finden Sie alle Komponenten



- Pumpen und Motoren
- Zwischenflanschen und Kupplungen
- Ventile
- Handsteuerschieber
- Filter und weiteres Zubehör
- Auch komplette Aggregate
- Und natürlich alle Schläuche und Verbindungselemente

Verlangen Sie unsere Unterlagen unter Kenn-Nr. 11.05

maagtechnic
gummimaag

Maag Technic AG, CH-8600 Dübendorf I, (01) 821 31 31, Ecublens – Bern-Wabern – Basel – St.Gallen-Neudorf
Vertretung für Liechtenstein: Nigg Automation AG, 9490 Vaduz, (075) 261 31

Chemie-Wirtschaft

Industriestatistik 1983: Die Schweizer Chemie zählt 67730 Beschäftigte in 348 Betrieben.

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. Nach 1982 wurde die Industriestatistik 1983 zum zweiten Mal nach den neuen Erhebungsgrundlagen durchgeführt. Die Anpassung der Erhebungsgrundlagen der Industriestatistik an jene der Beschäftigungsstatistik hat zur Folge, dass die Ergebnisse der Industriestatistik 1983 mit denen der Vorjahre nur beschränkt vergleichbar sind.

In den 8189 Betrieben waren insgesamt 683973 Arbeitskräfte beschäftigt. Davon waren 497808 oder 72,8% Männer und 186165 oder 27,2% Frauen.

In der chemischen Industrie zählte man 348 Betriebe, d.h. 4,2% der gesamten Industriebetriebe und 67730 Beschäftigte, was 9,9% des Beschäftigungstotals in der Industrie entspricht. Von den 67730 Beschäftigten waren 50313 oder 74,3% Männer und 17417 oder 25,7% Frauen.

Ordnet man die chemische Industrie, die nach der Maschinen- und Apparateindustrie, gefolgt von der Metallindustrie den dritt-wichtigsten Industriezweig der Schweiz darstellt, nach Betriebsgrößen, so hatten 1983 8 Betriebe 0-5 Beschäftigte, 13 Betriebe 6-9 Beschäftigte, 48 Betriebe 10-19 Beschäftigte und 108 Betriebe 20-49 Beschäftigte; 79 Betriebe zählten 50-99 Beschäftigte, 44 Betriebe 100-199, 31 Betriebe 200-499, 7 Betriebe 500-999 und nur 10 Betriebe hatten über 1000 Beschäftigte.

Die Schweizer Chemie im Jahre 1983

Mit 4,2% aller Industriebetriebe und 9,9% des in der Industrie beschäftigten Personals ist die chemische Industrie nur von mittlerer Bedeutung. Aufgrund ihres Produktvolumens und des Umfangs ihrer Exporte kommt ihr in der schweizer Volkswirtschaft jedoch ein grosses Gewicht zu: Im Jahre 1983 wurden chemische Produkte im Wert von 11,51 Mrd. Fr. exportiert, was 21,4% der schweizerischen Gesamtausfuhr entspricht. Da die chemische Industrie im selben Zeitraum Waren im Wert von 6,97 Mrd. Fr. importierte, führte sie der nationalen Volkswirtschaft mit dem Aktivsaldo ihrer Handelsbilanz 4,53 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 24087 Personen beschäftigt sind (dies entspricht 35,6% des in der Chemie tätigen Personals). Basel-Land beschäftigt 6169 Personen (9,1% des Chemiepersonals) in 32 Betrieben. Die übrigen 309 Betriebe der chemischen Industrie mit 37474 Arbeitern sind: Wallis (11,5% des Chemiepersonals), Aargau (10,1%), Zürich (8,3%), Genf (4,7%), Bern (4,2%), St.Gallen (2,4%), Graubünden (2,2%) sowie Waadt (2,1%).

38,2% des Chemiepersonals in kleinen und mittleren Betrieben beschäftigt.

Die für die Schweiz, wo die Grossunternehmen eher Ausnahmen sind - nur 54 von 8189 Industrieunternehmen beschäftigen mehr als 1000 Personen (davon sind 10 Unternehmen aus der Chemiebranche) - charakteristische Vielfalt widerspiegelt sich in den folgenden Zahlen: Während 41838 Personen (61,8% 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 177 mit weniger als 50 und 154 mit 50-499 Angestellten und Arbeitern.

(Für weitere statistische Angaben siehe Broschüre «Die Schweizer Chemie in Zahlen».)

Chemische Industrie und Energiesparen

(IC) Etwa die Hälfte der Energie verbrauchen wir Schweizer in der Industrie, der Landwirtschaft, dem Gewerbe und dem berufsbedingten Verkehr. Die andere Hälfte verbrauchen wir im Haushalt und für die Freizeitgestaltung.

1982 war die schweizerische chemische Industrie mit 2,8% am Gesamtenergieverbrauch beteiligt; sie bot 68'000 Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern Arbeitsplätze, mit ihren Produkten hat sie einen Fünftel des schweizerischen Gesamtexportes bestritten und mit

über 4 Mrd. Fr. einen erheblichen Beitrag an die positive Zahlungsbilanz unseres Landes geleistet. Sie hat damit auch in grossem Masse geholfen, die Energieimporte der Schweiz zu finanzieren. Denn mehr als Dreiviertel der verbrauchten Primärenergie müssen importiert werden. Die einheimischen Quellen sind nur die Wasserkraft, das Holz und die verwerteten Abfälle. Auch das Uran der Kernkraftwerke müssen wir importieren. Deshalb heisst die einzige Alternative zu den hohen Energieimporten, die kurzfristig realisiert werden kann, Energie sparen. Für die chemische Industrie nicht ein Schlagwort, sondern tägliche Wirklichkeit schon seit Jahren.

Jeder kann durch Intelligenz, Ablegen schlechter Gewohnheiten und Entschlossenheit, Energieverschwendung ausmerzen, etwas zum Energiesparen beitragen. Das Potential ist gross, daheim, auf der Strasse und am Arbeitsplatz. So sind auch bereits Erfolge im Energiesparen zu verzeichnen. Der Gesamtenergieverbrauch ist in der Industrie nach dem ersten Ölschock 1973 stetig zurückgegangen, bis heute um 23%. Das ist nicht nur auf die allgemein schlechtere Beschäftigungslage zurückzuführen. Auch in Branchen wie in der chemischen Industrie, die ihren Export, teuerungskorrigiert, von 1978 bis 1982 um 15% steigern konnte, ist in der gleichen Zeit der Gesamtenergieverbrauch um 11% gesenkt worden. Und das trotz der Umweltschutzanlagen für die Reinigung von Abluft und Abwasser, die in den letzten Jahren in Betrieb genommen wurden und sich als ganz gewichtige Energiefresser erweisen.

Aber auch im Verbrauchersektor «Haushalt» ist seit 1978 eine Trendumkehr festzustellen. Hier hat der Energieverbrauch um rund 5% zugenommen.

Eine zweite Art von Massnahmen beruht auf besserer Wärmenutzung, besserer Dosierung, Mehrfachnutzung auf verschiedenen Temperaturniveaus, Rückgewinnung von Abwärme — in Einzelfällen mittels Wärmepumpen — usw.

Weitere Sparmassnahmen stellen die Änderungen der Produktionsprozesse dar, mit welchen besonders energieintensive Verfahrensschritte eliminiert, durch andere Operationen ersetzt, oder energetisch optimiert werden. Die Anwendung elektronischer Rechner und Mikroprozessoren gewinnt dabei an Bedeutung.

Im Gegensatz zum Wärmeverbrauch konnte der Stromverbrauch in der chemischen Industrie nicht reduziert werden. Der Strombedarf neuer Verbraucher hat die erzielten Einsparungen wieder ausgeglichen. Der Stromverbrauch war 1982 um 1,7% höher als 1978. In der übrigen Industrie hat er im gleichen Zeitraum mit 8,6% noch deutlicher zugenommen.

Forschung, Wissenschaft

Zwei-Photonen-Spektroskopie innerhalb der Dopplerbreite — ein neuer Weg zur Untersuchung von innermolekularen Energieumverteilungsprozessen*

H.J. Neusser

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität München,
Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching

Abstract

A review on recent progress of high-resolution laser spectroscopy in the investigation of intramolecular vibrational redistribution (IVR) processes is given. Doppler-free two-photon spectroscopy is shown to offer the possibility to resolve rotational lines even within the dense electronic spectra of polyatomic molecules. In this way the influence of coupling to «dark» background states can be studied at different excess energies and the evolution of IVR from static coupling to a dynamic process is discussed. Both, the spectral perturbations observed at low excess energies as well as the homogeneous line broadening found for high excess energies point to Coriolis coupling as a responsible coupling mechanism in the IVR process of the prototype molecule benzene.

I. Einleitung

Bei dem mikroskopischen Verständnis von Reaktionen spielen heute die statistischen Theorien, speziell die RRKM** Theorie [1] oder die Quasiequilibriums-Theorie [2] eine wichtige Rolle. Es wird also vor dem Eintreten der Reaktion eine statistische Verteilung der Energie auf die Freiheitsgrade des Moleküls angenommen und mit diesem Ansatz eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen erzielt. Eine wichtige, über die letzten Jahrzehnte hinweg untersuchte Fragestellung ist es deshalb: wie kommt die statistische Verteilung der Energie im Molekül zustande? Ist die Verteilung auf bestimmte Teile des Phasenraumes beschränkt? Der für die Verteilung der Energie verantwortliche Prozess ist die im Innern des Moleküls ohne Wechselwirkung mit benachbarten Molekülen stattfindende intramolekulare Schwingungsumverteilung, kurz IVR (Intramolecular Vibrational Redistribution) genannt [3].

Experimentelle Information über IVR wurde in letzter Zeit hauptsächlich in hochangeregten Molekülen im elektronischen Grundzustand z.B. durch Schwingungs-Oberton-Spektroskopie gewonnen [4]. Vor allem die rasante Entwicklung von Laserlicht-

quellen im sichtbaren und UV-Bereich führt jetzt zu einer Ausweitung der experimentellen Untersuchungen auf IVR in elektronisch angeregten Zuständen. Hierbei spielt die höchstauflösende Laserspektroskopie eine wichtige Rolle, da sie zur Klärung des Mechanismus der innermolekularen Schwingungsumverteilung Beiträge liefern kann.

Exakte Information über die Relaxationsprozesse im Inneren eines Moleküls werden wir nur dann erwarten können, wenn es gelingt, reine Quantenzustände des Moleküls anzuregen, d.h. solche Zustände, die in allen Quantenzahlen definiert sind. Das bedeutet, dass neben der elektronischen und der Schwingungsquantenzahl auch die Rotationsquantenzahl eindeutig festgelegt sein muss. Bei einem grösseren mehratomigen Molekül ist dies mit konventionellen spektroskopischen Methoden nicht mehr möglich, da sich mehrere Rotationslinien innerhalb ihrer Dopplerbreite überlagern. Die Dopplerbreite kommt durch die regellose Bewegung der Moleküle in der Gasphase zustande und stellt eine natürliche Grenze für die Auflösung der Gasphasenspektroskopie dar. Untersuchungen zum IVR müssen in der verdünnten Gasphase durchgeführt werden, um zu gewährleisten, dass keine Störungen durch Nachbarmoleküle die Vorgänge im Innern des Moleküls beeinflussen. Unter diesen Bedingungen wird die Linienbreite der Übergänge hauptsächlich durch die Dopplerbreite bestimmt, die typischerweise für ein Molekül der Grössenordnung des Benzols (C_6H_6), im Falle des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs bei etwa 40000 cm^{-1} , 1,7 GHz beträgt.

Das Erscheinen des Lasers führte in den letzten Jahren zur Entwicklung einiger experimenteller Methoden, wie der Sättigungsspektroskopie, der optischen Doppelresonanz-Spektroskopie etc. [5], die es prinzipiell gestatten, die Dopplerbreite eines optischen Übergangs zu verringern und damit diese natürliche Grenze für die spektrale Auflösung zu überwinden. Im Jahre 1970 wurde von *Vasilenko et al.* [6] eine weitere vielversprechende Möglichkeit vorgeschlagen, die Dopplerbreite zu umgehen: es handelt sich um die

* Nach einem Vortrag in der Chemischen Gesellschaft Zürich (18. Juli 1984)

** RRKM: Rice, Rampserger, Kassel, Marcus.

Zwei-Photonen-Absorption in zwei gegenläufigen, extrem monochromatischen Lichtbündeln. In einer Reihe von Arbeiten [7] konnte unsere Arbeitsgruppe dann erstmals zeigen, dass gerade die dopplerfreie Zwei-Photonen-Spektroskopie eine praktikable Methode darstellt, um in den grösseren mehratomigen Molekülen, die für das Studium von IVR von Bedeutung sind, rotationsaufgelöste dopplerfreie Spektren zu erhalten. Die wesentlichen Vorteile dieser Methode liegen zum einen in der Möglichkeit, frequenzscharfes sichtbares Licht von kontinuierlich arbeitenden (cw) Farbstofflasern zur Beobachtung der meistens im UV gelegenen molekularen Übergänge verwenden zu können; zum anderen ist die extrem hohe Auflösung ($\nu/\Delta\nu > 10^8$) von Vorteil, welche die Beobachtung der homogenen Linienbreite nach Eliminierung der inhomogenen Dopplerbreite erlaubt. Der homogenen Linienbreite kommt bei der Untersuchung von innermolekularen Relaxationsprozessen eine besondere Bedeutung zu, da sie Information über das dynamische Verhalten des Moleküls liefert. Mit der dopplerfreien Zwei-Photonen-Spektroskopie steht eine Methode zur Verfügung, die selbst in grösseren Molekülen die Anregung reiner Quantenzustände erlaubt. Damit sind alle Voraussetzungen erfüllt, die zur Verfolgung der Relaxationsprozesse im Inneren solcher in eindeutigen Zuständen präparierter Moleküle notwendig sind.

II. Die experimentelle Technik der dopplerfreien Zwei-Photonen-Spektroskopie

Dopplerfreie Zwei-Photonen-Absorption wurde erstmals 1974 an Atomen realisiert [8]. Die Übertragung dieser Technik auf grössere mehratomige Moleküle führt zu erheblichen experimentellen Schwierigkeiten. Im Molekül verteilt sich nämlich die Oszillatorstärke für den Zwei-Photonen-Übergang auf viele vibronische Übergänge. Ausserdem sind etwa 10^3 bis 10^4 Ro-

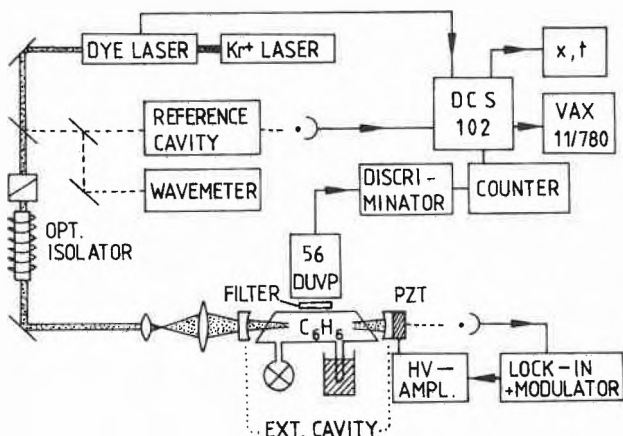


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung zur Messung von Molekülspektren mit ultrahoher Auflösung. Die Dopplerverbreiterung wird durch Zwei-Photonen-Absorption im frequenzscharfen Laserlicht innerhalb eines externen Resonators eliminiert.

tationszustände besetzt, so dass bei einer geringen effektiven Moleküldichte gearbeitet werden muss. Zudem ist die Zwei-Photonen-Absorption ein schwacher Effekt höherer Ordnung, dessen Beobachtung hohe Lichtintensitäten erfordert [9].

Eine Möglichkeit, dennoch zu ausreichenden Signalstärken bei der Beobachtung der schwachen Zwei-Photonen-Absorption zu kommen, ist in der Versuchsanordnung der Abb. 1 dargestellt [10]. Ein kontinuierlich arbeitender Einmoden-Ring-Farbstofflaser liefert Licht von hoher Frequenzscharfe ($\Delta\nu = 1 \text{ MHz} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$). Die absolute Wellenlänge des Laserlichts wird mit Hilfe eines «Wavemeters» gemessen und relative Frequenzänderungen werden über ein Interferometer (Reference Cavity) sehr genau bestimmt. Das zu untersuchende molekulare Gas befindet sich in einer Fluoreszenzzelle unter dem geringen Druck von weniger als 1 Torr, um zwischenmolekulare Wechselwirkungen weitgehend auszuschalten. Diese Zelle wird in einen externen Resonator gebracht, so dass die dopplerfreie Zwei-Photonen-Absorption in einer stehenden Lichtwelle stattfindet, die aus zwei entgegengesetzt laufenden Lichtbündeln zusammengesetzt ist. Absorbiert nun ein Molekül je ein Photon aus den beiden entgegengesetzt laufenden Lichtbündeln, so wird die Dopplerverschiebung der Übergangsfrequenz für jedes Molekül unabhängig von seiner Geschwindigkeitskomponente kompensiert und ein dopplerfreies Spektrum bei der Summe der beiden Photonenenergien beobachtet. Durch Verwendung eines externen Resonators kann die Lichtintensität erheblich erhöht werden, was zu einer Steigerung des von der Lichtintensität quadratisch abhängenden Zwei-Photonen-Signals um mehrere Grössenordnungen führt.

Die erfolgte Zwei-Photonen-Absorption wird über die danach emittierte UV-Fluoreszenz mit Hilfe eines Photomultipliers nachgewiesen. Bei Veränderung der Laserlichtfrequenz muss die Länge des externen Resonators über eine elektronische Regelung synchron mit der Laserlichtfrequenz verändert werden, damit die Resonanzbedingung für die jeweilige Wellenlänge erfüllt bleibt. Ein Datenverarbeitungssystem erlaubt die Speicherung des Signals und die Ausgabe der dopplerfreien Zwei-Photonen-Spektren im gewünschten Maßstab.

III. Beschreibung der intramolekularen Schwingungsverteilung

Bei der theoretischen Beschreibung von Molekülen geht man von den sogenannten Zuständen 0. Ordnung, etwa den Normalschwingungszuständen aus, die in erster Näherung keinerlei Wechselwirkung untereinander besitzen sollen. Könnte ein Molekül durch Anregung mit einem Laserimpuls in einen solchen Zustand gebracht werden, so bliebe das isolierte Molekül

so lange in diesem Zustand, bis es die Energie in Form von Emission wieder abgibt. Die frequenz aufgelöste Beobachtung der Emission [11] zeigte jedoch, dass in realistischen Fällen grösserer Moleküle die Emission nicht aus einem Zustand 0. Ordnung erfolgte, sondern aus einem anderen Zustand, dem Eigenzustand des Moleküls, in den verschiedenste Zustände 0. Ordnung eingemischt sind. Diese Ergebnisse machen klar, dass die Zustände 0. Ordnung tatsächlich nicht isoliert voneinander sind, also keine wirklichen Eigenzustände des Systems darstellen, sondern dass Kopplungen zu anderen Zuständen 0. Ordnung im Molekül existieren. (In Wirklichkeit besteht neben der Wechselwirkung von Schwingungszuständen innerhalb des S_1 Zustandes, die in Abb. 2 und 3 betrachtet wird, auch eine Wechselwirkung zu anderen elektronischen Zuständen. In den hier diskutierten Fällen ist man jedoch aufgrund der im S_0 oder T_1 -Zustand bereits sehr hohen Zustandsdichte immer im statistischen Grenzfall, so dass diese Situation durch eine Lorentzverbreiterung der in Abb. 2 und 3 dargestellten Zustände berücksichtigt werden kann). Die in Abb. 2 und 3 dargestellten Zustände 0. Ordnung sind jedoch nicht nur ein theoretisches Hilfsmittel, sondern sie haben auch eine realistische Bedeutung. Dies liegt daran, dass durch kohärente Anregung mit einem kurzen Laserimpuls kurzzeitig durch kohärente Superposition der Eigenzustände des Moleküls ein Zustand 0. Ordnung erzeugt werden kann, der jedoch nicht stationär ist, sondern sich zeitlich in die Eigenzustände weiterentwickelt.

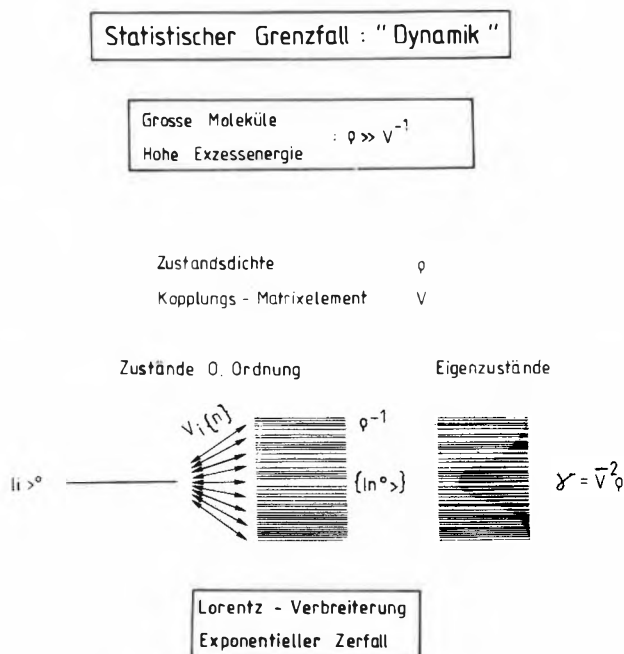


Abb. 2: Schematische Darstellung des statistischen Grenzfalls eines nichtstrahlenden Prozesses. Die Kopplung eines Zustandes $|i^0\rangle$ an ein Quasikontinuum $\{|n^0\rangle\}$ führt zu einem irreversiblen Relaxationsprozess und zu einer lorentzverbreiterten Linie.

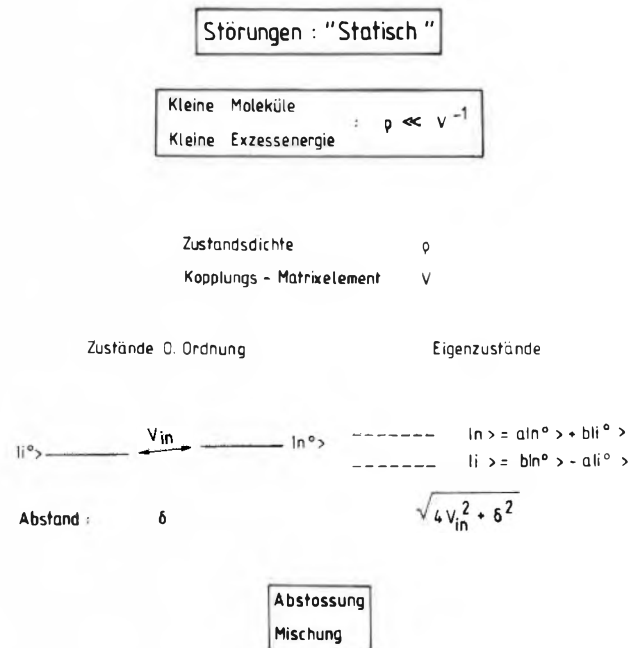


Abb. 3: Schematische Darstellung der Kopplung zweier Zustände $|i^0\rangle$ und $|n^0\rangle$, die zu einer Mischung und Abstossung dieser Zustände führt.

Eine Präzisierung der Fragestellung ist mit Hilfe der Theorie der nichtstrahlenden Prozesse in Molekülen möglich [12]. Besonders anschaulich sind die beiden Grenzfälle, die in Abb. 2 und Abb. 3 dargestellt sind. Abb. 2 zeigt den sog. «statistischen Grenzfall». Hier befinden sich innerhalb der Breite des Kopplungs-Matrixelements eines Zustandes 0. Ordnung $|i^0\rangle$ sehr viele Zustände, die ein Quasikontinuum bilden und zu denen eine Kopplung besteht. Der Fall der Kopplung an ein Kontinuum ist bei Ionisations- und Dissoziationsprozessen wohl bekannt, kann aber als Grenzfall auch bei der intramolekularen Schwingungsumverteilung in grossen Molekülen aufgrund der mit der Exzessenergie stark anwachsenden Dichte ρ der Schwingungszustände auftreten. Im einfachsten Fall trägt nur der Zustand $|i^0\rangle$ Oszillatorstärke, ist also optisch erreichbar und damit «hell», während die Mannigfaltigkeit der Zustände $\{|n^0\rangle\}$ «dunkel» ist. Führen wir eine Messung mit geringer Kohärenzbreite (etwa mit kontinuierlichem frequenzscharfem Laserlicht) durch, so erwarten wir in diesem Fall eine lorentzverbreiterte Linie, die durch die Projektion des «hellen» Anteils auf die Eigenzustände entsteht. Andererseits ist es möglich, durch kurzzeitige Anregung mit einem Laserimpuls grosser Kohärenzbreite den «hellen» Zustand 0. Ordnung $|i^0\rangle$ zu erzeugen, der sich dann aufgrund der hohen Zustandsdichte exponentiell und irreversibel in die Eigenzustände entwickelt. Dies ist der Fall, den wir als «Dynamik» bezeichnen.

Gänzlich anders ist die Situation, wenn die Dichte der Zustände so gering ist, dass nur zwischen zwei Zuständen 0. Ordnung $|i^0\rangle$ und $|n^0\rangle$ eine Kopplung be-

steht (siehe Abb. 3). Dieser Fall ist in der Natur für kleine Moleküle oder für sehr niedrige Exzessenergien grosser Moleküle gegeben. Wie aus der Spektroskopie bekannt ist, führt eine solche Kopplung zur Abstossung und Mischung der Zustände. Hier findet bei kohärenter kurzzeitiger Anregung beider Eigenzustände keine irreversible Relaxation statt, sondern eine Oszillation der Population zwischen dem «hellen» Zustand 0. Ordnung $|i^0\rangle$ und dem dunklen Zustand 0. Ordnung $|n^0\rangle$ (Quantum Beats [13]). Die Abstossung der Zustände 0. Ordnung führt zu einer «vermiedenen Kreuzung» der Lage der Eigenzustände, die im Spektrum beobachtet werden kann (statische Störung).

Diese kurze Einführung in die theoretische Beschreibung der nichtstrahlenden Prozesse zeigt, dass die intramolekulare Dynamik auf den Fall der in der Spektroskopie bekannten statischen Kopplungen zurückgeführt werden kann, wenn bei niedrigeren Exzessenergien die Zustandsdichte geringer wird. Offene Fragen und damit Gegenstand der heutigen Forschung sind folgende Punkte:

i) Wann beginnt der statistische Grenzfall? Wie sieht der Übergangsbereich zwischen statischer Störung und Dynamik im statistischen Grenzfall aus?

ii) Welche Kopplungsmechanismen sind für die intramolekulare Schwingungsumverteilung verantwortlich? Ist nur anharmonische Kopplung zwischen den Schwingungszuständen von Bedeutung, oder spielt auch die Rotation des Moleküls in Form von Rotations-Vibrations-Kopplung eine Rolle?

iii) Ist die Kopplung selektiv? Findet eine Umverteilung nur innerhalb einer bestimmten Gruppe von Zuständen statt?

Für die experimentelle Klärung dieser Problemstellungen ist es von Bedeutung, dass ein Molekül gewählt wird, in dem durch Variation der Exzessenergie die Zustandsdichte so verändert werden kann, dass die beiden oben beschriebenen Grenzfälle beobachtbar sind. Nur in diesem Falle ist eine detaillierte Information zu erwarten, die auch quantitative Rückschlüsse auf die Art der Kopplung zulässt. Wie im folgenden gezeigt werden wird, ist ein in diesem Sinne geeignetes Molekül das Benzol mit seinen 30 Schwingungsfreiheitsgraden, denn die beiden Grenzfälle sind erreichbar, wenn die Exzessenergie im optisch zugänglichen Bereich des S_1 -Zustandes bis auf etwa 4000 cm^{-1} erhöht wird und über die dopplerfreie Zwei-Photonen-Spektroskopie die Anregung einzelner Zustände garantiert ist.

IV. Dopplerfreie Spektren und ihre Information über intramolekulare Schwingungsumverteilung

Am ausgewählten Beispiel des Benzolmoleküls sind wir in der Lage, verschiedene Bereiche des Spektrums zu untersuchen, die eine stark unterschiedliche Dichte

der Schwingungszustände aufweisen. Konkret untersucht wurden die Schwingungsbande 14^1_0 und die Progressionen $14^1_01^1_0$ und $14^1_01^2_0$ dieser Banden bei höheren Exzessenergien. Diese Schwingungsbanden entsprechen totalsymmetrischen Zwei-Photonen-Übergängen aus dem Grundzustand [14], da jeweils ein Quant der Schwingung ν_{14} (b_{2u}) mit 1570 cm^{-1} Energie im S_1 -Zustand angeregt wird. Die Progressionen entstehen durch Hinzufügen von Quanten der totalsymmetrischen CC-Streck-Schwingung ν_1 (a_{1g}) und führen zu Exzessenergien von 2492 (14^11^1) und 3412 cm^{-1} (14^11^2). Nach Abb. 2 und 3 entsprechend die Endzustände der drei diskutierten Übergänge «hellen» Zuständen 0. Ordnung im S_1 -Zustand des Moleküls. Die Dichte aller Zustände 0. Ordnung steigt von $1,2$ (14^1) über 17 (14^11^1) auf 165 (14^11^2) pro cm^{-1} . Diese Hintergrundzustände sind jedoch im Spektrum direkt nicht sichtbar, da sie kaum Oszillatorstärke für den Zwei-Photonen-Übergang besitzen. Dennoch beeinflussen sie durch Wechselwirkung mit den angeregten Zuständen 14^1 , 14^11^1 und 14^11^2 in charakteristischer Weise das Spektrum, wie im folgenden gezeigt werden wird.

Bei etwa 3000 cm^{-1} ändert sich auch das elektronische Relaxationsverhalten des Moleküls, wie aus der plötzlichen Abnahme der Fluoreszenz-Quantenausbeute geschlossen wurde [15]. Offensichtlich wird hier ein schneller nichtstrahlender Relaxationskanal («Channel Three») aktiv, dessen Ursprung bisher nicht bekannt ist. Der Zusammenhang dieser schnellen elektronischen Relaxation mit Schwingungskopplung und Schwingungsrelaxation im S_1 -Zustand wird anhand der spektroskopischen Ergebnisse in diesem Energiebereich diskutiert werden.

Im folgenden soll anhand einiger ausgewählter Beispiele gezeigt werden, wie sich die mit der Exzessenergie stark zunehmende Dichte der Hintergrundzustände auf das Spektrum auswirkt und wie diese Beobachtungen mit der Theorie der intramolekularen Schwingungsumverteilung in Einklang zu bringen sind.

Der Bereich niedriger Exzessenergie mit geringer Zustandsdichte

Im oberen Teil der Abb. 4 ist das Zwei-Photonen-Spektrum der gesamten Schwingungsbande 14^1_0 des Benzols dargestellt. In dieser Form stellt sich die Bande dar, wenn die Auflösung nur durch die Dopplerverbreiterung begrenzt wird und damit $1,7\text{ GHz}$ oder $0,057\text{ cm}^{-1}$ beträgt. Die beobachtete Struktur kommt durch die Überlagerung von mehreren Rotationslinien zustande. Damit ist offensichtlich, dass in der konventionellen dopplerlimitierten Spektroskopie die Anregung einzelner definierter Rotationszustände für Moleküle dieser Grösse nicht möglich ist. Zum Vergleich ist je ein kleiner Bereich des Q-Zweigs und des S-Zweigs unten stark vergrössert dargestellt und repräsentiert das Ergebnis der dopplerfreien Zwei-

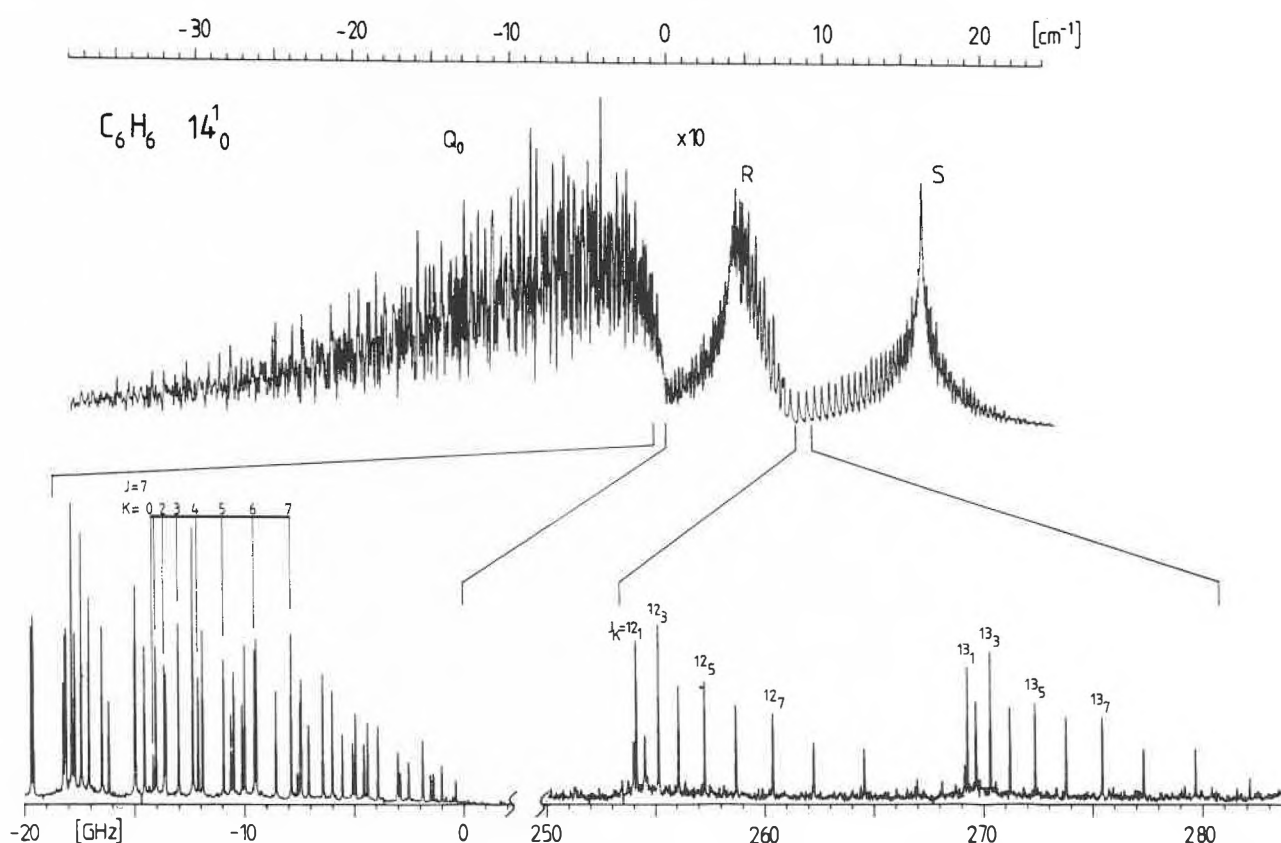


Abb. 4: oben: Zwei-Photonen-Spektrum der Schwingungsbande 14^1_0 im $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang des Benzols unter einer Auflösung, die durch die Dopplerverbreiterung begrenzt wird. Die Auflösung einzelner Rotationslinien ist hier nicht möglich. unten: Zwei Bereiche aus dem Q- und S-Zweig mit aufgelösten Rotationslinien. Das dopplerfreie Zwei-Photonen-Spektrum wurde mit Hilfe der Anordnung in Abb. 1 gemessen.

Photonen-Spektroskopie. Hier kann das Spektrum wirklich in seine einzelnen Bestandteile, die Rotationslinien, zerlegt werden. Das für ein grosses Molekül typische Bandenspektrum geht in ein Linienspektrum über, wie es bisher nur für wesentlich kleinere Moleküle messbar war. Sowohl im S- als auch im Q-Zweig lässt sich nun die K-Struktur der Rotationslinien mit bestimmten J auflösen — ein Ergebnis, das von besonderer Bedeutung für die Analyse des Spektrums ist und sehr genaue Werte für die Rotationskonstanten liefert, mit denen dann grosse Teile der Rotationsstruktur präzise erklärbar sind. Hierbei ist J der gesamte Drehimpuls des symmetrischen Kreiselmoleküls Benzols und K dessen Projektion auf die Hauptträgheitsachse [16].

Bei höheren Rotationsenergien treten irreguläre, scheinbar unsystematische Abweichungen zwischen der gemessenen und der anhand der ermittelten Rotationskonstanten vorhergesagten Rotationsstruktur auf, die nicht mit einem neuen Satz von Rotationskonstanten oder mit Zentrifugalverzerrungskonstanten stetig erklärbar sind. Es handelt sich hier um Störungen im Spektrum, die auf die Wechselwirkung mit einem dunklen Hintergrundzustand hindeuten. Die Abweichung der beobachteten Position von der theo-

retisch vorhergesagten Position ist in Abb. 5 für die gestörten Linien, die alle ein gemeinsames $K = 17$ be-

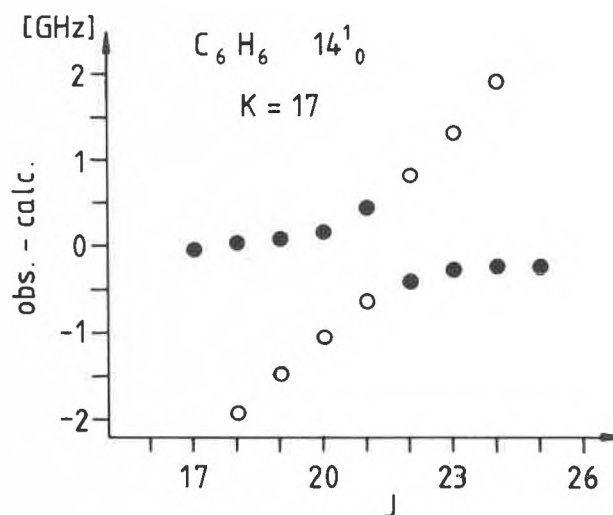


Abb. 5: Abweichung der gemessenen Position von Rotationslinien mit $K = 17$ von der erwarteten Position in Abhängigkeit von J. Die erhaltene Kurvenform stellt eine vermiedene Kreuzung zweier Termkurven dar und entsteht durch die Kopplung und Abstossung zweier Zustände, wie sie für die niedrige Zustandsdichte bei kleinen Exzessenergien in Benzol erwartet wird.

sitzen, als Funktion von J dargestellt [17]. Die so erhaltene Kurvenform zeigt, dass die Abweichung systematisch ist, und stellt das typische Bild einer «vermiedenen Kreuzung» dar, wie sie für den Fall erwartet wird, dass ein «heller» Zustand mit einem einzigen «dunklen» Hintergrundzustand koppelt (siehe Abb. 3). Bei der Exzessenergie von 1570 cm^{-1} ist die Zustandsdichte mit 1,2 Zuständen pro cm^{-1} so gering, dass wir offensichtlich den Fall einer statischen Kopplung beobachten. Deren Folge ist nach Abb. 3 nicht nur eine starke Abstossung, die in Abb. 5 tatsächlich beobachtet wird, sondern auch eine Mischung der beiden koppelnden Zustände. Diese Mischung verursacht, dass der «dunkle» Hintergrundzustand Oszillatorstärke vom «hellen» Zustand bekommt und auf diese Weise sichtbar wird. Dies führt dazu, dass in Abb. 5 in der Nähe des vermiedenen Kreuzungspunktes tatsächlich zwei Komponenten sichtbar werden, deren stärkere mit (●) gekennzeichnet ist. Die Grösse des Kopplungs-Matrixelements ergibt sich zu 0.55 GHz aus dem Abstand der Eigenzustände im Kreuzungspunkt [17].

Eine nähere Analyse des Spektrums zeigt, dass Linien mit $K = 16$ keinerlei Störung aufweisen. Dieses Resultat lässt Schlüsse auf den Mechanismus der Wechselwirkung zu: das experimentelle Ergebnis ist keinesfalls nur durch anharmonische Wechselwirkung zwischen den Schwingungen erklärbar, sondern es muss gefolgert werden, dass Coriolis-Kopplung eine entscheidende Rolle spielt. Coriolis-Kräfte treten in rotierenden Molekülen auf und können zur Kopplung zweier Schwingungszustände über die Rotation des Moleküls führen [18].

Die hohe Auflösung in der dopplerfreien Zwei-Photonen-Spektroskopie erlaubt es, eine Aussage über die homogene Linienbreite der beobachteten Linien zu machen [19]. Im Gegensatz zur inhomogenen Dopplerverbreiterung liefert die homogene Linienbreite Information über das dynamische Verhalten der Moleküle. In dem Bereich niedriger Exzessenergien tritt aufgrund der niedrigen Zustandsdichte kein irreversibler Relaxationsprozess innerhalb von S_1 auf, der nach Abb. 2 zu einer lorentzverbreiterten Linie führen würde. Die Breite der beobachteten Linien wird in diesem Fall also nur durch elektronische Relaxationsprozesse, wie ISC (Intersystems Crossing) oder IC (Internal Conversion) und zum geringen Teil durch die strahlende Relaxation bestimmt. Tatsächlich lässt sich innerhalb der Messgenauigkeit keine Änderung der Linienbreite der verschiedenen Rotationslinien in der Schwingungsbande 14^1_0 beobachten. Dies zeigt, dass der elektronische Relaxationsprozess für den beobachteten Schwingungszustand konstant und unabhängig von der Rotation ist und deshalb in erster Näherung bei der Deutung der Ergebnisse im Hinblick auf die innermolekulare Schwingungsumverteilung ausser acht gelassen werden kann. (Eine elektronische

Relaxation führt natürlich auch zu einer Schwingungsumverteilung. Dies ist aber im elektronischen Grundzustand, der für thermische chemische Reaktionen ausschliesslich von Bedeutung ist, nicht möglich, so dass in diesem Zusammenhang das Interesse dem reinen IVR Prozess ohne elektronische Relaxation gilt.) Die experimentellen Ergebnisse bei geringer Exzessenergie zeigen also, dass sich das Benzolmolekül bezüglich der Kopplungen im S_1 -Zustand bei 1570 cm^{-1} wie ein kleines Molekül verhält: die meisten Zustände sind ungestört, es treten allenfalls Kopplungen zu jeweils einem einzigen Hintergrundzustand auf. Eine irreversible innermolekulare Schwingungsrelaxation ist in diesem Energiebereich noch nicht möglich. Ein qualitativ ähnliches Bild bietet sich bei dem nächsthöheren Schwingungszustand 14^1_1 mit einer Exzessenergie von 2492 cm^{-1} und einer Zustandsdichte von 17 Zuständen pro cm^{-1} . Auch hier treten Störungen im Spektrum auf, verursacht durch Kopplungen mit dunklen Hintergrundzuständen; ein dynamischer Prozess der innermolekularen Schwingungsrelaxation ist jedoch auch hier noch nicht zu beobachten.

Der Bereich hoher Exzessenergien und grosser Zustandsdichten

Eine erhebliche Änderung ist im Spektrum festzustellen, wenn die Exzessenergie durch Hinzufügen von zwei Quanten der totalsymmetrischen Schwingung ν_1 auf 3412 cm^{-1} erhöht wird. In Abb. 6 ist im oberen Teil des Bildes das Anregungsspektrum eines Teils der ersten Progression mit einer niedrigen Exzessenergie von 2492 cm^{-1} dargestellt, im unteren Teil des Bildes der entsprechende Teil des Anregungsspektrums der zweiten Progression bei der hohen Exzessenergie von 3412 cm^{-1} . Beide Spektren sollten ähnlich sein, da die

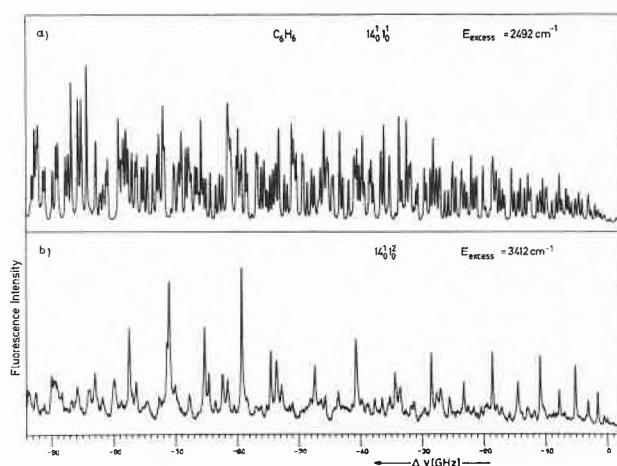


Abb. 6: Vergleich der dopplerfreien Zwei-Photonen-Spektren der Schwingungsbande 14^1_0 bei einer niedrigen Exzessenergie (oben) mit der Schwingungsbande 14^1_0 bei einer hohen Exzessenergie (unten). Obwohl beide Spektren ähnlich sein sollten, fehlen die meisten Rotationslinien im unteren Spektrum. Wie im Text erläutert wird, ist hierfür ein bei hohen Exzessenergien einsetzender rotationsabhängiger intramolekularer Relaxationsprozess verantwortlich.

Auswahlregeln des Zwei-Photonen-Übergangs für beide B an den identisch sind. Tatsächlich stellen wir aber fest, dass die meisten Linien im Spektrum der $14_0 12_0$ Bande fehlen. Die verbleibenden Linien zeigen eine auffallende alternierende Struktur, die zu ihrer Identifizierung als Linien mit $K = 0$ führt [20]. Wie erklärt man das Verschwinden aller Linien mit $K \neq 0$? Offensichtlich findet bei dieser Exzessenergie ein nichtstrahlender Prozess statt, der stark von der Rotation des Moleküls abhängt. Aus dem Ergebnis der Linienbreiten-Untersuchungen bei niedrigen Exzessenergien (14_0) im vorigen Abschnitt ist bekannt, dass der elektronische Relaxationsprozess allein nicht von der Rotation abhängt. Dies führt zu der Erklärung, dass der elektronischen Relaxation, die zum Verschwinden der Fluoreszenz von Zuständen mit $K \neq 0$ führt, in diesem Fall ein intramolekularer Schwingungsumverteilungs-Prozess im S_1 -Zustand vorgeschaltet sein muss, der die starke Abhängigkeit von der Rotation besitzt. Anhand der beobachteten Rotationsabhängigkeit kann gezeigt werden, dass parallele Coriolis-Kopplung der für IVR innerhalb von S_1 verantwortliche Kopplungsmechanismus ist [20]. Die Kernfrage ist nun, ob der Umverteilungsprozess im S_1 bereits im statistischen Grenzfall vorliegt, d.h., ob bei dieser Exzessenergie bereits eine irreversible Schwingungsrelaxation im S_1 -Zustand stattfindet. Ein Test ist möglich anhand der homogenen Linienbreite der beobachteten Linien (siehe Abb. 2). Die Linienbreite, verursacht durch den elektronischen Relaxationsprozess, sollte, wie für die Fundamentalbände 14_0 bei niedriger Exzessenergie bereits verifiziert wurde, nicht von der Rotation abhängen.

Die gemessene Linienform von drei Rotationslinien $J_K = 2_0, 6_0$ und 14_0 aus der Schwingungsbände $14_0 12_0$ ist in Abb. 7 unter extrem hoher Auflösung dargestellt [19]. Es ist klar ersichtlich, dass sich die gemessene Linienbreite von 12,7 auf 53,2 MHz vergrößert und stark mit J zunimmt. Ausserdem entspricht die gemessene Linienform mit hoher Genauigkeit einer Lorentzlinie. (Die durchgezogene Linie stellt eine an die Messpunkte angepassten Lorentzlinie dar.)

Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei niedrigen Exzessenergien findet man also bei hohen Exzessenergien, dass die Linienbreite stark von der Rotation des Moleküls abhängig ist. Diese Rotationsabhängigkeit kann nicht auf den elektronischen Relaxationsprozess zurückgeführt werden (s.o.), sondern muss durch die Kopplung im S_1 zustande kommen. Die Lorentzform der Linien spricht zudem für eine irreversible Schwingungsrelaxation im statistischen Grenzfall. Eine quantitative Analyse der Ergebnisse zeigt [19], dass auch in diesem Bereich hoher Exzessenergien Coriolis Kopplung und nicht nur anharmonische Kopplung zur Wechselwirkung der Schwingungszustände innerhalb von S_1 führt und in entscheidender Weise am IVR Prozess beteiligt ist. Dieses Ergebnis bezüglich

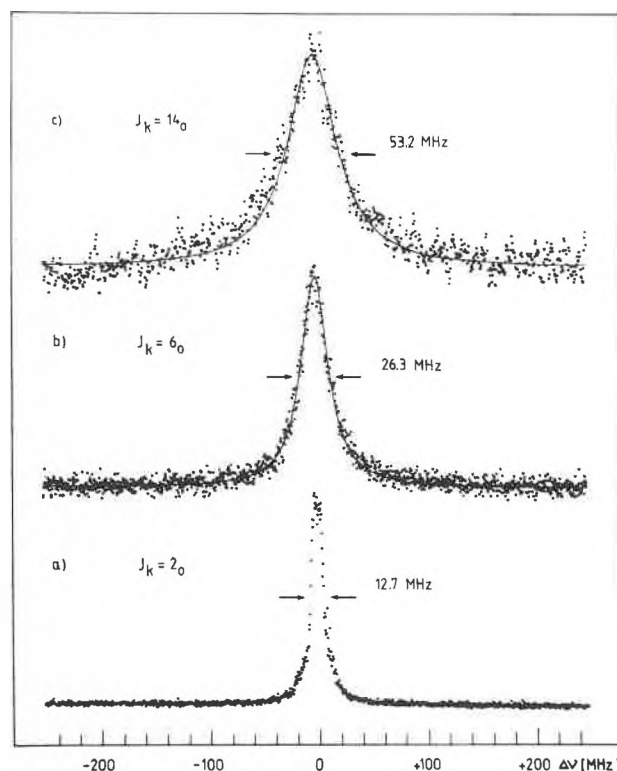


Abb. 7: Drei Rotationslinien mit unterschiedlichem J und $K = 0$ aus der Schwingungsbände $14_0 12_0$ bei hoher Exzessenergie unter ultrahoher Auflösung. Die Lorentzform der Linien und die starke Zunahme der Linienbreite mit J lassen erkennen, dass die Rotation des Moleküls in Form von Coriolis-Kopplung bei der innermolekularen Schwingungsrelaxation eine wichtige Rolle spielt.

der innermolekularen Schwingungsumverteilung und des Kopplungsmechanismus sollte sich prinzipiell auf den elektronischen Grundzustand übertragen lassen, da sich S_1 - und S_0 -Zustand bezüglich der Kopplungen und der Zustandsdichte ähnlich verhalten. Spezifisch für den S_1 -Zustand ist nur der schnelle elektronische Relaxationskanal («Channel Three»), für den IVR den ratenbestimmenden Primärprozess darstellt.

V. Zusammenfassung und Ausblick

In der chemischen Reaktionsdynamik kommt den Energieumverteilungsprozessen als Primärprozessen von chemischen Reaktionen eine entscheidende Bedeutung zu. Das detaillierte Verständnis dieser Prozesse sollte es in Zukunft ermöglichen, chemische Reaktionen in entscheidender Weise zu beeinflussen oder gar zu steuern. Aus diesem Grund ist es verständlich, dass in den letzten Jahrzehnten erhebliche Aktivitäten auf dem Gebiet der intramolekularen Schwingungsumverteilung zu verzeichnen waren. Während das generelle theoretische Verständnis von intramolekularen Schwingungsumverteilungsprozessen anhand der Theorie der nichtstrahlenden Prozesse möglich ist, besteht ein erheblicher Mangel an detaillierten experimentellen Ergebnissen. Durch

die rapide Entwicklung neuer experimenteller Methoden der Laserspektroskopie scheinen jetzt jedoch alle Bedingungen dafür erfüllt zu sein, einen wesentlichen Schritt bei der Klärung des Mechanismus der innermolekularen Schwingungsumverteilung voranzukommen. In diesem Artikel wurde anhand eines Testmoleküls gezeigt, dass hierbei der höchstauflösenden Spektroskopie eine nicht unerhebliche Bedeutung zukommen wird. Die Eliminierung der Dopplerverbreiterung gestattet es, auch an grösseren Molekülen spektroskopische Untersuchungen mit einer Präzision durchzuführen, wie sie bisher nur an wesentlich kleineren Molekülen möglich war. Damit ist es möglich, die Entwicklung der intramolekularen Schwingungsumverteilung von der für ein kleines Molekül typischen Situation bis hin zum grossen Molekül mit hoher Zustandsdichte an einem einzigen Molekül zu verfolgen. Die so gewonnenen Ergebnisse werden auch einen quantitativen Vergleich mit theoretischen Modellen erlauben und einen tieferen Einblick in die stattfindenden Kopplungsmechanismen liefern.

Erste Ergebnisse der dopplerfreien Zwei-Photonen-Spektroskopie zeigen, dass sich das Molekül Benzol mit 30 Schwingungsfreiheitsgraden einerseits bei niedriger Exzessenergie im S_1 -Zustand wie ein kleines Molekül mit einem scharfen Linienspektrum verhält, während andererseits bei hohen Exzessenergien über 3000 cm^{-1} der statistische Grenzfall erreicht wird, der typisch für ein grosses Molekül ist. Die Analyse dieser ersten Ergebnisse liefert das überraschende Ergebnis, dass als verantwortlicher Kopplungsmechanismus nicht nur, wie bisher angenommen, anharmonische Kopplung in Betracht gezogen werden muss, sondern dass auch die Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung in Form von Coriolis Kopplung eine wesentliche Rolle spielt.

Angesichts der Vielfalt an untersuchten Molekülen würde es einen erheblichen Fortschritt bedeuten, wenn es gelänge, einen vereinheitlichenden Mechanismus zum IVR zu finden, der ein generelles Verständnis und die allgemeine Beschreibung dieses physikalischen Elementarprozesses einer chemischen Reaktion erlaubt.

Dankadresse

Der Autor dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung seiner Forschungsarbeiten.

Herrn Dr. E. Riedle sei für seine wertvollen Hinweise bei der Verfassung dieses Artikels gedankt.

Herrn Professor E. W. Schlag gebührt Dank für die stete und wohlwollende Förderung der Forschungsarbeiten des Autors.

Literatur

- 1 D. W. Noid, M. L. Koszykowski and R. A. Marcus: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **32**, 267 (1981).
- 2 H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig and H. Eyring: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **38**, 667 (1952).
- 3 Eine Übersicht gibt: C. S. Parmenter: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **75**, 7 (1983).
- 4 Der neueste Stand auf diesem Gebiet ist in *Faraday Discuss. Chem. Soc. Vol. 75* (1983) zusammengefasst.
- 5 W. Demtröder: «*Laser Spectroscopy*», Springer Series in Chemical Physics, Vol. 5, 2. edition, Springer, Berlin, 1983.
- 6 L. S. Vasilenko, V. P. Chebotayev and A. V. Shishaev: *JETP Letters* **12**, 113 (1970).
- 7 E. Riedle, H. J. Neusser and E. W. Schlag: *J. Chem. Phys.* **75**, 4231 (1981); E. Riedle, R. Moder and H. J. Neusser: *Opt. Commun.* **43**, 388 (1982); E. Riedle, H. J. Neusser and E. W. Schlag: *Appl. Phys. B* **28**, 118 (1982).
- 8 F. Biraben, B. Cagnac and G. Grynberg: *Phys. Rev. Letters* **32**, 643 (1974); M. D. Levenson and N. Bloembergen: *Phys. Rev. Letters* **32**, 645 (1974); T. W. Hänsch, K. Harven, G. Meisel and A. L. Schawlow: *Optics Commun.* **11**, 50 (1974).
- 9 Siehe auch: H. J. Neusser und E. W. Schlag: *Chimia* **31**, 15 (1977); S. H. Lin, Y. Fujimura, H. J. Neusser und E. W. Schlag: «*Multiphoton Spectroscopy of Molecules*», Academic Press, 1984.
- 10 E. Riedle, H. Stepp and H. J. Neusser in *Laser Spectroscopy VI*, Springer Series in Optical Science, Vol. 40, eds. H. P. Weber and W. Lüthy, p. 144, Springer, Berlin, 1983.
- 11 Einen Überblick gibt: C. S. Parmenter: *J. Phys. Chem.* **86**, 1735 (1982).
- 12 G. W. Robinson: *J. Chem. Phys.* **47**, 1967 (1967); M. Bixon and J. Jortner: *J. Chem. Phys.* **48**, 715 (1968).
- 13 Die theoretische Beschreibung dieses Effekts geben: J. Jortner and R. S. Berry: *J. Chem. Phys.* **48**, 2757 (1968). Der experimentelle Nachweis an mehratomigen Molekülen gelang erstmals: J. Chaiken, T. Benson, M. Gurnick and J. D. McDonald: *Chem. Phys. Letters* **61**, 195 (1979). Siehe auch: H. Stafast und J. R. Huber: *Chimia* **38**, 1 (1984).
- 14 L. Wunsch, F. Metz, H. J. Neusser and E. W. Schlag: *J. Chem. Phys.* **66**, 386 (1977).
- 15 J. H. Callomon, J. E. Parkin and R. Lopez-Delgado: *Chem. Phys. Letters* **13**, 125 (1972); L. Wunsch, H. J. Neusser and E. W. Schlag: *Z. Naturforsch. A* **36**, 1340 (1981); Eine Übersicht über strahlungslose Prozesse im Benzol gibt: C. S. Parmenter: *Adv. Chem. Phys.* **22**, 365 (1972).
- 16 Zur näheren Erläuterung dieser Begriffe siehe: G. Herzberg: «*Molecular Spectra and Molecular Structure*», Van Nostrand, Princeton, 1966, Vol. III.
- 17 E. Riedle, H. Stepp and H. J. Neusser: *Chem. Phys. Letters*, **110**, 452 (1984).
- 18 I. M. Mills: *Pure Appl. Chem.* **11**, 325 (1965).
- 19 E. Riedle and H. J. Neusser: *J. Chem. Phys.* **80**, 4686 (1984).
- 20 E. Riedle, H. J. Neusser and E. W. Schlag: *J. Phys. Chem.* **86**, 4847 (1982).

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen).

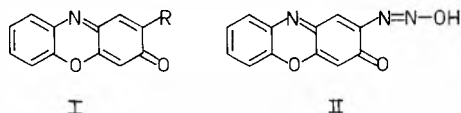
Synthese und Charakterisierung von Oxadiazolo[5,4-a]Phenoxazin-4-on*

Arnold Kuchen, Peter Bigler und Urs Peter Schlunegger**
 Institut für Organische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, 3012 Bern

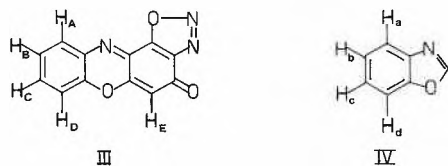
Abstract

The synthesis of oxadiazolo[5,4-a]phenoxazin-4-one, an unexpected reaction product of the nitrosation of 2-amino-phenoxazin-3-one is described. Full $^1\text{H-NMR}$ -interpretation and mass-spectral data are given.

Im Rahmen der Untersuchung von Pilzmycel-Produkten [1] wurde nach Möglichkeiten gesucht, in 2-Stellung substituierte Phenoxazin-3-on-Derivate (I) zu synthetisieren.



Nach [2] kann 2-Amino-phenoxazin-3-on mit Natriumnitrit diazotiert werden. Mehrere Versuche ergaben anstelle des gewünschten 3-Oxo-phenoxazin-2-diazohydroxid (II) in guter Ausbeute eine Substanz (III), die aus Methanol in braunen Nadeln kristallisiert. Das Massenspektrum dieser Verbindung (Abb. 1) zeigt ein Molekülion bei m/z 239. Durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte (III) als Oxadiazolo[5,4-a]phenoxazin-4-on identifiziert werden.



Zuordnung der NMR-Signale (Abb. 2):

Das Singulett bei 6,04 ppm ist dem Proton H_E zuzuordnen, da alle anderen Protonen Kopplungen mit Nachbarprotonen zeigen. Die beiden Protonen der Signale bei 7,94 und 7,18 ppm müssen in para-Stellung zueinander liegen, da sie im Gegensatz zu den andern beiden Signalen bloss eine relativ grosse ortho-

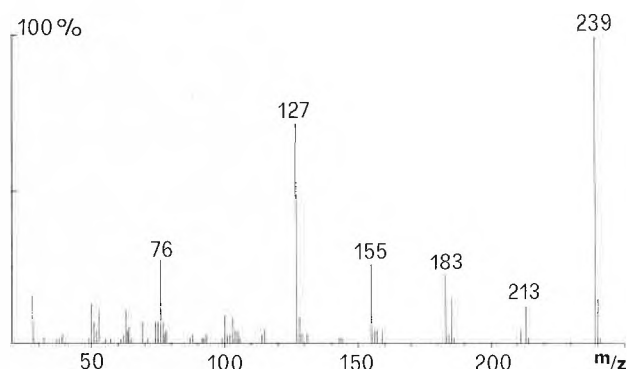


Abb. 1: Massenspektrum von Oxadiazolo [5,4]-phenoxazin-4-on (III)

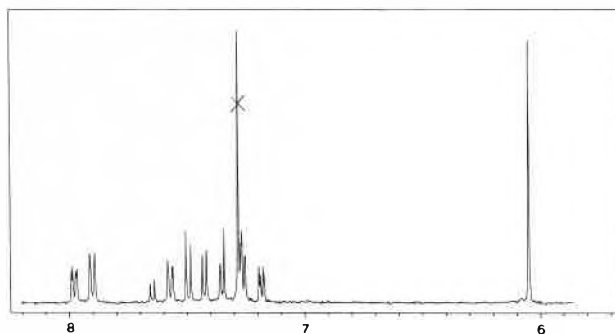


Abb. 2: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Oxadiazolo[5,4]phenoxazin-4-on (III)

Kopplung von 7,5 Hz zeigen. Für die Zuordnung der Signale wurde die Modellverbindung Benzoxazol (IV) herangezogen.

Nach [3] liegt H_A bei 7,77 ppm und H_D bei 7,67 ppm. Überlegungen zur Elektronendichte mittels Grenzstrukturen lassen erwarten, dass H_A in III einen zusätzlichen Tieffeldshift erfährt. Somit ist H_A im Spektrum von (III) dem Signal bei 7,94 ppm zuzuordnen, dasjenige von H_D liegt demnach bei 7,18 ppm. Durch die gleichen Überlegungen erwartet man weiter, dass H_C stärker entschirmt ist als H_B und somit bei tieferem Feld liegen muss.

* Eingegangen 11.9.1984

** Korrespondenzadressat: Prof. U.P. Schlunegger

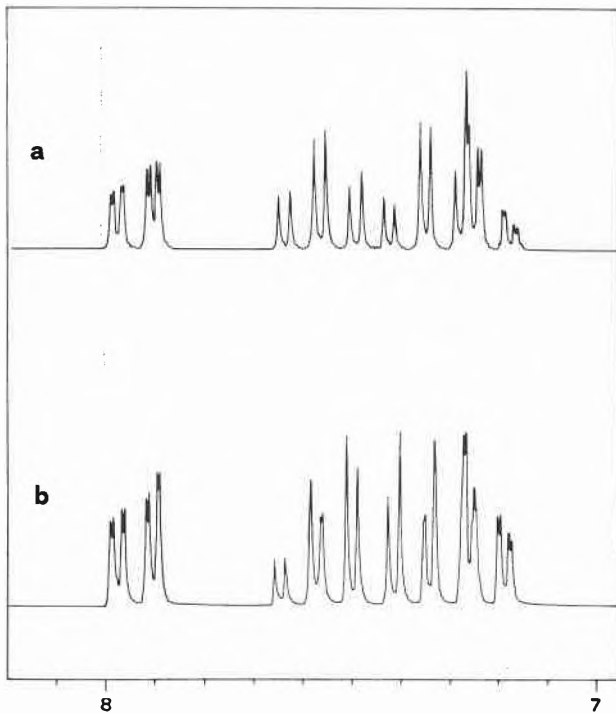


Abb. 3: ^1H -NMR-Simulationsspektren a + b für das Benzoxazol-System

Durch Simulationsspektren wurde diese letzte Zuordnung überprüft:

Simulationsspektrum 1 (Abb. 3a)

H_A	7,94 ppm	$J_{\text{AB}} = J_{\text{BC}} = J_{\text{CD}} = 7,5 \text{ Hz}$
H_B	7,56 ppm	$J_{\text{AC}} = J_{\text{BC}} = 2,0 \text{ Hz}$
H_C	7,33 ppm	$J_{\text{AD}} = 0,5 \text{ Hz}$
H_D	7,22 ppm	

Simulationsspektrum 2 (Abb. 3b)

H_A	7,94 ppm	$J_{\text{AB}} = J_{\text{BC}} = J_{\text{CD}} = 7,5 \text{ Hz}$
H_B	7,33 ppm	$J_{\text{AC}} = J_{\text{BD}} = 2,0 \text{ Hz}$
H_C	7,56 ppm	$J_{\text{AC}} = 0,5 \text{ Hz}$
H_D	7,18 ppm	

Simulationsspektrum 2 stimmt mit dem gemessenen Spektrum von (III) gut überein und bestätigt obige Zuordnung von H_B und H_C .

Synthese von Oxadiazolo[5,4-a]phenoxazin-4-on

4 mg (0,019 mmol) 2-Amino-phenoxazin-3-on [4] werden fein zerrieben, mit 1 ml Salzsäure (1 M) versetzt und auf 0°C gekühlt. Dazu gibt man 0,2 ml (0,29 mmol) einer Natriumnitrit-Lösung (100 mg/ml) und rührt bei 0°C während zwei Stunden. Das Rohprodukt wird abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 4,2 mg (93% d.T.)

Apparatives:

NMR: 100 MHz Varian XL-100 Spektrometer
Fouriertransformationsspektren. Angabe der chemischen Verschiebung bezogen auf Tetramethylsilan.

MS: Massenspektrometer Varian MAT CH-7A
Ionisierungsenergie 70 eV, Quelltemperatur 250°C , Direktprobeneinlass 135°C .

Literaturverzeichnis:

- 1 A. Kuchen: Dissertation Universität Bern (1981).
- 2 R. Hirata: Japan. J. Tuberc. 2, (1954).
- 3 Brügel: Handbook of NMR Spectral parameters, Heyden (1979).
- 4 O. Fischer und O. Jonas: Ber. deutsch. chem. Ges. 27c, 2782 (1894).

Steric Effects on Reaction Rates. VII. Application of a New MM2 Force-Field for Carbenium Ions to Solvolysis of Bridgehead Substrates*

Paul Müller**, Jacky Blanc and Jiri Mareda

Département de Chimie Organique, Université de Genève, CH-1211 Genève 4

Abstract

The changes in steric energies (ΔE_{st}) associated with the solvolysis of bridgehead halides and *p*-toluenesulfonates are calculated by means of an empirical force-field for carbenium ions, incorporated into Allinger's MM2 programme. The reactivities, relative to 1-adamantyl, of bridgehead derivatives are correlated with the equation: $\Delta G^\ddagger = 0.71 \Delta E_{st} - 4.61$ ($r = 0.997$).

We have recently described a force-field compatible with Allinger's MM2 molecular mechanics programme for calculation of steric energies of secondary carbenium ions [1]. This force-field was successfully applied for the correlation of reactivities with strain changes occurring upon solvolysis of secondary *p*-toluenesulfonate esters reacting via the k_c -mechanism. In Allinger's approach [2] the angle strain of trigonal centers is accounted for by two different terms, the first one considering deviation of the calculated from the «ideal» bond angle at the trigonal center, and the second one considering the degree of pyramidalization (out of plane bending) of this center. For secondary carbenium ions, only the contribu-

tions of the first term are important, since they should achieve planarity without much restriction. Therefore a poor choice of parameter for out of plane bending would be of no harmful consequences as long as only secondary ions are considered, and it would remain undetected. Accordingly our reported correlation for reactivity of secondary *p*-toluenesulfonates is of limited value with respect to the general applicability of the force-field, in particular to tertiary carbenium ions. We have now performed tests with a series of bridgehead carbenium ions, where the degree of pyramidalization is expected to contribute significantly to their energy.

In their pioneering work on application of molecular mechanics, Bingham and Schleyer [3] associated bridgehead reactivities for solvolysis with the strain difference between substrate and the respective carbenium ion. Since at the time of their work parameters for leaving groups were not available, the latter were replaced by hydrogen for the computer calculations. Thus eventual strain due to the presence of sterically demanding leaving groups (F-strain) was omitted. For reasons of consistency, we have used the same substrates and the same model reaction for our calculations. The results are summarized in the table 1. Rate

* Received September 26, 1984.

** Prof. Dr. P. Müller, author to whom correspondence should be addressed.

Table 1: Steric energies (E_{st})^{a)} and rates of solvolysis^{b)} of tertiary halides and *p*-toluenesulfonates^{c)}

Entry	Compound	E_{st} (RH)	E_{st} (R +)	ΔE_{st}	ΔG^\ddagger (chloride)	ΔG^\ddagger (tosylate)
1	1-Norbornyl	23.09	50.22	27.13	-	15.62
2	1-Bicyclo[2.2.2]octyl	19.64	33.88	14.24	5.26	5.79
3	1-Bicyclo[3.2.1]octyl	19.27	36.03	16.76	-	7.42
4	1-Bicyclo[3.3.1]nonyl	18.26	22.76	4.50	- 1.59	-
5	1-Bicyclo[3.2.2]nonyl	24.35	29.78	5.43	- 0.44	-
6	1-Noradamantyl	28.02	46.95	18.93	-	8.66
7	1-Bicyclo[3.3.2.]decyl	29.96	27.99	- 1.97	- 5.46	-
8	1-Adamantyl	17.09	24.80	7.71	0	0
9	7-Methyl-3-noradamantyl	27.80	51.15	23.35	-	11.74
10	10-Tricyclo[5.2.1.0 ^{4,10}]decyl	26.55	45.94	19.39	-	8.86
11	1-Bicyclo[3.3.3]undecyl	37.29	29.27	8.02	10.76	-
12	3-Homoadamantyl	28.04	28.19	0.15	3.65	-
13	<i>trans-trans</i> , <i>trans</i> -13-tricyclo [7.3.1.1 ^{9,05,13}]tridecanyl	15.51	18.18	2.67	- 1.96	-
14	<i>trans-cis-trans</i> -13-tricyclo [7.3.1.1 ^{9,05,13}]tridecanyl	19.20	20.68	1.48	- 3.92	-

a) Ref. [4].

b) Relative to 1-adamantyl, [3].

c) Energies in kcal/mol.

constants for chlorides (80% EtOH, 70°) and *p*-toluenesulfonates (AcOH, 70°) [3] are expressed in units of ΔG^\ddagger , relative to the respective 1-adamantyl derivative. The plot of ΔG^\ddagger vs. ΔE_{st} (Fig. 1) shows that both chlorides and *p*-toluenesulfonates can be correlated by one and the same straight line by means of the equation: $\Delta G^\ddagger = 0.71 \Delta E_{st} - 4.61$ ($r = 0.997$).

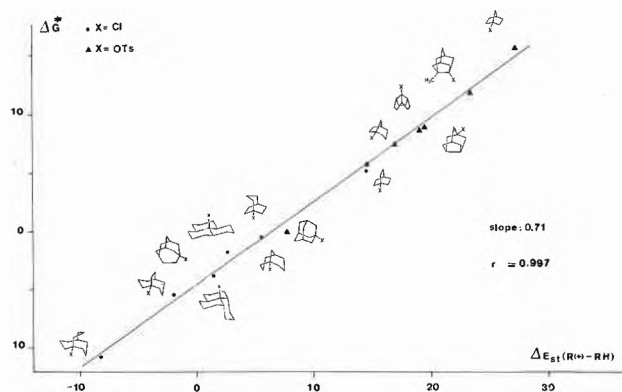


Fig. 1: Correlation of reactivities (ΔG^\ddagger) for bridgehead chlorides and *p*-toluenesulfonates with steric energy differences (ΔE_{st}) between hydrocarbons and the respective carbenium ions.

In contrast, *Bingham* and *Schleyer* observed different correlation lines for chlorides and sulfonates, with the slopes varying by a factor of ca. 3. The change in slope has been ascribed to F-strain, present in the *p*-toluenesulfonates, but not considered in the calculations. This would lead to underestimation of energy in the substrate and an overestimation of ΔE_{st} . Since this systematic error does not appear to the same extent with halide leaving groups, they must correlate with a different slope than sulfonates. This discrepancy with our correlation may have two causes: If the F-strain hypothesis is valid in this series, then our result must be due to some fortuitous compensation caused by an inadequate carbenium ion force-field. Alterna-

tively if the force-field describes carbenium ion stabilities adequately, then the F-strain hypothesis must be abandoned. There are not sufficient experimental data available to invalidate one or the other force-field; however work is in progress to test with MM2 calculations the question of F-strain within this series of substrates.

Among the compounds investigated in this work, the perhydrotriquinacene derivative **10** represents a particular problem. In the treatment of *Bingham* and *Schleyer* [3] it falls out of the correlation by a factor of 10^9 , but in our calculation it appears quite normal. The discrepancy is striking because it concerns just this compound alone. The particular geometry of the cation derived from **10** brings out differences between the treatments, which require more detailed examination.

Despite of these inconsistencies which we consider minor, our force-field reproduces the general correlation between strain and reactivities for bridgehead derivatives as originally proposed by *Schleyer* and his school. We are currently examining if adjustments of the force field in light of the F-strain hypothesis or the comportment of **10** is indeed warranted.

Acknowledgment

We are indebted to the *Swiss National Science Foundation* for support of this work (grant No.: 2.034.083).

References

- 1 *P. Müller* and *J. Mareda*: *Tetrahedron Lett.* 25, 1703 (1984); *Helv. Chim. Acta* 67, xxxx (1984).
- 2 *N.L. Allinger* and *D.Y. Chung*: *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6798 (1976); *N.L. Allinger*: *ibid* 99, 8127 (1977); *N.L. Allinger*: *Adv. Phys. Org. Chem.* 13, 1 (1976); *U. Burkert* and *N.L. Allinger*: «*Molecular Mechanics*», American Chemical Society Monograph 177 (1982).
- 3 *R.C. Bingham* and *P.v.R. Schleyer*: *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3189 (1971); *W. Parker*, *R.L. Tranter*, *C.I.F. Watt*, *L.W.K. Chang* and *P.v.R. Schleyer*: *ibid.* 96, 7121 (1974).
- 4 For the time being we have not developed increments allowing transformation of steric energies (E_{st}) into enthalpies of formation and strain energies [2].

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

Polymermischungen*

Werner Berger und Hans-Werner Kammer

Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, Mommsenstrasse 13, DDR-8027 Dresden

Abstract

This paper presents a review regarding the structure and properties of polymer blends. Because of their central importance in determining phase behavior major emphasis is placed on thermodynamic issues. This is followed by a discussion of the rheology-morphology feedback of heterogeneous polymeric systems. While not independent, relations of structure and properties are examined next. Finally, applications of blends for producing new types of fibers are sketched.

1. Einleitung

Polymermischungen oder Polymerlegierungen sind Mischungen aus zwei oder mehreren polymeren Komponenten. Das Mischen von Polymeren ist ein relativ kostengünstiger Weg zur Herstellung von Materialien mit neuen Eigenschaften. Dieser Weg ist keinesfalls neu. Seit vielen Jahren werden Elastormischungen in der Gummiindustrie verarbeitet. Das spröde Polystyren erhält wesentlich günstigere mechanische Eigenschaften, wenn es mit geeigneten Elastomeren gemischt wird. Durch die Kombination verschiedener Polymere erreicht man nicht nur eine Verbesserung spezieller Eigenschaften, sondern erhält auch Eigenschaften, die sich von denen der Komponenten erheblich unterscheiden.

Die Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Polymermischungen ist daher nicht nur von fundamentaler wissenschaftlicher, sondern auch von eminent technologischer Bedeutung. Aus diesem Grunde untersucht man seit einigen Jahren mehrkomponentige Polymersysteme intensiv.

Die mechanischen, thermischen und rheologischen Eigenschaften von Polymermischungen werden wesentlich durch deren Phasenstruktur bestimmt, die ihrerseits thermodynamisch reguliert ist. Das thermodynamische Verhalten der Komponenten in der Mischung schliesslich ist eine Funktion der chemischen und physikalischen Struktur der Makromoleküle. – Vom Standpunkt der Phasenmorphologie aus können Polymerlegierungen in homogene und heterogene Systeme untergliedert werden; im ersten Falle sind die Komponenten auf molekularem Niveau in jedem Verhältnis miteinander mischbar, im zweiten nicht oder nur in bestimmten Verhältnissen. Wegen des geringen

Entropiegewinns beim Mischen langkettiger Moleküle und der häufig positiven Mischungswärme entstehen beim Mischen von Homopolymeren meist Zwei- oder Mehrphasensysteme, so dass wir Polymermischungen als Phasengemische ansehen können, die in vielen Fällen aus den Phasen der reinen Komponenten bestehen. Solche Phasengemische eröffnen die Möglichkeit, Werkstoffe mit neuartigen Eigenschaftskombinationen herzustellen. Das ist der Grund für ihre zunehmende praktische Bedeutung.

Ihre Heterogenität kombiniert mit der Tatsache geringer adhäsiver Bindung zwischen den Phasen bedingt allerdings, dass viele derartiger Systeme schlechte mechanische Eigenschaften haben. In einigen Fällen ist das gerade erwünscht. Wir kommen darauf zurück. Das Problem der Mischbarkeit von Polymeren hat daher nicht nur theoretische, sondern auch praktische Bedeutung [1].

Um definierte Strukturen und damit spezifische Eigenschaften zu erzeugen, muss man den Einfluss des Verarbeitungsprozesses berücksichtigen. Die mechanischen Eigenschaften heterogener polymerer Systeme sind eine Funktion der Phasenmorphologie, und diese wird im Laufe des Herstellungsprozesses ausgebildet. Dabei ist zu beachten, dass wir es mit deformierbaren Phasen zu tun haben; das rheologische Verhalten von heterogenen Polymermischungen wird deshalb durch die (sich im Laufe des Deformationsprozesses ändernde) Phasenmorphologie bestimmt. Es existiert somit eine starke Rückkopplung zwischen Rheologie und Morphologie. Das ist durchaus keine einfache Situation.

Umfangreiche Untersuchungen haben gezeigt, dass es eine Reihe mischbarer Polymerpaare gibt, die Möglichkeiten zur Herstellung neuer Produkte eröffnen [2a]. Aber auch für nichtmischbare Polymere ist es durch geeignete Prozessführung bei der Verarbeitung und dem Einsatz von verträglichkeitsvermittelnden Stoffen möglich, die mechanischen Eigenschaften zu beeinflussen.

Über Polymermischungen existiert eine umfangreiche Literatur, zahlreiche Monografien wurden in den letzten Jahren veröffentlicht [2]. In einer kurzen Übersicht können nicht alle Aspekte berührt werden. Wir geben im folgenden einen Überblick über das thermodynamische

* Nach einem Vortrag gehalten an der ETH Zürich am 24. Mai 1984

sche und rheologische Verhalten von Polymermischungen, ihre mechanischen Eigenschaften und einige Anwendungen.

2. Mischbarkeit von Polymeren

Unter Mischbarkeit verstehen wir in Analogie zum niedermolekularen Fall Durchdringung der Komponenten auf molekularem Niveau. Thermodynamisch wird die Mischbarkeit von zwei beliebigen Komponenten durch die freie Mischungsenthalpie ΔG^M beschrieben, die durch

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T \Delta S^M \quad (1)$$

gegeben ist. Dabei sind ΔH^M und ΔS^M die Mischungsenthalpie bzw. -entropie. Die Mischungsentropie besteht aus zwei Anteilen, einem kombinatorischen (ΔS_K^M) und einem nichtkombinatorischen (ΔS_{NK}^M):

$$\Delta S^M = \Delta S_K^M + \Delta S_{NK}^M. \quad (2)$$

Zwei beliebige Komponenten sind miteinander mischbar, wenn die freie Mischungsenthalpie des Systems die folgenden beiden Bedingungen erfüllt (notwendig und hinreichend):

$$\Delta G^M < 0 \quad \left(\frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial \phi^2} \right)_{p,T} > 0, \quad (3)$$

dabei bezeichnet ϕ den Volumenbruch einer Komponente. Es sei erwähnt, dass man gelegentlich die Begriffe «Mischbarkeit» und «Verträglichkeit» gleichsetzt. Letzterer ist aber in der Literatur durchaus nicht nur im thermodynamischen Sinne gebräuchlich. Zwei Polymere werden im allgemeineren Sinne als verträglich bezeichnet, wenn irgendeine makroskopische Eigenschaft, insbesondere eine mechanische, positiv von der Additivität der Eigenschaften der Komponenten abweicht. Wir wollen uns in der folgenden Diskussion auf die «Verträglichkeit» im thermodynamischen Sinne also auf die Mischbarkeit beschränken.

Ein typisches Phasendiagramm eines binären polymeren Systems, dessen Komponenten genügend grosse Molmassen haben, zeigt schematisch Abb. 1. Man erkennt, dass die beiden Komponenten praktisch über den gesamten Zusammensetzungsbereich nicht mischbar sind. Das ändert sich auch nicht mit der Temperatur. Die meisten binären Mischungen verhalten sich in dieser Weise.

Wie kann man auf einfachem Wege die Phasentrennung in Polymeren verstehen? Wir wollen das im Rahmen der *Flory-Huggins*-Theorie [3] erklären und untersuchen zunächst die erste Ungleichung von (3) [16]. Nach (1) setzt sich die freie Mischungsenthalpie aus der Mischungsenthalpie und der Mischungsentropie zusammen. Berücksichtigen wir nur Wechselwirkungen zwischen benachbarten Segmenten der Ket-

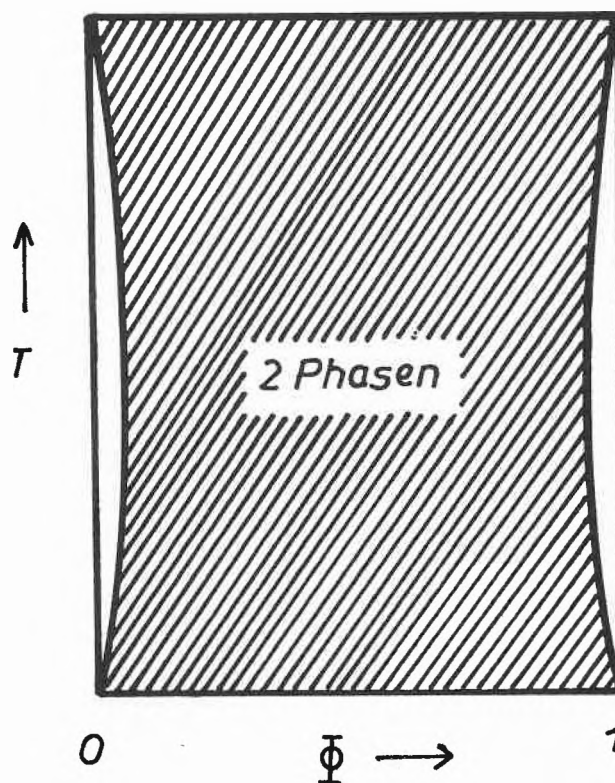


Abb. 1: Phasendiagramm nichtmischbarer Polymere

tenmoleküle, folgt näherungsweise für die Mischungsenthalpie

$$\Delta H^M \sim \epsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \sim \chi kT. \quad (4)$$

Hierbei sind ϵ_{AB} , ϵ_{AA} , ϵ_{BB} die Wechselwirkungsenergien zwischen benachbarten Segmenten. Ganz rechts ist an Stelle der Energiedifferenz der dimensionslose Wechselwirkungsparameter χ eingeführt worden; kT hat die übliche Bedeutung. Das Experiment zeigt, dass für viele Mischungen niedermolekularer organischer Verbindungen die Mischungswärme positiv ist. Der Parameter χ muss demnach in solchen Fällen positiv sein. Dass sich niedermolekulare Stoffe unter dieser Bedingung dennoch mischen, also die Ungleichung (3a) erfüllt werden kann, liegt offenbar an der Entropieänderung beim Mischen. Die Mischungsentropie (genauer $T\Delta S^M$) übertrifft die Mischungsenthalpie, und $\Delta G^M < 0$ ist erfüllt. Um die (kombinatorische) Mischungsentropie abzuschätzen, gehen wir von dem Ausdruck für die ideale Mischung aus:

$$T\Delta S^M \sim kT. \quad (5)$$

Betrachten wir die Mischung zweier Polymerer, verkleinert sich (5) um den Faktor $1/z$ (z – Zahl der Segmente in einem Makromolekül), da sich die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten eines Moleküls aus z Ein-

heiten um diesen Faktor vermindert gegenüber einem Molekül aus einer Einheit. Somit folgt

$$T\Delta S^M \sim kT/z. \quad (6)$$

Wir sehen, dass mit zunehmender Kettenlänge der Einfluss der Mischungsentropie stark abnimmt. Verwendet man (4) und (6) in (3a), folgt als Bedingung für die Mischbarkeit von Polymeren

$$\chi z \lesssim 1. \quad (7)$$

Da für viele Polymerpaare $\chi > 0$ ist, ist die Bedingung (7) nicht erfüllbar. (7) erklärt somit auf einfachem Niveau die oben erwähnte Tatsache, dass die meisten Polymere nicht mischbar sind. Bestimmt wird das durch die gegen Null gehende Mischungsentropie und eine positive Mischungswärme.

Es ist angebracht, an dieser Stelle eine Bemerkung über die Bedeutung des Parameters χ anzufügen. Gemäss (4) haben wir χ als rein energetische Grösse eingeführt, und (6) ist nichts anderes als ein Näherungsausdruck für die kombinatorische Mischungsentropie. Die Summe der Terme (4) und (6) repräsentiert die freie Mischungsenthalpie im Rahmen der *Flory-Huggins*-Theorie in einfachster Näherung. Beim Mischen zweier Komponenten können auch Volumeneffekte auftreten, die sich sowohl auf die Mischungsentropie als auch die Mischungsenthalpie auswirken. In (4) und (6) sind solche Effekte vernachlässigt. Man gelangt zu einer besseren Näherung, wenn man χ nicht als Energieparameter betrachtet, sondern als Parameter der freien Enthalpie. χ enthält dann sowohl einen energetischen als auch einen entropischen Anteil. Die qualitative Überlegung, die zu (7) führte bleibt davon unbeeinflusst, da der Volumenbeitrag im allgemeinen die Mischungsentropie stärker verringert als die Mischungsenthalpie und somit die freie Energie insgesamt zunimmt. Nach (2) besteht die Mischungsentropie aus zwei Termen. Die kombinatorische Mischungsentropie ist proportional der Teilchenzahl im System, während der nichtkombinatorische Teil der Mischungsentropie, der im Parameter χ enthalten ist, vom Volumen des Systems abhängt. Weiter unten kommen wir darauf zurück.

Damit Polymere mischbar sind, muss nach (7) $\chi < 0$ gelten. Exotherme Mischungswärmen treten bei strukturell unterschiedlichen Polymeren auf, die zu spezifischen Wechselwirkungen fähig sind. Zum Beispiel konnte gezeigt werden [4], dass Mischungen aus Poly(vinyliden fluorid) (PVF₂) und Poly(methyl methacrylat) (PMMA) eine exotherme Mischungsenthalpie haben und einphasig sind. Bei Änderung der Taktizität von PMMA von syndiotaktischen zu isotaktischen Polymeren beobachtet man stärkere Wechselwirkungen mit PVF₂, die sich in einer Abnahme des (negativen) Parameters χ äussern [5]. Intensive Untersuchungen in den letzten Jahren haben bewiesen, dass Misch-

barkeit bei Polymeren nicht so selten ist, wie man ursprünglich vermutet hatte. In [6] werden mehr als 160 Paare mischbarer Polymere referiert.

Die Vorhersage der Mischbarkeit zweier Polymerer ausgehend von ihrer chemischen Struktur ist ein weitestgehend ungelöstes Problem. Fakt ist jedoch, dass molekulare Wechselwirkungen auftreten müssen, die zu $\chi < 0$ (zu exothermer Mischungswärme) führen. Dispersions-Wechselwirkungen zwischen nichtpolaren Materialien ergeben $\chi > 0$ und damit Nichtmischbarkeit des Polymerpaares. Daher sind Kombinationen aus Hochdruck- und Niederdruckpolyethylen nichtmischbar trotz grosser Ähnlichkeit ihrer chemischen Struktur. Alle bisher bekannten mischbaren Polymerpaare enthalten chemische Strukturen, die zu sehr spezifischen Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken, Komplexbildung, dipolare Wechselwirkungen usw. fähig sind.

Eine ganze Reihe neuer experimenteller Techniken ist in den letzten Jahren eingesetzt worden, um Polymer-Polymer-Wechselwirkungen besser aufzuklären und damit zum besseren Verständnis der Mischbarkeit von Polymeren zu kommen. Neben klassischen Methoden (T_g -Bestimmung, inverse Gaschromatografie) werden gepulste NMR [7], Neutronen-Kleinwinkelstreuung [8] und Fluoreszenz-Methoden [9] eingesetzt.

Abb. 2 zeigt schematisch ein Phasendiagramm für mischbare Polymere. Bei niedrigen Temperaturen sind

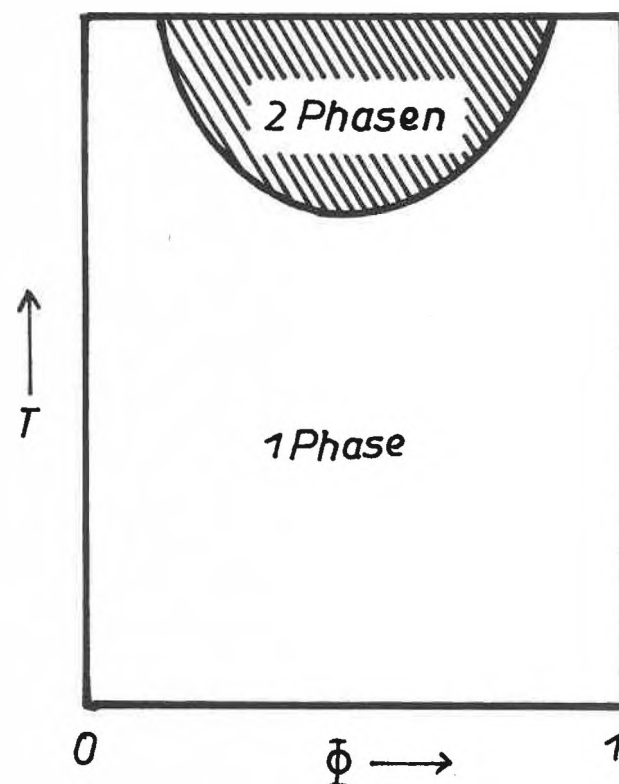


Abb. 2: Phasendiagramm eines mischbaren binären Systems mit unterem kritischen Entmischungspunkt

beide Komponenten in allen Verhältnissen miteinander mischbar, während bei höheren Temperaturen Phasentrennung auftritt. Die Kurve, die das Einphasen- vom Zweiphasengebiet trennt, heisst Binodale. Das Extremum ist der kritische Punkt. Da im vorliegenden Falle ein Minimum vorliegt, spricht man von unterer kritischer Entmischungstemperatur. Bei niedermolekularen Mischungen treten bevorzugt obere kritische Entmischungstemperaturen auf (Maximum der Binodale). Untere kritische Entmischungstemperaturen sind charakteristisch für Polymere. Ein solches Verhalten ist im Rahmen der *Flory-Huggins*-Theorie nicht erklärbar. Das rührt daher, dass in dieser Theorie Volumeneffekte beim Mischen nicht berücksichtigt werden.

Phasentrennung mit zunehmender Temperatur wird mit der *Prigogine-Flory*-Theorie [10] verständlich. Erstmals wurde diese Theorie von *McMaster* [11] zur Erklärung des Phasenverhaltens von Polymermischungen herangezogen. Wir wollen diese Theorie vereinfacht skizzieren. Der Zustand der Mischung wird durch die reduzierten Grössen

$$\hat{T} = \frac{T}{T^*}, \quad \hat{V} = \frac{V}{V^*}, \quad \hat{P} = \frac{P}{P^*} \quad (8)$$

charakterisiert. Die gesternten Grössen sind material-spezifische Konstanten. Auf der Basis eines Zellenmodells ergibt sich folgende Zustandsgleichung [10b], die auch für Mischungen gültig ist

$$\frac{\hat{P}\hat{V}}{\hat{T}} = \frac{1}{1-\hat{V}^{-1/3}} - \frac{1}{\hat{V}\hat{T}} \quad (9)$$

und folgende Beziehung zwischen \hat{V} und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α [10b]

$$\hat{V}^{1/3} - 1 = \frac{\alpha T}{3(1+\alpha T)} \quad (10)$$

(10) entnimmt man, dass $\hat{V}^{1/3} = 1$ bei $\alpha = 0$ ($T=0$) und $\hat{V}^{1/3} \rightarrow 4/3$ für $\alpha \rightarrow \infty$ gelten. Für Normaldruck und Temperaturen, bei denen Polymermischungen existieren, gilt in guter Näherung $\hat{P} \rightarrow 0$, so dass sich aus (9)

$$\hat{T} = \frac{\hat{V}^{1/3} - 1}{\hat{V}^{4/3}} \quad (11)$$

ergibt. Im Rahmen der *Prigogineschen* Theorie kann man einen verallgemeinerten Wechselwirkungsparameter χ ableiten, der folgende Struktur hat [12]

$$\chi = \frac{\hat{V}_A^{1/3}}{\hat{V}_A^{1/3} - 1} \lambda + \frac{\hat{V}_A^{1/3}}{2(\frac{4}{3} - \hat{V}_A^{1/3})} \kappa^2 \quad (12)$$

\hat{V}_A ist das reduzierte Volumen der Komponente A. Betrachtet man eine Mischung aus zwei Homopolymeren, gilt $\lambda = \chi_{FH}$, wobei χ_{FH} der in (4) im Rahmen der

Flory-Huggins-Theorie eingeführte Wechselwirkungsparameter ist und daher mit dem Index FH gekennzeichnet wird. Für die im zweiten Term auftretenden Grössen zweiter Ordnung ergibt sich [13]

$$\kappa^2 = \frac{1}{2}\eta^2 + 2\lambda(\eta - \lambda\phi_A)\phi_B \quad (13)$$

Dabei gilt

$$\eta = \frac{T_B^*}{T_A^*} - 1 \quad (14)$$

Bei Verwendung von (11) erkennt man leicht, dass (14) die Differenz der freien Volumina der beiden Komponenten charakterisiert. Bei $T=0$ hat das System die dichteste Packung mit dem Volumen V^* . Das freie Volumen ist die Expansion des Systems über V^* und wird durch \hat{V} erfasst. Man kann daher η auch durch die Differenz der thermischen Expansionskoeffizienten der beiden Komponenten ausdrücken.

Der erste Term von (12) beschreibt gemäss (4) die Wechselwirkungen zwischen den Segmenten. Vernachlässigen wir die Konzentrationsabhängigkeit in (13), drückt der zweite Term von (12) die Volumenänderung beim Mischen aus und liefert immer einen positiven Beitrag zur freien Enthalpie. (Bei Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit in (13) können theoretisch auch negative Beiträge zur freien Enthalpie auftreten.) Wie oben bereits erwähnt, beeinflusst der Wechselwirkungsparameter χ sowohl die Mischungsenthalpie als auch die Mischungsentropie und ist ein Parameter der freien Enthalpie. Es gilt

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (15)$$

wobei χ_H und χ_S der enthalpische bzw. der entropische Anteil von χ sind. χ_H erhält man gemäss

$$\chi_H = -T \frac{d\chi}{dT} \quad (16)$$

Aus (12) folgt damit

$$\chi_H = \frac{\hat{V}_A^{1/3}}{(\hat{V}_A^{1/3} - 1)(\frac{4}{3} - \hat{V}_A^{1/3})} \lambda - \frac{2}{9} \kappa^2 \frac{\hat{V}_A^{1/3}(\hat{V}_A^{1/3} - 1)}{(\frac{4}{3} - \hat{V}_A^{1/3})^3} \quad (17)$$

Haben die Komponenten genügend hohe Molmassen, kann die kombinatorische Mischungsentropie vernachlässigt werden. Für $\lambda > 0$ ist χ gemäss (12) immer positiv, und beide Polymere sind nicht mischbar. Der Wechselwirkungsterm sinkt mit zunehmender Temperatur, während der durch das freie Volumen bedingte Term mit der Temperatur steigt. Bei genügend geringer Molmasse und kleinem Volumenterm kann man daher mit einem oberen kritischen Entmischungspunkt rechnen. Grundsätzlich liefert die skizzierte Theorie für $\lambda > 0$ dasselbe Ergebnis wie die *Flory-Huggins*-Theo-

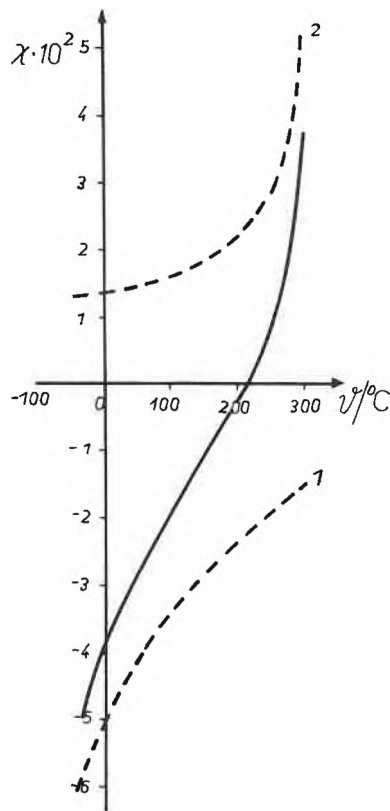


Abb. 3: Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters χ und seiner Bestandteile nach Gleichung (12) für $\lambda = -0.003$, $\kappa^2 = 0.007$, $T_B^* = 6300$ K, $T_A^* = 5600$ K und $\phi_A = 0.5$. 1 - erster Term von (12), 2 - zweiter Term von (12)

rie: Mischbarkeit von Polymeren erfordert spezifische Wechselwirkungen zwischen den Komponenten, also ein $\lambda < 0$. In Abb. 3 ist die Temperaturabhängigkeit von χ für $\lambda < 0$ dargestellt. Bei $\kappa^2 > 0$ wächst der zweite Term von (12) mit zunehmender Temperatur und folglich auch χ . Das führt zur Phasentrennung bei höheren Temperaturen und damit zum Auftreten eines unteren kritischen Entmischungspunktes.

Interessant ist es, im Rahmen der *Prigogine-Flory*-Theorie die Mischbarkeit eines Homopolymeren mit einem Copolymeren zu untersuchen [14]. Nach *Sanchez* [40] kann man die Stabilitätsbedingung (3b) in zwei Terme zerlegen:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial \phi^2}\right)_{P,T,V} - V\beta \left(\frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial \phi \partial V}\right)^2 > 0. \quad (18)$$

β ist die isotherme Kompressibilität der Mischung. Der zweite Term beschreibt somit den Einfluss der Kompressibilität auf die Stabilität einer Mischung. Wegen $V\beta > 0$ vermindert die Kompressibilität die Stabilität der Mischung gegenüber Phasenzerrfall. Berechnet man (18) im Rahmen der *Prigogine-Flory*-Theorie, ergibt sich bei Vernachlässigung der kombinatorischen Mischungsentropie [13]

$$- \left[\frac{\bar{V}_A^{1/3}}{\bar{V}_A^{1/3} - 1} \lambda + \frac{\bar{V}_A^{1/3}}{\frac{4}{3} - \bar{V}_A^{1/3}} \frac{\kappa^2}{2} + (\phi_B - \phi_A)^2 \frac{\bar{V}_A^{1/3}}{(\frac{4}{3} - \bar{V}_A^{1/3})(\bar{V}_A^{1/3} - 1)^2} \frac{\lambda^2}{9} \right] > 0. \quad (19)$$

Der letzte Term von (19) rührt von der Kompressibilität her. Man erkennt, dass er immer negativ, aber in guter Näherung vernachlässigbar ist. Die Kompressibilität spielt demnach eine untergeordnete Rolle bei der Phasenin stabilität von polymeren Mischungen. Für κ^2 folgt

$$\kappa^2 = \frac{1}{2}\eta^2 + \lambda\eta(3\phi_B - \phi_A) + \lambda^2(1 - 8\phi_A\phi_B). \quad (20)$$

Betrachten wir die Mischung eines Homopolymeren (A aus Segmenten 1) mit einem Copolymeren (B aus Segmenten 2 und 3), gilt

$$\lambda = \beta\chi_{12} + (1 - \beta)\chi_{13} - \beta(1 - \beta)\chi_{23}, \quad (21)$$

dabei bezeichnen β die Zusammensetzung des Copolymeren (Molenbruch von 2) und χ_{ij} die Wechselwirkungen zwischen den Segmenten i und j . Für η folgt

$$\eta = \beta\left(\frac{T^*_{22}}{T^*_{11}} - 1\right) + (1 - \beta)\left(\frac{T^*_{33}}{T^*_{11}} - 1\right) - 2\beta(1 - \beta)\chi_{23}. \quad (22)$$

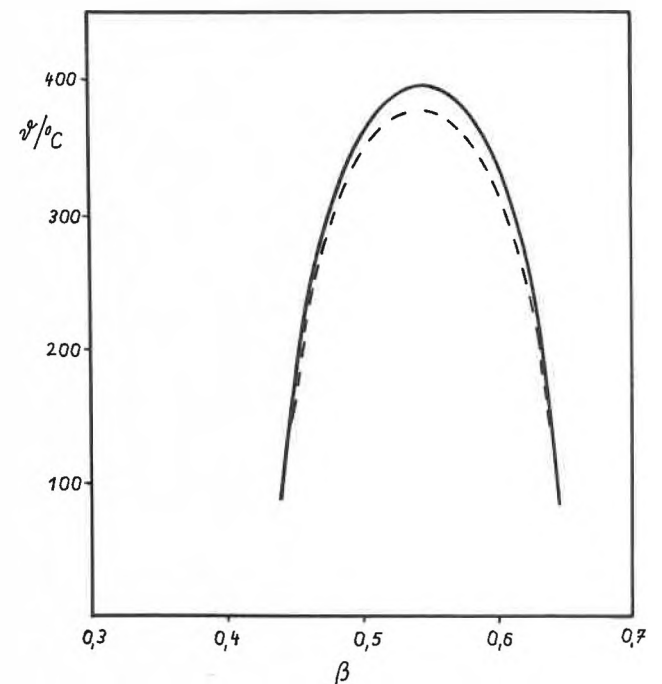


Abb. 4: Mischbarkeit eines Homopolymeren (PPO - 1) mit einem statistischen Copolymeren (Poly(oCIS-co-pCIS) - 23) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung β des Copolymeren (β - Molenbruch von oCIS) berechnet nach (19). 1. Ausgezogene Kurve: $\phi_A = 0.5$; $\chi_{12} = 0.03$, $\chi_{13} = 0.045$, $\chi_{23} = 0.16$ nach [14a]; $T_{11}^* = 8700$ K, $T_{22}^* = 8200$ K, $T_{33}^* = 8400$ K. - 2. Gestrichelte Kurve: wie 1. nur $\phi_A = 0.15$

Sind alle $\chi_{ij} > 0$, ist λ dennoch in einem bestimmten Bereich der Zusammensetzung des Copolymeren kleiner Null. Das bedeutet, dass beide Polymere ohne Existenz spezifischer Wechselwirkungen, die zu $\chi_{ij} < 0$ Anlass geben, in diesem Bereich mischbar sind. Ein solches Verhalten wurde in [15] für Mischungen aus Poly(phenylenoxid) (PPO) und einem statistischen Copolymeren aus o-Chlorostyren und p-Chlorostyren (Poly(oClIS-co-pClIS)) sowie anderen halogenierten Copolystyrenen beobachtet. Für $0 < \chi_{12} < \chi_{13} < \chi_{23}$ ist die Situation in Abb. 4 dargestellt. Innerhalb des von der Kurve umschlossenen Gebietes sind die Komponenten mischbar. Dieses Ergebnis stimmt qualitativ mit dem experimentellen Befund nach [15] überein. Die Kurve, die Ein- und Zweiphasenregion voneinander trennt, ist der geometrische Ort aller unteren kritischen Entmischungspunkte bei der jeweiligen Copolymerzusammensetzung β und wurde nach (19) für zwei verschiedene Volumenbrüche \varnothing_A berechnet. Man erkennt, dass die Mischbarkeit wenig von der Zusammensetzung \varnothing abhängt. Nach (17) gilt bei genügend tiefen Temperaturen $\chi_H \approx \chi$, während bei ausreichend hohen Temperaturen

$$\chi_S - |\chi_H| \approx \frac{2}{3} \frac{\kappa^2}{\epsilon} > 0,$$

wobei ϵ eine positive kleine Grösse ist. Die Mischbarkeit bei niederen Temperaturen wird demnach in erster Linie durch den enthalpischen Anteil des Wechselwirkungsparameters χ bestimmt, während die Phasentrennung bei hohen Temperaturen entropisch bedingt ist, da χ_S stärker mit der Temperatur wächst als der Betrag von χ_H . In Abb. 5 sind der Wechselwirkungsparameter χ und seine Bestandteile χ_H und χ_S als Funktion der Temperatur dargestellt.

Im dem vorhergehenden entgegengesetzten Falle, wenn sich alle Segmente gegenseitig anziehen und $\chi_{23} < \chi_{13} < \chi_{12} < 0$ gilt, ist das System durchaus nicht bei allen Zusammensetzungen des Copolymeren einphasig. Bei Zusammensetzungen im Gebiet zwischen den beiden Kurven von Abb. 6 tritt Phasentrennung auf. Solches Verhalten wurde bisher nicht beobachtet. Schliesslich ist ein Phasendiagramm für $\chi_{13} < 0 < \chi_{23} < \chi_{12}$ in Abb. 7 dargestellt. Bei Zusammensetzungen des Copolymeren, die links von der Kurve liegen, mischen sich beide Komponenten. Für Mischungen aus PPO und statistischen Copolymeren aus Styren und halogenierten Styrenen wurde ein derartiges Mischungsverhalten beobachtet [14, 15].

Die Mischbarkeit von Polymeren wird durch eine Vielzahl von Faktoren bestimmt. Bei Homopolymeren sind spezifische Wechselwirkungen erforderlich, die ein $\chi < 0$ bedingen. Das führt zu negativer Mischungsenthalpie und einen Verlust an Mischungsentropie ($\Delta S_{NK}^M = -R\chi_S$). Mit zunehmender Temperatur wird χ

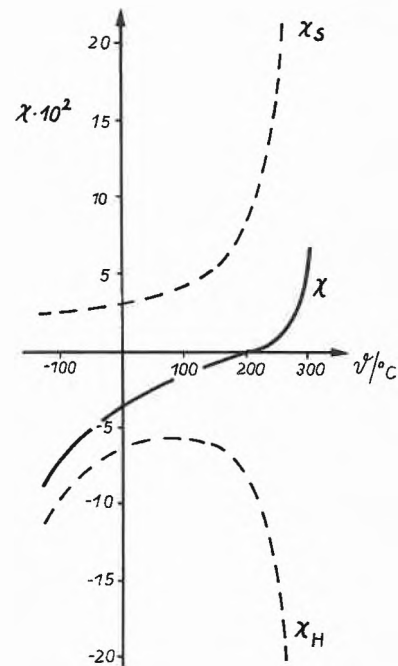


Abb. 5: Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters χ und seiner Bestandteile χ_H und χ_S nach (12) und (17). Parameter wie in Abb. 3

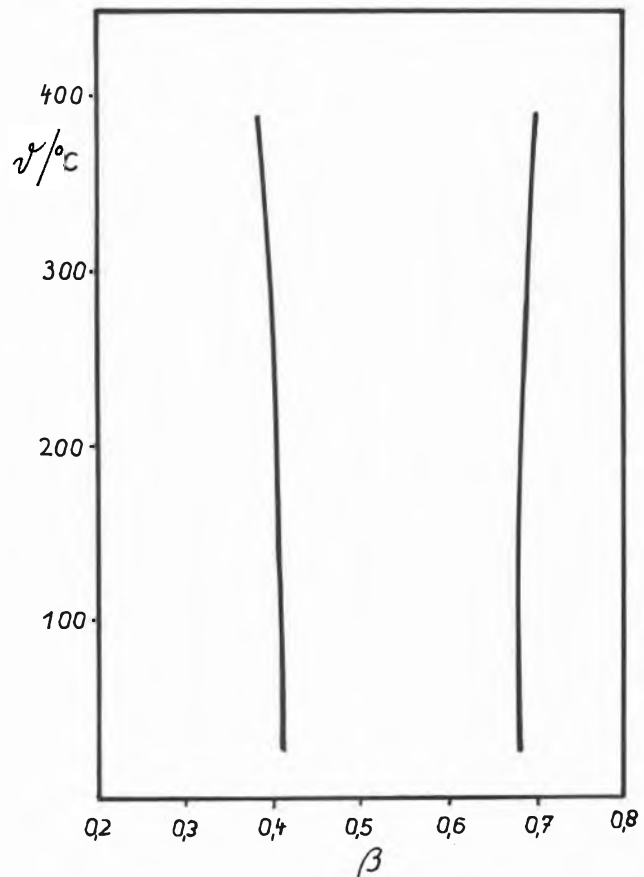


Abb. 6: Mischbarkeit eines Homopolymeren mit einem statistischen Copolymeren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung β des Copolymeren berechnet nach (19). Parameter: $\chi_{12} = -0.03$, $\chi_{13} = -0.045$, $\chi_{23} = -0.16$; $\varnothing_A = 0.5$. Die T^* wie in Abb. 4.

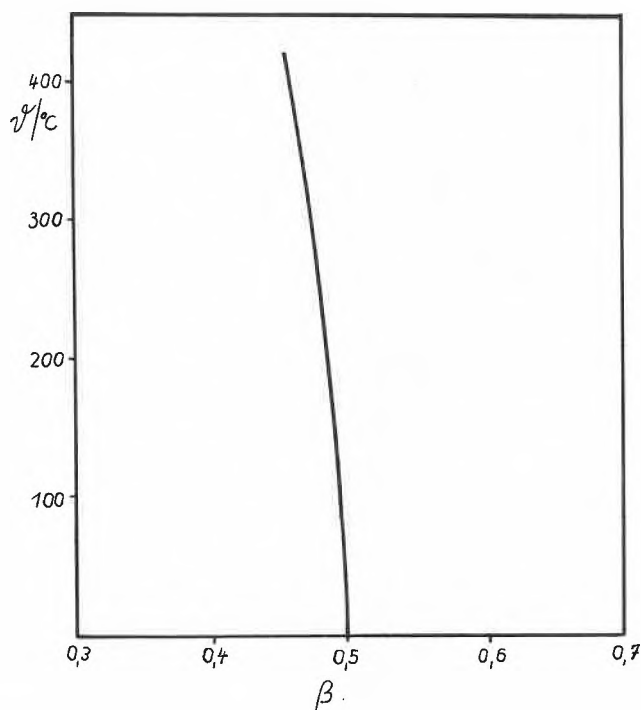


Abb. 7: Mischbarkeit eines Homopolymeren mit einem statistischen Copolymeren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung β des Copolymeren berechnet nach (19). Parameter: $\chi_{13} = -0.15$, $\chi_{23} = 0.01$, $\chi_{12} = 0.15$; $T_{11}^* = 8700$ K, $T_{22}^* = 6050$ K, $T_{33}^* = 6100$ K; $\phi_A = 0.5$

bedingt durch entropische Effekte positiv, daher kommt es zur Phasentrennung.

Bei Mischungen eines Homopolymeren mit einem Copolymeren tritt auch bei Fehlen spezifischer Wechselwirkungen Mischbarkeit auf, wenn die Abstoßung zwischen den verschiedenen Segmenten des Copolymeren hinreichend gross ist. Umgekehrt entmischt sich das System auch bei Vorliegen spezifischer Wechselwirkungen, die zu $\chi_{ij} < 0$ führen. Ausreichend starke Anziehung zwischen den verschiedenen Segmenten des Copolymeren sorgt in diesem Falle für Phasentrennung im System.

3. Die Phasengrenzschicht in Polymer-Polymer-Systemen

Ogleich es eine Reihe mischbarer Polymere gibt, ist die Nichtmischbarkeit von Polymeren das dominierende Phänomen. Die Ausbildung definierter heterogener Strukturen ist in vielen Fällen durchaus erwünscht. Die mechanischen Eigenschaften solcher Systeme werden entscheidend durch die Wechselwirkungen zwischen den Phasen bestimmt, denn von dieser Wechselwirkung hängt die Spannungsübertragung zwischen den Phasen oder die Adhäsion der Komponenten bei äusserer mechanischer Belastung ab.

Gleichung (7) fanden wir als Bedingung für die Mischbarkeit von Polymeren. Für $\chi > 0$ sind Polymere daher nicht mischbar, aber Bedingung (7) legt gleichzeitig

nahe, dass sich die Makromoleküle in einer dünnen Übergangsschicht der Dicke τ gegenseitig durchdringen. Die Grenzschicht zwischen den Phasen der reinen Komponenten bestimmt wesentlich das Verhalten des Gesamtsystems.

Wir betrachten ein Polymer-Polymer-System mit einem Phasendiagramm gemäss Abb. 1 und verwenden für die folgenden Betrachtungen die Flory-Huggins-Theorie. Es existiert eine Grenzschicht endlicher Dicke zwischen den beiden Phasen in der Art, dass Bedingung (7) erfüllt bleibt. Die Form der Kettenmoleküle kann man durch ein Gaussmodell beschreiben. Danach ist die mittlere Ausdehnung eines Fadenmoleküls aus z Segmenten der Länge b proportional $(zb^2)^{1/2}$. Man hat nun zwei Fälle zu unterscheiden [16].

Für $\chi \rightarrow 0$ ist es nach (7) möglich, dass sich Makromoleküle in ihrer Gesamtheit gegenseitig durchdringen, dass zwei Phasen koexistieren, in denen jeweils eine Komponente in grossem Überschuss vorhanden ist. Unter dieser Bedingung wird die Phasengrenzschicht von Makromolekülen gebildet, ihre Ausdehnung muss daher von der Grössenordnung

$$\tau \sim b\sqrt{z} (\sim \text{Kettenlänge}) \quad (18)$$

sein. Mit zunehmendem χ meiden sich Kettenmoleküle unterschiedlicher Art aus energetischen Gründen. Sie sind daher bestrebt, aus der Grenzschicht zu entweichen. Das bedingt jedoch eine drastische Einschränkung der Konformationen und damit eine Erniedrigung der Entropie der Grenzschicht. Unter diesem Gesichtspunkt ist die Durchdringung der Kettenmoleküle begünstigt. Die beiden widerstrebenden Tendenzen führen zu einem Kompromiss: Die Moleküle durchdringen sich teilweise an der Grenze zwischen den beiden polymeren Phasen und formen eine Schicht geringer Dicke. Diese Übergangsregion wird nicht vom gesamten Kettenmolekül gebildet, sondern nur von einem Teil des Moleküls, z.B. von z_s Segmenten. Folglich muss $b\sqrt{z_s}$ ein Mass für die Dicke der Grenzschicht sein. Verwendet man (7), so ergibt sich

$$\tau \sim b\sqrt{z_s} \approx \frac{b}{\sqrt{\chi}} (\sim \text{Segmentlänge}). \quad (19)$$

Realistische Werte für die Segmentlänge und den Wechselwirkungsparameter sind $b = 0.5$ nm bzw. $\chi = 0.1$. Damit folgt die Dicke der Grenzschicht zwischen zwei nichtmischbaren Polymeren in der Grössenordnung von 1 nm.

Die Ausdrücke (18) und (19) zeigen, dass in Abhängigkeit von χ ein Übergang von einer diffusen zu einer scharfen Grenzschicht möglich ist. Wenn χ mit der Temperatur abnimmt, könnte ein solcher «Phasenübergang» theoretisch auch in einem System aus zwei Polymeren auftreten.

Es besteht nun auch die Möglichkeit, einen Ausdruck

für die Grenzflächenspannung zwischen nichtmischbaren Polymeren anzugeben. Wir gehen davon aus, dass die Grenzflächenspannung von energetischen Effekten bestimmt wird. Entropische Effekte bleiben unberücksichtigt. Da diese aber die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung hervorrufen, ist verständlich, dass man auf diesem Wege keine Aussage über die Temperaturabhängigkeit dieser Grösse erhält.

Die Dicke der Schicht, in der sich die Moleküle durchdringen, ist durch (19) gegeben. Die Zahl der Segmente von A und B, die miteinander Kontakt haben, je Volumeneinheit der Grenzschicht ist proportional der Segmentdichte ρ . Jedes Kontaktpaar trägt nach (4) einen Betrag der Grössenordnung $kT\chi$ zur Mischungsenergie bei. Insgesamt folgt für die Grenzflächenspannung

$$\sigma \sim \rho k T b \sqrt{\chi}. \quad (20)$$

Das Resultat $\sigma \sim \sqrt{\chi}$ wurde erstmals von *Helfand* und *Tagami* [17] erhalten. Berechnet man die freie Energie der Grenzschicht im Rahmen der *Prigogineschen* Theorie und ermittelt daraus die Grenzflächenspannung [18], ergibt sich ebenfalls die Proportionalität (20). Es zeigt sich aber, dass σ empfindlich vom Verhältnis der Kettenlängen in der Grenzschicht abhängt (Entropiebeitrag); mit abnehmendem Verhältnis sinkt die Grenzflächenspannung.

Die Durchdringung der Kettenmoleküle in der Grenzschicht zwischen nichtmischbaren Polymeren bestimmt wesentlich die Adhäsion zwischen den Komponenten. Nach (18) und (19) erwartet man, dass mit abnehmendem χ die Ausdehnung der Grenzschicht wächst und folglich auch die Adhäsion zunimmt. Genau das wurde von *Voyutskii* und Mitarbeitern [19] beobachtet (Abb. 8). Natürlich muss man beachten, dass die Adhäsion zwischen Polymeren keinesfalls nur thermodynamisch erklärbar ist, sondern dass dabei kinetische Effekte grosse Bedeutung haben [20]. Zur

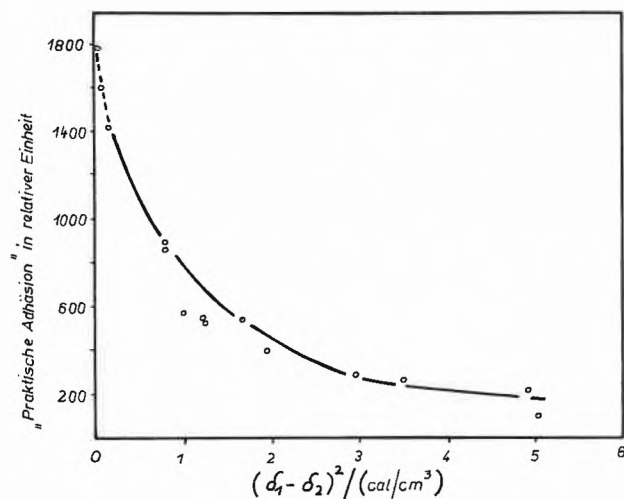


Abb. 8: Abhängigkeit der Adhäsion zwischen nichtmischbaren Polymeren von der Differenz der Löslichkeitsparameter nach [19]. Es gilt $\chi \sim (\delta_1 - \delta_2)^2$.

Verbesserung der Adhäsion zwischen zwei polymeren Komponenten bedient man sich unterschiedlicher Methoden. Häufig verbindet man die Komponenten an der Grenzfläche chemisch miteinander. Das geschieht durch Einsatz geeigneter Propf- oder Blockcopolymerer, die als grenzflächenaktive Substanzen haftvermittelnde Wirkung zwischen den nichtmischbaren Komponenten ausüben. Damit werden in vielen Fällen die mechanischen Eigenschaften der Polymermischung erheblich verbessert, es lassen sich auf diesem Wege aber auch feinere Dispersionen der im Unterschuss vorhandenen Komponente in der anderen erzeugen. Wichtig für gute Adhäsion ist, dass die Grenzfläche möglichst wenige Defekte enthält [20].

4. Morphologie und Rheologie von heterogenen Polymermischungen

Um bestimmte Eigenschaften von heterogenen Polymer-Polymer-Systemen zu erreichen, ist die definierte Ausbildung bestimmter Strukturen während des Herstellungsprozesses der Polymermischung erforderlich. Die Strukturbildung erweist sich als abhängig sowohl von den Eigenschaften der Komponenten sowie ihrem Mischungsverhältnis als auch vom Herstellungsprozess. In einem Zwei-Komponenten-System kann man zunächst ganz allgemein zwei verschiedene Phasenstrukturen unterscheiden [21]:

1. Die Mischung enthält eine kontinuierliche und eine diskontinuierliche Phase.
2. Beide Phasen sind kontinuierlich.

Wie wir oben dargelegt haben, bestehen die Phasen nichtmischbarer Polymere aus den reinen Komponenten. Die Mischbarkeit der Komponenten ist auf eine Grenzschicht geringer Ausdehnung beschränkt. Vom rheologischen Gesichtspunkt aus gesehen haben wir daher das Fliessverhalten eines mehrphasigen Systems zu beherrschen, das deformierbare Partikel enthält. Einerseits hängt die Rheologie eines nichtmischbaren Systems von der Grösse, der Form und der räumlichen Verteilung der Komponenten ab, d.h. von der Morphologie des Systems, andererseits wird die Morphologie stark geprägt durch das rheologische Regime. Es liegt demnach eine enge Rückkopplung zwischen Rheologie und Morphologie in einem heterogenen Polymer-Polymer-System vor [22].

Grundlage zur Erzeugung geeigneter Phasenstrukturen ist das Verständnis der Mikrorheologie der Phasen in heterogenen Polymermischungen. Allgemein kann man die Rheologie von Polymer-Polymer-Systemen auf zwei verschiedenen Niveaus studieren: Auf makrorheologischem und mikrorheologischem Niveau. Makrorheologie bedeutet die experimentelle und theoretische Untersuchung der rheologischen Eigenschaften der Polymermischung insgesamt, also der visko-elastischen Eigenschaften des Systems unter verschiedenen Deformationsbedingungen. Unter Mikrorheologie hingegen wollen wir die Bewegung

und Deformation der dispergierten Phase verstehen. Interessiert man sich für die Ausbildung definierter morphologischer Strukturen in Polymermischungen, so rückt die Mikrorheologie in den Vordergrund, da die Orientierung und Verteilung der dispersen Phase vorrangig durch Prozesse auf diesem Niveau geregelt werden. Bestimmt werden Form, Grösse und Verteilung der dispersen Phase durch das Wechselspiel hydrodynamischer Kräfte und der Grenzflächenspannung, die auf Elemente der dispersen Phase wirken.

Die Art der Dispersion, die man unter Scher- und Dehnbedingungen in binären polymeren Schmelzen erhält, hängt sowohl von der Viskosität als auch der Elastizität der Komponenten ab. Hinzu tritt weiterhin das Volumenverhältnis der beiden Komponenten in der Mischung. Die Viskoelastizität von Polymeren wird durch drei Materialfunktionen erfasst: Die Viskosität als Funktion der Scher- oder Dehngeschwindigkeit und die 1. und 2. Normalspannungsdifferenz, die die Druckverteilung in strömenden Medien beschreiben und die elastischen Eigenschaften der Schmelze ausdrücken [23]. Betrachtet man binäre Systeme, so ist es sofort einleuchtend, dass das mikrorheologische Verhalten durch die Verhältnisse bzw. Differenzen dieser Grössen reguliert wird.

In einfachster Näherung kann man die sich ausbildende Morphologie in Abhängigkeit von zwei Variablen diskutieren, dem Volumen- und Viskositätsverhältnis der Komponenten. Die im Überschuss vorhandene Komponente bildet die Matrixphase, aber gleichzeitig ist die Komponente mit der niedrigeren Viskosität bestrebt, die mit der höheren Viskosität einzuhüllen. Die Komponente A kann daher bei kleinem Viskositätsverhältnis η_A/η_B bereits bei $\varnothing_A/\varnothing_B < 1$ die kontinuierliche Phase bilden, so dass Insel-Matrix-Strukturen entstehen. Mit zunehmendem Verhältnis η_A/η_B wächst auch $\varnothing_A/\varnothing_B$, ab dem A die Matrix formt. Die dominierende morphologische Struktur in Polymermischungen sind daher Dispersionen oder Insel-Matrix-Strukturen. Nur in einem kleinen Gebiet $\eta_A/\eta_B \approx \varnothing_A/\varnothing_B$ (mit $0.4 \gtrsim \varnothing_A/\varnothing_B \gtrsim 2.5$) können beide Komponenten kontinuierlich vorliegen. Es bilden sich dann Strukturen, die Ähnlichkeit mit sich durchdringenden Netzwerken haben (Abb. 9). Analog zu den besseren mechanischen Eigenschaften von faserverstärkten Platten mit durchgehenden Fasern im Vergleich zu Platten mit diskontinuierlichen Fasern haben solche Systeme bessere mechanische Eigenschaften als Systeme mit Insel-Matrix-Struktur.

Zur vollständigeren Beschreibung des mikrorheologischen Verhaltens von polymeren Dispersionen hat man die elastischen Eigenschaften der Komponenten zu berücksichtigen. Das Fliess- und Deformationsverhalten solcher Systeme unterscheidet sich erheblich von dem von Dispersionen starrer Partikel in Nicht-Newton'schen Medien [24]. Der Grund dafür ist, dass Polymermischungen Dispersionen deformierbarer Partikel

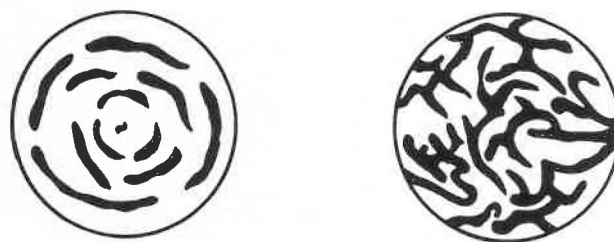


Abb. 9: Ausbildung von Schichten- und Netzwerkstrukturen in heterogenen Polymermischungen bei $\eta_A/\eta_B \approx \varnothing_A/\varnothing_B$

sind, deren Verhalten stark von den viskoelastischen Eigenschaften beider Komponenten bestimmt wird.

Im folgenden gehen wir vom Deformations- und Fliessverhalten Newtonscher Dispersionen aus [25, 26] und ziehen daraus Schlussfolgerungen für das Verhalten Nicht-Newton'scher Systeme. In Newtonschen Systemen unter Scherbedingungen sind zwei Parameter wichtig:

1. Das Viskositätsverhältnis λ von disperser Phase (η) und Dispersionsmedium (η_M):

$$\lambda = \frac{\eta}{\eta_M} \quad (21)$$

2. Das Verhältnis k von Grenzflächenspannung σ und dem Produkt aus lokaler Schubspannung $\eta_M \gamma$ (γ -Scher-geschwindigkeit) an der Partikeloberfläche und dem Teilchenradius r :

$$k = \frac{\sigma}{\eta_M \gamma r} \quad (22)$$

Es ist einleuchtend, dass die Deformation der dispersen Phase klein ist, wenn λ und k gross sind. Der Parameter k beschreibt das Verhältnis von Widerstand, den das Teilchen einer Deformation entgegensetzt (σ/r), und der Schubspannung ($\eta_M \gamma$), die das Teilchen zu deformieren sucht. Daraus folgt, je kleiner das Teilchen ist, um so grösser ist k und um so grösser ist die hydrodynamische Stabilität des Teilchens. Grosse Partikel zerfallen daher unter Schereinwirkung leichter in kleine Partikel, da die viskosen Kräfte schnell die Grösse σ/r übertreffen, die bestrebt ist, den Tropfen zu erhalten. Grundsätzlich sind die Parameter λ und k geeignet, das Verhalten von polymeren Dispersionen unter Scherbedingungen zu diskutieren. Man hat nun jedoch auch das elastische Verhalten der Komponenten zu beachten. In Polymer-Polymer-Systemen wird die Form der dispersen Komponente sowohl durch Scherkräfte als auch die Druckverteilungen um die Partikel beeinflusst, erstere werden durch die Viskosität bestimmt, letztere durch die elastischen Eigenschaften der Schmelze. Die Elastizität wird durch die erste und zweite Normalspannungsdifferenz erfasst. Wenn die Differenz der 1. Normalspannungsdifferenzen von disperser Phase und Matrix positiv ist (disperse Phase ela-

stischer als die Matrix), wirkt die Elastizität unter Scherbedingungen als zusätzliche Grenzflächenspannung. Im umgekehrten Fall, wenn die Elastizität der Partikelphase kleiner als die der Matrix ist, wird die Grenzflächenspannung unter Scherbedingungen reduziert. Zu beachten ist dabei, dass der Einfluss der elastischen Effekte auf die Grenzflächenspannung proportional dem Teilchendurchmesser ist [27]. Man kann weiterhin zeigen, dass wenn die 1. Normalspannungsdifferenz einen stabilisierenden Effekt auf die disperse Phase hat, auch die 2. Normalspannungsdifferenz stabilisierend wirkt [28]. Nach dem Vorstehenden beeinflussen die elastischen Eigenschaften über die Grenzflächenspannung den Parameter k , während der Parameter λ unverändert bleibt. Gemäss (22) sind demnach im Falle höherer Elastizität der dispersen Phase im Vergleich zur Matrix viskoelastische Partikel unter sonst gleichen Bedingungen weniger deformierbar als Newtonsche, da für erstere die Grenzflächenspannung unter Scherbedingungen zunimmt. Ist die disperse Phase weniger elastisch als die Matrix, gilt das Umgekehrte. Bei elastischerer disperser Phase im Vergleich zur Matrix findet man daher immer kugelförmige oder fibrillare Strukturen unter Scherbedingungen [22]; während bei elastischerer Matrix die disperse Phase stark deformiert wird. Erst bei genügend kleinen Teilchenabmessungen sind die elastischen Effekte vernachlässigbar, und der Unterschied zwischen viskoelastischen und Newtonschen Systemen verschwindet. Solche Dispersionen verhalten sich wegen des sehr grossen σ/r -Verhältnisses ähnlich wie Dispersionen starrer Teilchen.

Zusammenfassend können wir feststellen, dass die Morphologie in polymeren Dispersionen unter Scherbedingungen näherungsweise durch die Parameter λ und k reguliert wird. Dabei wird die Grösse der dispergierten Partikel vorrangig durch das Viskositätsverhältnis λ bestimmt, während die Differenz in den Elastizitäten der Komponenten über den Parameter k die Form der dispersen Phase beeinflusst.

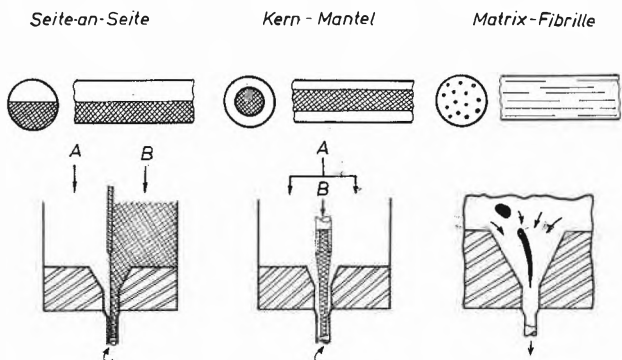


Abb. 10: Phasenarrangements in heterogenen Bikomponentenfasern in Abhängigkeit vom Formgebungswerkzeug (Spinndüse)

Die vorstehenden Überlegungen sind vor allem für die Erzeugung von Matrix-Fibrillen-Strukturen in Polymermischungen von Bedeutung (Abb. 10). Die Phasenstruktur in Polymermischungen kann auch wesentlich durch das Formgebungswerkzeug beim Extrusionsprozess von Filmen oder Fäden reguliert werden. Es lassen sich auf diese Weise Seite-an-Seite-, Kern-Mantel-Strukturen (Abb. 10) und Kombinationen aus solchen Strukturen (Abb. 11) mit ganz spezifischen Eigenschaften erzeugen. In allen Fällen sind jedoch Kenntnisse des mikro- und makrorheologischen Verhaltens erforderlich, um optimale Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu gewinnen.

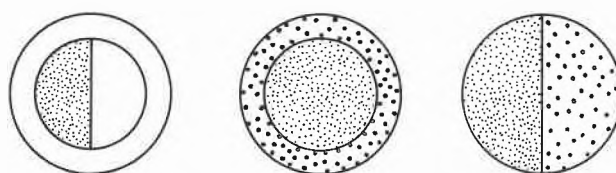


Abb. 11: Kombinationsmöglichkeiten von Phasenarrangements

In den letzten Jahren sind sehr spezifische morphologische Strukturen in Polymeren und Polymermischungen durch Verformungen im festen Zustand geschaffen worden [30]. Auf diesem Wege sind insbesondere Fäden mit hoher Zugfestigkeit und hohem Elastizitätsmodul erzeugbar. Allerdings steht diese Entwicklung für Polymerlegierungen erst am Anfang und soll daher nicht näher behandelt werden.

5. Eigenschaften von Polymermischungen

Die Eigenschaften von Polymermischungen hängen von der Mischbarkeit der Komponenten und der Morphologie ab, die ihrerseits wesentlich durch die Herstellungsbedingungen geprägt wird, wie wir im letzten Abschnitt sahen. Das trifft insbesondere auf die Eigenschaften heterogener Systeme zu, die durch die Phasenmorphologie, die Wechselwirkung der Phasen untereinander und die Zusammensetzung bestimmt werden. Die Eigenschaften mischbarer Polymerer hängen von der Zusammensetzung und der Wechselwirkung der Komponenten untereinander ab.

Die Abhängigkeit irgendeiner Eigenschaft A , insbesondere einer mechanischen, einer binären Polymermischung von der Zusammensetzung ist allgemein durch einen Ansatz der Art

$$A = \phi_A A_A + \phi_B A_B + \phi_A \phi_B \Delta A \tag{23}$$

beschreibbar. Dabei bezeichnen die A_i die Eigenschaften der Komponenten, ΔA die Abweichung der Eigenschaft A der Polymermischung von der Additivität und ϕ_i den Volumenbruch der Komponente i . Gleichung (23) ist in Abb. 12 dargestellt. Für $\Delta A = 0$ addieren sich die Eigenschaften der Komponenten entsprechend

ihres Anteils in der Mischung. Ein solches Verhalten ist nur möglich, wenn keine spezifischen Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Komponenten auftreten, so dass die Eigenschaften der reinen Komponenten auch in der Mischung erhalten bleiben.

Je nach Vorzeichen des Exzessterms ergeben sich entweder positive ($\Delta A > 0$) oder negative ($\Delta A < 0$) Abweichungen von der Additivität. Alle drei in Abb. 12 dargestellten Abhängigkeiten sind bei Polymermischungen beobachtbar. Manchmal auch, bezüglich verschiedener Eigenschaften, alle drei Eigenschafts-Zusammensetzungs-Relationen bei ein und derselben Mischung.

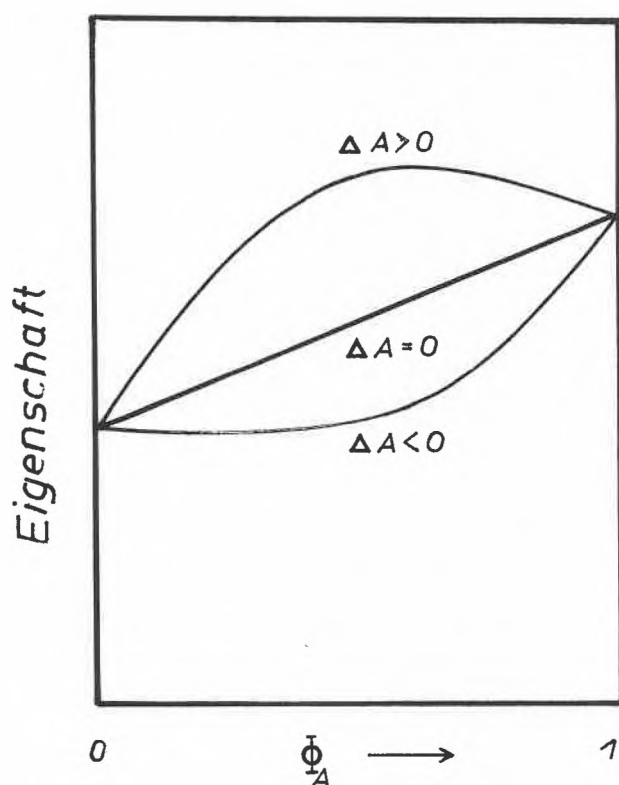


Abb. 12: Mögliche Eigenschafts-Zusammensetzungs-Abhängigkeiten für Polymermischungen

In heterogenen Systemen erwartet man bei Abwesenheit spezifischer Wechselwirkungen der Phasen untereinander und geringer äusserer Belastung Additivität einiger mechanischer Eigenschaften, z.B. der Moduli. Anders sieht das Verhalten bei grossen Deformationen und geringer Adhäsion zwischen den Komponenten aus. Im Gebiet gleicher Anteile beider Komponenten sinken im allgemeinen die mechanischen Eigenschaften, wie die Festigkeit, unter die Werte der reinen Komponenten. Das gilt häufig auch für die mechanischen Eigenschaften mischbarer Systeme. – Negative Abweichungen von der Additivität ergeben sich gelegentlich auch für die Herstellungskosten von Mischungen. Diese «Eigenschaft» ist ein wichtiger Impuls für die Entwicklung neuer Polymermischungen.

Einige mechanische Eigenschaften mischbarer Polymere zeigen positive Abweichungen von der Additivität. Das hat man z.B. für den Elastizitätsmodul [30] und die Zugfestigkeit [31] von Mischungen aus PPO und Poly(styren) beobachtet. Andere Eigenschaften desselben Systems, wie die maximale Dehnung oder die Gaspermeabilität [32], weichen hingegen negativ von der Additivität ab. Sehr erwünscht ist, dass die Viskosität in Abhängigkeit von der Zusammensetzung negativ von der Additivität abweicht, da das die Verarbeitbarkeit dieser Mischung wesentlich erleichtert.

Auch die Glasübergangstemperatur mischbarer Systeme folgt im allgemeinen der unteren Kurve von Abb. 12, in einigen Fällen wurde jedoch eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur von Mischungen beobachtet [36]. Ein für den Gebrauch solcher Mischungen sehr bedeutender Fakt. Für heterogene Systeme weichen die mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit oder Elastizitätsmodul im allgemeinen negativ von der Additivität ab. So verhalten sich z.B. Mischungen aus Polyethylen und Polystyren [33, 34]. Das ist auf die mangelnde Adhäsion der Komponenten zurückführbar. Der Einsatz geeigneter grenzflächenaktiver Blockcopolymer verbessert die mechanischen Eigenschaften, die Abweichungen bleiben aber dennoch negativ. Additivität in der Zugfestigkeit zeigen heterogene Mischungen aus Polypropylen und Polyethylen [35].

Positive Abweichungen von der Additivität, insbesondere für mechanische Eigenschaften, sind erwünscht, treten aber seltener auf als negative Abweichungen. Dennoch sind sie auch in heterogenen Systemen erreichbar. Man denke nur an die Erhöhung der Schlagfestigkeit von Thermoplasten durch geeignete Beimischungen von Elastomeren.

6. Anwendungen von Polymermischungen

Die Anwendungen von Polymermischungen sind so vielfältig, dass man sie in einem kurzen Beitrag nicht annähernd darlegen kann. Generell kann man feststellen, dass sie zunehmend in nahezu allen Polymereinsatzbereichen verwendet werden. Wir beschränken uns auf einige Anwendungen von Mischungen zur Herstellung von Faserstoffen.

Textile Anwendungen von Mischungen verschiedener Fasertypen, z.B. Mischungen aus Polyester und Wolle, sind alt. Weite Anwendung finden Faserstoffe, die in einem Fadenelement zwei Polymere enthalten. Solche Bikomponentensysteme sind relativ hochstrukturiert wie Abb. 10 zeigt. Seite-an-Seite-Strukturen besitzen ein spezifisches Kräuselverhalten. Solche Strukturen sind notwendig, wenn der synthetische Faserstoff wollähnliche Eigenschaften haben soll. Kern-Mantel-Strukturen können zur Verbesserung der Anfärbbarkeit (Mantel) und Erhöhung der Festigkeit (Kern) geschaffen werden. Ein exzentrischer Kern führt zu einer selbstschrumpfenden Faser. Geringer struktu-

rierte Mischungen werden ebenfalls angewendet, vorwiegend zur Herstellung technischer Textilien. Ein Beispiel ist das von uns entwickelte Verfahren zur Fibrillierung von Folien aus Polymermischungen [1, 37, 38]. Orientierte Folien aus Polyolefinen lassen sich relativ leicht spalten, da die zwischenmolekularen Wechselwirkungen in diesem Material schwach sind. Starke zwischenmolekulare Wechselwirkungen hingegen treten in Polyester auf, als Folge dessen sind Folien aus Polyester schwer oder nicht fibrillierbar. Man kann jedoch Mischungen, z.B. aus Polyester und Polyethylen, fibrillieren, deren Matrix aus Polyester besteht. Durch Extrusion von zwei nichtmischbaren, faserbildenden Polymeren und anschliessendes Recken werden stark anisotrope Folien hergestellt. Solche Folien haben unterschiedliche Festigkeiten in Längs- und Querrichtung; dabei ist die Festigkeit von der Zusammensetzung abhängig. In Längsrichtung wird die Festigkeit im wesentlichen durch die Matrix bestimmt und in Querrichtung hauptsächlich durch die Haftung an der Grenzfläche zwischen der (in Längsrichtung stark deformierten) Inselphase und der Matrix. Da die Haftung zwischen den beiden Phasen gering ist, lässt sich in solchen Folien relativ leicht ein Mikroriss in der Grenzschicht initiieren, der sich in Längsrichtung ausbreitet; das heisst, die Folie spaltet auf. Man kann näherungsweise die Spannungen berechnen [39], die erforderlich sind, um Mikrorisse in orientierten Folien zu erzeugen. Als Mass für die Neigung zur Fibrillierung dient der Kehrwert dieser Spannungen. In Abb. 13 ist die relative Fibrillierung als Funktion der Zusammensetzung für das System Poly(ethylen terephthalat) / Polyethylen dargestellt. Mit zunehmendem Polyethylengehalt nimmt die

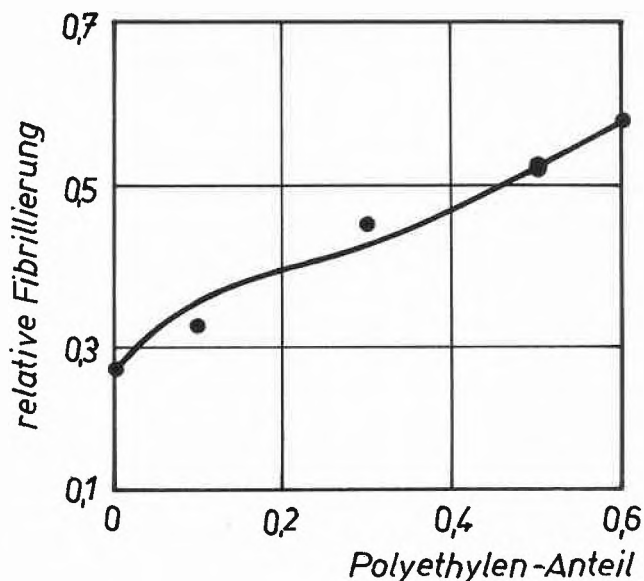


Abb.13: Relative Fibrillierung als Funktion der Zusammensetzung für das System Poly(ethylen terephthalat) / Polyethylen. Die Punkte sind experimentelle Werte nach [37], die Kurve wurde berechnet [39].

Fibrillierneigung zu. Bei einem Polyethylenanteil > 60 Vol% bildet diese Komponente die Matrix, und die Fibrillierung wird im wesentlichen durch die Matrix bestimmt. Dieses Resultat stimmt sehr gut mit den experimentellen Befunden überein.

Das skizzierte Prinzip wird seit 1977 in der Chemiefaserindustrie der DDR erfolgreich angewendet (*Flo-rofol*-Verfahren) und ergänzt traditionelle Verfahren zur Herstellung synthetischer Faserstoffe. Es zeichnet sich durch geringe Investitionskosten und hohe Produktivität aus.

7. Schlussbemerkungen

Wir haben einen Überblick über den Mischungsstand, die sich ausbildenden Phasenmorphologien und die Eigenschaften von Polymermischungen gegeben. Ausführlich dargelegt ist das thermodynamische Verhalten von Polymer-Polymer-Systemen. Auf diesem Gebiet sind in den letzten Jahren die grössten Fortschritte erreicht worden. Das betrifft das vertiefte Verständnis sowohl um die Bedingungen für die Mischbarkeit von Polymeren als auch um die Struktur der Grenzschicht zwischen nichtmischbaren Polymeren. Die Rückkopplung zwischen Rheologie und Morphologie ist charakteristisch für heterogene Polymermischungen. Definierte Strukturen und damit verbundene Eigenschaften sind nur erreichbar, wenn diese Wechselwirkung beherrscht wird. Das erfordert



Werner Berger

Prof. Dr. rer. nat. habil., studierte Chemie an der Technischen Universität Dresden. Seit 1969 dort ordentlicher Professor für Chemie und Technologie der Polymere und Leiter eines Wissenschaftsbereiches an der Sektion Chemie. Lehre und Forschung auf dem Gebiet der Polymerchemie. Prof. Berger ist korrespondierendes Mitglied der Akademie der Wissenschaften der DDR und Mitglied des Rates der Hauptforschungsrichtung «Polymere» der DDR.



Hans-Werner Kammer

Doz. Dr. sc. nat., studierte Physik an der Technischen Universität Dresden. Seit 1971 dort Dozent für physikalische Chemie. Gegenwärtig stellvertretender Direktor der Sektion Chemie. Lehre und Forschung auf dem Gebiet der physikalischen Chemie der Polymere und der Kolloidchemie. Doz. Dr. Kammer ist Mitglied des Rates der Hauptforschungsrichtung «Polymere» der DDR.

insbesondere die Aufklärung des mikrorheologischen Verhaltens von Polymermischungen. Trotz einiger Fortschritte im theoretischen Verständnis in den letzten Jahren bleiben unsere Kenntnisse wesentlich empirisch geprägt. Die bessere Beherrschung der Strukturbildung im Verarbeitungsprozess wird zu neuen Materialien mit neuen Eigenschaften führen und die Einsatzgebiete von Polymermischungen weiter ausdehnen. Das Konzept der Polymermischungen erweist sich damit als erfolgreiches Mittel zur Erzeugung neuer Produkte ohne Synthese neuer chemischer Strukturen.

Literatur

- 1 W. Berger und H.W. Kammer: «Physikalisch-chemische Grundlagen der Fibrillierung», Vortrag 16. Internationale Chemiefasertagung Dornbirn (Österreich), Sept. 1977.
- 2 a) D.R. Paul and S. Newman (Ed.s): Polymer Blends, Vol. I, II, Academic Press, New York 1978;
b) K. Solc (Ed.): Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practices, MMI Symp. Ser., Vol. 3, Harwood, New York 1982;
N.A.J. Platzer (Ed.): Copolymers, Polyblends and Composites, Adv. Chem. Ser., Vol. 142, 1975;
D. Klempner and K.C. Frisch (Ed.s): Polymer Alloys II, Academic Press, New York 1980.
- 3 P.J. Flory: J. Chem. Phys. 10, 51 (1942);
M.L. Huggins: Ann. N.Y. Acad. Sci. 43, 1 (1942).
- 4 T. Nishi and T.T. Wang: Macromolecules 8, 909 (1975).
- 5 E. Roerdink and G. Challa: Polymer 19, 173 (1978).
- 6 O. Olabisi and L.M. Robeson: Plastics Compounding Jan./Febr. 1980, p. 59; March/April 1980, p. 51; May/June 1980, p. 52.
- 7 T.K. Kwei, T. Nishi and R.F. Roberts: Macromolecules 7, 667 (1974).
- 8 R.G. Kirste and B.R. Lehnen: Macromol. Chem. 177, 1137 (1976).
- 9 C.W. Frank: Plastics Compounding Jan./Febr. 1981, p. 67.
- 10 a) I. Prigogine: The Molecular Theory of Solutions, North Holland Publ. Co., Amsterdam 1957;
b) P.J. Flory: Discuss. Faraday Soc. 49, 7 (1970).
- 11 L.P. McMaster: Macromolecules 6, 760 (1973).
- 12 D. Patterson: Ibid. 2, 672 (1969).
- 13 H.W. Kammer: Acta Polymerica, im Druck.
- 14 G. Ten Brinke, F.E. Karasz and W.J. Macknight: Macromolecules 16, 1827 (1983).
G. Ten Brinke and F.E. Karasz: Ibid. 17, 815 (1984).
- 15 P.R. Alexandrovich, F.E. Karasz and W.J. Macknight: Polymer 18, 1022 (1977).
- 16 H.W. Kammer: Plaste und Kautschuk 28, 553 (1981).
- 17 E. Helfand and Y. Tagami: J. Polym. Sci. B9, 741 (1971).
- 18 H.W. Kammer: Z. phys. Chem. (Leipzig) 261, 519 (1980).
- 19 S.S. Voyutskii, S.M. Yagnyatinskaya, L.Y. Kaplunova and N.L. Garetovskaya: Rubber Age 37 (1973).
- 20 H.W. Kammer: Acta Polymerica 34, 115 (1983).
- 21 Ref. [2a], Kapitel 16.
- 22 W. Berger, H.W. Kammer and C. Kummerlöwe: «Melt Rheology and MORPHOLOGY of Polymer Blends», Vortrag Polymersymposium Bratislava (CSSR), Juni 1984.
- 23 B.D. Coleman, H. Markovitz and W. Noll: Viscometric Flow of Non-Newtonian Fluids, Springer-Verlag, Berlin 1966.
- 24 H.W. Kammer and M. Socher: Acta Polymerica 35, 529 (1984).
- 25 H.L. Goldsmith and S.G. Mason: J. Colloid Sci. 17, 448 (1962).
- 26 R.G. Cox: J. Fluid Mech. 37, 601 (1969).
- 27 H. Van Oene: J. Colloid Interface Sci. 40, 448 (1972).
- 28 H.W. Kammer: Unveröffentlichte Resultate.
- 29 A. Ciferri and I.M. Ward (Ed.s): Ultra-High Modulus Polymers, Appl. Sci. Publ., Essex 1979;
I.M. Ward: Angew. Makromol. Chem: 109/110, 25 (1982);
J. Smook, A.J. Pennings: Polym. Bull. 9, 75 (1983);
T. Kunugi, A. Suzuki and M. Hashimoto: J. Appl. Polym. Sci. 26, 213 (1981).
- 30 L.W. Kleiner, F.E. Karasz and W.J. Macknight: Polym. Eng. Sci. 19, 584 (1979).
- 31 A.F. Yee: Ibid. 17, 213 (1977).
- 32 J.W. Barlow, D.R. Paul: Ann. Rev. Mater. Sci. 11, 299 (1981).
- 33 C.R. Lindsay, D.R. Paul and J.W. Barlow: J. Appl. Polym. Sci. 26, 1 (1981).
- 34 D. Heikens: Kem. Ind. 31, 165 (1982).
- 35 R.E. Robertsen and D.R. Paul: J. Appl. Polym. Sci. 17, 2579 (1973).
- 36 S.P. Ting, E.M. Pierce and T.K. Kwei: J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 18, 201 (1980).
- 37 W. Jacob, C. Michels, H. Franz und W. Berger: Faserforsch. u. Textiltechn./Z. Polymerforsch. 25, 229 (1974).
- 38 W. Berger und H.W. Kammer: Textiltechn. 29, 93 (1979).
- 39 W. Berger und H.W. Kammer; Faserforsch. u. Textiltechn./Z. Polymerforsch. 25, 940 (1974).
- 40 I.C. Sanchez: In Ref. [2b].

Nachrichten aus Wissenschaft und Technik

Erfahrungen im Alltag einer japanischen Hochschule

Heinrich Zollinger, ETH Zürich

Der vorliegende Bericht wurde an der Tagung der schweizerischen Akademie der technischen Wissenschaften (SATW) «Die Schweiz in Konkurrenz mit Japan» vorgetragen. Er basiert auf mehreren Besuchen kürzerer Dauer (1-6 Wochen) japanischer Hochschulen in den letzten 20 Jahren und insbesondere auf der Tätigkeit als Gastprofessor an der Universität Kyushu in Fukuoka im September bis Dezember 1983. Sie war durch eine vollständige Integrierung in den Hochschulbetrieb gekennzeichnet. Im Gegensatz zu den üblichen Besuchen von Professoren an fremden Hochschulen gab sie die Gelegenheit, Details des Lehr- und Lernbetriebes sowie die Mentalität

der Studenten und Professoren im japanischen Hochschulalltag von innen her kennen zu lernen.

Die dabei gemachten Erfahrungen stimmen mit denjenigen der Arbeitsgruppe der SATW, die Japan unter Leitung des Vizepräsidenten der SATW, Dr. A. Roth, besuchte, überein [1]. Die Delegation der Akademie hat in kurzer Zeit erstaunlich viele richtige Beobachtungen und Daten über ein Land zusammengetragen, das aus sprachlichen und soziologischen Gründen für uns sehr schwer durchschaubar ist. Der Aufwand/Nutzeneffekt dieser Arbeit der Akademie ist ausserordentlich gut — es liegt an uns allen, dass jeder in seinem Wirkungskreis die Konsequenzen für die Entwicklung in der Schweiz zieht! Es wäre wünschbar, wenn er auch in der Chemie stärker beachtet würde.

Die Lehrtätigkeit an der Kyushu Universität erfolgte innerhalb des Institutes für angewandte Chemie. Dessen Zusammensetzung bezüglich Professoren und Lehrplan ist überraschend ähnlich zum Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH. Ein grosser Unterschied besteht jedoch: Jenes Departement gehört zur Ingenieur-Fakultät; seine Zielsetzung ist klar auf die Ausbildung von Industriechemikern und Chemieingenieuren ausgerichtet. An der ETH Zürich jedoch wird buchstäblich seit zwei Jahrzehnten darüber diskutiert, ob eine Ausbildung in technischer Chemie als obligatorisches Teilgebiet der Chemie überhaupt nötig sei!

Ein weiteres Beispiel, das ebenfalls den grundsätzlich anderen Stellenwert der Ingenieure an japanischen Hochschulen gegenüber der Schweiz zeigt, ist die Laufbahn von Professor *Fukui*, der 1981 den Nobelpreis für Chemie erhielt. Er ist Professor für theoretische Chemie an der Universität Kyoto. Er beschäftigt sich seit 30 Jahren mit der Quantentheorie chemischer Reaktionen — *aber*, das ist bemerkenswert, er gehört in Kyoto zur Ingenieur-Fakultät und nicht zu den Naturwissenschaftlern. Tatsächlich ist das Endziel der Arbeiten, die er in den letzten Jahren durchführte, ein technisch-chemisches: Er und seine Nachfolger suchen Bedingungen zu finden, unter denen es möglich wäre, Luftstickstoff *direkt* in organische Verbindungen einzuführen — ein industriell interessantes Problem für die rein synthetische Gewinnung von Aminosäuren und Eiweiss!

Die starke Anwendungsorientierung Japans zeigt sich in der Tatsache, dass Prof. *Fukui* bis jetzt der einzige japanische Chemie-Nobelpreisträger ist und dass nur zwei Physik- und kein Medizin-Nobelpreis an Japan vergeben wurden. Anders ist aber etwa die Zahl der erteilten Patente: Sie war im letzten Jahrzehnt in Europa schwach rückläufig, in USA stagnierte sie auf der Zahl von ungefähr 100000 pro Jahr, in Japan stieg sie von 100000 auf 180000.

Die Abgrenzung zwischen Natur- und Ingenieurwissenschaften ist — zumindestens für die Chemie — in Japan fließender und problemloser als bei uns. In diesem Sinne sind die 20% Ingenieurstudenten Japans gegenüber nur 3% Naturwissenschaftlern zu relativieren: Wie das Beispiel von Prof. *Fukui* zeigt, gehen die Ingenieurwissenschaften viel stärker in die naturwissenschaftlichen Grundlagen als bei uns.

Auch dazu ein Vergleich aus der Schweiz: Die vier grossen Basler Chemiefirmen haben ein Exposé verfasst unter dem Titel «Gedanken zur akademischen Ausbildung des Chemikers» [2]. Ich zitiere wörtlich von Seite 4: «Die einführenden Vorlesungen sollten verstärkt interdisziplinäre Gebiete berücksichtigen, um die Kommunikation zwischen Chemikern, Biologen, Medizinerinnen und Physikern zu fördern. Die Vielfalt der an der Grundausbildung beteiligten Disziplinen erfordert eine sorgfältige Abstimmung der Vorlesungsinhalte in zeitlicher und thematischer Hinsicht. Dies setzt eine gute Kooperation und Koordination zwischen den Dozenten der einzelnen naturwissenschaftlichen Institute voraus». Es ist also die Rede von Biologen, Medizinerinnen und Physikern — kein Wort von Ingenieuren, nicht einmal von Chemieingenieuren — auf keiner der vier Seiten sind Ingenieure inkl. Chemieingenieure überhaupt erwähnt! Der stärkste Eindruck dieses Japanaufenthaltes war eindeutig der *Lernwille und -eifer* der Studenten. Nicht nur arbeiten sie im Institut bis in den späten Abend; sie sind auch am Samstag bis zum Nachmittag an der Arbeit, sei es in Vorlesung, Seminar oder Labor. Alle diese Studenten sind nicht wie bei uns aufgrund einer Abschlussprüfung an der Mittelschule, die sie besucht haben, an die Hochschule ihrer Wahl gekommen, sondern nach dem erfolgreichen Bestehen einer zweifachen Hochschulzulassungsprüfung. Wer sie besteht, kann sich zur Zulassungsprüfung der Hochschule melden, an der er studieren möchte. An den nationalen Universitäten

melden sich im Durchschnitt 3,8 mal mehr Kandidaten als zugelassen werden. Die Auswahl ist also sehr streng.

Dass Lernwille und -eifer für Ingenieur- und Naturwissenschaften nicht nur an der Hochschule und nicht nur wegen den Prüfungen vorhanden sind, belegt die japanische Zeitschrift mit dem Titel «*Newton*». Sie erscheint monatlich und berichtet für den gebildeten Laien über Natur- und Ingenieurwissenschaften. Trotz ihres recht hohen Preises von umgerechnet Fr. 8.— pro Heft hat sie eine Auflage von 400000 Exemplaren — auf die Schweiz bezogen wären dies 20000 Exemplare! Es gäbe sicher Schweizer Verleger, für die eine solche Auflage interessant wäre — wo aber sind bei uns 20000 Leser?

Bereits an den Primar- und Mittelschulen sind in Japan Arbeitswille und Einsatz unvergleichlich viel grösser als bei uns. Auch im Bericht der SATW wird auf die harte Arbeit des Erstklässlers hingewiesen, der nicht nur ein ABC von 25 Buchstaben, sondern im Laufe der Jahre gegen 2000 chinesische und japanische Schriftzeichen lernen muss — aber auch lernen will. Diesen Willen und Eifer hat das Kind wohl schon früher unbewusst beim Lernen der mündlichen Sprache zu Hause mitbekommen: Japanisch ist nicht nur wegen der Schrift, sondern auch wegen der grossen und sehr subtil zu handhabenden Vielfalt, ja Vieldeutigkeit des Wortschatzes, eine sehr schwierige, aber ausdrucksreiche Sprache.

Psychologen und Soziologen vermuten, dass die Lebenseinstellung der heranwachsenden japanischen Burschen und Mädchen weitgehend auf das Familienleben auf engem Raum, insbesondere auf eine besondere Art der Mutter-Kind-Beziehung, die sie «*amae*» nennen, zurückzuführen sei. *Amae* bedeutet in der freien Übersetzung des Schweizer Sprachphilosophen *Elmar Holenstein* [3] «Freiheit in Geborgenheit».

Dieser Begriff bringt uns in einem grossen Gedankensprung zu den Realitäten der Hochschulausbildung in Japan: Der hohe Prozentsatz von Mittel- und Hochschülern unter den 18- bzw. 22-Jährigen und die Tatsache, dass Mittel- und Hochschule der Familie recht hohe Kosten an Schulgeldern aufbürden, die enorm anspruchsvollen Aufnahmeprüfungen an allen Hochschulen, besonders aber an die acht grossen nationalen Hochschulen, die eindeutig Eliteschulen sind, sollten uns zeigen, dass

1.) Postulate wie Chancengleichheit nicht nur auf dem Wege der Herabsetzung der Anforderungen an den Mittelschulen erreicht werden können, und

2.) dass ein Numerus clausus, wenn richtig verstanden, gar nicht so undemokratisch ist, wie bei uns fast alle Politiker glauben.

Es ist sicher nicht möglich, das japanische Ausbildungssystem einfach für die Schweiz zu kopieren. Unsere kulturelle und soziologische Basis ist in manchem zu verschieden: *Amae* — Freiheit in Geborgenheit — ist kein Thema für die Legislatur!

Was wir jedoch können, ist die japanische Herausforderung anzunehmen, in quantitativer Hinsicht («mehr Ingenieure»), aber auch in qualitativer Hinsicht in der Ausbildung — vom Kindergarten bis zur Hochschule.

Literatur

- 1 Japan 1982, Bericht einer Arbeitsgruppe der SATW (1983). Beziehbar bei der SATW, Postfach, 8034 Zürich (Fr. 20.—).
- 2 *Chimia* 38, 219 (1984).
- 3 *E. Holenstein*, Vorwort zu Takeo Doi, *Amae, Freiheit in Geborgenheit. Zur Struktur japanischer Psyche*. Suhrkamp Verlag, Frankfurt a.M. 1983.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Imwinkelried René, Doktorand ETHZ, Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Universitätstrasse 16, 8092 Zürich

Ramakrishnan Sunaresan, Dr., Ph.D. Indian Institute of Science, Bangalore, Indien, Landhusweg 2, 8052 Zürich

Schmid Peter, Lic.Chem. Uni Bern, Lange Gasse 88, 4052 Basel

Schmitter Beat, Dr. Phil. nat. Uni Bern, Schölssliweg 3, 3074 Muri

Ulmann Martin, Chemiker HTL Winterthur, Steigstrasse 339, 8447 Dachsen

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

Chronik

Nobel-Preis für Chemie

Die Königlich Schwedische Akademie der Wissenschaften hat im Laufe des Oktobers die Nobel-Preis-Träger des Jahres 1984 bekanntgegeben.

Der Preis für Chemie wurde dem amerikanischen Chemiker *Bruce Merrifield* (63) zugesprochen und zwar für eine spezielle, nach ihm benannte Peptidsynthese-Methode, die er bereits in den fünfziger Jahren entwickelte.

Merrifield wurde in Fort Worth (Texas) geboren. Er habilitierte sich 1949 an der Universität von Kalifornien und ist seit 1966 Professor der Biochemie an der Rockefeller Universität in New York. Das besondere an Merrifields Peptidsynthese liegt darin, dass der Aufbau der gewünschten Peptidkette schrittweise an der Oberfläche eines dispersen Kunstharzträgers erfolgt. Die erste Aminosäure wird kovalent an die Trägeroberfläche gebunden. Danach fügt man eine Aminosäure nach der anderen in der gewünschten Sequenz hinzu und lässt sie mit dem letzten Glied der bereits vorhandenen Peptidkette kondensieren. Am Schluss werden die Ketten vom Träger abgelöst und auf Einheitlichkeit hin gereinigt. Die Merrifield Synthese ist inzwischen automatisiert worden und hat dank ihrer Einfachheit die Peptidforschung mit ihren vielen Bezügen zur Biochemie, Molekularbiologie, Pharmakologie und Medizin ausserordentlich gefördert. Die Methode findet auch längst in jedem Biochemie-Lehrbuch Erwähnung.

Nobel-Preis für Physik

Der Preis wurde zu gleichen Teilen den beiden am Europäischen Kern-Forschungszentrum CERN in Genf arbeitenden Hochenergie-Physikern *Carlo Rubbia* (50) und *Simon Van der Meer* (59) zugesprochen.

Den beiden Forschern gelang im ersten Halbjahr 1983 an der Spitze eines grossen Teams von Mitarbeitern der Nachweis der Träger der schwachen Kernkraft, der Vektorbosonen genannten Teilchen W^+ , W^- und Z^0 . Diese Teilchen entstehen als Resultat eines sehr seltenen Ereignisses bei der Annihilation von Antiprotonen mit Protonen. Dass die schwache nukleare Wechselwirkung (sie ist für Kern-Prozesse wie den Beta-Zerfall verantwortlich) durch Teilchen mit sehr speziellen Eigenschaften übertragen wird, wurde von der Theorie schon vor Jahren gefordert. Die Eigenschaften dieser bis vor kurzem bloss hypothetischen Teilchen konnten genau vorausgesagt werden; ihre Masse ist sehr hoch und beträgt etwa 80 Protonenmassen für die elektrisch geladenen W^+ und W^- sowie 95 Protonenmassen für das neutrale Z^0 . Entsprechend kurz ist ihre Reichweite (ein Bruchteil des Protonendurchmessers) und ihre Lebensdauer. Aus diesen Gründen konnten die Teilchen nur indirekt, nämlich auf Grund ihrer Zerfallsprodukte (Elektronen und Positronen) nachgewiesen werden. Es war dies eine Aufgabe phantastischer Komplexität, deren Lösung einen enormen apparativen Aufwand erforderte. Der Nachweis der drei von den Theoretikern vorausgesagten Vektorbosonen wird als ein äusserst bedeutender Beitrag zur Grundlagenforschung über Struktur, Wandlungen und Wirkungen der Materie im Kosmos betrachtet.

Rubbia wurde in Gorizia (Italien) geboren und studierte in Pisa, Rom und New York. Seit 1960 wirkt er am CERN bei Genf; 1972 wurde er nebenamtlich zum Professor an der Universität Harvard ernannt. Die Universität Genf verlieh ihm 1973 den Titel eines Ehrendoktors.

Der Holländer *Van der Meer* stammt aus Den Haag. Er studierte an der Technischen Hochschule in Delft und ist seit 1956 beim CERN als Senior Engineer angestellt. Er ist Ehrendoktor der Universitäten Genf und Amsterdam.

Nobel-Preis für Physiologie und Medizin

Dieser Nobel-Preis ist von der Medizinischen Fakultät des Karolinischen Instituts zu gleichen Teilen den drei Immunologen *Georges Köhler* (38), *Niels Jerne* (73) und *Cesar Milstein* (57) zugesprochen worden. Die Ehrung dieser Forscher erfolgt für ihre «Theorie über den spezifischen Aufbau und die Steuerung des Immunsystems und für die Entdeckung eines Prinzips der Produktion von monoklonalen Antikörpern».

Niels Jerne, Brite dänischer Abstammung, heute emeritierter Professor der Universität Basel, baute 1971 das von der Firma *Hoffmann-La Roche* gegründete und seither finanziell getragene Forschungsinstitut für Immunologie in Basel auf und war während zehn Jahren dessen Leiter. Auf *Jerne* geht ein wichtiges Testverfahren der Immunologen, der Plaque-Test, und eine umfassende Theorie des Immunsystems zurück. Vor allem verstand er es auch, junge und begabte Wissenschaftler aus aller Welt nach Basel an das Institut zu holen und mit ihnen wesentliche Erkenntnisse zum Aufbau und zur Steuerung des körpereigenen Abwehrsystems zu erarbeiten. *Niels Jerne* wurde 1979 für seine Forschungen auf dem Gebiete der Immunologie bereits mit dem bedeutenden schweizerischen Marcel-Benoist-Preis ausgezeichnet (Vergl. CHIMIA 34, 90 (1980)).

Einer der jungen Wissenschaftler, die an das Basler Institut kamen, war der Deutsche *Georges Köhler*, der bereits 1971 unter Prof. *Fritz Melchers*, dem heutigen Leiter des Institutes, seine Dissertation in Angriff nahm. Er setzte seine Arbeiten über Antikörper 1974 während eines zweijährigen Aufenthaltes in Cambridge (U.K.) am MRC Laboratory of Molecular Biology bei Prof. *Cesar Milstein* fort. Danach war er wieder in Basel tätig; seit Anfang dieses Jahres ist Köhler Direktor der Abteilung «Molekulare Immunologie» am

Max-Planck-Institut für Immunologie in Freiburg im Breisgau. *Köhler* und *Milstein*, die zeitweise zusammen gearbeitet haben, werden in der Laudatio als Wegbereiter in der Erforschung der Antikörpererzeugung im Körper, aber auch in der Zellkultur bezeichnet. Ihre bahnbrechende Publikation über die Gewinnung von monoklonalen, molekular einheitlichen Antikörpern aus Kulturen von mit Antikörper erzeugenden Zellen hybridisieren Myeloma-Tumorzellen erschien 1975 in *Nature* (256, 495). Die beiden Forscher hatten eine Methode gefunden, mit der dann erstmals die Gewinnung grösserer Mengen monoklonaler Antikörper gelang. Diese Möglichkeit hat seither die biologische und medizinische Forschung revolutioniert.

Die hohe Erkennungsfähigkeit monoklonaler Antikörper wird im breitesten Umfang genutzt zur Identifizierung, Charakterisierung und Mengenbestimmung, aber auch zur Reinigung der verschiedensten natürlichen oder synthetischen Stoffe.

Eine Verwendung als Therapeutika oder als spezifische Träger von medizinischen Wirkstoffen zeichnet sich ebenfalls ab.

Hochschulsachrichten

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Prof. *Pier Luigi Luisi* wurde zum ordentlichen Professor für makromolekulare Chemie befördert.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft

29. November 1984: Prof. Dr. *K. Müllen* (Institut für Organische Chemie, Johannes Gutenberg Universität, D-6500 Mainz), Spektroskopie und Syntheseplanung — das Beispiel von Carbanionen.

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

20. Dezember 1984: Prof. Dr. *G. Quinkert*, (Institut für Organische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, D-6000 Frankfurt a.M. 50), Naturstoffsynthese in Forschung und Lehre.

(Um 16.45 Uhr im Auditorium 510, Sandoz AG, Basel).

Berner Chemische Gesellschaft

28. November 1984: Dr. *G. Leutert* (Bundesamt für Umweltschutz BUS, 3003 Bern), die Luftverschmutzung in der Schweiz.

12. Dezember 1984: Dr. *H. Wanner* (Geographisches Institut der Universität, 3012 Bern), Stadtklima und regionale Luftverfrachtung.

(Jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal 16, Erdgeschoss Nordblock, der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, Bern).

Chemische Gesellschaft Fribourg

27. November 1984: Prof. Dr. *W. Schneider* (Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum, 8092 Zürich), Die Biologische Relevanz der Hydrolyse von Eisen (III).

18. Dezember 1984: Prof. Dr. *E. Heilbronner* (Physikalisch-Chemisches Institut, Klingelbergstr. 80, 4056 Basel), Über die Symmetrie in der Chemie.

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

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

28. November 1984: Prof. Dr. *Lauterwein* (Université de Lausanne), RMN de l'oxygène-17. Applications récentes en chimie organique et bioorganique.

12. Dezember 1984: Prof. Dr. *M. Quack* (Eidg. Technische Hochschule Zürich), Wie bewegen sich Moleküle.

(Jeweils um 17.15 Uhr im Amphithéâtre du Bâtiment de Biologie, Université de Lausanne, Dorigny).

Chemische Gesellschaft Zürich

28. November 1984: Prof. Dr. *J.M. Lehn* (Université Louis Pasteur, Strasbourg), Supramolecular Chemistry: Molecular Coreceptors and Catalysts.

12. Dezember 1984: Dr. *F. Diederich* (Max-Planck-Institut Heidelberg), Host-Guest Interactions between Artificial Macrocyclic Hosts and Apolar Organic Guests in Aqueous Solution.

19. Dezember 1984: Prof. Dr. *F. Varela* (Max-Planck-Institut Frankfurt, BRD), The Cybernetics of Autonomous Machines.

(Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D 2 des Chemiealtbaus der ETH-Zürich, Universitätsstrasse 6, 8092 Zürich).

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Makromolekulare Kolloquien des Institutes für Polymere der ETH-Zürich. Wintersemester 1984/1985.

Jeweils Donnerstag (22., 29. Nov.; 13. Dez. 1984; 10., 17., 24., 31. Jan., 14., 21. Februar 1985) um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D-28, Chemiegebäude der ETH-Z, Universitätsstrasse 6, 8092 Zürich. Gäste willkommen!

Das Programm ist erhältlich beim Sekretariat des Institutes für Polymere, Universitätsstrasse 6, ETH-Zentrum, 8092 Zürich.

Buchbesprechungen

Haltbarmachen von Lebensmitteln

Chemische, physikalische und mikrobiologische Grundlagen der Verfahren.

Von *R. Heiss* und *K. Eichner*. 1984. 144 Abb. XIII + 233 Seiten. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo. Preis DM 118.—.

In der deutschsprachigen Fachliteratur über die Haltbarmachung von Lebensmitteln überwiegen gegenwärtig Darstellungen, die auf dem Boden der Lebensmittelchemie oder Ernährung stehen; allenfalls finden sich auch noch technologisch orientierte Werke. Das vorliegende Buch weicht von diesen Darstellungen grundsätzlich ab. Es werden die Grundlagen der Verfahren der Lebensmittelverarbeitung dargestellt, und zwar kurz, prägnant und klar verständlich.

Die Autoren erwähnen zu Recht, dass sie die Art der Darstellung der angelsächsischen Literatur entlehnt haben. Die kinetischen Betrachtungen von Qualitätsveränderungen und deren Einfluss auf die Qualitätserhaltung ziehen sich als roter Faden durch das ganze Werk. Dabei werden die produktbezogenen chemischen, biochemischen und mikrobiologischen Eigenschaften der Lebensmittel in allen Phasen der Verarbeitung ableitbar und klar verständlich. Trotz des geringen Umfanges des Buches konnten die wichtigsten Verfahren behandelt werden.

Das Werk füllt eine Lücke in der deutschsprachigen Fachliteratur aus. Es kann fachlich interessierten Laien und Spezialisten, vom Chemiker bis hin zum Ingenieur, gleichermassen zum Studium empfohlen werden.

J. Solms

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Se - Selenium. Supplement Vol. B 2: Compounds with Halogens and Sulfur. Chief Editor: *Brünnhilde v. Tschirschnitz-Geibler*. 1984. 54 ills. XXI + 369 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 1261.—.

Der vorliegende Ergänzungsband B 2 des Elements Selen ist Frau Margot Becke-Goehring, der langjährigen Direktorin des Gmelin Instituts, zum siebzigsten Geburtstag gewidmet. — Selenverbindungen wurden 1949 im Hauptband B beschrieben, und mit den beiden Ergänzungsbänden B 1 (1981) und B 2 wird das Gebiet aktualisiert. Der Band B 1 war den Verbindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff gewidmet, während im vorliegenden Band B 2 Selenverbindungen mit den Halogenen und Schwefel behandelt werden. Häufig wird zu Beginn eines Abschnitts auf die ältere, schon im Hauptband enthaltene, Literatur hingewiesen. Die neuen Referenzen beziehen sich zum grössten Teil auf Arbeiten, die in den vergangenen zwanzig Jahren publiziert wurden. Eine grosse Zahl neuer Verbindungen wurde offenbar während dieser Zeit synthetisiert und untersucht. Neue Klassen von Verbindungen finden sich vor allem im System Selen-Fluor-Sauerstoff, bei den zweiatomigen, ketten- oder ringförmigen S_nSe_m Verbindungen sowie den Selenopolythionaten $Se_mS_nO_6^2-$ und ihren Säuren $H_2Se_mS_nO_6$. Das Kapitel «Selen und Fluor» ist mit 129 Seiten das umfangreichste, es folgen «Selen und Schwefel» mit 87, «Selen und Chlor» mit 84, «Selen und Brom» mit 52 und «Selen und Iod» mit 7 Seiten. Die Literatur ist bis 1982 ausgewertet.

H.U. Güdel

Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology

Vol. 29: Immobilized Biocatalysts — Saccharomyces Yeasts — Wastewater Treatment.

Managing Editor: A. Fiechter.

1984. 3 figs. 45 tabs. VII + 150 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 78.—.

This successful series consists of a collection of review and extended research papers. Volume 29 (150 pages) contains 4 papers on subjects which range from immobilized biocatalysts to protozoa in wastewater treatment. Consequently, all of them would hardly be of interest to a single reader, but each of them stands alone as a contribution to the field.

Application of Biocatalysts Immobilized by Prepolymer Methods by *S. Fukui* and *A. Tanaka* (33 pages, 18 figures, 10 tables, 91 references) summarizes methods to entrap enzymes and microorganisms using monomer-free reagents, called prepolymers, which can be polymerized. Gels having a wide variety of properties (network structure, hydrophobicity and ionic character) can be made by selecting the correct reagents. This contribution describes the large number of applications which have been made in the last 5 years. Of particular interest are reaction systems involving an organic solvent, for which hydrophobicity of the gel is important. Urethane prepolymer and photo-crosslinkable polyethylene glycol systems seem particularly suited for immobilizing living microorganisms.

Regulation of Respiration and its Related Metabolism by Vitamin B₁ and B₆ in Saccharomyces Yeasts by *T. Kamihara* and *I. Nakamura* (47 pages, 24 figures, 21 tables, 91 references) is an extended research paper covering work by the authors on thiamine-induced respiratory depression in these yeasts. The paper contains information on the mechanism, on the relation of respiration depression to growth depression and on respiratory-related alterations in metabolism. The principle mechanism of the cytochrome deficiency is thought to be a thiamine-induced vitamin B₆ deficiency. An interesting finding was that thiamine apparently controlled ethanol production independent of the pyruvate level. All in all this paper pro-

vides a summary of new and interesting work with yeast regulation mechanisms.

Anaerobic Wastewater Treatment by *H. Sahn* (31 pages, 20 figures, 7 tables, 90 references) provides a review of both the microbiological and technical aspects of anaerobic water treatment processes. Only within the last 15 years has the microbiological complexity of this multiorganism process begun to be understood. Apparently a critical balance must exist between hydrogen producing acidogenic bacteria and hydrogen consuming methanogenic bacteria. A hydrogen partial pressure exceeding about 10^{-5} bars makes the first step in the process thermodynamically unfavorable. Technological improvements have been directed mainly toward retaining the slow-growing methane bacteria in the reactor. This has been accomplished by recycle techniques, but most promising by allowing the organisms to take a granular form in an upflow sludge blanket reactor or to form a biofilm on sand particles in a fluidized bed reactor. The advantages of anaerobic treatment are that no aeration is required, that energy is won by methane production, and that the excess sludge quantities are much smaller than with aerobic systems. The author sees therefore an enormous potential for removing a wide variety of organic pollutants from wastewater through anaerobic treatment.

Rate and Function of Protozoa in the Biological Treatment of Polluted Waters by *R. Sudo* and *S. Aiba* (23 pages, 11 figures, 7 tables, 31 references) considers the influence of bacteria-devouring protozoa on the efficiency of aerobic water treatment processes. The average yield coefficient for protozoa of 0.5 means that for every 1 g of protozoa 2 g of bacteria will be consumed. Thus, large protozoa populations will lead to large reductions in effluent water clarity and sludge production. Protozoa are often particular about their food and eat only certain species of live bacteria. The authors' kinetic data for one system show a decrease in protozoa growth rate at high values of bacteria concentration. Existing predator-prey mathematical models do not apparently describe the data from continuous experiments very well.

I.J. Dunn

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage U - Uranium. Supplement Volume C 10: Compounds of Uranium with Sulfur. Chief Editors: *K.-C. Buschbeck* and *C. Keller*. 1984. XVII + 233 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 831.—.

Der vorliegende Band bespricht die Verbindungen des Urans mit Schwefel. Die umfangreichsten Kapitel sind den Uransulfiden (US , U_2S_3 , U_3S_5 , US_2 , U_2S_5 , US_3) und den Uransulfaten gewidmet; Kapitel geringeren Umfanges befassen sich mit Oxidsulfiden, Nitridsulfiden, Verbindungen des Urans mit Schwefel und Metallen und Uran-Sulfiten. Das Material — Herstellungsvorschriften, physikalische Eigenschaften, in vielen Fällen Angaben über die Kristallstruktur, chemisches Verhalten — ist übersichtlich und kompakt geordnet. In einzelnen Abschnitten wird versucht, kontroverse Aussagen kritisch zu werten, ein Unternehmen, das von allen Benutzern des Handbuches sicher begrüsst wird.

P. Schindler

Theorie der Lebenserscheinungen

Von *Hermann Schaltegger*. 1984. 306 Seiten, 111 Abb. und Tabellen. S. Hirzel Verlag Stuttgart. Preis DM 98.—.

Der Autor, seines Zeichens organischer Chemiker, hat unablässig Beispiele für die Erscheinung vor Augen, dass sich kleinere Teilchen unter Energieabgabe und unter Verlust eines Teiles ihrer Individualität zu grösseren, mit neuen Eigenschaften, zusammenlagern.

Nukleonen bilden den Atomkern, Kerne und Elektronen bauen Atome auf, Atome Moleküle und polymerisationsfähige Monomere führen zu Makromolekülen. Eine Eigenart des Autors ist ohne Zweifel, dass er sich auch für viele andere Gebiete lebhaft interessiert. Diese liegen teils nahe bei der organischen Chemie, teils auch fernab, wie etwa Sprachwissenschaft oder Soziologie. Überall sieht er dasselbe Prinzip des Zusammenschlusses kleiner Teilchen zu einem grösseren mit neuen Eigenschaften. Moleküle bauen die Organellen der Zellen auf, diese die Zellen, diese die Gewebe, diese die Organe, die Organe die Individuen, diese die Gruppen der Gesellschaft u.s.w. Auf anderer Ebene: Russteilchen erzeugen den gedruckten Buchstaben, Buchstaben das Wort, Wörter den Satz, Sätze den Abschnitt, diese das Kapitel und diese den ganzen Roman. Der Autor bemüht sich, die allgemeinen Gesetze geometrischer, energetischer und informationstheoretischer Art dieser Zusammenschlüsse aufzufindig zu machen und gelangt so zu seiner Holikeldynamik, in der ein Impulserhaltungssatz eine zentrale Rolle spielt.

Das Buch ist voller an- und auf-regender Vergleiche und Gedanken. Zwei Beispiele seien angeführt: Auf den Seiten 191 bis 194 wird dem Verkehrsnetz der Vereinigten Staaten die *Vernetzung* der Neuronen des menschlichen Gehirns im 3., 15. und 24. Lebensmonat gegenüber gestellt. Das Bild des supermuskulösen olympischen Gewichthebers nebst seiner 170 kg schweren Hantel spricht Bände.

Gewisse Formulierungen rufen sicher bei vielen Lesern wenigstens anfänglich ein gewisses Befremden hervor, so etwa, wenn von höheren Lebewesen inklusive Mensch als von Quasimolekülen gesprochen wird. Nicht verschwiegen soll ferner werden, dass die Holikeldynamik in verschiedenen Gebieten zu Auffassungen führt, die von allgemein anerkannten abweichen.

Lebhafte Beziehungen sieht der Autor zwischen der Holikeldynamik und den Gedanken von Ludwig Boltzmann über Entropie, Irreversibilität, Gleichgewicht u.s.w. Er lässt darum sein Buch mit einem Bildnis des grossen Physikers und einer zehnteiligen Hommage beginnen. Der fünfte Anhang, ebenfalls zehn Seiten, interpretiert das Boltzmannsche H-Theorem durch die Holikeldynamik. Mit diesen Überlegungen soll eine nach der Publikation 1872 beginnende und noch andauernde Kontroverse, die *Boltzmann* trotz hoher wissenschaftlicher Anerkennung sehr belastete, endlich und endgültig aus der Welt geschaffen werden.

Lob ist dem Verlag und dem Autor für die ansprechende Ausstattung des Buches zu spenden. Alle Kapitel und die Abschnitte des Anhangs sind mit kurzen Zusammenfassungen versehen. Dies und die über 100 Abbildungen und Tabellen erleichtern das Verständnis des anspruchsvollen Stoffes.

Man sieht nun mit Spannung den Urteilen der Fachleute in den Gebieten von Soziologie bis Mathematik entgegen. Daraus kann man dann ersehen, wie weit es *Schaltegger* gelungen ist, die vielschichtigen Lebenserscheinungen durch eine umfassende Theorie dem Verständnis näher zu bringen.

Rudolf Signer

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Si - Silicon. Supplement Vol. B 2: Properties of Crystalline Silicon Carbide. Diods. Molecular Species in the Gas Phase. Amorphous Silicon-Carbon Alloys. Chief Editor: *G. Kirschstein*. 1984. 106 ills. XVI + 314 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 1080.—.

Die beiden Hauptbände des Gmelin zum Element Silizium erschienen 1958/59. Nach zwanzigjähriger Pause wurde am Gmelin Institut die Bearbeitung der Silizium-Literatur wieder aufgenommen. 1982 erschien der erste Ergänzungsband B 1, welcher den Verbindungen des Siliziums mit Edelgasen und Wasserstoff gewidmet war. Im vorliegenden Ergänzungsband B 2 werden Silizium-Kohlenstoff-Verbindungen abgehandelt. Ein weiterer Band zum System SiC ist für 1985 angekündigt. Auch im vorliegenden Band dient das umfangreiche erste Kapitel (245 Seiten) der Beschreibung der Eigenschaften von kristallinem Siliziumcarbid. Die drei ab-

schliessenden kurzen Kapitel tragen die Überschriften «Dioden», «Molekulare Spezies in der Gasphase» und «Amorphe Silizium-Kohlenstoff-Legierungen». Hinter dem Namen Siliziumcarbid, SiC, verbirgt sich eine reiche chemische und physikalische Vielfalt. Ein Charakteristikum von SiC ist seine Polytypie. Es sind bis heute annähernd 170 wohldefinierte polytype Formen von SiC bekannt. Ihre kristallographischen, mechanischen, thermischen, elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften sowie ihr Oberflächenverhalten bilden den Inhalt des ersten Kapitels. Die grosse Zahl von Literaturzitataten reflektiert nicht nur die physikalische Vielfalt von Siliziumcarbid, sondern auch seine technologische und kommerzielle Bedeutung. Die Literatur ist bis 1983 berücksichtigt. Wer sich über den heutigen Stand der Kenntnisse über SiC informieren will, wird mit dem vorliegenden Band bestens bedient sein.

H.U. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage U - Uranium. Supplement Volume C 13: Carbonates, Cyanides, Alkoxides, Carboxylates, Compounds with Silicon. Chief Editors: *K.-C. Buschbeck* and *C. Keller*. 1983. 67 ills., XVII + 388 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 1297.—.

Der Band C 13 der Uran-Serie enthält den zweiten Teil der Uran-Kohlenstoff-Verbindungen sowie die Uran-Silizium-Verbindungen. Er wird mit einem Abschnitt über U(IV)- und U(VI)-Karbonate und Karbonato-Komplexe eröffnet. Nach kurzen Abschnitten über Cyanide, Cyanate und Selenocyanate folgt ein längeres Kapitel über Alkoxide, unter denen die relativ leichtflüchtigen Verbindungen vom Typ $U(OR)_6$ im Hinblick auf Verwendung bei der Isotopen-trennung ein gewisses Interesse erlangt haben. Der Hauptteil des Buches ist indessen den Carboxylaten und Carboxylato-Komplexen gewidmet; der Band schliesst mit den Silizium-Verbindungen, unter denen die Silicide (U_3Si , U_3Si_2 , USi , U_3Si_5 , USi_2 , USi_3) besprochen sind, währenddem Silikate (als ternäre Oxide) im Band C 3 enthalten sind. Wie im neulich erschienenen Band C 10 wird auch hier der lobenswerte Versuch unternommen, das breite Material kritisch zu sichten. Die Literatur ist bis Ende 1981 voll ausgewertet.

P. Schindler

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

(Keine Besprechung)

Wasser und Wasseruntersuchung.

Von *Leonhard A. Hütter*.

Zweite, neubearbeitete und erweiterte Auflage.

Verlag Moritz Diesterweg. Otto Salle Verlag Frankfurt a.M./Berlin/München. Verlag Sauerländer Aarau/Frankfurt a.M./Salzburg.

Aspartame: Physiology and Biochemistry.

Ed. by *Lewis D. Stegink* and *L.J. Filer, Jr.*

Marcel Dekker Inc. New York and Basel.

Food Analysis: Principles and Techniques.

Vol. 1: Physical Characterization.

Ed. by *Dieter W. Gruenwedel* and *John R. Whitaker*.

Marcel Dekker Inc. New York and Basel.

Quantum Chemistry. The development of ab initio methods in molecular electronic structure theory.

By *Henry F. Schaeffer III*.

Oxford University Press Oxford.

Emulsions and Emulsifier Applications. Recent Developments.

Ed. by *S. Torrey*.

Noyes Data Corporation Park Ridge, New Jersey/USA.

CHIMIA-Report

Berichte und Informationen aus Industrie und Wirtschaft

Laboratoriums- und Apparatetechnik

Das 3510 ICP — Eine Evolution in der Spektralanalyse

ARL hat ein «evolutionäres», kosteneffizientes ICP-Spektrometer für routinemässige Elementaranalyse und nicht-routinemässige analytische Probleme auf den Markt gebracht.



Das 3510 kann insofern als evolutionär angesehen werden, als es eine beträchtlich verfeinerte Version seines Vorgängers, des 35000 ICP, ist. Das neue System bietet eine höhere Effizienz und mehr Leistung, es ist schneller, zuverlässiger, wartungsfreundlicher, kompakter und bequemer zu bedienen. Und neu ist die Colorgraphik hoher Auflösung sowohl am Bildschirm als auch am Drucker. Das 3510 ICP passt ideal in Laboratorien für Fertigungssteuerung und Qualitätskontrolle, wo es routinemässig quantitative Elementaranalysen und qualitative Elementüberwachung macht, und in Forschungslabors zum Lösen einzelner Probleme. Es ist speziell geeignet für die Flüssigkeitsanalyse von Metallen, Glas, Zement und Keramik in Lösung. Breite Anwendungsbereiche findet das Gerät auf den Gebieten der Agrikultur, Geophysik, Bergbau, Pharmazie und Nahrungsmittel.

Dank des neuen Gittereinstellmechanismus ist das 3510 schneller als herkömmliche Sequenzspektrometer. Das holographische Gitter gibt eine höhere Auflösung und direkten Zugang zu jeder Spektrallinie in dem Wellenlängenbereich (165-800 nm) ohne toten Gang. Das System bietet auch die höchste Dispersion, die je ein ähnliches, im Handel erhältliches Gerät aufweisen konnte.

Das System ist in einem einzigen Gehäuse untergebracht, in dem sich ein 1-m-

Monochromator, der HF-Generator und alle anderen Komponenten befinden, die für den Betrieb eines ICP notwendig sind. Mit der neuen, als Option erhältlichen Colorgraphik kann der Bediener schnell die quantitativen Analysen auswerten. Ebenfalls mit ihrer Hilfe kann der Bediener selbst bei einer grösseren Anzahl Daten schneller und genauer Unterschiede erkennen, was bei anderen Darstellungsmethoden häufig verwirrend war.

Die Anregung bietet sowohl im Bereich der Ultraspurenbestandteile als auch bei Hauptbestandteilen eine aussergewöhnlich hohe Genauigkeit und sorgt für bessere Nachweisgrenzen, einen hochlinearen dynamischen Bereich und praktisch völlige Abwesenheit von Interelementstörungen. Sie ist empfindlicher als Flammen-Atomabsorption bei Elementgruppen wie zum Beispiel seltenen Erden und feuerfesten Elementen. Ein als Option erhältlicher Hydrid-Generator sorgt für 20- bis 400-fach bessere Nachweisgrenzen bei Pb, Hg, Se, Bi, Sb, As, Sn, Ge und Te.

Das 3510 ist ergonomisch gebaut und verfügt über modular konzipierte Programmpakete für alle Funktionen bei der quantitativen Analyse, automatische Kalibrierung, Datenbehandlung und Diagnose für die Fehlersuche. Für das Bedienen des Systems sind keine besonderen Programmierkenntnisse erforderlich. Alle Komponenten befinden sich in einer einzigen, kompakten Einheit, alle Bedienungs- und Überwachungselemente sind auf der Vorderseite des Gerätes untergebracht. Vereinfachte Elektronik und ein Halbleiter-HF-Generator machen das System zuverlässiger, wartungsfreundlicher und sorgen für eine grössere analytische Zuverlässigkeit.

ARL hat im Jahre 1976 Spektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma auf dem Markt eingeführt. Seither ist diese Technik für die Bestimmung von Haupt-, Neben-, Spuren- und Ultraspurenbestandteilen bei vielen Proben in wässriger und nichtwässriger Lösung zur bevorzugten Analysenmethode geworden. Der Hauptvorteil des ICP anderen Techniken der Atomabsorption oder Atomemission gegenüber liegen in seiner Empfindlichkeit, seiner Analysengeschwindigkeit und in der Freiheit von Störungen.

Leserdienst 50

Mikroprozessor-gesteuerte Kühlzentrifuge mit grosser Kapazität für alle Anwendungsgebiete

Drehzahlstabilität, Präzision, Reproduzierbarkeit verschiedener Laufprogramme, Störunanfälligkeit, Laufruhe und Geräuscharmut, leichte Wartung und lange Lebensdauer sind Forderungen, die an Kühl-Zentrifugen gestellt werden. Mit der Rotixa/RP wurden diese Forderungen durch den Einsatz einer ausgefeilten Elektronik und neuer Bauprinzipien erfüllt.

Der Schleuderkessel aus rostfreiem Edelstahl, der Stahlschutzmantel, die elastische Motorlagerung und die gesamte Kühleinheit ruhen in einem verwindungsfreien Stahlpro-



filrahmen. Die an diesem Rahmen befestigten Verkleidungsteile — kratz- und schlagfest — sind mit wenigen Handgriffen abzunehmen und ermöglichen bei Servicearbeiten guten Zugang zu den einzelnen Aggregaten. Das Eingabe- und Informationsfeld der Rotixa/RP befindet sich im Deckel der Maschine. Diese Anordnung sowie die gesamte Konzeption der Maschine entspricht strengen ergonomischen Gesichtspunkten. Bei der Rotixa/RP wurden alle nationalen und internationalen Unfallverhütungsvorschriften wie z.B. die UVV, VBG 7z und die BS 4402 berücksichtigt.

Der Mikroprozessor mit integriertem Rech-

ner und Programmspeicher steuert und übernimmt alle Funktionen der Rotixa/RP.

Während des Betriebes der Maschine werden Drehzahl, Kühltemperatur, Laufzeit und Bremskraft ständig angezeigt. Absolut präzise Zentrifugierprogramme werden erstellt, indem zusätzlich zu Drehzahl, Laufzeit und Bremskraft die definierten Anlauf- und Auslaufzeiten des Rotors eingegeben werden.

Die einmal erstellten Programme werden über einen Nummerncode im Programmspeicher abgelegt und sind bei Stillstand der Maschine wieder abrufbar. Damit ist sichergestellt, dass bestimmte Zentrifugierprogramme auch nach längerer Zeit präzise zu reproduzieren sind.

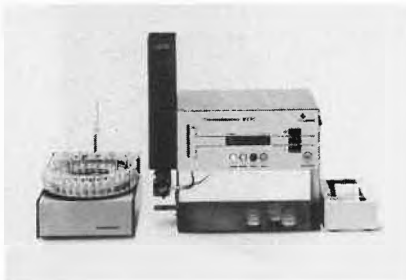
Der Schlüsselschalter verhindert, dass Unbefugte in das einmal festgelegte Zentrifugierprogramm eingreifen.

Mit dem integrierten Rechner kann bei komplizierten Zentrifugierprogrammen die RZB oder die Drehzahl des Schleuderkopfes ermittelt werden. Die dann erhaltenen Werte werden direkt in das Laufprogramm der Maschine übernommen.

Leserdienst 51

Neues im Bereich der Flammenphotometrie

Die steigende Nachfrage nach Flammenphotometern hat dazu geführt, dass die Firma Dr. Bruno Lange GmbH den Bereich Flammenphotometer stark erweitert hat. Zu dem seit einigen Jahren bewährten und in grossen Stückzahlen eingesetzten Typ M7 DC für die Analyse der Alkalimetalle (Na, K, Li, Rb, Cs) mit Propan/Butan-Betrieb ist nun der Typ M7 DC-II hinzugekommen, der mit Acetylen betrieben wird.



Mit dem M7 DC-II können ausser den Alkalimetallen nun auch die Erdalkalimetalle wie Calcium, Strontium und Barium bestimmt werden, was mit anderen Gasen kaum möglich ist.

Ausserdem hat Dr. Lange für Serienanalysen jetzt auch noch ein Automatiksystem mit Probenwechsler und Drucker entwickelt. Hiermit können bis zu 40 Proben nacheinander analysiert werden.

Der Drucker dokumentiert alle Ergebnisse und druckt eventuell vorkommende Fehler im Klartext aus.

Ausser den Anschlüssen für Probenwechsler und Drucker ist auch noch eine V24-Schnittstelle im Gerät installiert, die eine

computergesteuerte Auswertung der Ergebnisse ermöglicht.

Bei beiden Flammenphotometern wurde, wie auch bei allen anderen Produkten von Dr. Lange, grosser Wert auf einfache Handhabung, Bedienungssicherheit, Genauigkeit, Reproduzierbarkeit und kompakte Abmessungen gelegt. Deshalb sind die Flammenphotometer mit modernster Mikroprozessor- und Sicherheitstechnik ausgestattet, die eine schnelle, genaue und sichere Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalle ermöglicht, die mit chemischen Methoden nur sehr zeitraubend möglich wäre.

Der Mikroprozessor prüft die konstante Anregung, überprüft die Eingabe von Null- und Standardwert, führt für jede Bestimmung jeweils 100 Messungen unter Berücksichtigung des Standards durch, rechnet den Mittelwert aus und zeigt diesen kommarichtig digital im Display an. Bei Fehlbedienung und instabilen Anregungsbedingungen erfolgen Fehlermeldungen. Damit hat das Schätzen in der Flammenphotometrie ein Ende gefunden.

Wie einfach die Bedienung ist, zeigt folgende Aufstellung:

1. Gerät einschalten
2. Aqua dest. zerstäuben
3. Flamme zünden
4. Null-Lösung zerstäuben, Taste «Null» drücken
5. Standardwert mit Codierschalter einstellen
6. Standardlösung zerstäuben, Taste «Standard» drücken
7. Analysenlösung zerstäuben, Taste «Analyse» drücken
8. Ergebnis in mg/l oder mmol/l ablesen

Die Flammenphotometrie wird in folgenden Bereichen eingesetzt: Chemische Industrie, Agrikulturchemie, Wasserchemie, Abwasserchemie, Düngemittelindustrie, Eisenhüttenindustrie, Glasindustrie, Silikatindustrie, pharmazeutische Industrie, Lebensmittelchemie, Futtermittelindustrie, Mineralogie.

Leserdienst 52

Schnelle, präzise Elementbestimmung mit dem neuen, sequentiellen Atomemissions-Spektrometer ICP/6500

Bis zu 20 Elemente pro Minute können mit dem neuen ICP/6500 mit hoher Präzision und Richtigkeit oder bis zu 40 Elemente in ei-



ner Übersichtsanalyse bestimmt werden. Die wichtigste Voraussetzung für richtige Analysergebnisse ist dabei die sichere Methodenentwicklung. Gerade hierfür bietet der im System eingesetzte Professional Computer 7300 und die anwenderfreundliche, äusserst vielseitige Software beste Voraussetzungen. Zum Beispiel können mit dem ICP/6500 bis zu 12 Emissionsspektren gleichzeitig farbig am Bildschirm dargestellt und im Rechner gespeichert werden. Die Spektren stehen dann im Rahmen der Methodenentwicklung für eine Reihe von Spektrenbearbeitungen zur Verfügung wie Spektrenglättung, Multiplikation von Spektren, Subtraktion von Spektren, direkte Darstellung der Netto-Emissionsintensitäten am Bildschirm sowie Konzentrationskalibrierung am Bildschirm und Identifizierung von unbekanntem Linien im Spektrum mit Hilfe von Wellenlängentabellen.

Im Analysenprogramm lassen sich bis zu 108 Element-Programme zu einer Methode zusammenfassen. Dies ermöglicht dem Anwender, auch auf mehreren Analysenlinien eines Elementes zu messen, um damit die Sicherheit des Messergebnisses zu verbessern.

Die neue Plasmaanregung zeichnet sich durch einige besondere Merkmale aus:

- Quarzstabilisierter HF-Generator (27,12 MHz)
- Bewährtes korrosionsbeständiges Probeneinführungssystem mit Cross-Flow-Zerstäuber und neuer zerlegbarer Plasmafackel
- Verbesserte thermische Dissoziation des Probenaerosols durch HF-Spule mit 4 Windungen
- Schneller Wechsel zu einem anderen Lösemittel ohne Feinabstimmung von Hand durch neuartige automatische Impedanzabstimmung
- Automatisches Zündsystem

Das ICP/6500 bietet weitere Vorteile wie ICP/Bibliographie mit über 900 Literaturstellen, Wellenlängentabellen mit über 50000 Wellenlängen, Bedienungsanleitung am Bildschirm in deutscher Sprache sowie Programme zur Datenbearbeitung.

Für weitere Informationen: Leserdienst 53

Lang-Feinfokus-Beugungsröhre: hohe Auflösung und grosse Intensität

Die neue Beugungsröhre von Philips mit der Bezeichnung Lang-Feinfokus bietet besondere Vorteile, wenn grosse Intensität und scharfe Maxima in den Beugungsdiagrammen gefordert werden. Der Brennfleck von $0,4 \times 12 \text{ mm}^2$ vereinigt die geringe Brennfleckbreite der Feinfokusröhre ($0,4 \times 8 \text{ mm}^2$) mit der Brennflecklänge der Breitfokusröhre ($2 \times 12 \text{ mm}^2$). Zum Vergleich: der Brennfleck der Normalfokusröhre misst $1 \times 10 \text{ mm}^2$. Die maximalen Belastungen betragen 2200 W für Cu und Ag, 3000 W für Mo und W, 1900 W für Cr, 1800 W für Co und 1000

W für Fe. Die neue Röhre ist für verschiedene Anodenmaterialien erhältlich.

In der Röntgendiffraktometrie kann die Peak-Höhe (Intensität) vergrößert werden, wenn man einen breiteren Eintrittspalt im Diffraktometer verwendet, was aber immer die Auflösung verschlechtert. Da hohe Intensität oft die wichtigste Forderung ist, muss die Einbusse an Auflösung in Kauf genommen werden. Die Breite einer Beugungslinie ist von der Gerätegeometrie und der Probe abhängig. In die Geometrie geht auch die Breite des Brennflecks ein, ausserdem die bestrahlte Länge der Probe (Divergenz) und

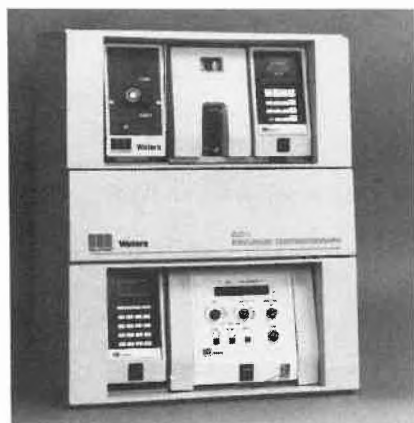


die Breite des Eintrittspalts. Durch Verwendung der Lang-Feinfokusröhre wird der Beitrag der Brennfleckabmessung zur gesamten Linienbreite vermindert, wobei nahezu die Intensität der Breitfokusröhre erreicht wird.

Leserdienst 54

Ionen-Chromatographie

Der Ion-Liquid Chromatograph ILC-1 von Waters ist ausgerüstet mit einem neuen Leit-



fähigkeitsdetektor und automatisierter «on-line» Probenanreicherung für die totale Ionanalyse im ppb Bereich. Die neuen IC-Pak Säulen sind auf Harz Basis aufgebaute, hochauflösende HPLC-Materialien mit grossem, linearem, dynamischen Bereich von < 1 ppb bis > 500 ppm und einem pH Bereich von 1,0 - 12,0. Mit der automatischen Probenanreicherung können Konzentrationen im unteren ppb Bereich routinemässig analysiert werden. Das System ist mit einem programmierbaren Lösungsmittel-Fördersystem ausgerüstet und kann Ventile für Säulen und Lösungsmittel-Wechsel, Probenaufgabe- und Anreicherung steuern und überwachen. Der ILC-1 ist kompatibel mit allen Waters Geräten und somit voll ausbaufähig, beispielsweise für die vollständige Automatisierung mit der Daten und Chromatographie Kontrollstation M840 und dem automatischen Probenaufgabesystem WISP.

Leserdienst 55

Feuchtemessung im ppm-Bereich

Das Panametrics Hygrometer System III ist ein Kompaktgerät — klein, robust und vor allem preiswert — zur Messung der Feuchte in Gasen und Flüssigkeiten im ppm-Bereich. Der Messwert wird von einer vierstelligen Flüssigkristall-Anzeige direkt in °C Taupunkttemperatur, ppmv, ppmw oder °C Temperatur angezeigt.



Das Gerät kann mit einem Temperaturmessbereich oder mit einem zusätzlichen Feuchtemessbereich für Anschluss eines zweiten Feuchtefühlers sowie 2-fach-Alarmschaltung etc. ausgerüstet werden. Die Messung erfolgt mit dem patentierten Al_2O_3 -Sensor und ist temperatur- und strömungs-unabhängig. Auch bei hohem Druck ist korrekte Messung gewährleistet.

Das Gerät ist je nach Anforderung in verschiedenen Gehäusen lieferbar.

Leserdienst 56

Diessel-Druck, Ansatzbehälter für die Chemische Industrie

Das Verkaufsprogramm der Diessel AG (Druck und Ansatzbehälter, Lagerbehälter, Mischbehälter und ein umfassendes Zähler-

programm) wird für die gesamte schweizerische pharmazeutische und chemische Industrie von Alfa Ingenieurbüro AG in Rheinfelden vertreten.

Das umfassende Produktesortiment von Alfa AG, das namhafte Geräte-, Armaturen- und Maschinenhersteller umfasst, wird dadurch mit einer weiteren verfahrenstechnischen Komponente für die chemische und pharmazeutische Industrie ergänzt. Alfa AG wird darum in der Lage sein, umfassende Problemlösungen anzubieten und wird einen leistungsfähigen Service präsentieren können.

Weitere Informationen über die Diessel Druck- und Ansatzbehälter für die chemische und pharmazeutische Industrie erhalten Sie mit:

Leserdienst 57

Mechanische Durchflusswächter

Die Kobold Durchflusswächter überwachen und messen kontinuierlich den Durchfluss gasförmiger und flüssiger Medien. Der Anwender kann den Mess- bzw. Schaltbereich standardmässig unter 40 Werten auswählen: Wasser 0,05-1 l/min bis 10-250 l/min, Luft 0,08-2 Nm³/h bis 20-400 Nm³/h.



Die Geräte arbeiten nach dem Schwebekörperprinzip. Die im Schwebekörper eingebauten Permanent-Magnete betätigen die ausserhalb angebrachten Reed Kontakte. Die Kontakte sind stufenlos über den ganzen Messbereich verstellbar. Das Schaltverhalten ist bistabil.

Die Geräte sind mit Duran-Glasmessrohren oder in Ganzmetallkonstruktion für hohe Betriebsdrücke erhältlich.

Für Einsatz im Ex-Bereich sind entsprechende PTB geprüfte Geräte lieferbar.

Leserdienst 58

Neuer UV/VIS-Detektor für die Flüssigchromatographie

Mit dem UV/VIS-Detektor LC-95 setzt Perkin-Elmer neue Maßstäbe in der Detektor-Technologie: Das optische System



ist konsequent auf maximale Energieausbeute optimiert. Zahlreiche Detaillösungen, abgeleitet aus jahrelangen Erfahrungen im Detektorbau, führen zu hohem Signal/Rauschverhältnis. Dadurch können bisher nicht erreichbare Nachweisgrenzen bequem realisiert werden. Das einfache Auswechseln der patentierten Perkin-Elmer Durchflusszellen ermöglicht die Anpassung an jede chromatographische Technik ohne Justage!

18 μ l, 16mm Schichtdicke: für allerhöchste Empfindlichkeit.

4,5 μ l, 10mm Schichtdicke: für allgemeine Anwendungen.

1,4 μ l, 6mm Schichtdicke: sowohl für die Chromatographie an kleinen Partikeln («High Speed LC») als auch für «microbore» Techniken.

Für weitere Informationen: **Leserdienst 59**

Spedi-Abdeck- und Signierspray ermöglicht Wiederverwendung von gebrauchten Verpackungen

Vielfach werden einmal gebrauchte Verpackungen vernichtet, weil die vom Absender angebrachten Markierungen oder Adressen für den neuen Empfänger unerwünscht sind.



Mit dem neuen Spedi-Spray lassen sich die vorhandenen Schriften mühelos überdecken. Verpackungen aus Karton, Holz oder Blech mit alten Markierungen sind daher wieder verwendbar. Der Spedi-Spray deckt schnell und sicher ab, trocknet rasch und ist wasser- und wetterfest. Ohne Zeit zu verlieren, kann danach neu beschriftet werden und der neu eingesetzten Verpackung sieht man den vorherigen Verwendungszweck nicht an. Eine wirklich kostengünstige Lösung.

Auch zum Signieren eignet sich der Spedi-Spray ausgezeichnet. Schablone übersprühen und die Beschriftung ist dauerhaft angebracht.

Der mit umweltfreundlichem Treibgas arbeitende Spedi-Spray ist in Dosen von 300ml Inhalt lieferbar. Verkauf durch Maag Technic AG, Sonnenthalstr. 8, 8600 Dübendorf.

Leserdienst 60

Neue zuverlässige Sterilbelüftungsfilter

Die neuen Sterilluftfilter von Gelman erleichtern jetzt die keim- und partikelfreie Belüftung von Behältern wesentlich. Vergessen Sie die zeitraubende und mühsame Manipulation mit Watteröhrchen! Bacterial air vents sind anschlussfertige Einwegprodukte, die nicht nur einfacher zu handhaben sind, sondern auch sicherer.



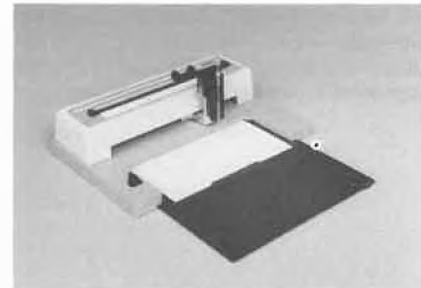
Der stabile Aufbau und die praktischen Anschlüsse formen sie zu idealen In-Line-Filtern für die Sterilisierung von Luft- oder Gasströmen. Gelman-Filter eignen sich hervorragend zur Beatmung von Kulturflaschen, Kleinfärmentern usw., aber auch zur Bioisolierung von Vakuumpumpen oder als Partikelfilter für Gase.

Leserdienst 61

«Entspanntes» DC-Probenauftragen

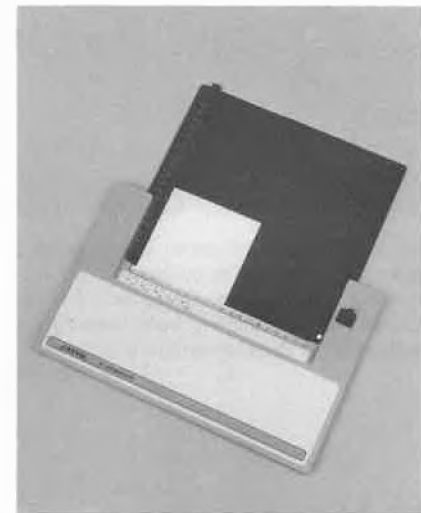
ist mit dem neuen Camag Nanomat II dank einem bestehend einfachen Arbeitsprinzip möglich.

Proben werden mittels Kapillaren punktförmig auf konventionelle oder HPTLC-Schichten aufgetragen.



Auftragsposition und Probenabstand werden durch ein präzises Rastersystem vorgegeben und exakt eingehalten.

Der Nanomat II erfordert keinen Netzanschluss, zum perfekten Auftragen genügt ein Fingerdruck!



Die Camag DC-Auftragsplatte ist ein zweckmässiges, im Gebrauch komfortables Hilfsmittel zum positionsgenauen Probenauftragen mittels Kapillarpipette von Hand. Sie ist für konventionelle und für HPTLC-Schichten gleich gut geeignet.

Leserdienst 62

DFA — Thermischer Massen-Durchflussmesser für Gase

Die genaue Kenntnis von Gasdurchflüssen ist in vielen Bereichen der Betriebs- und Labor-messtechnik erforderlich.

Leybold-Heraeus hat dafür, basierend auf langjährigen Erfahrungen in der Hochtemperatur-Gasanalytik, den «Thermischen Massen-Durchflussmesser» DFA entwickelt.

Die Schwerpunkte seines Einsatzes liegen im Hochtemperatur-Bereich sowie in der Anwendung für korrosive Gase.

Der DFA besitzt folgende Hauptmerkmale:

- Hochtemperatur-Anwendung bis 200°C
 - Höchste Korrosions-Beständigkeit
 - keine schmutz-empfindlichen Kapillaren (daher nur sehr geringer Druckabfall)
 - Hohe Ansprech-Geschwindigkeit
 - Trennung von Messkopf- und Auswert-Elektronik
 - Hochwertige Ausstattung standardmässig.
- Der Thermische Durchflussmesser DFA stellt einen weiteren Baustein des Binos®-Systems dar und komplettiert das breite Pro-



gramm zur Gasanalytik von Leybold-Heraeus.

Weitere Informationen enthält die neu erschienene Druckschrift «DFA — Thermischer Massen-Durchflussmesser für Gase».

Leserdienst 63

Neue Firmenschriften

Katalog über Hitec® Präzisions-O-Ringe

Dieser über 100 Seiten umfassende Katalog enthält für den Verbraucher sämtliche Angaben, um für jede Anwendung den optimalen Hitec® Präzisions-O-Ring bestimmen zu können. Übersichtliche Tabellen und erklärende Zeichnungen erleichtern das Bestimmen des Werkstoffes und der Einbauräume. Nebst Werkstoffbeschreibungen (inkl. MIL-Spezifikationen), Beständigkeitsangaben, Toleranzen, Einbauempfehlungen und Einsatzgrenzen sowie Dimensions- und Nutabmessungen sind auch die physikalischen Daten der einzelnen Standardwerkstoffe aufgeführt. Die physikalischen Daten sind es auch, welche die Qualität der einzelnen

Werkstoffe wie z.B. Nitril, Viton, Silikon, und EPDM genauestens beschreiben. Sämtliche in diesem Katalog aufgeführten Werte sind — wie sich bereits herumgesprochen haben dürfte — vom Verkäufer garantiert.

Dieser neue Katalog mit all seinen kompetenten Angaben hilft mit, dass nach dem Einbau der Hitec® Präzisions-O-Ringe eine optimale Dichtwirkung und eine möglichst lange Lebensdauer erreicht wird. **Leserdienst 64**

Software-Notizen für die UV-Spektroskopie von Perkin-Elmer

«UV-Software-Notizen» ist die Bezeichnung für eine neue Dienstleistung von Perkin-Elmer für die UV-Spektroskopie. Benützer der Datenstation Modell 3600 und des UV-Spektrophotometers werden gebeten, sich an dieser Dienstleistung zu beteiligen, indem sie eigene Programme zum Veröffentlichen ein-senden. Eingereichte Programme werden von Perkin-Elmer geprüft und sofern sie als gut befunden werden, dem Kreis der Analytiker zur Verfügung gestellt.

Eine typische Software-Notiz besteht aus der kurzen Beschreibung einer bestimmten Anwendung und aus einfachen Anweisungen für den Programmablauf. Es handelt sich dabei gewöhnlich um kleine Anwendungen,

die im Lieferprogramm der Software von Perkin-Elmer nicht enthalten sind.

Die Programme sind für die Datenstation Modell 3600 von Perkin-Elmer formatiert und entweder in BASIC geschrieben oder auch in der Programmiersprache OBEY, der Anwender-Software (PECUV) für die computerisierte UV-Spektroskopie. Bis jetzt sind folgende UV-Software-Notizen lieferbar: 1. Programm für den Ausdruck von Computer-Protokollen mit dem Printer PR-100. 2. Programm für die Beschriftung von Spektren. 3. Wellenlängen-Programmierung für das System Lambda 3. 4. Anwender-Programmierung auf dem System Lambda 5. 5. Kinetik erster Ordnung.

Analytiker, welche die Bibliothek der UV-Software-Notizen durch ein eigenes Programm bereichern wollen, senden ihr Programm auf einer Diskette der Datenstation Modell 3600 abgespeichert, und mit allen Unterlagen für die Beschreibung der Software sowie mit der Publikations-Erlaubnis versehen, an die untenstehende Adresse.

Analytiker, die eine der erwähnten, kostenlosen UV-Software-Notizen haben möchten, senden eine leere formatierte Diskette der Datenstation Modell 3600 sowie eine schriftliche Bestellung mit Firmenstempel an: Perkin-Elmer AG, Föhnlibrunnenstr. 15, 8700 Küsnacht, Tel. 01/9105361.

Chemie-Wirtschaft

Zusammenarbeit zwischen Hewlett-Packard und Varian Associates

Hewlett-Packard und Varian Associates, Inc. kündigten vor kurzem ein Abkommen an, das Varian ermöglicht, Röntgen-Lithographie-Systeme und Masken herzustellen und zu vertreiben, die auf HP-Technologien und -Patenten basieren.

Das Abkommen bezweckt die laufende technische Verbesserung in der Herstellung von hochintegrierten Schaltkreisen. Varian erhält die Nutzungsrechte an einem Belichtungs-System sowie an Röntgen-Masken-Herstellungsmethoden, die in einem Fünfjahres-Forschungsprogramm mit einem Aufwand von mehreren Millionen Dollar in HP-Laboratorien entwickelt wurden. Bei HP wird zurzeit der Prototyp eines Röntgen-Lithographie-Systems getestet, das ganze 3-Zoll Wafer belichten kann.

«Es ist zu erwarten, dass wir durch die Verwendung der HP-Technologie zu einem finanziell interessanten und tragbaren Herstellungsprozess für grosse Quantitäten von Qualitäts-Halbleitern kommen, die integrierte Elemente im Submikron-Bereich beinhalten (kleiner als 39/millionstel eines Inch)», meinte *Bill Bottoms*, Präsident der Halbleiter-Produkte-Gruppe bei Varian.

Die Arzneimittelprüfung am Menschen - Begründung, Voraussetzungen, Methoden, Probleme

Die Öffentlichkeit wird sich zwar immer stärker bewusst, dass die Herstellung eines neuen Arzneimittels jahrelange und umständliche Forschungsarbeiten erfordert. Die beteiligten Wissenschaftler haben jedoch selten Zeit gefunden, ihre Aktivitäten im einzelnen zu erläutern. Ausserhalb der wissenschaftlichen Fachliteratur findet man kaum aktuelle Informationen über die letzten Phasen dieses Forschungsprozesses - die Versuche am Menschen, eine notwendige ergänzung der Forschungen im Labor.

Diesen Versuchen, deren Durchführung gründliche Fachkenntnisse, strenge Methoden und ein hohes Mass an Verantwortungsbewusstsein verlangt, eine Abhandlung zu widmen, um deren Methoden und Schwierigkeiten zu erörtern, scheint deshalb besonders sinnvoll.

Die Pharma Information hat kürzlich eine Broschüre mit dem Titel «Die Arzneimittelprüfung am Menschen» herausgegeben, die das so vielschichtige Thema in allgemein verständlicher Form behandelt. Dieses Nachschlagewerk, das die Fragen des Publikums beantwortet, ist beim Herausgeber (Pharma Information, Birsigstrasse 4, 4054 Basel, Tel. 061/23 1905) in deutscher, französischer und englischer Sprache zu beziehen.

c/o büro

**Die Zeitschrift
für Büros mit Zukunft**

**Die Zeitschrift,
die Ihnen weiterhilft**



Das Schweizer Büromagazin
für Technik, Wissenschaft
und Management
im Bürobereich

12 Ausgaben im Jahr

deshalb abonniere ich c/o büro heute noch.



Bestelltalon für 1 c/o büro Abonnement zu Fr. 63.-/Jahr

Name/Vorname: _____

Firma: _____

Stellung: _____

Strasse/Nr.: _____

Plz/Ort: _____

Datum: _____

Unterschrift: _____

Bitte einsenden an: c/o büro, Postfach 124, 4010 Basel

Forschung, Wissenschaft

18-Krone-6: Nur ein einfaches Molekül?*

Max Dobler

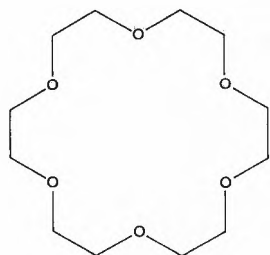
Laboratorium für organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

Abstract

The macrocyclic polyether 18-crown-6 is a potentially highly flexible molecule which can be regarded as a model substance for more complicated ionophores like Enniatin B or even enzymes. In 54 crystal structure analyses 18-crown-6 adopts 12 different conformations. In these crystal structures 37 polyether crowns have approximate D_{3d} symmetry. To explore conformational space, random conformations with and without symmetry were generated. The energies of the best conformations lie within the range of the observed forms. To reproduce the conformational behaviour of 18-crown-6 in its complexes by force field calculations it is important to consider effects of solvation, charge distribution and directionality of hydrogen bonds. Because such effects are also important in computer-assisted molecular modelling and drug design, 18-crown-6 can indeed serve as a model to develop better force fields.

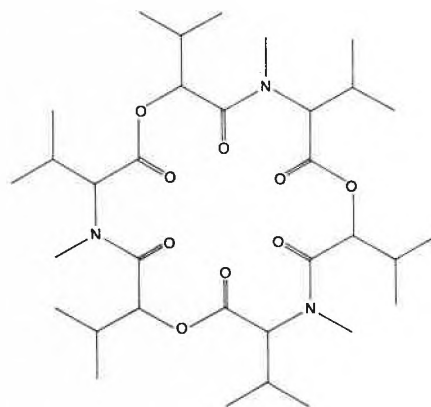
1. Einleitung

Makrozyklische Polyäther wurden erstmals von *Pedersen* [1] um 1965 synthetisiert. Sie werden heute meist als Kronenäther benannt, wobei sich die einfache Bezeichnung 12-Krone-4, 18-Krone-6 usw. eingebürgert hat. Die erste Zahl bezieht sich auf die Anzahl Ringatome, die zweite auf die Anzahl Sauerstoffatome im Ring. Eine der populärsten Verbindungen dieses Typs ist 18-Krone-6, in guter Ausbeute erhältlich durch eine von *Dale* [2] entwickelte Polymerisation von Äthylenoxyd. 18-Krone-6 **1** hat die gleiche Ringgrösse wie das Antibiotikum Enniatin B **2**, ein Cyclohexadepsipeptid, und besitzt ebenfalls die gleiche Anzahl funktioneller Gruppen. Enniatin B ist ein Vertre-



* Redaktioneller Hinweis:

Dieser Artikel ist eine gedrängte Fassung des Vortrages, den der Autor als Empfänger des Werner-Preises 1984 an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 19. Oktober 1984 in Bern gehalten hat.



ter der Ionophorenantibiotika, Verbindungen, die in der Lage sind, Kationen selektiv zu komplexieren und sie so durch Lipidbarrieren wie künstliche oder biolo-

Tabelle 1: Kristallstrukturen von 18-Krone-6 und seinen Komplexen

Komplex-partner	Symm ¹	Code ²		
1 —	B	$\bar{1}$	HOXOCD	unkomplexiert
2 Li ⁺	A	-	BINKUE	LiClO ₄ ·2H ₂ O
3 Li ⁺	E	-	BINLAL	LiNCS·2H ₂ O
4 Na ⁺	A	$\bar{1}$	NACNPA	NaP(Br) ₂ (CN) ₂ ·2THF
5 Na ⁺	A	m	NACNPB	NaP(Br)(CN) ₃ ·2THF
6 Na ⁺	A	-	NACRWA	NaW(CO) ₅ SH
7 Na ⁺	A	$\bar{1}$	BOYYUJ	Nb epin
8 Na ⁺	H	-	NATHOD	NaNCS·H ₂ O
9 Na ⁺	F	-	NACRWB	Na(CO) ₅ W-SH-W(CO) ₅
10 K ⁺	A	$\bar{1}$	KTHOXD	KNCS
11 K ⁺	A	-	HOXOKM	K ₂ Mo ₆ O ₁₉
12 K ⁺	A	-	HOXOMK	KMoO ₄ ·5H ₂ O
13 K ⁺	A	$\bar{1}$	KCROFE	K tetraphenylporphyrinato-Fe(III)-benzothiolat

¹ Grossbuchstaben bezeichnen eine der 12 experimentell gefundenen Konformationen, daneben ist die kristallographisch verwirklichte Symmetrie angegeben.

² Referenzcode im Cambridge Crystallographic Data File. Autoren und Literaturzitat der betreffenden Arbeit sind ebenfalls im Datenfile vorhanden und können dort eingesehen werden. Auskunft über die Benützungsmöglichkeiten erteilt der Autor.

Fortsetzung von Tabelle 1:

Komplex-partner	Symm ¹	Code ²	
14 K ⁺	A	-	PTSOCD K p-Toluolsulfonat
15 K ⁺	A	-	CRKEAC K äthylacetoacetat
16 K ⁺	L	-	BANCOI K ₂ phthalocyanin
17 K ⁺	J	-	BANCOI K ₂ phthalocyanin
18 Rb ⁺	A	-	RBTHXD RbNCS
19 Cs ⁺	A	-	CSTHDX CsNCS
20 Nd ³⁺	A2/m	BAGFEU	Nd(NO ₃) ₃
21 Nd ³⁺	C	-	HOXNND Nd(NO ₃) ₃
22 La ³⁺	C	-	LANITA La(NO ₃) ₃
23 UCl ₃ ⁺	K	2	CURCRO (UCl ₃) ₂ (UO ₂ Cl ₃ ·OH·H ₂ O)·CH ₃ NO ₂
24 UCl ₃ ⁺	D	2	CURCRO (UCl ₃) ₂ (UO ₂ Cl ₃ ·OH·H ₂ O)·CH ₃ NO ₂
25 NH ₃ ⁺	A2/m	BAHVUB	Cu(NH ₃) ₄ ·H ₂ O·PF ₆
26 NH ₃ ⁺	A	ī	BAHWEM NH ₃ -Pt(Cl) ₂ -P(CH ₃) ₃
27 NH ₃ ⁺	A	-	BUHBOV CH ₃ NH ₃ ·CF ₃ SO ₃
28 NH ₃ ⁺	A	-	CRAMCA NH ₂ NH ₃ ClO ₄
29 NH ₃ ⁺	A	-	CRAMCB HONH ₃ ClO ₄
30 NH ₃ ⁺	A	-	CRAMCC CH ₃ NH ₃ ClO ₄
31 NH ₃ ⁺	A	-	CRBZCN Benzylammoniumrhodanid
32 NH ₄ ⁺	A	m	HOCDAB NH ₄ Br
33 CH ₃	A	ī	BESSEX [Ir(CO)(CH ₃ CN)(PPh ₃) ₂] ₂ (PF ₆) ₂ ·2CH ₂ Cl ₂
34 CH ₃	A	ī	BIJWAS Nitromethan
35 CH ₃	A	ī	CRMESF Dimethylsulfon
36 OCH ₃	A	ī	CRPACX Dimethylacetylendicarboxylat
37 CH ₂	A	ī	HODMLN Malononitril
38 NH ₂	A	ī	BAHVEL Pt(NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂ (PF ₆) ₂
39 NH ₂	A	ī	BEJPAH Phenylcarbamat
40 NH ₂	A	ī	BEWXOQ S-t-butylthiuronium-perchlorat
41 NH ₂	A	ī	BOHWEA m-Nitroanilin
42 NH ₂	A	-	CRNOAN p-Nitroanilin
43 NH ₂	A	ī	CRHYDZ 2,4-Dinitrophenylhydrazin
44 NH ₂	G	ī	BAKHIE 2,4-Dinitroanilin
45 NH ₂	G	ī	BECVEK 4-nitro-1,2-benzoldiamin
46 NH ₂	G	ī	CRWNUR Harnstoff
47 NH ₂	G	ī	GUANCW Guanidinnitrat
48 NH ₂	G	ī	HOXBSA Benzolsulfonamid
49 H ₂ O	A	ī	BODJOT 4,4'-Biphenyldiol·2H ₂ O
50 H ₂ O	A	ī	HOCXUR UO ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O
51 H ₂ O	A	-	LANITB Gd(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O
52 H ₂ O	A	ī	OCMNHP Mn(H ₂ O) ₆ (ClO ₄) ₂
53 H ₂ O	G	ī	ODOAUN UO ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O
54 H ₂ O	I	ī	BOYGEB Ni ₂ Cl ₂ ·8H ₂ O
55 H ₂ O	I	ī	BUBYIG Mn ₂ Cl ₂ ·8H ₂ O
56 H ₂ O	I	ī	OCDCOC Co(H ₂ O) ₆ ·CoCl ₄

gische Membranen zu transportieren. Es hat sich in vielen Untersuchungen gezeigt (für eine Zusammenfassung siehe [3]), dass die räumliche Anordnung der Ligandatome von entscheidendem Einfluss auf die Kationenspezifität von Ionophoren ist. Der potentiell

hochsymmetrische aber dennoch äusserst flexible Kronenäther 18-Krone-6 kann als ein auf das minimalste reduziertes Modell von Enniatin B betrachtet werden. Mit etwas Phantasie und Vermessenheit kann man 18-Krone-6 sogar als das einfachste Modell einer Verbindung mit Enzymeigenschaften betrachten, einer Verbindung also, die zu gewissen Molekülen oder Ionen eine grössere Affinität besitzt als zu andern. Ein solches einfaches Modell eröffnet die Möglichkeit, Komplexe mit vielerlei Kationen und Gastmolekülen in Kristallstrukturen wie auch theoretisch zu untersuchen. Diesem Unterfangen kommt entgegen, dass eine geradezu erstaunliche Anzahl von Kristallstrukturanalysen von 18-Krone-6 und seinen Komplexen vorliegen. In der Strukturbibliothek des Cambridge Crystallographic Data Centre [4] sind bis Mai 1984 67 Strukturanalysen aufgenommen worden, von denen für 54 vollständige Angaben vorliegen (Tabelle 1). Als Komplexpartner treten auf Metallkationen vor allem der Alkalimetalle sowie Gastmoleküle mit polaren OH-, NH- oder CH-Bindungen.

2. Die Konformationen von 18-Krone-6

Es stellt sich sofort die Frage, wie sich dieses flexible Molekül auf seine so unterschiedlichen Partner einstellt. Insgesamt lassen sich in den 54 Strukturanalysen

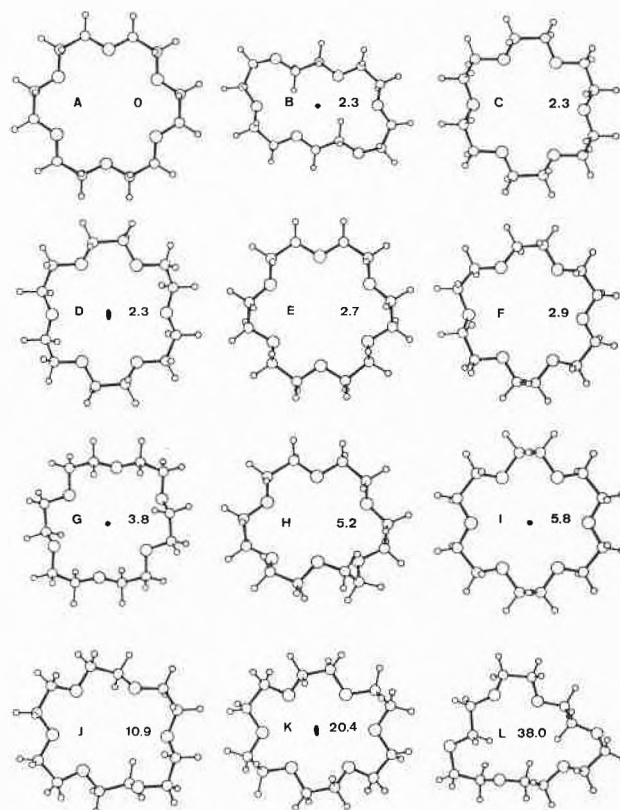


Abb. 1: Die 12 in Kristallstrukturen beobachteten Konformationen von 18-Krone-6. Die Zahl ist die berechnete Konformationsenergie (kcal/mol) bezogen auf die Konformation A = 0.

56 Komplexe mit 18-Krone-6 in 12 verschiedenen Konformationen (hier mit A bis L bezeichnet) finden (Abb. 1). Auffallend ist dabei das häufige Auftreten (37 Fälle) der Konformation A mit D_{3d} -Symmetrie. Obwohl in keinem Fall diese Symmetrie kristallographisch exakt verwirklicht ist, sind die Abweichungen durchwegs gering. Diese Konformation ist charakterisiert durch ein gleichseitiges Sechseck von Aethersauerstoffatomen im Abstand von etwa 2.8 \AA , ein Wert, der ziemlich genau dem van der Waals-Durchmesser von Sauerstoff entspricht. Die Sauerstoffatome liegen abwechselungsweise etwa 0.2 \AA über und unter der mittleren Ringebene. Alle $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ -Einheiten weisen die gleiche Sequenz von Torsionswinkeln auf: ap,sc,ap ($180^\circ, \pm 60^\circ, 180^\circ$). Damit sind alle $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2-$ Gruppierungen jeweils planar; aufeinanderfolgende Ebenen bilden einen Winkel von etwa 60° . Ebenfalls mehrmals findet sich die Konformation G, allerdings fast ausschliesslich bei Amin-komplexen. Der interne Hohlraum ist etwas zusammengedrückt und das Molekül bekommt dadurch eine längliche Form. Erreicht wird dies durch zwei Eckeinheiten mit sc,sc,ap -Torsionswinkeln. Eine Sonderstellung kommt der Konformation B zu. In dieser sehr kompakten Form ohne internen Hohlraum kristallisiert unkomplexierter Kronenäther. Drei unterschiedliche $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ -Einheiten treten auf: die von der D_{3d} -Konformation bekannte ap,sc,ap -Anordnung, eine gestreckte ap,ap,ap -Anordnung und die sc,sc,ap -Eckeinheiten der Konformation G. Spektroskopischen Untersuchungen von Dale zufolge [2] scheint diese Konformation auch in Lösung vorzuliegen.

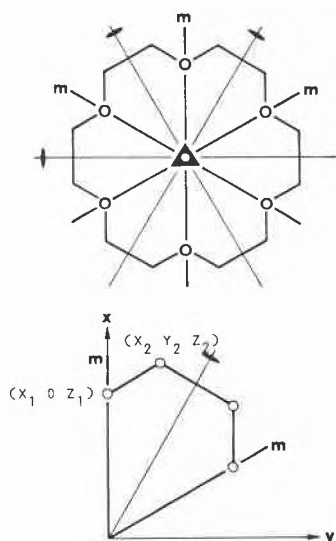


Abb. 2: Die D_{3d} -Konformation ist mit 5 Parametern definiert. Bei festen Bindungslängen und Bindungswinkeln bleibt nur 1 freier Parameter.

Wegen ihrer herausragenden Stellung soll die Konformation A etwas näher betrachtet werden. Bei exakter D_{3d} -Symmetrie ist die Konformation A durch nur 5

Parameter vollständig definiert (Abb. 2). Werden die Bindungslängen und die Bindungswinkel als fest angenommen, bleibt ein einziger freier Parameter. Dies kann z.B. einer der beiden Torsionswinkel um die C-C- oder C-O-Bindungen sein oder der O...O-Abstand. Wird diesem einen freien Parameter ein energetisch optimaler Wert zugewiesen, können dadurch durchaus energetisch ungünstige Werte für einige oder alle der andern Parameter resultieren. Für solche konformationelle Untersuchungen lassen sich empirische Kraftfelder mit Energieoptimierung vorteilhaft einsetzen. Für Ringstrukturen eignet sich am besten ein Verfahren, bei dem interne Koordinaten (Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel) als Variable verwendet werden. Im vorliegenden Fall, bei dem nur die Torsionswinkel als Variable auftreten, ergibt sich eine Reduktion von $18.3 = 54$ kartesischen Koordinaten auf 18 Torsionswinkel. Ausserdem lässt sich jede beliebige Ringsymmetrie auf einfache Weise berücksichtigen (Tabelle 2). Die Funktion der

Tabelle 2: Energieoptimierung von 18-Krone-6-Konformationen

Programm:	RIMINI (RIng MINimisierung), in PASCAL-3		
Variable:	Interne Koordinaten (Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel)		
Kraftfeld:	AMBER [8]		
	für Torsionswinkel: $E_t = \frac{1}{2} K_t \cdot (1 + \cos n \cdot T)$		
	K_t (kcal/mol)	n	
C - C:	3.0	3	
C - O:	1.0	2	
	für nichtgebundene Wechselwirkungen:		
	$E_{nb} = A \cdot r_{ij}^{-12} + B \cdot r_{ij}^{-6} + (q_i \cdot q_j) / r_{ij}$ (kcal/mol)		
	$q(\text{O}) = -0.3; q(\text{C}) = 0.15$		
	A ($\cdot 10^6$)	B ($\cdot 10^3$)	
C...C	1.696	1.127	
C...O	0.468	0.509	
O...C	0.132	0.245	

beiden bei D_{3d} -Symmetrie voneinander abhängigen Torsionswinkel ist in Abb. 3 dargestellt. Das Energieminimum liegt bei 64.9° für die C-C- und bei 178.3° für die C-O-Bindung. Die Mittelwerte aus allen beobachteten 37 Strukturen mit angenäherter D_{3d} -Symmetrie betragen $66.4 \pm 5.0^\circ$ und $176.1 \pm 3.5^\circ$. Zu beiden Seiten des Minimums steigt die Energie relativ rasch an. Es ist eine bemerkenswerte und keineswegs selbstverständliche Eigenschaft der D_{3d} -Konformation, dass alle Parameter gleichzeitig praktisch optimale Werte annehmen können.

Die experimentell gefundenen Konformationen verteilen sich über einen recht grossen Energiebereich (Abb. 1). Sämtliche Konformationsenergien wurden mit Hilfe des Programms RIMINI (Tabelle 2) optimiert und die energieärmste Konformation A wurde willkürlich als Nullpunkt der Energieskala angenommen. In zwei anderen Studien [5,6] wurde jeweils die Konformation B des unkomplexierten Kronenäthers

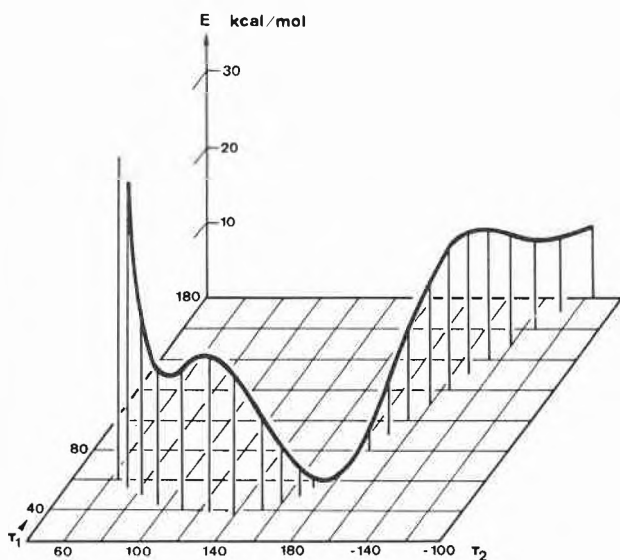


Abb. 3: D_{3d} -Konformation: Torsionswinkel um die C-C - Bindung (τ_1) als Funktion des Torsionswinkels um die C-O - Bindung (τ_2).

als energieärmste Form gefunden; die Energieunterschiede sind jedoch so gering, dass bereits eine kleine Änderung der elektrostatischen Ladung oder der Dielektrizitätskonstante im Kraftfeld zu einer Änderung in der Reihenfolge dieser beiden Formen führt. Es wäre eine reizvolle Aufgabe, den Konformationsraum von 18-Krone-6 systematisch nach energetisch günstigen Konformationen abzusuchen. Bei 18 variablen Torsionswinkeln gerät diese Aufgabe allerdings ins Unermessliche: selbst bei einer groben Unterteilung der Torsionswinkel in 60° -Schritte müssten noch 10^{14} Fälle berücksichtigt werden. Praktikabler erscheint das Erzeugen von gleichmässig verteilten Zufallskonformationen. Damit nur sinnvolle Konformationen erzeugt werden, kann man beim Aufbau des Rings bei jedem neu erzeugten Atom überprüfen, ob sein Abstand zu bereits vorhandenen Atomen innerhalb akzeptabler Grenzen liegt. Der Abstand muss grösser sein als die entsprechenden van der Waals-Abstände, andererseits darf das Atom nur so weit vom ersten Atom entfernt sein, dass ein Ringschluss noch möglich ist. Aus etwa 25000 Versuchen ergaben sich so 1001 vernünftige Zufallskonformationen. Die drei energetisch Besten sind in Abb. 4 zu sehen. Es ist bemerkenswert, dass immerhin 33 dieser Zufallskonformationen im Feld der beobachteten Konformationen liegen. In ähnlicher Weise lassen sich auch symmetrische Zufallskonformationen erzeugen. Die drei energetisch besten zentrosymmetrischen Konformationen sind in Abb. 4 ebenfalls enthalten, auch sie liegen im Feld der beobachteten Fälle.

Das bevorzugte Auftreten der Konformation A in den untersuchten Verbindungen erscheint auf Grund der günstigen Energieverhältnisse also durchaus plausibel. Andererseits ist 18-Krone-6 so flexibel, dass ohne allzu grossen Energieverlust eine Vielzahl anderer

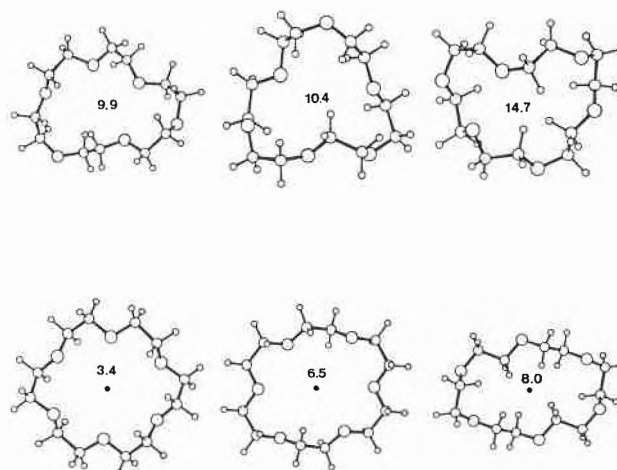


Abb. 4: Oben: Die 3 besten Zufallskonformationen ohne Symmetrie. Unten: Die 3 besten Zufallskonformationen mit Symmetriezentrum.

Konformationen mit oder ohne Symmetrie ebenfalls realisierbar sind. Dies ermöglicht eine Anpassung des Kronenäthers an besondere Erfordernisse des Komplexpartners.

3. 18-Krone-6 und seine Komplexe

Wir wollen im folgenden einige repräsentative Fälle etwas näher untersuchen und dabei zuerst Metallkationen als Komplexpartner betrachten. In der Konformation A (D_{3d}) bilden die sechs Sauerstoffatome ein Sechseck mit etwa 2.8 \AA Seitenlänge. Dadurch wird im Innern des Moleküls ein Hohlraum von 1.4 \AA Radius gebildet, gerade optimal geeignet, ein K^+ -Ion aufzunehmen. Zu beiden Seiten des Rings ist das Kation relativ frei, sodass sich dort Anionen oder Lösungsmittelmoleküle anlagern können. Bei einseitiger Anordnung wird oft eine Verschiebung des Kations aus dem Ringzentrum beobachtet, die bis zu 0.9 \AA beträgt.

Was geschieht nun, wenn das Kation grösser ist? Im Prinzip lässt sich der Hohlraum durch eine Vergrösserung des Torsionswinkels der C-C - Bindungen anpassen, doch wird dabei die Energie ansteigen, wie man der Abb. 3 entnehmen kann. Im Falle des Rb^+ -Ions ($r = 1.48 \text{ \AA}$) und des Cs^+ -Ions ($r = 1.69 \text{ \AA}$) bleibt die Konformation deshalb nahezu unverändert und die Kationen sitzen über der mittleren Ringebene (Rb^+ : 1.2 \AA ; Cs^+ : 1.45 \AA). Die offene Seite des Kations wird durch die Anionen abgedeckt.

Was ist im Falle eines zu kleinen Kations zu erwarten? Man kann sich etwa folgende vier Möglichkeiten vorstellen:

1. Das Kation bleibt im Zentrum und bildet sechs gleichlange, nichtoptimale Kontakte zu den Sauerstoffatomen;
2. Das Kation verlässt das Zentrum unter Bildung

von einigen optimalen und einigen zu langen Kontakten;

- Das Kation rüttelt im Käfig. Dies würde sich bei Strukturanalysen durch abnorm hohe Temperaturbewegung des Kations äussern;
- Durch eine Konformationsänderung wird erreicht, dass alle sechs Kontakte optimal werden. Die höhere Energie würde durch bessere Koordinationsverhältnisse kompensiert.

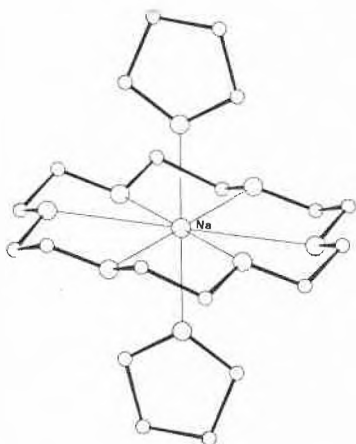


Abb. 5: $\text{Na}(\text{THF})_2^+\text{P}(\text{CN})_2\text{Br}_2^-$ - Komplex von 18-Krone-6

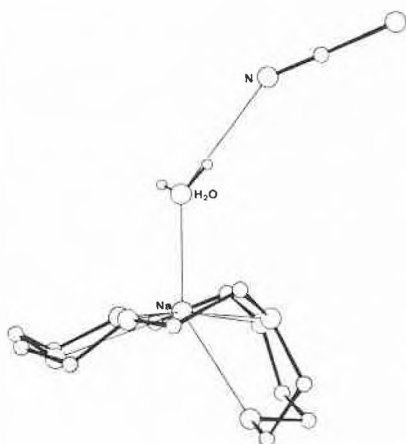


Abb. 6: $\text{Na}^+\text{NCS}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ - Komplex von 18-Krone-6

Für Na^+ ($r = 0.95 \text{ \AA}$) findet sich in einigen Fällen die Variante 1, z.B. für den Komplex in Abb. 5. Die beiden freien Seiten sind durch andere Komplexpartner abgedeckt, hier durch zwei Tetrahydrofuranmoleküle. Beim NaNCS -Komplex (Abb. 6) dagegen ist die Variante 4 verwirklicht. 13 Ringatome bleiben unverändert in der D_{3d} -Form, ein Äthersauerstoff mit je einer $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Sequenz zu beiden Seiten klappt so nach unten, dass das Sauerstoffatom nun 1.95 \AA unter der Ringebene liegt (Konformation H). Auch in diesem Fall wird die freie Seite des Kations abgedeckt, hier wird durch ein Wassermolekül eine 7-Koordination erreicht.

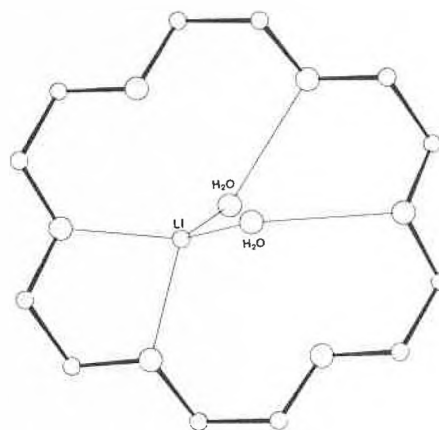


Abb. 7: $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Komplex von 18-Krone-6

Das noch kleinere Li^+ ($r = 0.60 \text{ \AA}$) dagegen wählt die Variante 2. Im LiClO_4^- -Komplex (Abb. 7) ist das Kation nur an zwei der Ringsauerstoffe gebunden und der Rest des Rings wird durch zwei Wassermoleküle aufgefüllt. Beim LiNCS -Komplex sind die Verhältnisse komplizierter. Der Ring ändert seine Konformation (Konformation E) und enthält zwei Kationen und zwei Wassermoleküle (Abb. 8), die über ein Netz von Kontakten untereinander, mit den Anionen und mit andern Kronenätherringen verbunden sind. Die Situation bei den Kationenkomplexen ist also reichlich kompliziert. Neben der dominierenden D_{3d} -Form treten auch, zum Teil mit denselben Kationen, andere Konformationen auf. Offenbar spielen dabei Anionen, Solvatisierung, vielleicht auch Kristallpackungseffekte eine wesentliche Rolle.

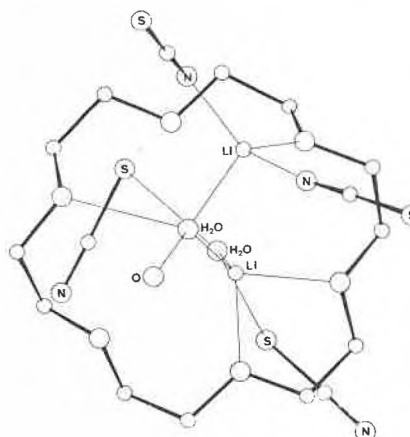
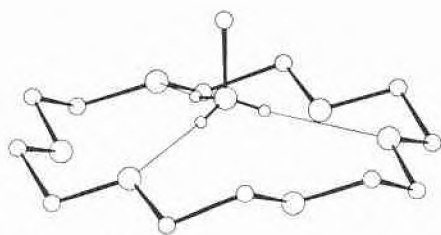


Abb. 8: $(\text{Li}^+\text{NCS}^-)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Komplex von 18-Krone-6

Bei den Komplexen von 18-Krone-6 mit Gastmolekülen wollen wir mit Ammoniumverbindungen beginnen. Wenn drei Wasserstoffatome einer Ammoniumgruppe Wasserstoffbrücken zu drei Ringsauerstoffen bilden sollen, gibt es dafür wohl kaum eine bessere Anordnung als die D_{3d} -Form. Da für die Ammoniumgruppe üblicherweise ein Radius von 1.48 \AA angenommen wird, wäre zu erwarten, dass das Ammoni-

Abb. 9: $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{ClO}_4^-$ - Komplex von 18-Krone-6Abb. 10: $\text{H}_2\text{NH}_2\text{NH}_2^+\text{ClO}_4^-$ - Komplex von 18-Krone-6

um ähnlich wie das gleichgrosse Rb^+ ausserhalb der mittleren Ringebene liegt. Im repräsentativen Fall des Methylammoniums (Abb. 9) beträgt die Abweichung 0.84 \AA , im Ammoniumbromid 0.98 \AA . Eine interessante Ausnahme ist das Hydraziniumion, bei dem die Ammoniumgruppe praktisch im Ringzentrum liegt (Abb. 10). Der Grund für diese Anordnung dürfte in der Bildung zusätzlicher Wasserstoffbrücken durch die Amingruppe liegen. Der im Ring benötigte Platz wird durch eine Vergrösserung des Torsionswinkels der C-C - Bindungen von 65° auf 71° geschaffen.

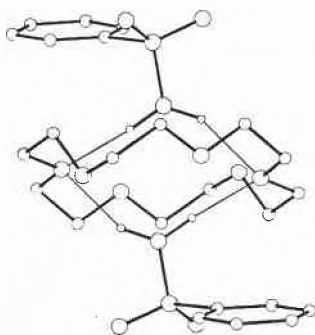


Abb. 11: Benzolsulfonamid - Komplex von 18-Krone-6

Während Ammoniumkomplexe ausschliesslich in der D_{3d} -Konformation auftreten, ist die Lage bei den Aminen weniger eindeutig. Rund die Hälfte der bekannten Strukturen bevorzugt die zentrosymmetrische Konformation G. Das Symmetriezentrum bewirkt, dass jeweils zwei Amingruppen über bzw. unter der Ringebene angeordnet sind, unter Ausbildung von je zwei Wasserstoffbrücken. Typisch für diese Gruppe von Komplexen ist das Benzolsulfonamid (Abb. 11). Die Konformation A dagegen wird oft dann gewählt, wenn mehr als eine Amingruppe vorhanden ist.

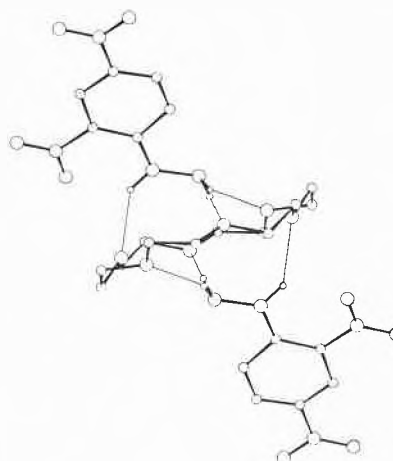


Abb. 12: 2,4-Dinitrophenylhydrazin - Komplex von 18-Krone-6

Beim Komplex mit 2,4- Nitrophenylhydrazin zum Beispiel (Abb. 12) werden pro Molekül drei Wasserstoffbrücken gebildet. Aber auch p-Nitroanilin bevorzugt diese Konformation (Abb. 13), obwohl hier wie bei den Vertretern der Konformation G nur zwei Wasserstoffbrücken pro Molekül gebildet werden.

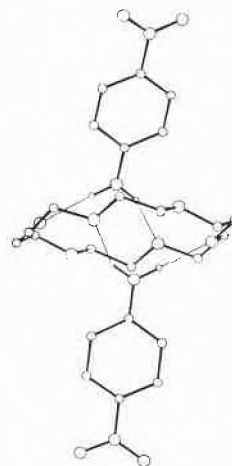


Abb. 13: p-Nitroanilin - Komplex von 18-Krone-6

4. 18-Krone-6 als Modell

Zu Beginn dieses Artikels wurde 18-Krone-6 als mögliche Modellschubstanz zur Untersuchung von Komplexbildungen bei Ionophoren und Enzymen vorgestellt. Im folgenden wurde gezeigt, wie sich 18-Krone-6 mit Kationen und Gastmolekülen verhält. Die hochsymmetrische und energetisch günstige D_{3d} -Konformation ist bevorzugt, wobei allerdings Konformationsänderungen dann auftreten, wenn dadurch bessere Koordinationsverhältnisse geschaffen werden. In einem nächsten Schritt wäre nun eine Reproduktion dieses Verhaltens durch Kraftfeldrechnungen anzustreben. Dies ist durch die heutigen Standardverfahren nicht zu erreichen. Vielmehr müssen Metho-

den entwickelt werden, mit denen Einflüsse von Ladungsverteilungen, Lösungsmitteln, Direktionalität von Wasserstoffbrücken und dergleichen zuverlässig berücksichtigt werden können. Bei einfacheren Fällen ist dies bereits möglich. So konnte z.B. der Benzolsulfonamid-Komplex (Abb. 11) erfolgreich reproduziert werden.

Solche modifizierte Kraftfelder sind auch für das computerunterstützte «Molecular Modelling» bei komplizierten Systemen, wie z.B. beim Entwurf von Pharmazeutika oder dem Einpassen von Substraten oder Inhibitoren an Enzyme bedeutungsvoll. Semi-quantitative Aussagen sind nur möglich, wenn Einflüsse der genannten Art berücksichtigt werden können. Ein aktuelles Beispiel dazu ist die Carboanhydrase-Hemmung durch Sulfonamide, die durch A. Vedani in unserer Gruppe untersucht wird [7]. Erst der Einbezug der Direktionalität von Wasserstoffbrücken und des Einflusses von angelagerten Wassermolekülen erlaubte eine vernünftige semi-

quantitative Verifizierung der beobachteten Inhibitorstärken. Die Grundlagen für solche Modifikationen kommen aus Strukturbibliotheken und der Untersuchung von Modellsystemen, wie eben des «einfachen» Moleküls 18-Krone-6.

Literaturverzeichnis

- 1 C.J. Pedersen: J. Am. Chem. Soc. 89, 7017 (1967); *ibid.* 92, 386 (1970).
- 2 J. Dale und P.O. Kristiansen: Acta Chem. Scand. 26, 1471 (1972).
- 3 M. Dobler, «Ionophores and their Structures» John Wiley & Sons, New York, 1981.
- 4 Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Cambridge, England.
- 5 G. Wipff, P. Weiner und P. Kollman: J. Am. Chem. Soc. 104, 3249 (1982).
- 6 M.J. Bovill, D.J. Chadwick und I.O. Sutherland: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1529 (1980).
- 7 A. Vedani und J.D. Dunitz: J. Am. Chem. Soc. (in Vorbereitung).
- 8 P. Weiner und P. Kollman: J. Comput. Chem. 2, 287 (1981).

Reaktivität und Selektivität in der Chemie der Diolefin-Metallkomplexe*

Albrecht Salzer

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Abstract

The general reactivity of diolefin tricarbonyliron complexes is discussed with regard to their utility in organic synthesis. They are readily convertible into cationic allyl and dienyl complexes, which react regio- and stereospecifically with a large variety of nucleophiles. Special emphasis is put on the reaction with tertiary phosphines and phosphites, where new routes to β,γ -unsaturated phosphonium salts and phosphonates are opened. The reactivity of novel metal-coordinated ylids is also described.

Functionalised diolefins like hexadien(2,4)al are stabilised against undesirable side reactions by metal complexation. Some of the products are useful for enantioselective natural product synthesis. In some cases, the condensation is accompanied by an unprecedented base-induced metal migration.

Historisches, Bindungs- und Strukturverhältnisse

Als Wilhelm Zeise im Jahre 1830 die Synthese des ersten Aethylenkomplexes $K[C_2H_4PtCl_3] \cdot H_2O$ gelang und er auch dessen Zusammensetzung richtig analysierte [1], wurde er damit zum Begründer der modernen metallorganischen Chemie. Diese Entdeckung fällt in eine Zeit, in der die Einheit von anorganischer

und organischer Chemie kurz zuvor von Wöhler (1824) erstmals demonstriert worden war und in der auch die anorganische Koordinationschemie mit der Darstellung des ersten Komplexsalzes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ (Magnus' Salz 1828) gerade ihren Anfang nahm.

Obwohl Zeise's Arbeiten keineswegs unbeachtet blieben, sondern vielmehr nach heftigen Kontroversen schliesslich allgemeine Anerkennung fanden, blieb die tatsächliche Struktur des Zeise'schen Salzes und anderer analoger Verbindungen und die Natur der Wechselwirkung zwischen Übergangsmetall und organischer Verbindung weitgehend unverstanden. So wurden auch die Bindungsverhältnisse und molekularen Strukturen der ersten Diolefin-Komplexe (Dicyclopentadien)PtCl₂ (Hofmann und Narbutt, 1908) [2] und (Butadien)Fe(CO)₃ (Reihlen, 1930) [3] zunächst nicht richtig erkannt. Erst die von Dewar, Chatt und Duncanson [4,5] vorgeschlagenen Bindungsmodelle, durch spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen erhärtet, schufen die auch heute noch gültige Grundlage für das Verständnis der Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen einer ungesättigten organischen Verbindung und den Atomorbitalen eines Metalls [6]. Dieses auf der MO-Theorie basierende Modell beschreibt die Bindung als zweifache

* Redaktioneller Hinweis:

Dieser Artikel ist eine gedrängte Fassung des Vortrages, den der Autor als Empfänger des Werner-Preises 1984 an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 19. Oktober 1984 in Bern gehalten hat.

Wechselwirkung zwischen Metall und Olefin:

- Überlappung der π -Elektronen des Olefins mit leeren Metallorbitalen geeigneter Symmetrie.
- Rückbindung durch Übertragung von Elektronendichte aus gefüllten Metall-d-Orbitalen in das leere π^* -Orbital des Olefins.

Stabile Komplexe entstehen im allgemeinen dann, wenn die Gesamtzahl der Elektronen um das Übergangsmetall die Zahl des nächsthöheren Edelgases erreicht, man spricht deshalb von der Edelgas- oder auch 18 e-Regel.

Wie soll nun der Chemiker einen solchen Bindungsmechanismus in eine einfache Strichformel übertragen? Für Butadien-tricarbonylisen zum Beispiel bieten sich drei Möglichkeiten an (Abb. 1):

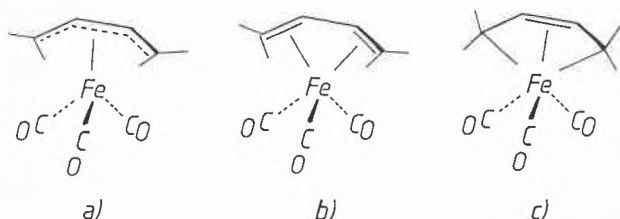


Abb. 1: Grenzstrukturen für Butadien-tricarbonylisen

Aus Röntgenstrukturen wissen wir, dass die drei Bindungen in metallkoordinierten Diolefinen mehr oder weniger gleich lang (ca. 1.42 Å) sind, wobei jedoch Abweichungen in die eine oder andere Richtung bekannt sind [7]. Auch die ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten in Kernresonanzspektren weisen einen ausgeglichenen Satz von $^1J_{\text{CC}}$ -Werten auf, der für η^4 -komplexierte 1,3-Diene typisch ist [8,9]. Dies würde für Struktur a) sprechen. Andererseits zeigen aber Röntgenstrukturen auch, dass die terminalen Substituenten am Dienteil (etwa die Wasserstoffe in Butadien) aus der Ebene des Diolefins herausgedreht sind, die inneren dabei stärker als die äusseren. Dafür sprechen auch die $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten [10]. Auch andere Kopplungskonstanten deuten darauf hin, dass die terminalen Kohlenstoffe einen gewissen sp^3 -Charakter aufweisen [8]. Dies wird neuerdings auch durch ^{57}Fe -Kernresonanzmessungen bestätigt, wobei die chemische Verschiebung des Metallkerns sich recht deutlich verändert, wenn am terminalen Kohlenstoff elektronenziehende Substituenten eingeführt werden [9]. Auch dies deutet auf einen σ -Anteil der Metall-C-Bindung hin. Somit scheint auch Grenzstruktur c) ein starkes Gewicht zu haben. Dennoch beschreiben die meisten Chemiker Diolefinmetallkomplexe mit der «klassischen» Schreibweise b), nicht zuletzt, weil nach Ablösen der Metalleinheit wieder eine «normales» Diolefin entsteht.

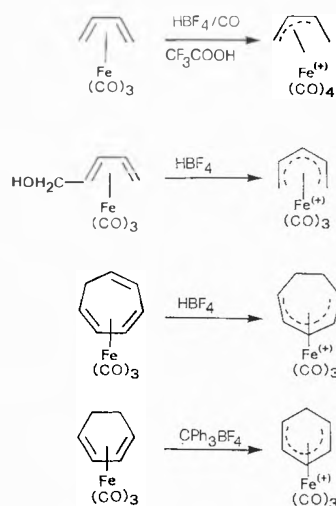
Metall- π -Komplexe werden heute vielfältig eingesetzt oder für verschiedene Anwendungszwecke geprüft,

wobei die Palette vom Antiklopfmittel für Automotoren über den Einsatz als Cytostatika in der Krebstherapie bis hin zur Verwendung als Aufdampfmaterialien bei der Herstellung elektronischer Bausteine reicht. Einige grossindustrielle Prozesse, die den Rohstoff Äthylen benutzen, laufen ziemlich sicher über Metall- π -Komplexe als Zwischenstufen ab, so der Wacker-Prozess (Pd), die Hydroformylierung (Co,Rh) und die Ziegler-Natta-Polymerisation (Ti). Hier soll vor allem über ihre Anwendung in der stöchiometrischen organischen Synthese berichtet werden.

Nukleophile Additionsreaktionen an Allyl- und Dienylkomplexen

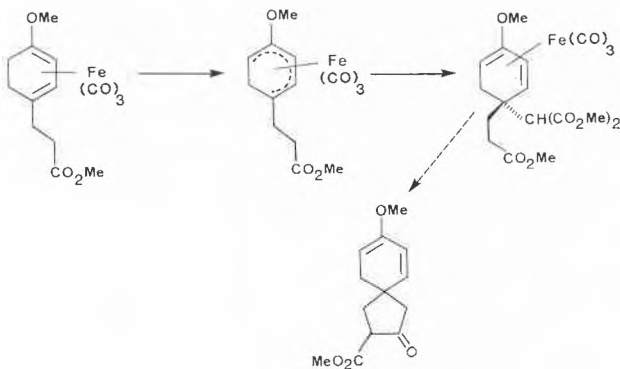
Bei der Umsetzung mit elektrophilen Reagentien gehen Diolefinkomplexe sehr bereitwillig in kationische Allyl- oder Dienylkomplexe über (Schema 1) [11,12,13,14,15].

Schema 1



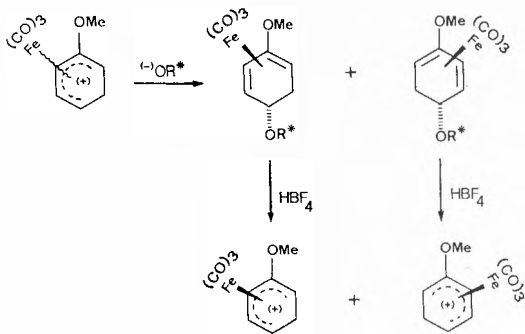
Diese Komplexe (als BF_4^- oder PF_6^- Salze isolierbar) erweisen sich dabei als erstaunlich stabil. Sie sind in einigen polaren organischen Lösungsmitteln unzerstört lösbar, reagieren jedoch mit einer Vielzahl nukleophiler Reagenzien wie ein Carbokation [12]. Besonders hervorzuheben sind dabei die eleganten Synthesen von Pearson [16,17] und Birch [18]. Beide Arbeitsgruppen beschäftigen sich vor allem mit der Reaktivität von substituierten Cyclohexadienylkomplexen, die chemo-, regio- und stereospezifisch mit Nukleophilen zu den entsprechenden (Diolefin)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ Komplexen reagieren. Zwei Beispiele sind in Schema 2 und 3 gezeigt. Pearson setzt dabei einen substituierten Cyclohexadienylkomplex mit dem Anion des Malonesters um und erhält nach einer Reihe weiterer Schritte eine Spiroverbindung (Schema 2).

Schema 2

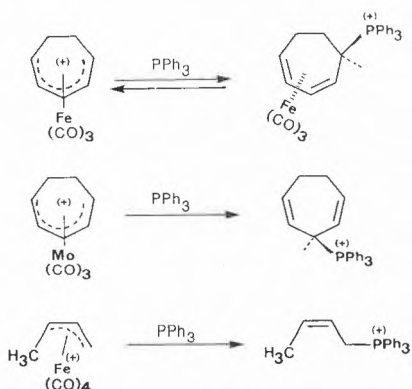


Diese Reaktion, wie auch eine Reihe anderer, wird gegenwärtig als Ausgangspunkt für Naturstoffsynthesen geprüft [16]. In *Birch's* Synthese (Schema 3) wird dagegen ein (racemischer) Methoxycyclohexadienylkomplex durch Umsetzung mit einem chiralen Alkoholat (Mentholat) in zwei diastereomere Aether überführt. Nach säulenchromatographischer Trennung der Aether können die kationischen Cyclohexadienyleinheiten durch Abspaltung der Alkoholgruppe mit HBF_4 enantiomerenrein erhalten werden und für enantioselektive Reaktionen eingesetzt werden [19]. Auf die Bedeutung chiraler Metallkomplexe für enantioselektive Synthesen wird später noch eingegangen.

Schema 3



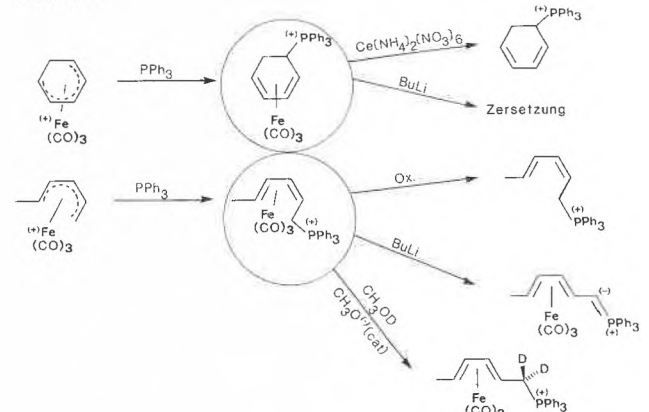
Schema 4



Seit etwa 10 Jahren weiss man auch, dass tertiäre Phosphane quantitativ an kationische Olefinkomplexe addieren, wobei kinetisch immer der Angriff am Kohlenstoffliganden bevorzugt ist (Schema 4) [12].

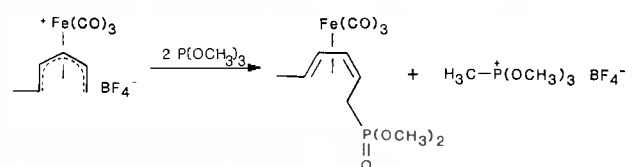
In einzelnen Fällen werden dabei direkt die freien Phosphoniumsalze erhalten [14,20]. Um die metallkoordinierten Dienylphosphoniumsalze [21] für organische Wittig-Reaktionen einsetzen zu können, müssten sie entweder oxidativ von der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe befreit werden können oder direkt in Ylidkomplexe überführbar sein. Wir konnten zeigen, dass oxidative Dekomplexierung unter Verwendung von Ce^{IV} -Salzen in guten Ausbeuten möglich ist (Schema 5) [22]. Umsetzung mit starken Basen führt dagegen bei den zyklischen Systemen zur Zersetzung [21]. Erst bei Verwendung von Dimethylphenylphosphan entstehen mässig stabile Ylide [23]. Die nicht-zyklischen Komplexe sind dagegen problemlos in metallkoordinierte Ylide überführbar. Dabei tritt auf der Ylidstufe eine *cis-trans*-Isomerisierung auf, wie wir durch Deuterierungsexperimente beweisen konnten [22]. Diese Umlagerung ist vermutlich entscheidend für die Stabilität metallkomplexierter Diolefin-Ylide.

Schema 5



Umsetzung des Hexadienylkomplexes mit Trimethylphosphit führt direkt zum metallkoordinierten Phosphonat [24], einer Reaktion, die formal der Michaelis-Arbuzov-Reaktion gleicht [25], jedoch bereits bei Raumtemperatur abläuft und einen anderen Mechanismus besitzt (Schema 6).

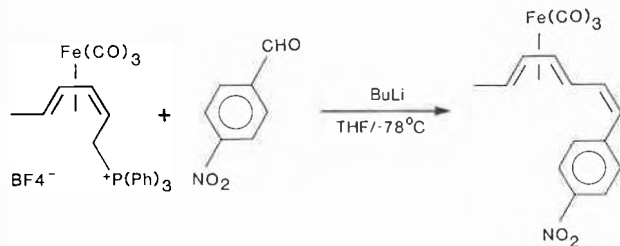
Schema 6:



Sowohl das metallkoordinierte Ylid als auch das vom Phosphonat abgeleitete Carbanion reagieren bereitwillig mit einer Reihe aromatischer Aldehyde unter Wittig-Olefinierung. Die *Wittig-Horner*-Variante

(ausgehend vom Phosphonat) zeigt dabei die erwartete (E)-Selektivität (Schema 8), während die Wittig-Reaktion (ausgehend vom Phosphoniumsalz unter Verwendung von Butyllithium) überraschenderweise hauptsächlich das (Z)-Isomere liefert (Schema 7) [24,26].

Schema 7:



Das Produkt der Umsetzung mit p-Nitrobenzaldehyd wurde zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 2) [26].

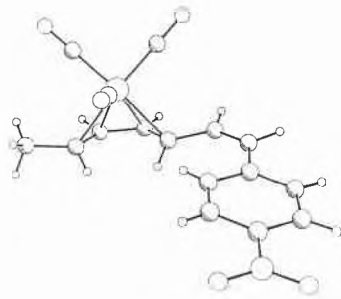
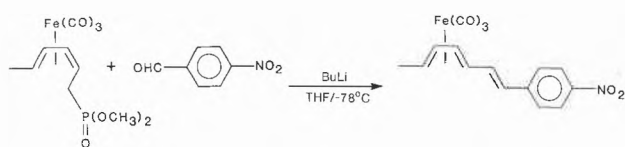


Abb. 2: Röntgenstruktur von Tricarbonyl[2-5η-(7-p-nitrophenyl-2(E),4(E),6(Z)-heptatrien)]eisen

Schema 8:



Bei Umsetzung des vom Phosphonat abgeleiteten Ylids mit (Sorbinaldehyd)Fe(CO)₃ entsteht ein hochsymmetrischer zweikerniger Metallkomplex des all-trans-Dodekapentaens (Abb.3) [24].

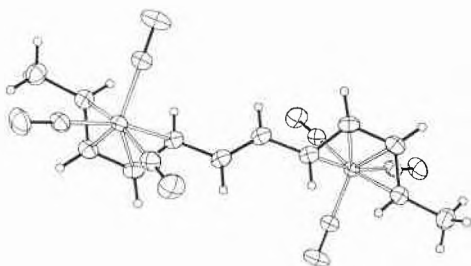
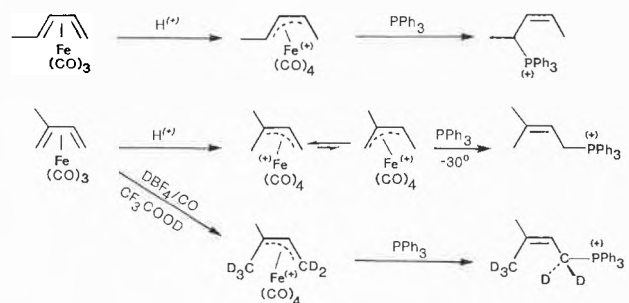


Abb. 3: Röntgenstruktur von Hexacarbonyl-trans-μ[2-5:8-11-η-Dodekapentaen]-di-eisen

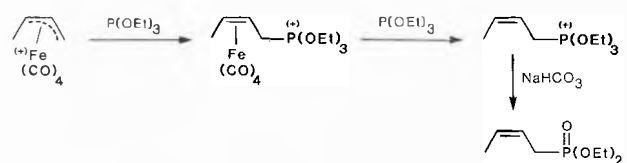
Doch wenden wir uns nun der Umsetzung zu, bei der direkt freie Phosphoniumsalze gebildet werden. Diese Reaktion, erstmals von Whitesides [14] beschrieben, erweist sich als eleganter Zugang zu einer Reihe von β,γ-ungesättigten Phosphoniumsalzen [22]. Sowohl die Protonierung der (Diolefin)-Eisenkomplexe als auch die Addition des Phosphans verläuft streng regio- und stereospezifisch (Schema 9).

Schema 9:

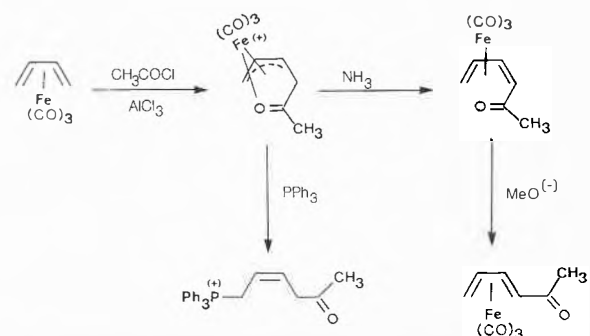


Auch hier ist es möglich, durch Verwendung von Triäthylphosphit als Nukleophil die entsprechenden Phosphonate in ausgezeichneten Ausbeuten zu erhalten [27]. Das zunächst gebildete metallkoordinierte Triäthoxyphosphoniumsalz (-30°) wird in situ bei ca. 0°C von weiterem P(OEt)₃ abgelöst (der entstehende Eisenkomplex Fe(CO)₄P(OEt)₃ kann auf dieser Stufe abgetrennt werden) und bei Raumtemperatur mit NaHCO₃ ins Phosphonat überführt, auch hier nur formal eine Ähnlichkeit mit der Michaelis-Arbusov-Reaktion, die normalerweise drastische Reaktionsbedingungen erfordert [25].

Schema 10:



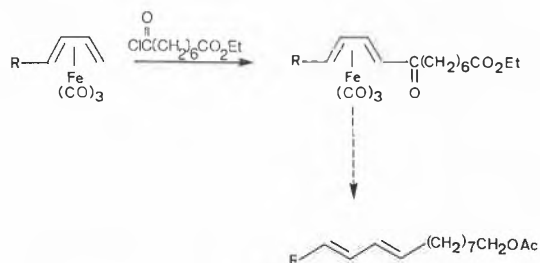
Schema 11:



Die nukleophile Addition mit Phosphanen und Phosphiten kann noch auf weitere Systeme ausgeweitet werden. Schon *Pauson* und *Knox* [28] hatten gezeigt, dass bei der *Friedel-Crafts*-Acylierung von $(\text{Butadien})\text{Fe}(\text{CO})_3$ ein Allylkomplex als Intermediäres durchlaufen wird, bei dem die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe zusätzlich über die *endo*-ständige Keto-Gruppe koordiniert ist. Diese Reaktion ist auch auf substituierte Diolefin-Komplexe anwendbar [29]. Nach Isolierung dieses Zwischenproduktes und Umsetzung mit Triphenylphosphan erhielten wir in 90% Ausbeute das *cis*-Hexen(2)-on(5)-yl(1)-phosphoniumsalz (Schema 11) [27].

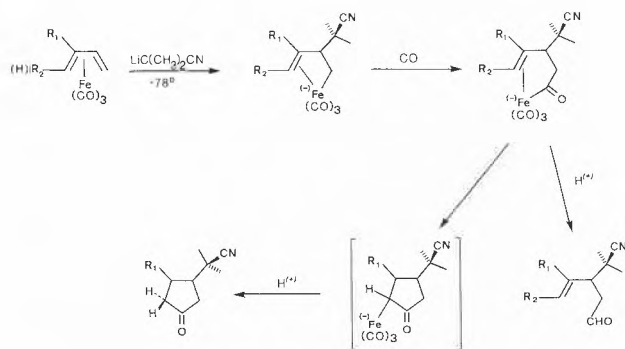
Die *Friedel-Crafts*-Acylierung ist von *Knox* auch auf die stereospezifische Synthese einiger Insektenpheromone angewendet worden (Schema 12), die isomerenreineren Produkte lieferte als konventionelle Synthesen [30].

Schema 12:



Semmelhack gelang kürzlich der Nachweis, dass $(\text{Diolefin})\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe auch nukleophil mit Lithiumverbindungen angegriffen werden können [31]. Das Nukleophil addiert dabei an C(2), im Gegensatz zu Elektrophilen, die in Übereinstimmung mit der Theorie [6] stets an C(1) angreifen. Die anionischen Zwischenstufen dieser Reaktion sind jedoch nicht isolierbar und müssen bei tiefen Temperaturen durch weitere Umsetzungen direkt in organische Produkte überführt werden, wobei die Art des Produkts durch den Substituenten R_2 bestimmt wird (Schema 13).

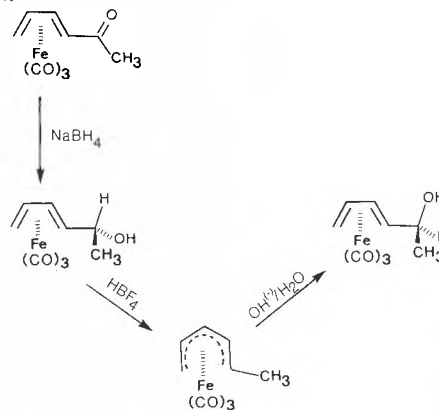
Schema 13:



Viele prochirale Diolefine werden durch Metallkomplexierung chiral [32]; da viele Additionsreaktionen

an racemischen Metallkomplexen diastereoselektiv verlaufen, sollten sie nach Enantiomerentrennung (siehe etwa [19]) auch für enantioselective Reaktionen zugänglich sein. So könnten etwa chirale Alkohole auf dem in Schema 14 gezeigten Weg zugänglich sein; erste Hinweise ergeben sich dazu aus Arbeiten von *Carriè* und *Greè* [33]. Wir wollen uns diesem Thema in Zukunft vermehrt zuwenden.

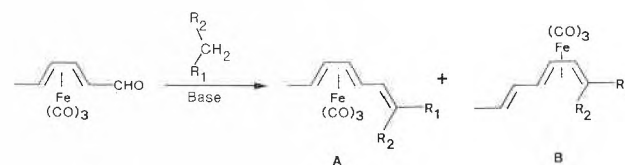
Schema 14:



Kondensationsreaktionen mit funktionalisierten Diolefinen

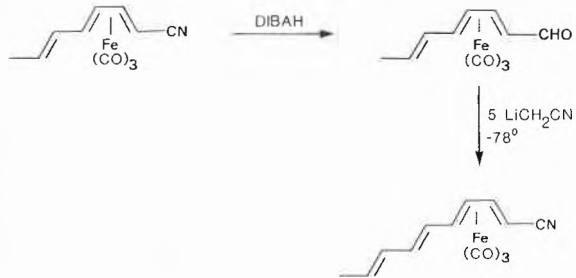
Ungesättigte Aldehyde vom Typ des Croton- oder Sorbinaldehyds eignen sich nur beschränkt zum Aufbau linearer Polyene durch Aldolkondensation, wie schon die klassischen Arbeiten von *R. Kuhn* zeigen [34]. Abhängig vom Nukleophil werden dabei hauptsächlich Selbstkondensation oder Michael-Additionen beobachtet. Wir haben festgestellt, dass Sorbinaldehyd durch Koordination an die Eisentricarbonylgruppe stabilisiert werden kann. Reaktionen mit Grignardreagentien verlaufen nun teilweise mit sehr hoher Diastereoselektivität [27]. Umsetzungen mit einer Reihe C-H-acider Verbindungen (oft werden nur katalytische Mengen Base benötigt) liefern die entsprechenden Triolefin-Komplexe (Schema 15) in sehr guten Ausbeuten [35]. Durch oxidative Dekomplexierung können die organischen Liganden nach der Kondensation freigesetzt werden.

Schema 15:

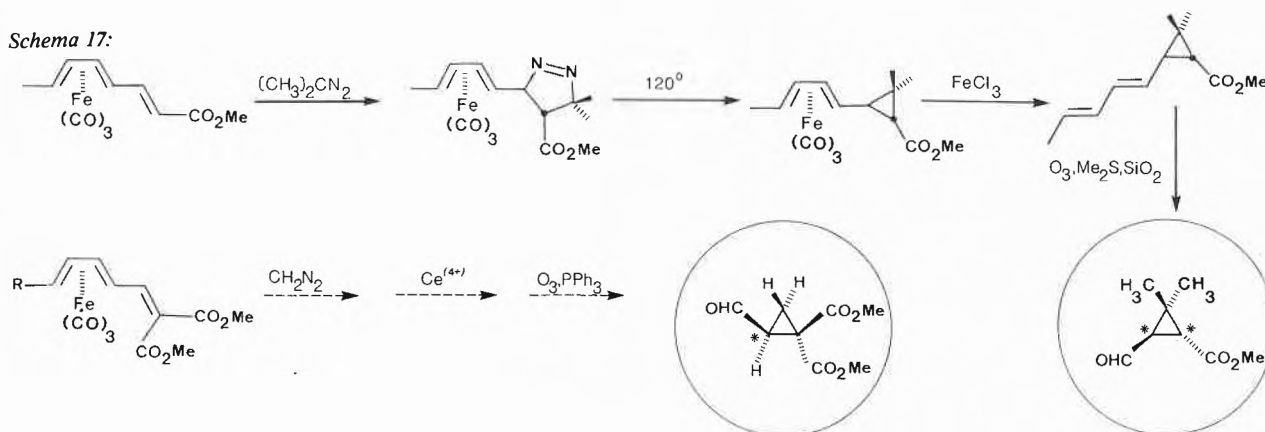


Produkte des Typs A werden gebildet, wenn $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, CN , $\text{R}_1 = \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{CN}$, $\text{R}_1 = \text{NO}_2, \text{COOH}, \text{COCH}_3, \text{CHO}$, $\text{R}_2 = \text{H}$ ist. Bei Verwendung stärkerer Basen und wenn $\text{R}_1 = \text{COCH}_3, \text{CN}, \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{H}$ werden ausschliesslich die Produkte des Typs B in bis zu 90%

Schema 16:



Schema 17:



Ausbeute isoliert. Da Verbindungen des Typs A oder B bei Raumtemperatur konfigurationsstabil sind und erst bei 110° teilweise equilibrieren können [36], muss die Wanderung der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe, die zu den Komplexen vom Typ B führt, basenkatalysiert sein und über eine bei der Reaktion durchlaufene Zwischenstufe erfolgen. Eine nachträgliche Umlagerung unter Zugabe von Base gelingt dagegen nicht. Wir haben diese Wanderung auch für eine interessante Repe-
tierreaktion ausgenutzt (Schema 16).

Eine Ausdehnung dieser Reaktion auf andere funktionalisierte Diolefine ist kürzlich gelungen [37]. Verbindungen vom Typ A können ebenfalls für Naturstoffsynthesen eingesetzt werden (Schema 17). So gelang sowohl *Franck-Neumann* [38], ausgehend von dem Monoester, als auch *Carriè* und *Greè* ausgehend von dem *Diester* [39], (die in enantiomerenreiner Form eingesetzt wurden), optisch aktiv Cyclopropane in hoher Enantiomerenreinheit zu isolieren. Der Cyclolierungsschritt mit Diazoverbindungen ist zwar nicht vollständig enantioselektiv, die dabei entstehenden diastereomeren Zwischenstufen können jedoch chromatographisch getrennt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Einsatz metallkoordinierter Olefine für die stöchiometrische organische Synthese sich als vielseitiger Weg für selektive Reaktionen erwiesen hat und noch erweist [40]. Die metallorganische Chemie schlägt somit, in den

Worten des Nobelpreisträgers *Ronald Hoffmann* «Brücken zwischen Anorganischer und Organischer Chemie» [41].

Der Autor dankt dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung seiner Studien über die Reaktivität von Metall- π -Komplexen, Projekt Nr. 2.165-0.83. Herrn dipl. chem. *A. Hafner* und dipl. chem. *H.U. Baumann*, die die präparativen, mechanistischen und spektroskopischen Studien durchgeführt haben, danke ich für ihre engagierte Mitarbeit, Herrn Prof. *W. von Philipsborn* und seiner Gruppe für viele anregende Diskussionen. Herrn Dr. *J.H. Bieri* und Dr. *R. Prewo* danke ich für die hier gezeigten Röntgenstrukturen.

Literaturverzeichnis

- 1 *M. Herberhold*: «Metal π -Complexes», Vol II, Elsevier, Amsterdam (1972).
- 2 *K.A. Hofmann* und *J.v.Narbutt*: Ber.Dtsch.Chem.Ges., 14 1625 (1908).
- 3 *H. Reihlen, A. Gruhl, G.v.Hessling* und *O. Pfrengle*: Ann., 482 161 (1930).
- 4 *M.J.S. Dewar*: Bull.Soc.Chim.France, 18 C79 (1951).
- 5 *J. Chatt* und *L.A. Duncanson*: J.Chem.Soc., 2939 (1953).
- 6 *M. Elian* und *R. Hoffmann*: Inorg. Chem., 14 1059 (1975).
- 7 *C. Krüger*, in «The Organic Chemistry of Iron» Vol.1, ed. *E.A. Koerner v. Gustorf, F.W. Grevels* und *I. Fischler*: Academic Press, New York (1978).
- 8 *S. Zobl-Ruh* und *W. von Philipsborn*: Helv. Chim. Acta, 64 2378 (1981).
- 9 *G. Cerioni, A. Hafner* und *W. von Philipsborn*: Magn. Res. Chem., in Vorbereitung.
- 10 *K. Bachmann* und *W. von Philipsborn*: Org. Magn. Res., 8 648 (1976).
- 11 *M.A. Haas*: Organomet. Chem. Rev., A4 307 (1969).
- 12 *A.J. Birch* und *I.D. Jenkins*, in «Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis» Vol. 1 ed. *H. Alper*: Academic Press, New York (1976).
- 13 *J.E. Mahler, D.H. Gibson* und *R. Pettit*: J.Amer.Chem.Soc., 85 3959 (1963).
- 14 *T.H. Whitesides, R.W. Arhart* und *R.W. Slaven*: J.Amer.Chem.Soc., 95 5792 (1973).
- 15 *R.B. King*: in [7].
- 16 *A.J. Pearson*: Trans.Met.Chem., 6 67 (1981).
- 17 *A.J. Pearson*: Acc.Chem.Res., 13 463 (1980).
- 18 *A.J. Birch, B.M.R. Bandara, K. Chamberlain, B. Chauncy, P. Dahler, A.I. Day, I.D. Jenkins, L.F. Kelly, T.C. Khor, G. Kretscher, A.J. Liepa, A.S. Narula, W.D. Raverty, E. Rizzardo, C. Sell, G.R. Stephenson, D.J. Thompson* und *D.H. Williamson*: Tetrahedron 37, Suppl. 1, 289 (1981).
- 19 *B.M. Bandara, A.J. Birch, L.F. Kelly* und *T.C. Khor*: Tetrahedron Lett., 24 2491 (1983).

- 20 A. Salzer und H. Werner: *J. Organometal. Chem.*, 87 101 (1975).
 21 J. Evans, D.V. Howe, B.F.G. Johnson und J. Lewis: *J. Organometal. Chem.*, 61 C 48 (1973).
 22 A. Salzer und A. Hafner: *Helv. Chim. Acta*, 66 1774 (1983).
 23 P. Hackett, B.F.G. Johnson, J. Lewis und G. Jaouen: *J. Chem. Soc. (Dalton)*, 1247 (1982).
 24 A. Hafner, J. Bieri, R. Prewo, W. von Philipsborn und A. Salzer: *Angew. Chem.*, 95 736 (1983).
 25 W. Uhl und A. Kyriatsoulis: «Namen- und Schlagwortreaktionen in der Organischen Chemie», Vieweg, Braunschweig (1984).
 26 H.U. Baumann, J.H. Bieri, R. Prewo und A. Salzer: unveröffentlicht.
 27 A. Hafner, W. von Philipsborn und A. Salzer: unveröffentlicht.
 28 E.O. Greaves, G.R. Knox, P.L. Pauson, S. Toma, G.A. Sim und D.I. Wodehouse: *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 257 (1974).
 29 R.E. Graf und C.P. Lillya: *J. Organometal. Chem.*, 122 377 (1976).
 30 G.R. Knox und I.G. Thom: *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 373 (1981).
 31 M.F. Semmelhack, J.W. Herndon und J.K. Liu: *Organometallics* 2 1885 (1983).
 32 H. Brunner: in [7].
 33 R. Greè, M. Laabassi, P. Mosset und R. Carriè: *Tetrahedron Lett.*, 25 3693 (1984).
 34 R. Kuhn, W. Badstübner und Ch. Grundmann: *Chem. Ber.*, 69 98 (1936).
 35 A. Hafner, W. von Philipsborn und A. Salzer: *Angew. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
 36 Z. Goldschmidt und Y. Bakal: *J. Organometal. Chem.*, 269 191 (1984).
 37 Ch. Adams, A. Hafner und W. von Philipsborn: unveröffentlicht.
 38 M. Franck-Neumann, D. Martina und M.P. Heitz: *Tetrahedron Lett.*, 23 3493 (1983).
 39 A. Monpert, J. Martelli, R. Greè und R. Carriè: *Tetrahedron Lett.*, 22 1961 (1982).
 40 S.G. Davies: «Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis», Pergamon Press, Oxford (1982).
 41 R. Hoffmann: *Angew. Chem.*, 94 725 (1982).

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen).

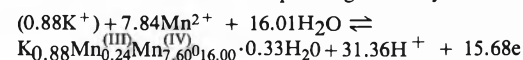
Gibbs Free Energy of Formation of Synthetic Cryptomelane*

Raphael Hypólito**, José Vicente Valarelli**, Rudolf Giovanoli*** and Sylvania M. Netto**

Abstract

Cryptomelane with a formal composition of $K_{0.88}Mn_{0.24}^{(III)}Mn_{7.60}^{(IV)}O_{16.00} \cdot 0.33H_2O$ was precipitated from a solution of sulfuric acid containing dissolved manganese sulfate. The oxidation state of manganese in solution was controlled by bubbling pure oxygen gas through and the pH was raised from 1.00 to 2.90 by addition of KOH.

Measurements of pH and Eh as well as determination of ion activities in equilibrium with the obtained solid led to a $pH = f(Eh)$ curve with an inclination corresponding to the synthesis equation:



By Nernst's equation an E^0 value was determined permitting the calculation of Gibbs free energy of reaction,

$$(\Delta G_R)_{298}^0 = 1323.98 \pm 3.29 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ and formation,}$$

$$\Delta G_{f, \text{CRYP}}^0 = -4482.08 \pm 3.40 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ of synthesized cryptomelane.}$$

1. Introduction

The use of equilibrium diagrams in order to explain the paragenesis of surface, or near surface formed

manganese minerals is severely limited by lack of thermodynamic data on important constituents e.g. of the hollandite group: coronadite, cryptomelane and hollandite.

These supergene Mn minerals, besides not always showing stoichiometry, possess a wide range of substitution: foreign ions and manganese in different oxidation states, explained by structural features of the hollandite group; cf. fig. 5 in Giovanoli and Balmer [1]. «Tunnels» are formed by four double chains of MnO_6 octahedra (Byström and Byström [2]) allowing the incorporation of ions, e.g. NH_4^+ , H_3O^+ , K^+ , Ba^{2+} and Pb^{2+} . Their radius is ca. 1.5Å . The stability of these and most of the other supergene Mn minerals, is strongly influenced by the pH, Eh, oxygen pressure and the temperature conditions of the geological surroundings. Besides, the ion concentration, chemical composition and ionic strength of the supergene solution will affect their genesis.

The importance of cryptomelane as one of the most common secondary Mn minerals led to this contribution about its synthesis under controlled conditions, considering as well some thermodynamic properties as deduced from Eh and pH measurements.

* Received October 10, 1984.

** Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, Caixa Postal 20'899, BR - 01'000 São Paulo, Brasil. Correspondence to R. Hypólito.

*** Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, Freiestr. 3, Postfach 140, CH-3000 Bern 9, Schweiz.

2. Experimental Procedure

Cryptomelane was synthesized with methods of Bricker [3], Hypólito [4], and Hypólito et. al [5] and [6]. The starting solution was of 0.15M $MnSO_4$ adjusted with 50% H_2SO_4 to the pH of 1.00. At the constant temperature of $25 \pm 0.5^\circ C$, pure oxygen gas was introduced by bubbling into the solution and, after some time of gas flow, 0.7 molar KOH added (drop by drop), with simultaneous measurements of pH and Eh.

Before reaching the pH value of 2.90, as established upper limit of its formation (Hypólito [4]), the cryptomelane precipitate was separated from the solution and washed. Solutions were analysed for Mn and K ions, and the concentrations converted into activities using the Debye-Hückel equation.

The solids were analysed for MnO_2 , Mn_2O_3 , K_2O , H_2O^+ , H_2O^- and by X-ray diffraction and electron microscopy (fig. 1).

Calculated, on the basis of 16 oxygens (Jackson et al. [7]), the formal composition is:

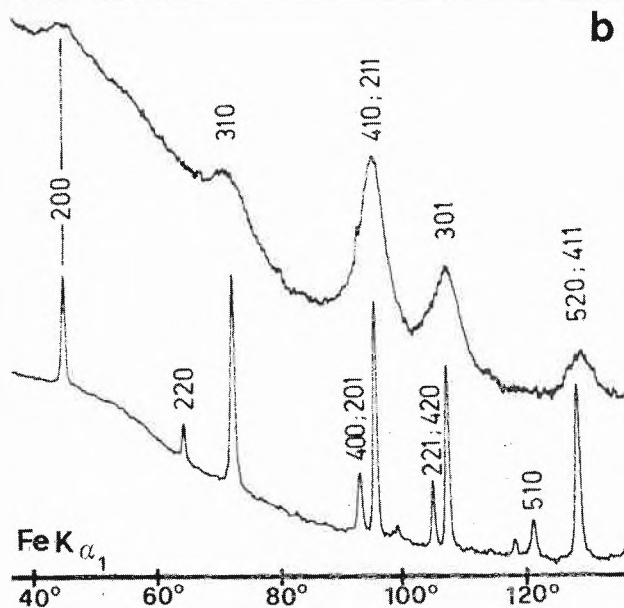
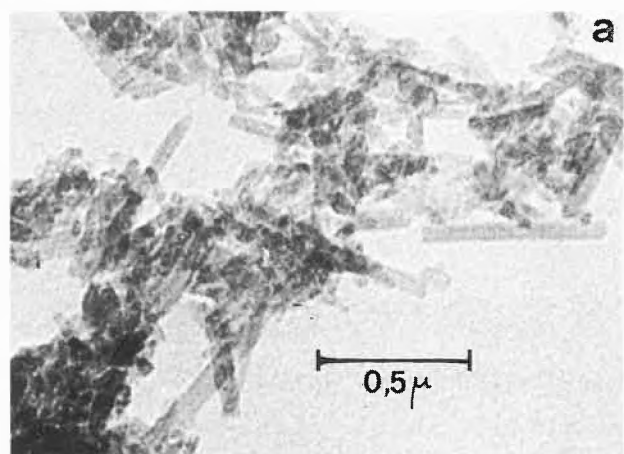
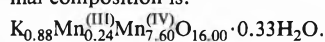


Fig. 1: Synthetic cryptomelane (ideal composition KMn_8O_{16})
a. Electron micrograph. The crystals are needles 1000-5000 Å long and ca. 500 Å thick.
b. Densitometer trace of the Guinier powder pattern of (a) and a reference powder pattern of a sample of higher crystallinity.

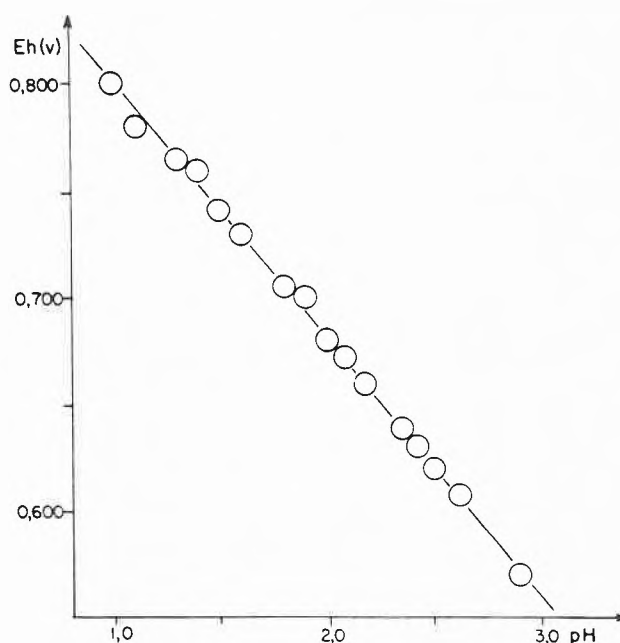


Fig. 2: Eh and pH measured during the cryptomelane synthesis. The size of the circles indicates the precision of measurements.

3. Determination of the Gibbs Free Energy

Fig. 2 shows a plot of pH and Eh (measured) values which determined the equation:

$$Eh = E^0 - 0.118 \text{ pH} - 3.32 \times 10^{-3} \log a_K + -2.96 \times 10^{-2} \log a_{Mn^{2+}}$$

Fig. 3 contains the calculated E^0 as reciprocal function of the square root of time. The extrapolation of E^0 for infinite time leads to $0.87 \pm 0.02 \text{ V}$.

The cryptomelane process synthesis may be formally expressed by the reaction in agreement with the experimental data:

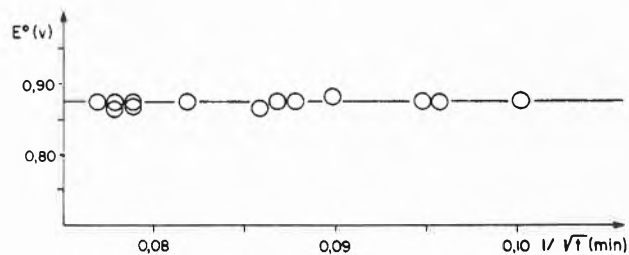
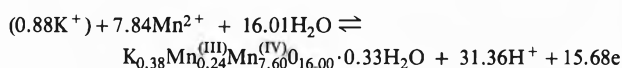


Fig. 3: Normal oxidation potential E^0 as a function of the reciprocal square root of the time. The size of the circles indicates the precision of the calculations.

As $(\Delta G_R)_{298}^0 = nE^0F$, the Gibbs free energy of the reaction is:

$$(\Delta G_R)_{298}^0 = 1323.98 \pm 3.29 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Data from Robie et al. [8] for the other species involved in the synthesis permitted the calculation of Gibbs free energy of formation of the cryptomelane:

$$(\Delta G_R)_{298}^0 = \Delta G_{\text{cryp}}^0 - [(0.88 \Delta G_{\text{fK}^+}^0) + (7.84 \Delta G_{\text{fMn}^{2+}}^0) + (16.01 \Delta G_{\text{fH}_2\text{O}}^0)]$$

$$\Delta G_{\text{cryp}}^0 = -4482.08 \pm 3.40 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. Conclusions

The synthesis of cryptomelane of $\text{K}_{0.88}\text{Mn}_{0.24}\text{Mn}_{7.60}\text{O}_{16.00} \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ composition in apparent equilibrium with a Mn^{2+} and K^+ bearing solution at 1 atm. and 25°C is described. Eh and pH measurements, permitted the determination of the free energy of reaction and of formation for this cryptomelane. Semi-quantitative data [4] had already indicated a linear relation between the Gibbs free energy of formation of cryptomelane and the number of

$\text{Mn}(\text{IV})$ ions present in its structural formula. It thus appears that cryptomelane with constant mol numbers of $\text{Mn}(\text{IV})$ (n_{MnO_2}) can be treated in Eh-pH equilibrium diagrams with solutions of given Mn^{2+} concentrations and outline a broad stability interval of this Mn mineral. In order to define the stability field as a function of n_{MnO_2} more experimental data are required.

Literature

- 1 R. Giovanoli and B. Balmer: CHIMIA 35, 53 (1981).
- 2 A. Byström and A.N. Byström: Acta Cryst. 3, 146 (1950).
- 3 O.P. Bricker: Amer. Mineral. 50, 1296 (1965).
- 4 R. Hypólito: Tese de Livre Docência, Instituto de Geociências da USP, 160 p. (1980).
- 5 R. Hypólito, R. Giovanoli and J.V. Valarelli: An. Acad. Brasil. de Ciências 54, 713 (1982).
- 6 R. Hypólito, R. Giovanoli, J.V. Valarelli and N.T. Sonoki: Bol. I.G. Inst. Geoc., USP 13, 1 (1982).
- 7 E.D. Jackson, R.E. Steves and R.W. Bowen: U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 575-c, C23 (1967).
- 8 R.A. Robie, B.S. Hemingway and J.R. Fisher: U.S. Geol. Survey Bull. 1452, 456p. (1978).

Über Pterinchemie, 83. Mitteilung [1] Eine neue intermolekulare Disproportionierung von 7,8-Dihydropterinen: Umwandlung von 6-Hydroxymethyl-7,8- dihydropterin in 6-Hydroxymethylpterin und 6-Methyl-7,8-dihydropterin*

Friedrich Stierli, Jost H. Bieri und Max Viscontini**

Organisch-chemisches Institut der Universität, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Herrn Prof. Dr. H. Nitschmann für seine 25-jährige Tätigkeit als Redaktor der Chimia in Freundschaft gewidmet

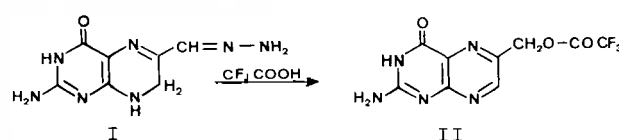
Abstract

The disproportion mentioned in the title occurs in CF_3COOH at room-temperature and in absence of oxygen.

Seit langem vermuten wir, dass 7,8-Dihydropterine leicht inter- bzw. intramolekulare Redox-Reaktionen eingehen. 1965 gaben wir als Beispiel einer intramole-

kularen Disproportionierung die rasche Umwandlung von 6-Formyl-7,8-dihydropterin-hydraxon (I) zu 6-Hydroxymethyl-pterin-trifluoressigsäure-ester (II) in CF_3COOH an [2] (Schema 1).

Schema 1:



* Eingegangen am 29. Oktober 1984

** Korrespondenz-Adressat: Prof. Dr. M. Viscontini

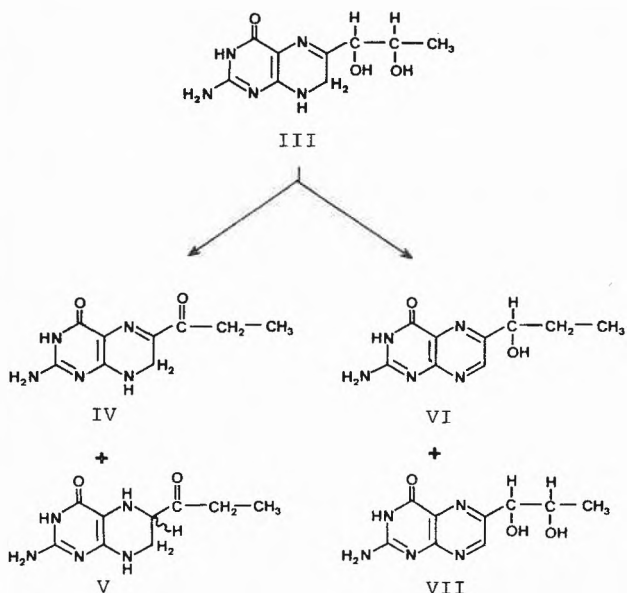
Tabelle 1: Chemische Verschiebung der in der Reaktion involvierten Pterine

Pterine	Chemische Verschiebung in ppm		Abb. bzw. Ref.
	$= \overset{1}{C}(7)H - CH_2OR - CH_2OH - \overset{13}{C}(7)H_2 - CH_3$		
6-Hydroxymethyl-7,8-dihydropterin (VIII)	5,09	4,89	Abb. 1
6-Hydroxymethyl-pterin (XII)	9,14	5,29	[2][6]
6-Hydroxymethyl-trifluoroacetat (II)	9,10	5,75	Abb.3 und[2]
6-Methyl-7,8-dihydro-pterin (X)		5,06 2,65	Abb.2 und[4]
6-Methyl-pterin (XI)	8,85	2,80	Abb.3 und [5]

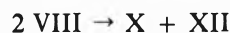
1978 wurde die Bildung von Iseosepiapterin (IV), (R,S)-5,6-Dihydroiseosepiapterin (V), 2'-Desoxy-L-biopterin (VI) und L-Biopterin (VII), ausgehend von 7,8-Dihydro-L-biopterin (III) in verdünnter Essigsäure unter Stickstoff (20 Min., 20°) (Schema 2) beschrieben [3].

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die intermolekulare Redox-Reaktion von 6-Hydroxymethyl-7,8-dihydropterin (VIII) zu 6-Hydroxymethyl-pterin (XII) und 6-Methyl-7,8-dihydropterin (X) (Schema 3). Die Reaktion wurde in Trifluoressigsäure ausgeführt und mittels 1H -NMR-Spektroskopie untersucht (siehe Tabelle 1). Während

Schema 2:

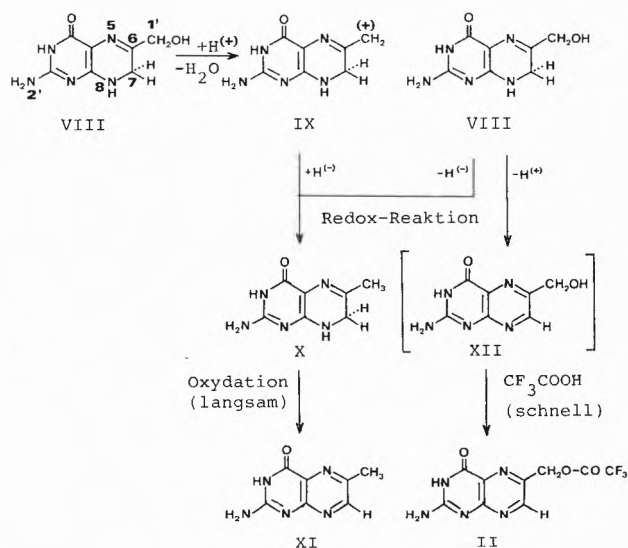


mehrerer Wochen wurden periodisch die Spektren aufgenommen und ausgewertet, wobei sich folgende Resultate ergaben: schon nach 24 Std. nahm die Intensität der zwei Singulette von VIII bei 5,09 und 4,89 ppm stark ab, dafür traten bei 9,10, 5,75 und 2,65 ppm drei neue Signale auf, welche X und Trifluoroacetat II, entstanden aus XII, zuzuschreiben sind. Nach 9 Tagen spaltete sich das Signal bei 5,09 ppm in zwei CF_3COOH schnell, so dass die Disproportionierung:



sich spektroskopisch nicht direkt nachweisen lässt.

Schema 3:



Singulette (5,09 (VIII), 5,06 (X) ppm) auf. Gleichzeitig erschien das Singulett-Paar von XI (8,85/2,80) (Abb. 2). Die sich bei 9,10 und 5,75 ppm befindenden Singulette von II veränderten sich im Verlaufe der Untersuchungen nicht mehr, währenddem das Singulett-Paar von X bei 5,06/2,65 ppm innerhalb eines Monats verschwand und langsam durch das neue Singulett-Paar von XI bei 8,85/2,80 ppm ersetzt wurde (Abb. 3). Nach 2 Monaten lag eine Mischung von XI und II in der Lösung vor (Abb. 4). Die Singulett-Paare von II, X und XI liessen sich durch Vergleich mit jenen von synthetischen Substanzen identifizieren [2], [4], [5]. Wir schlagen im Schema 3 einen Mechanismus vor, der die Bildung der entstandenen Produkte erklären kann. Wie in [2] gezeigt wurde, verläuft die Veresterung von XII zu II in

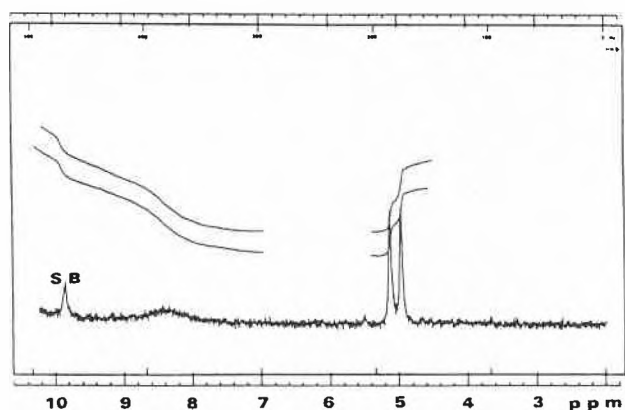


Abb. 1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz) von 6-Hydroxymethyl-7,8-dihydropterin.2HCl (VIII.2HCl) aufgenommen in CF_3COOH .

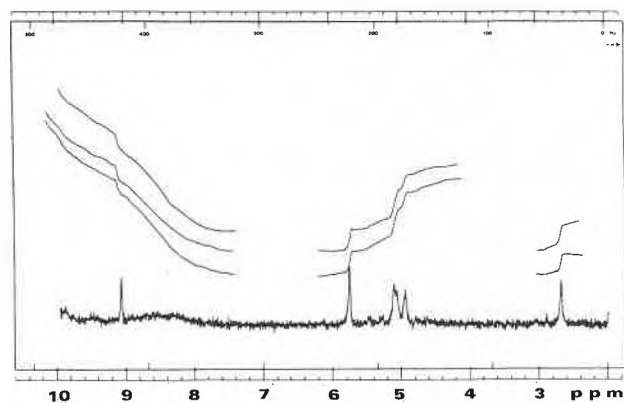


Abb. 2: Gleiche Aufnahme nach 9 Tagen.

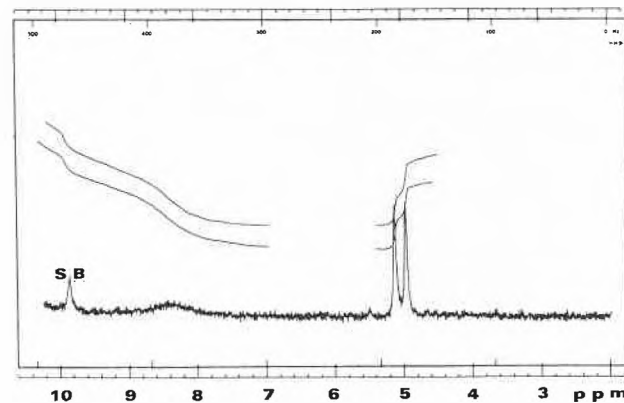


Abb. 3: Gleiche Aufnahme nach einem Monat.

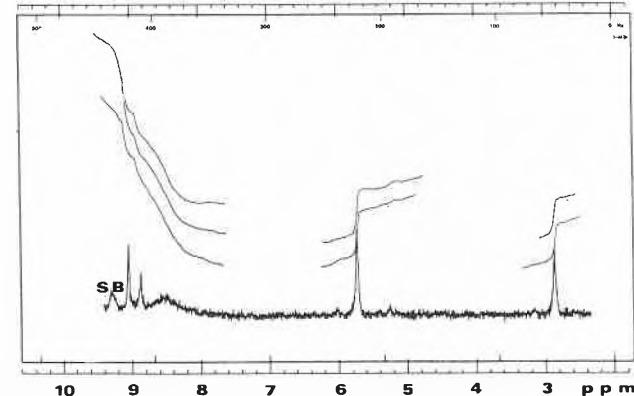


Abb. 4: Gleiche Aufnahme nach zwei Monaten.

Die Wiederholung des Versuchs unter Stickstoff in sauerstofffreier CF_3COOH zeigte, dass sich wiederum X und II bildeten, dass aber die Oxydation $\text{X} \rightarrow \text{XI}$ ausblieb. Eine intramolekulare Hydrid-Übertragung lässt sich dadurch ausschliessen, da in diesem Fall die Bildung des 6-Hydroxymethyl-trifluoracetat (II) nicht erklärbar wäre und sich nur das 6-Methyl-7,8-dihydropterin (X) bilden würde.

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Bemerkungen

Die Massenspektren wurden auf einem Varian MAT-112-S Massenspektrometer (70 eV), die $^1\text{H-NMR}$ -Spektrn auf einem Varian A-60 (60 MHz) in CF_3COOH (interner Standard: Tetramethylsilan) und die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrn auf einem Varian XL-100-12 (25,14 MHz) in verdünnter NaOD resp. verdünnter DCl oder in D_2O (interner Standard: Dioxan) aufgenommen. Abkürzungen: s = Singulett, m = Multiplett, br = breit.

2. 6-Hydroxymethyl-pterin (XII)

Wurde nach [6] hergestellt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: 9,14 (s, H-C(7)); 8,7 (br s, 2H-N(2')); 5,29 (s, 2H-C(1')). Massenspektrum, m/e (rel. %): 193(M^+ ; 75); 177(90); 164(100); 147(23); 136(8); 119(16); 94(9); 69(11).

3. 6-Hydroxymethyl-pterin-trifluoracetat (II)

Das Pterin XII wurde in CF_3COOH gelöst und während 24 Std. bei 22° stehen gelassen. Die Lösung wurde filtriert und mit Aether bis zur ersten, bleibenden Trübung versetzt. Nach mehrstündigem Abkühlen wurde der farblose Niederschlag abzentrifugiert und getrocknet (0,05 Torr, 22° , 12 Std.). $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: 9,10 (s, H-C(7)); 8,73 (br s, 2H-N(2')); 5,75 (s, 2H-C(1')); Massenspektrum: 289(M^+ ; 0,6); 192(1,3); 177(0,8); 97(4); 95(3); 69(96); 50(51); 49(21); 44(100).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_5\text{O}_3\text{F}_3$ Ber. C 37,38 H 2,10 N 24,22 F 19,71 %
(289,18) Gef. 37,94 2,84 24,63 20,95 %

4. (6RS)-6-Hydroxymethyl-5,6,7,8-tetrahydropterin (XIII)

Die Substanz, schon von Shiota et al. erhalten [8], wurde aus 200 mg XII nach dem Verfahren [9] synthetisiert; 240 mg XIII wurden als Hydrochlorid erhalten (86%). $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (3 N DCl): 4,8-4,03 (m, H-C(6), H-C(7), 2H-C(1')). $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (3N NaOD): 167,1 C(4); 158,0 C(2); 151,6 C(8a); 101,9 C(4a); 63,5 C(1'); 52,2 C(6); 43,3 C(7). Massenspektrum: 197(M^+ ; 34); 177(13); 166(100); 149(21); 124(12); 107(18); 96(17); 69(14).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$ Ber. C 31,12 H 4,86 N 25,93 Cl 26,25 %
(270,16) Gef. 31,13 5,16 25,26 24,86 %

5. 6-Hydroxymethyl-7,8-dihydropterin (VIII)

a) VIII wurde nach [6] und [7] hergestellt. Die Substanz fällt als Sulfite-Addukt VIII. SO_2 aus. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 1): 8,23 (br s, 2H-N(2')); 5,09 (s, 2H-C(1')); 4,89 (s, 2H-C(7)). $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CF_3COOH): 171,6 C(4); 155,7 C(2); 153,5 C(8a); 151,3 C(6); 93,8 C(4a); 62,7 C(1') 45,0 C(7). Massenspektrum: 177(M^+ -18, 100); 164(12); 150(17); 136(13); 122(14); 108(16); 80(12). Zur Analyse wurde das Sulfite-Addukt (VIII. SO_2) in heisser 6N HCl gelöst und anschliessend mit Acetonitril bis zur ersten Trübung versetzt. Nach der Abkühlung wurde der gebildete Niederschlag abzentrifugiert und getrocknet (0,05 Torr, 22° , 12 Std.). Das so erhaltene Dihydrochlorid wurde bis zur Gewichtskonstanz an der Luft stehen gelassen.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Ber. 27,64 H 4,98 N 23,03 Cl 23,31 %
(304,16) Gef. 28,72 4,99 23,63 23,52 %

b) Durch Oxydation von 6-Hydroxymethyl-5,6,7,8-tetrahydropterin (XIII). In 1 ml Wasser wurden 100 mg XIII.2HCl gelöst und mit

25 ml Diäthylamin versetzt. Durch die Lösung wurde während einer Stunde Luft geblasen, bis sich kein Niederschlag mehr bildete. Der orange Festkörper wurde abzentrifugiert, mit Diäthylamin und Äther gewaschen und getrocknet. Das Aminalsalz wurde in heisser 6 N HCl gelöst, mit Acetonitril bis zur bleibenden Trübung versetzt und anschliessend abgekühlt. Der farblose Niederschlag wurde mit Aethanol und Äther gewaschen und getrocknet. Das Aminalsalz wurde in heisser 6 N HCl gelöst, mit Acetonitril bis zur bleibenden Trübung versetzt und anschliessend abgekühlt. Der farblose Niederschlag wurde mit Aethanol und Äther gewaschen und getrocknet (0,05 Torr, 50°, 12 Std.), 55 mg (57%). Das durch Oxydation erhaltene VIII.2HCl ist mit dem unter a) erhaltenen Produkt identisch.

Verdankung

Wir danken den Herren Dres H. Egli, R. Hollenstein, T. Jenny, Herrn E. Vonbank (Abteilung Prof. Dr. W. von Philipsborn) für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren, Frau A. Lorenzi und Herrn

N. Bild (Abteilung Prof. Dr. M. Hesse) für die Aufnahme der Massenspektren sowie Herrn H. Frohofer, Leiter der Mikroanalytischen Abteilung, für die Ausführung der Elementaranalysen.

Literaturverzeichnis

- 1 82. Mitteilung: S.N. Ganguly und M. Viscontini: *Helv. Chim. Acta* 67, 166 (1984).
- 2 M. Viscontini und G. Nasini: *Helv. Chim. Acta* 48, 452 (1965).
- 3 B. Schircks, J.H. Bieri und M. Viscontini: *Helv. Chim. Acta* 61, 2731 (1978).
- 4 W. Pfeleiderer und H. Zondler: *Chem. Ber.* 99, 3008 (1966); M. Viscontini, M. Frater-Schroeder und M. Argentini: *Helv. Chim. Acta* 54, 811 (1971).
- 5 A.N. Ganguly, P.K. Sengupta, J.H. Bieri und M. Viscontini: *Helv. Chim. Acta* 63, 1754 (1980).
- 6 M. Viscontini und Y. Furuta: *Helv. Chim. Acta* 56, 1710 (1973).
- 7 S. Futtermann: *J. Biol. Chem.* 228, 1031 (1957).
- 8 S. Shiota: *Arch. Bioch. Biophys.* 80, 155 (1959).
- 9 A. Bobst und M. Viscontini: *Helv. Chim. Acta* 49, 875 (1966).

Anwendung der selektiven Amidspaltung zur Racematspaltung von Aminosäuren*

Friedrich Stierli**, Daniel Obrecht*** und Heinz Heimgartner****

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Abstract

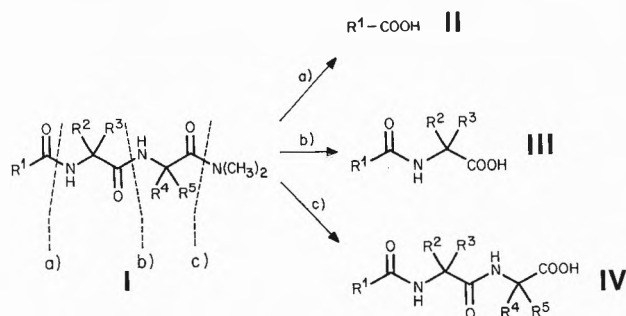
A selective amide cleavage of dipeptide derivatives has been used for the resolution of N-acetylated α,α -disubstituted amino acids 3, prepared via the routes in Scheme 2. Condensation of the racemic amino acids with (S)-Phe-N(CH₃)₂ gave the diastereomeric dipeptides 10 and 10' (Scheme 3), which were separated by flash-chromatography. Selective cleavage of the peptide bond yielded the enantiomeric amino acid derivatives 3/3' and 11/11', respectively.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit Untersuchungen, welche die Verwendung von 3-Amino-2H-azirinen als Aminosäure-Äquivalente beim Aufbau von linearen und cyclischen Verbindungen zum Ziele haben (vgl. [1-4]). Dabei stellte sich das Problem, die terminale Amidfunktion in Verbindungen vom Typ I selektiv zu spalten (selektive Amidspaltung) und in andere Carbonsäurefunktionen, z.B. in eine Carboxyl-, Ester- oder Thioestergruppe, zu überführen (Schema 1).

Die selektive Umfunktionalisierung der Dimethylamide I in die Carbonsäuren IV (Spaltung c)) wurde bei der Behandlung mit HCl-Gas in wässrigem Acetonitril bei ca. 70°C erreicht, sofern es sich bei den Substituenten R⁴ und R⁵ um Alkylreste handelte [1,2,5]. Dabei spielt die Art der Substituenten R¹, R² und R³ offenbar keine wesentliche Rolle. Als Zwischenprodukt der Reaktion traten 2-Oxazolin-5-one (Azlactone) auf.

Ebenfalls eine selektive Amidspaltung wurde beobachtet, wenn Verbindungen vom Typ I mit R² und R⁵ = H, R³ und R⁴ = Alkyl oder Phenyl mit einer 13proz. HBr-Lösung in mit Wasser gesättigtem Nitro-

Schema 1:



* Vorläufige Mitteilung, eingegangen am 1. November, 1984.

** Teil der geplanten Dissertation von F.S., Universität Zürich.

*** Teil der Dissertation von D.O., Universität Zürich 1983.

**** Korrespondenzadressat: PD Dr. H. Heimgartner

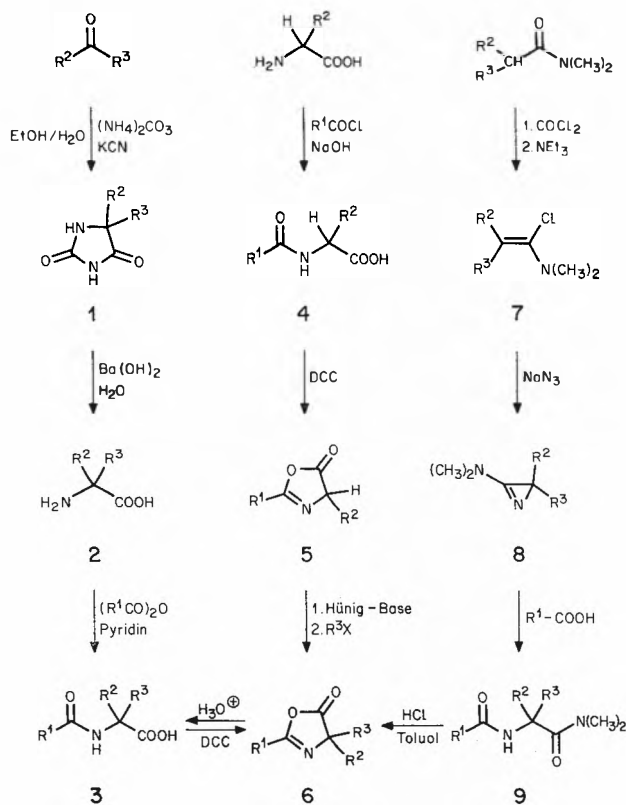
methan bei 65-70°C behandelt wurden. In diesen Fällen wurde jedoch die mittlere Amidbindung gespalten (Spaltung b)) [6]. Auch diese Reaktion verlief über 2-Oxazolin-5-one als Zwischenprodukte.

Die Spaltung vom Typ a), die nicht via die Bildung von 2-Oxazolin-5-onen erfolgen kann, wurde unter den erwähnten Reaktionsbedingungen nur für den Fall beobachtet, dass es sich bei R² - R⁵ um H handelt.

Der Nutzen der nachstehend beschriebenen Anwendung der selektiven Amidspaltung vom Typ b) zur Racematspaltung von Aminosäuren, die sich wie erwähnt besonders für α,α-disubstituierte Aminosäuren* eignet, ist von einer Reihe von Bedingungen abhängig:

1. Die Kopplung der racemischen Aminosäure mit dem chiralen Hilfsstoff muss einfach durchzuführen sein und mit guten Ausbeuten verlaufen.
2. Die gebildeten diastereomeren Di- oder Tripeptide müssen leicht zu trennen sein. Dies setzt in der Regel eine starke konformative Fixierung des Peptids voraus.
3. Nach der Trennung der Diastereomeren muss die

Schema 2:



* α,α-Disubstituierte Aminosäuren, deren bekanntester Vertreter wohl α-Methyl-dopa ist, gewinnen als Enzymhemmer zunehmend an Bedeutung (vgl. z.B. [7]). Einige Vertreter kommen auch natürlich vor (z.B. α-Aminoisobuttersäure (Aib) in Alamethicin und in Chlamydocin [8]).

Spaltung in die gewünschte Aminosäure und den chiralen Hilfsstoff glatt verlaufen, wobei letzterer in unveränderter Form zurückisoliert werden sollte.

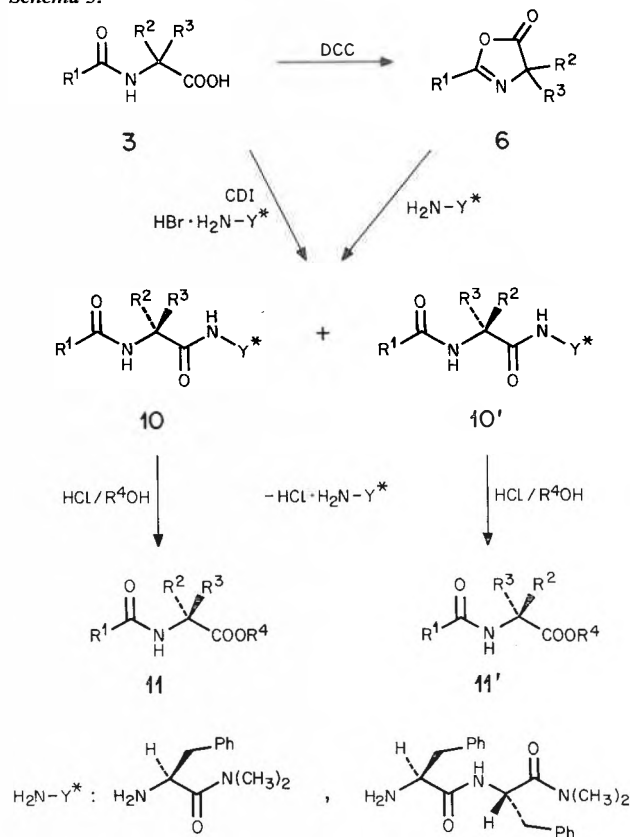
Synthese der racemischen Aminosäuren

Für die Synthese der in Tabelle 1 aufgeführten α,α-disubstituierten N-Acylaminosäuren sind die in Schema 2 skizzierten Reaktionen via Hydantoine 1 (Methode A; vgl. z.B. [9]), via Azlactone 5 (Methode B; vgl. z.B. [10]) oder via 3-Amino-2H-azirine 8 (Methode C; vgl. z.B. [6, 11]) verwendet worden.

Racematspaltung der Aminosäuren via diastereomere Dipeptide bzw. Tripeptide

Das in Schema 3 formulierte Prinzip der Racematspaltung von Aminosäuren beruht auf der guten Zugänglichkeit, der einfachen Trennung und der Möglichkeit zur selektiven Spaltung diastereomerer Dipeptide. Als chirale Hilfsstoffe H₂N-Y* wurden (S)-Phe-N(CH₃)₂ und (S)-Phe-(S)-Phe-N(CH₃)₂ verwendet**); die Kopplung mit den acylierten racemischen Aminosäuren 3 erfolgte mit Hilfe der klassischen Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)- und Carbonyldiimidazol (CDI)-Methode ([13] bzw. [14]). Die auf diese Weise synthetisierten Di- (bzw. Tri-)peptide vom Typ 10 sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Schema 3:



** (S)-Phenylalanin ist bei Racematspaltungen schon früher als chiraler Hilfsstoffe eingesetzt worden [12].

Tabelle 1: Synthetisierte racemische Aminosäuren und diastereomere Tri- bzw. Dipeptide

N-Acyl-Aminosäure 3	R ¹	R ²	R ³	Synthesemethode	Ausbeute (%)	chiraler Hilfsstoff	Ausbeute an Peptid 10 (%)
a	Ph	Ph	CH ₃	B	59 ^{a)}	Phe-Phe-N(CH ₃) ₂	89 ^{b)}
b	Ph	Ph	CH ₂ CH=CH ₂	B	63 ^{a)}	Phe-Phe-N(CH ₃) ₂	95 ^{b)}
c	Ph	CH ₃	CH ₂ Ph	B	55 ^{a)}	Phe-N(CH ₂) ₄	94 ^{b)}
d	Ph	CH ₃	CH=CH ₂	C	43 ^{a)c)}	Phe-N(CH ₃) ₂	94 ^{b)}
e	CH ₃	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃	A	62	Phe-N(CH ₃) ₂	91 ^{d)}
f	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃	A	49	Phe-N(CH ₃) ₂	32 ^{d)}
g	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₂) ₂	A	58	Phe-N(CH ₃) ₂	87 ^{d)}
h	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	C	58 ^{c)}	Phe-N(CH ₃) ₂	37 ^{d)}
i	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃ OCH ₂ Ph	A	60	Phe-N(CH ₃) ₂	94 ^{d)}
k	CH ₂ Ph	H	CH ₂ Ph			Phe-Phe-N(CH ₃) ₂	92 ^{d)}
l	CH ₃	H	CH(CH ₃) ₂			Phe-N(CH ₃) ₂	92 ^{d)}

a) Ausbeute an Azlacton **6**.b) Ausbeute an Dipeptid **10** bezogen auf eingesetztes Azlacton **6**.c) Ausbeute bezogen auf eingesetztes Aminoazirin **8**.d) Ausbeute an Dipeptid **10** bezogen auf eingesetzte Aminosäure **3**.

Die Diastereomerenpaare der auf diese Weise erhaltenen Dipeptide **10** wurden mittels «Flash-Chromatographie» [15] an Kieselgel mit Äther/2-Propanol aufgetrennt. Die Gesamtausbeuten für beide Diastereomeren lagen jeweils bei ca. 80% (Tabelle 2); die Diastereomerenreinheit der einzelnen Fraktionen wurde mittels HPLC (Lichrosorb Si 60, 5 µm; Äther/Äthanol 93/7) bestimmt. So fielen z.B. die beiden Diastereomeren **10f** ($[\alpha]_D^{CHCl_3} = +19,9^\circ$, $R_f(\text{Äther}/2\text{-Propanol } 4/1) = 0,36$) und **10f'** ($[\alpha]_D^{CHCl_3} = +22,6^\circ$, $R_f = 0,26$) in Ausbeuten von 38 bzw. 35% an; **10g** ($[\alpha]_D^{CHCl_3} = +33,5^\circ$; $R_f = 0,30$) und **10g'** ($[\alpha]_D^{CHCl_3} = +37,0^\circ$; $R_f = 0,24$) wurden in 36 bzw. 25% Ausbeute erhalten.

Die Abspaltung der chiralen Hilfsgruppe H₂N-Y* erfolgte mittels selektiver Amidspaltung (Schema 4). Dazu wurde beispielsweise 1 mmol **10f** in ca. 5 ml Methanol gelöst und während 4 Min. getrocknetes HCl-Gas so durch die Lösung geleitet, dass sich diese zum Sieden erhitzte. Anschliessend wurde 90 Min. bei

ca. 90°C gerührt, das Lösungsmittel abdestilliert und der ölige Rückstand 3 × mit Wasser/Äther ausgeschüttelt. Nach dem Eindampfen der vereinigten Ätherphasen wurde der Methylester **11f**, N-Acetyl-α-(t-butyl)-alaninmethylester mit einem $[\alpha]_D^{CHCl_3}$ von -11,3° in 92% Ausbeute erhalten.

Tabelle 2: Ausbeuten und $[\alpha]_D$ -Werte der diastereomeren Peptide **10** und der enantiomeren N-Acylaminosäuren **3**, -ester **11** bzw. Azlactone **6**.

Epimere Peptide	Ausbeute (%)	R _f -Werte	$[\alpha]_D^{CHCl_3}$	Produkt nach Spaltung	Ausbeute (%)	$[\alpha]_D^{CHCl_3}$
10a	30	0,18 ^{a)}	+23,8°	3a	93	-52°
10a'	42	0,10	-4,5°	3a'	92	+49°
10b	43	0,22 ^{a)}	+14,1°	6b	94	-87,3°
10b'	41	0,16	-34,8°	6b'	92	+83,7°
10c	42	0,23 ^{a)}	+7,0°	6c	89	+86,1°
10c'	40	0,16	+1,7°	6c'	85	-71,2°
10e	41	0,43 ^{b)}	+12,0°	3e	85	-60,4 ^{c)}
10e'	39	0,32	+36,3°	3e'	90	+58,4 ^{c)}
10f	38	0,36 ^{b)}	+19,9°	11f	92	(-11,3°) ^{d)}
10f'	35	0,26	+22,6°	11f'	92	(+10,8°) ^{d)}
10g	36	0,30 ^{b)}	+33,5°	11g	95	Öl
10g'	25	0,24	+37,0°	11g'	88	Öl
10k	40	0,27 ^{a)}	+10,6°	3k	80	+30,1 ^{e)}
10k'	39	0,15	+17,6°	3k'	78	-29,9 ^{e)}
10l	45	0,46 ^{b)}	-4,3°	3l	94	-20,4 ^{f)}
10l'	42	0,33	+50,0°	3l'	91	+19,8 ^{f)}

a) Kieselgel; Äther/2-Propanol 98/2.

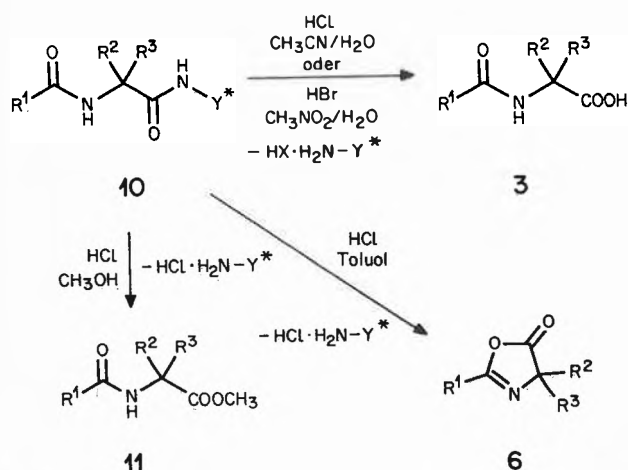
b) Kieselgel; Äther/2-Propanol 4/1.

c) $[\alpha]_D$ -Wert in Methanol.

d) Diese Methylester konnten bis jetzt nicht umkristallisiert werden.

e) $[\alpha]_D$ -Wert in Äthanol (vgl. [16]: $[\alpha]_D = +30,1^\circ$ bzw. $-29,9^\circ$).f) $[\alpha]_D$ -Wert in Wasser (vgl. [17]: $[\alpha]_D = -20,08^\circ$ bzw. $+20,05^\circ$).

Schema 4:



In analoger Weise wie die Methylester **11** sind durch selektive Amidspaltung auch die entsprechenden acetylierten Aminosäuren **3** zugänglich, indem die Abspaltung von H_2N-Y^* durch Behandlung mit HCl in wässrigem Acetonitril oder mit HBr in wässrigem Nitromethan erfolgt (Schema 4). Bei der Behandlung der Dipeptide **10** mit HCl in Toluol, d.h. in Abwesenheit eines Nucleophils, werden im Falle von $R^2 = R^3 \neq H$ die entsprechenden optisch aktiven Azlactone vom Typ **6** isoliert (Schema 4). Einige der bisher erhaltenen Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Institutes für die Aufnahme von Spektren. Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, dem Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie und der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- 1 D. Obrecht: «3-Amino-2H-azirine als Aminosäure-Äquivalente in der Organischen Synthese», Dissertation Universität Zürich 1983.
- 2 D. Obrecht und H. Heimgartner: *Tetrahedron Lett.* **24**, 1921 (1983).
- 3 D. Obrecht und H. Heimgartner: *Helv. Chim. Acta* **67**, 526 (1984).

- 4 H. Heimgartner: *Israel J. Chem.*, im Druck.
- 5 D. Obrecht und H. Heimgartner: *Helv. Chim. Acta* **64**, 482 (1981).
- 6 D. Obrecht und H. Heimgartner: *Chimia* **36**, 78 (1982).
- 7 E.W. Tristram, J. ten Broeke, D.F. Reinhold, M. Sletzing und D.E. Williams: *J. Org. Chem.* **29**, 2053 (1964); K. Achiwa und S. Yamada: *Chem. Pharm. Bull.* **14**, 537 (1966); A.H. El Masry, S.E. El Masry, L.E. Hare und R.E. Counsell: *J. Med. Chem.* **18**, 16 (1975).
- 8 J.W. Payne, R. Jakes und B.S. Hartley: *Biochem. J.* **117**, 757 (1970); A. Closse und R. Huguenin: *Helv. Chim. Acta* **57**, 533 (1974).
- 9 E. Ware: *Chem. Rev.* **46**, 403 (1950); L.H. Goodson, I.L. Honigberg, J.J. Lehman und W.H. Burton: *J. Org. Chem.* **25**, 1920 (1960).
- 10 B. Kübel, P. Gruber, R. Hurnaus und W. Steglich: *Chem. Ber.* **112**, 128 (1979).
- 11 P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Hoet und L. Ghozez: *Tetrahedron* **30**, 3737 (1974).
- 12 L.R. Croft: «Handbook of Protein Sequences», Suppl. A, Joyson-Bruvers, Oxford 1974; J. Bridgen: *Sci. Tools* **24**, 1 (1977); vgl. auch T. Shiraiwa, A. Ikawa, K. Sakaguchi und H. Kurokawa: *Chem. Lett.* **1984**, 113.
- 13 J.C. Sheehan und G.P. Hess: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1067 (1955).
- 14 R. Paul und G.W. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4596 (1960); H.A. Staab: *Angew. Chem.* **74**, 407 (1962).
- 15 W.C. Still, M. Kahn und A. Mitra: *J. Org. Chem.* **43**, 2923 (1978).
- 16 N. Lustig, H. Spiegelstein-Klarfeld, E. Schneider und N. Lichtenstein: *Israel J. Chem.* **12**, 757 (1974).
- 17 L.R. Overby und A.W. Ingersoll: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3363 (1951).

Kristallstruktur eines N-Acetyl- α -cyclopropalanyl-phenylalanin-dimethylamids; Konfigurationsbestimmung der α, α -disubstituierten Aminosäure*

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

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Abstract

The structure and configuration of N-acetyl-(S)- α -cyclopropylalanyl-(S)-phenylalanin-dimethylamid (**3'**), prepared by condensation of racemic N-acetyl- α -cyclopropylalanin (**1**) and (S)-phenylalanin-dimethylamide (**2**, Scheme 1) and separation of the diastereomers, have been determined by X-ray crystallography.

In der voranstehenden Arbeit [1] ist gezeigt worden, dass N-acylierte, diastereomere Dipeptid-Derivate vom Typ **3**, die leicht aus dem Racemat der acylierten Aminosäure **1** und (S)-Phenylalanindimethylamid (**2**) herzustellen sind, durch chromatographische Verfahren bequem getrennt werden können. Bei der Kondensation des N-Acetylderivates des α -Cyclopropylalanins (**1**) mit **2** wurde z.B. mit der CDI-Methode

[**2**] in 87% Ausbeute ein Gemisch der diastereomeren N-Acetyl-(α -cyclopropyl)-Ala-(S)-Phe-N(CH₃)₂ **3** und **3'** gebildet (Schema 1). Die Trennung der Diastereomeren mittels «Flash-Chromatographie» [3] lieferte **3** ($[\alpha]_D^{25} = +33,5^\circ$) und **3'** ($[\alpha]_D^{25} = +37,0^\circ$) in 36 bzw. 25% Ausbeute. Die selektive Amidspaltung von **3** und **3'** mit HCl-Gas in Methanol (vgl. [1]) führte in 95 bzw. 88% Ausbeute zu den enantiomeren, öligen Methylestern **4** und **4'**. Der chirale Hilfsstoff **2** wurde dabei in Ausbeuten von ca. 80% in unveränderter Form zurückisoliert.

Eine Zuordnung der absoluten Konfiguration des α -Cyclopropylalanins in den diastereomeren Dipeptiden **3** und **3'** wurde mit Hilfe ihrer ¹H-NMR-Spektren in CDCl₃ getroffen: Das Singulett der CH₃-Gruppe an C $_{\alpha}$ erscheint in Verbindung **3** bei 1,52 ppm, während das entsprechende Signal von **3'** bei 1,47 ppm auftritt.

* Eingegangen am 1. November, 1984.

** Teil der geplanten Dissertation von F.S., Universität Zürich.

*** Korrespondenz-Adressat: PD Dr. H. Heimgartner

üblichen Korrekturen unterworfen; auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Strukturaufklärung mit direkten Methoden und die Verfeinerung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL [7]. Die Lagen der H-Atome wurden berechnet. In der letzten geblockten «kleinste Quadrate-Verfeinerung» (ca. 100 Variable pro Block) wurden die schwereren Atome anisotrop verfeinert, während die H-Atome isotrope Temperaturfaktoren erhielten, die das 1,2-fache des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors jenes Atomes betragen, an das sie jeweils gebunden sind, und ihre Koordinaten dieselben Verschiebungen erfuhren wie die ihres Nachbaratoms ($R = 0,077$, $1/w = \sigma^2(F) + 0,001 F^2$).

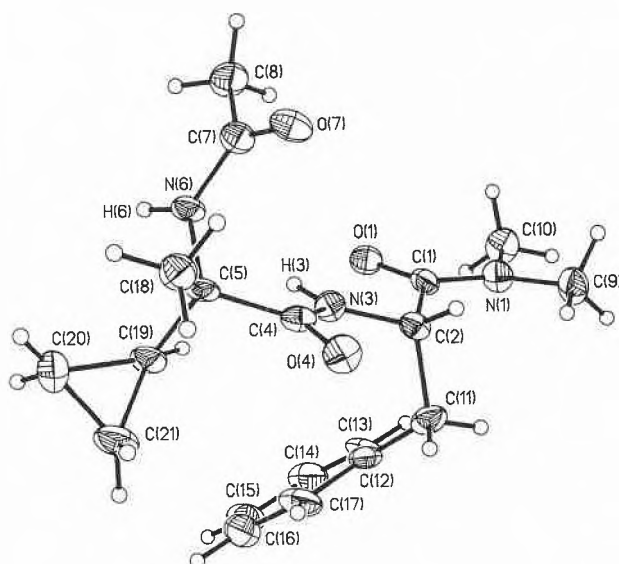


Abb. 1: Molekelzeichnung von 3'

Der den Koordinaten zugrunde gelegte Chiralitätssinn beruht auf der bekannten (S)-Konfiguration von C(2). Wie der Molekelzeichnung in der Abbildung zu ent-

nehmen ist, hat die Strukturaufklärung ergeben, dass C(5) ebenfalls (S)-Konfiguration besitzt. Die Torsionswinkel der Peptidbindungen einschliesslich der Amidgruppe weichen maximal 18° von 0 bzw. 180° ab. Erwartungsgemäss liegen die beiden Peptidbindungen in der trans-Konformation vor. H(6) geht eine intermolekulare H-Brücke zu O(4) der Nachbarmolekel ein, H(3) eine intramolekulare zu O(1).

Die Kristallstrukturbestimmung des Dipeptids 3' bestätigt somit die aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Analogie zu den Verbindungen 5 und 5' (Schema 2) getroffene Zuordnung der Chiralität des α -Cyclopropylalanins. Damit besteht die Möglichkeit, die chemische Verschiebung der C-Methylgruppe in Dipeptiden vom Typ 3 bzw. 5 für die Konfigurationsbestimmung zu verwenden. Allerdings lässt sich die postulierte räumliche Nachbarschaft der C-Methyl- und der Benzylgruppe in der Kristallstruktur nicht belegen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, dem Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie und der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, für finanzielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- 1 F. Stierli, D. Obrecht und H. Heimgartner: voranstehend, *Chimia* 38, 432
- 2 R. Paul und G.W. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4596 (1960); H.A. Staab: *Angew. Chem.* 74, 407 (1962).
- 3 W.C. Still, M. Kahn und A. Mitra: *J. Org. Chem.* 43, 2933 (1978).
- 4 U. Schöllkopf, W. Hartwig, K.-H. Pospischil und H. Kehne: *Synthesis* 1981, 966; U. Schöllkopf und H.-J. Neubauer: *ibid.* 1982, 861; U. Groth, U. Schöllkopf und Y.-Ch. Chiang: *ibid.* 1982, 864.
- 5 U. Schöllkopf, H.H. Hausberg, M. Segal, U. Reiter, I. Hoppe, W. Saenger und K. Lindner: *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 27.
- 6 E.W. Tristram, J. ten Broeke, D.F. Reinhold, M. Sletzing und D.E. Williams: *J. Org. Chem.* 29, 2053 (1964).
- 7 G.M. Sheldrick: SHELXTL, Revision 4.1., Universität Göttingen, BRD, 1983.

High Resolution Interferometric Infrared Spectroscopy of CO₂ and CH₄ Vapour at Low Temperatures Near 10 K: Collisional Cooling in Supersonic Jets and Nuclear Spin Symmetry Conservation*

Hans-Rolf Dübal, Martin Quack** and Ulrich Schmitt

Laboratorium für Physikalische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

Abstract

Infrared absorption spectra of gaseous CO₂ near 2350 cm⁻¹ and CH₄ near 3030 cm⁻¹ were obtained with apodized resolutions up to 0.006 cm⁻¹ in a supersonic jet-FTIR spectrometer system. Effective rotational temperatures near 10 K were obtained. The evidence for nuclear spin symmetry conservation in the supersonic jet cooling of methane is discussed.

1. Introduction

The high resolution spectroscopy of polyatomic molecules in the vapour phase at low temperatures is of great importance. It allows to make use of reduced Doppler widths and the removal of rotational and vibrational hot band congestion. The latter, in particular, is a fundamental problem in the vibrational spectroscopy of polyatomic molecules [1]. The difficulty of low vapour density at low temperatures can be circumvented by using nonequilibrium conditions, for example in supersonic jet expansions. Cooling to effective temperatures below a few K has been demonstrated by the sensitive laser induced fluorescence techniques, which were the first ones to be used for this type of spectroscopy [2]. Other efforts include laser absorption spectroscopy in the UV [3] and infrared [4-6] regions, infrared emission spectroscopy [7], laser Raman spectroscopy [8] and microwave spectroscopy [9]. Because of the well known advantages of simultaneous broadband detection, it would be desirable to also develop high resolution interferometric (FTIR) techniques in the absorption and emission spectroscopy of supersonic jets. There is so far only one successful effort in supersonic jet FTIR absorption spectroscopy [10-12], at a moderate resolution of about 0.06 cm⁻¹ at most. We shall present here our first results at a resolution which is about tenfold higher. This resolution is necessary for measuring line-widths, particularly also in connection with the so far never directly measured 0 K vibrational widths [1]. High resolution is also useful whenever complicated spectra are investigated, for instance of van der Waals molecules [13] or clusters [14] formed in the supersonic expansion. Adequately high resolution is also ne-

cessary for an accurate evaluation of line strengths and state populations created by the supersonic jet expansion. It is this last point which is of particular concern for the present paper.

2. Experimental

Supersonic jets of CO₂ and CH₄ were produced by expansion of the gases from stagnation pressures of 1.6 and 2.0 × 10⁵ Pa through a nozzle of 0.1 mm diameter into a vacuum chamber, in which a pressure below 0.5 Pa was maintained by a 8000 dm³ s⁻¹ oil diffusion pump backed by a 100 dm³ s⁻¹ roots pump and a 18 dm³ s⁻¹ vane pump. The supersonic jet was crossed by a single pass transfer optics for the light beam of our BOMEM DA.002 FTIR spectrometer system, which has been described before^{1,17}. The focussed beam had a diameter of less than 6 mm, depending upon the entrance aperture of the Michelson interferometer. The beam is detected by an InSb detector cooled to 77 K including a cooled filter for thermal radiation. The maximum resolution which could be achieved by our system corresponds to a width (FWHM) of the instrument function (apodized) of 0.004 cm⁻¹, which was, however, not used in the present work.

3. Results and Discussion

3.1. Carbon Dioxide

Fig. 1 shows the survey spectrum of the rovibrational transitions of the asymmetric stretching fundamental of CO₂. The 300 K background CO₂ absorption was subtracted. Only few rotational lines remain, because of a low rotational temperature of about 11 K as evidenced by the theoretical spectrum in the upper part of the figure, which assumes a Boltzmann distribution of rotational states at this temperature. The insert in the figure shows the R(2) line with a width (FWHM) of 0.0075 cm⁻¹. The instrument function was measured to be 0.006 cm⁻¹, which gives a Doppler width of about 0.004 cm⁻¹ for the CO₂ absorption. This is in agreement with the expected fairly large Doppler broadening (about as at 300 K) for the particular experimental arrangement used here. The resolution is thus adequate for measuring line strengths and relative state populations. We find small deviations from a Boltzmann distribution law for the rotational states. Previous emission spectra from jet cooled CO₂ gave higher temperatures and large deviations from Boltzmann distributions. These spectra were, however, taken at a resolution of 0.1 cm⁻¹ only [7]. In any case,

* Received November 3, 1984.

** Author to whom correspondence may be addressed:
Prof. Dr. M. Quack

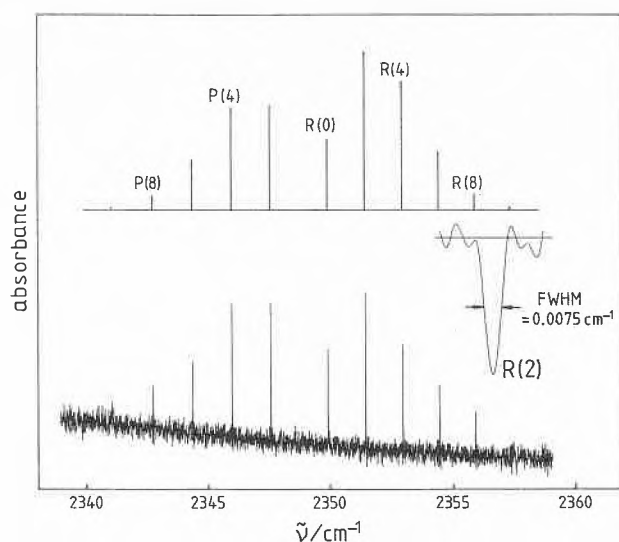


Fig. 1: Low temperature spectrum of CO_2 . Upper part: theoretical, assuming a Boltzmann distribution at 11 K, lower part: experimental high resolution FTIR spectrum.

our data indicate a fair degree of thermalization with some smaller deviations from a rotational Boltzmann distribution. The situation is different for methane.

3.2. Methane

Rotational relaxation in methane is different from the one in CO_2 because of approximate nuclear spin symmetry conservation in collisions greatly restricting the possible pathways for rotational relaxation [15]. Whereas bulk experiments indicate that this selection rule is relaxed on long time scales, there is some evidence from inelastic collision experiments with cooled beams for this selection rule under these latter conditions [16]. The nuclear spin functions in the molecular symmetry group are $^5A_1^+$, $^3F_2^+$, $^1E^+$ which combine with the rovibronic functions to give Pauli-allowed states of the three «nuclear spin isomers». Two extreme assumptions are possible: (i) The spin isomers equilibrate during expansion. (ii) Nuclear spin symmetry conservation holds and the room temperature ratio for the three isomers, which corresponds to the regular representation of the rovibronic states [15], is frozen out at low temperatures. Fig. 2 shows the experimental result for the two strongest lines R(0) and R(1) in the R-branch. They are of about equal strength, whereas all other lines are much weaker. This is consistent with nuclear spin symmetry conservation and inconsistent with an appreciable amount of equilibration of the nuclear spin isomers during expansion. From the weaker lines, we estimate individual, effective rotational temperatures for each iso-

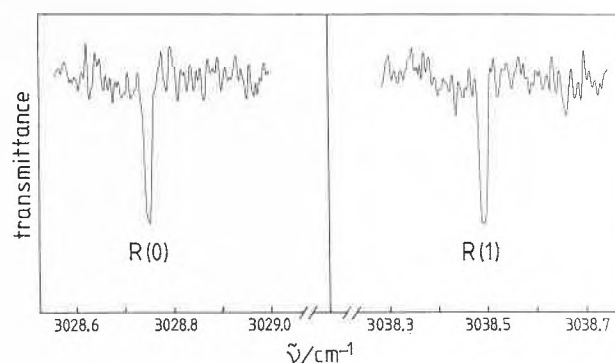


Fig. 2: R(0) and R(1) branch lines of CH_4 stretching absorption. The linewidths are larger than the experimental instrument bandwidths.

mer to be about 12 K, with a small 300 K background contribution, which is almost vanishing for the smallest aperture sizes. A more detailed evaluation of the data will be presented elsewhere.

Acknowledgement

The design of our apparatus has profited from discussions with *M. Faubel*, *J. Reuss* and *H. van den Bergh* and was skillfully realized by *E. Peyer*. Our work is financially supported by the Swiss National Foundation for Scientific Research.

References

- 1 *K. von Puttkamer, H.R. Dübal* and *M. Quack*: Faraday Disc. Chem. Soc. 75, 197, 263 (1983).
- 2 *R.E. Smalley, L. Wharton* and *D.H. Levy*: Acc. Chem. Res. 10, 139 (1977).
- 3 *A. Amirav, U. Even* and *J. Jortner*: Chem. Phys. Lett. 83, 1 (1981); *R.J. Hemley, D.G. Leopold, V. Vaida* and *J.L. Roebber*: J. Phys. Chem. 85, 134 (1981).
- 4 *T.E. Gough, R.E. Miller* and *G. Scoles*: Appl. Phys. Lett. 30, 338 (1977).
- 5 *Y. Mizugai, H. Kuze, H. Jones* and *M. Takami*: Appl. Phys. B 32, 43 (1983).
- 6 *K. Veeken* and *J. Reuss*: Appl. Phys. B 34, 149 (1984).
- 7 *S.P. Venkateshan, S.B. Ryalil* and *J.B. Fenn*: J. Chem. Phys. 77, 2599 (1982).
- 8 *W. Knippers, G. Luijks, S. Stolte* and *J. Reuss*: Chem. Phys. Lett. 109, 532 (1984).
- 9 *H.S. Zivi, A. Bauder* and *Hs. H. Günthard*: Chem. Phys. Lett. 83, 469 (1981).
- 10 *D.L. Snavelly, S.D. Colson* and *K.B. Wiberg*: J. Chem. Phys. 74, 6975 (1981).
- 11 *D.L. Snavelly, K.B. Wiberg* and *S.D. Colson*: Chem. Phys. Lett. 96, 319 (1983).
- 12 *D.L. Snavelly, V.A. Walters, S.D. Colson* and *K.B. Wiberg*: Chem. Phys. Lett. 103, 423 (1984).
- 13 *T.E. Gough* and *R.E. Miller*: Chem. Phys. Lett. 87, 280 (1982).
- 14 *M.M. Kappes, R.W. Kunz* and *E. Schumacher*: Chem. Phys. Lett. 91, 413 (1982).
- 15 *M. Quack*: Mol. Phys. 34, 477 (1977); Stud. Phys. Theor. Chem. 23, 355 (1983).
- 16 *M. Faubel, K.H. Kohl* and *J.P. Toennies*: J. Chem. Phys. 73, 2506 (1980).
- 17 *H.R. Dübal* and *M. Quack*, Chem. Phys. Lett. 90, 370 (1982).

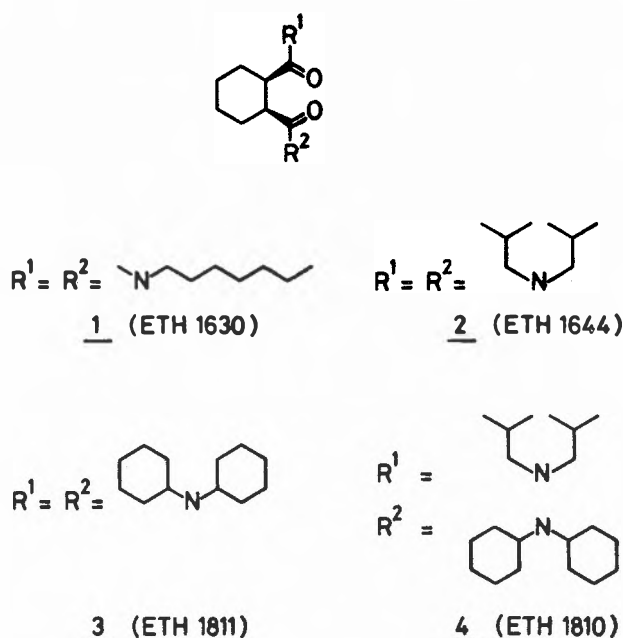


Fig. 1: Constitution of the synthetic neutral carriers discussed.

against Na^+ which is present in a relatively high concentration of ~ 140 mM in blood. During the search for more appropriate carriers, an interesting class of lipophilic compounds derived from cis-cyclohexane-1,2-dicarboxamide (Fig. 1) was found. A variation of the amide groups induces enormous changes in selectivities (1, 2, 3, 4 in Fig. 2 and 3). The membranes studied were composed of 1 to 1.4 wt.-% carrier, about 66 wt.-% ortho-nitrophenyl-octylether (o-NPOE) and 33 wt.-% poly(vinylchloride) (PVC) (Fig. 2) and of 1 to 1.4 wt.-% carrier, 0.4 wt.-% potassium tetrakis(p-chlorophenyl) borate (KTpCIPB; about 30 mole-% in respect to the carrier), about 65.6 wt.-% o-NPOE and 33 wt.-% PVC (Fig. 3). For further experimental details see [13].

With a selectivity ($\log K_{LiNa}^{Pot}$) for Li^+ against Na^+ of -2.3 determined by the Separate Solution Method (SSM [13,14]) and of about -2.5 by the Fixed Interference Method (at a NaCl background of 140 mM, Fig. 4), the membrane containing ligand 4 and KTpCIPB is the best known so far. Although the theoretically required selectivities in respect to Na^+ and Ca^{2+} (1%)

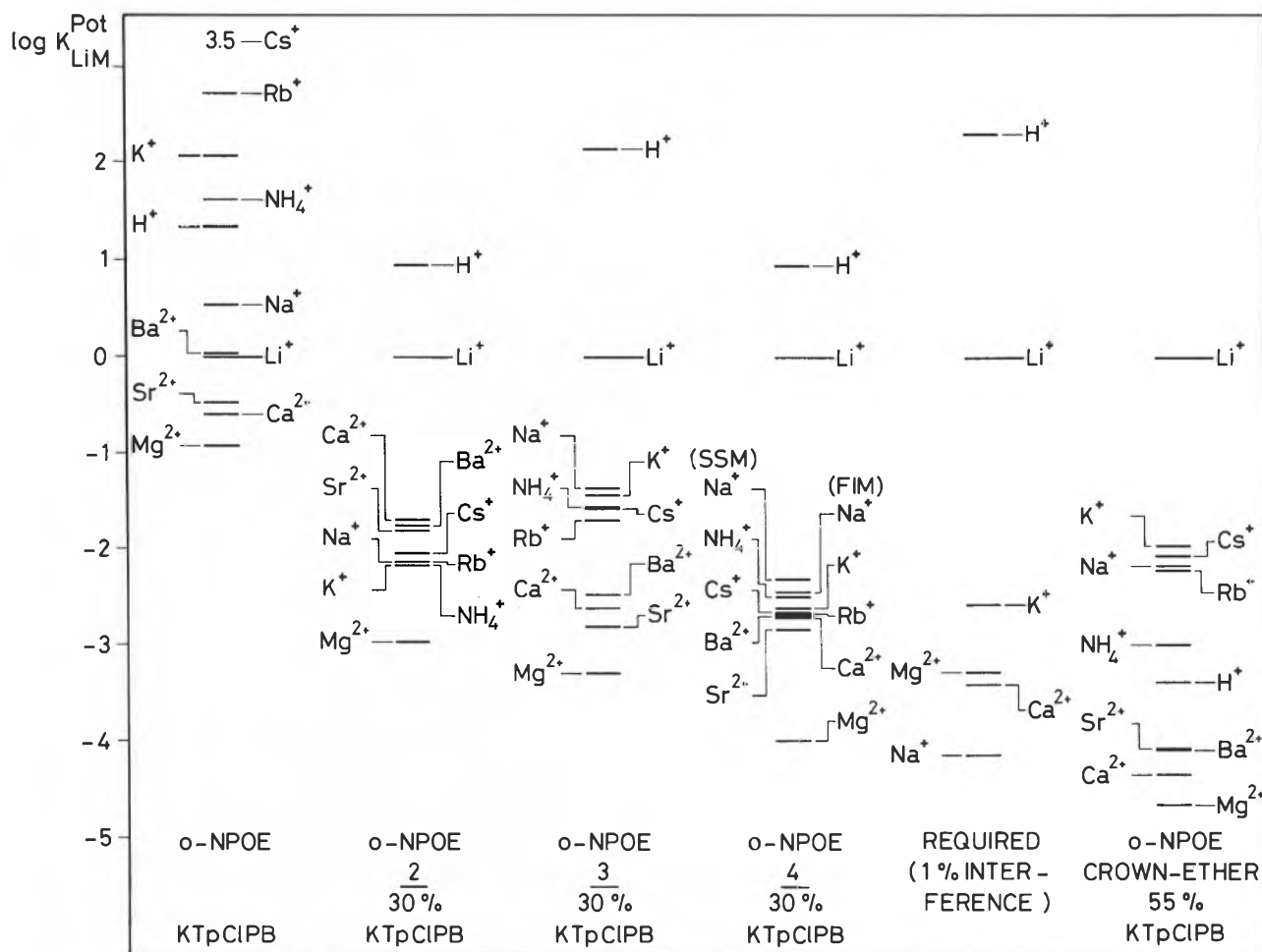


Fig. 3: Selectivity factors, $\log K_{LiM}^{Pot}$, for PVC-membranes with o-NPOE as plasticizer and with KTpCIPB (in mole-% of the carrier). The ligand-free membrane on the left is compared with membranes containing carrier 2, 3 and 4. Column 5: required selectivities. Column 6: selectivities induced by a crown ether compound [9]. The measurements were performed using the Separate Solution Method. In column 4 the $\log K_{LiNa}^{Pot}$ -value determined by the Fixed Interference Method (Fig. 4) is also given (Na^+ (FIM)).

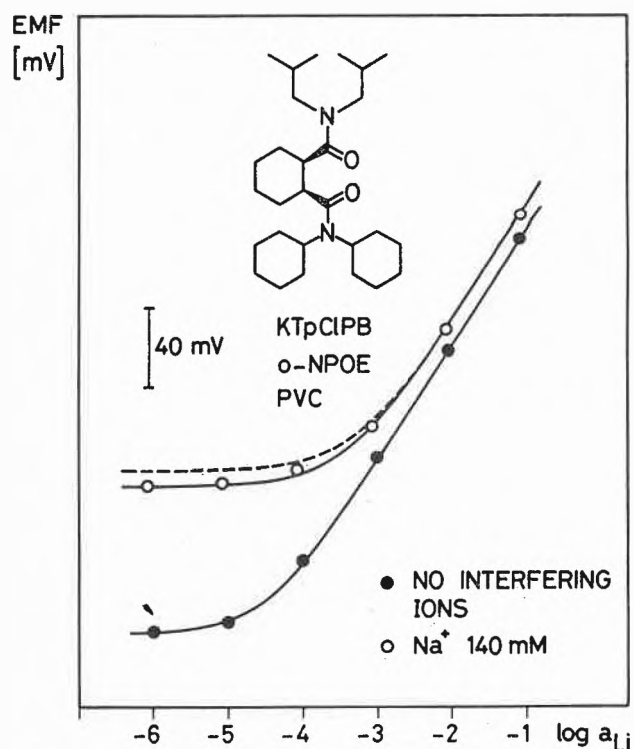


Fig. 4: EMF vs. $\log(a_{Li})$ in LiCl solutions with no interfering ions (\bullet) and in LiCl solutions with a constant ion background of 0.14 M NaCl (\circ). A $\log K_{LiNa}^{Pot}$ -value of -2.5 fits the experimental curve best. Dotted line: calculated curve with a $\log K_{LiNa}^{Pot}$ of -2.3 as obtained from SSM-measurements (Fig. 3). PVC/o-NPOE-membrane with ligand 4 and KTpClPB.

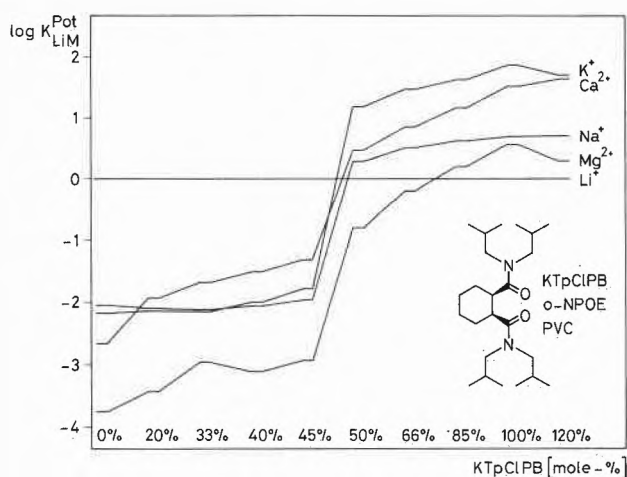


Fig. 5: Influence of KTpClPB (mole-% relative to the carrier concentration) on the selectivity factors ($\log K_{LiM}^{Pot}$) of solvent polymeric membranes based on the carrier 2.

interference) are not reached, a practical application using adequate calibration solutions seems possible with sufficient accuracy, because the blood concentrations of these ions can be expected within narrow limits. The stability of the electrodes in aqueous solutions was excellent and the electrode response function had a nearly Nernstian slope of 57 mV per decade

(21°C). A recently described lipophilic crown compound [9] exhibits a high selectivity against alkaline-earth cations but rejects Na^+ and K^+ poorer than the carrier 4.

With ligand 2 several studies have been made to investigate the molecular structure of the Li^+ -complex. Therefore, the percentage of KTpClPB in membranes containing 2 was varied from 0 to 120 mole-% relative to the carrier concentration and the resulting selectivities were measured (Fig. 5). At 50 mole-% the selectivities change drastically and finally approach the sequence of classical ion-exchanger membranes. This can be explained by the presence of an excess of borate-ions in the membrane phase. It leads further to the conclusion that a complex of two carrier molecules and one Li^+ -ion is formed. The same result is obtained from NMR-studies as well as from an X-ray structure analysis which further indicates that Li^+ is complexed by four oxygen atoms in a tetrahedral coordination sphere [16].

References

- 1 M. Guggi, U. Fiedler, E. Pretsch and W. Simon: *Anal. Lett.* 8, 857 (1975).
- 2 N.N.L. Kirsch, R.J.J. Funck, E. Pretsch and W. Simon: *Helv. Chim. Acta* 60, 2326 (1977).
- 3 J.G. Schindler, G. Stork, H.-J. Strüh and W. Schäl: *Z. Anal. Chem.* 290, 45 (1978).
- 4 A.F. Zhukov, D. Erne, D. Ammann, M. Guggi, E. Pretsch and W. Simon: *Anal. Chim. Acta* 131, 117 (1981).
- 5 U. Olsher: *J. Am. Chem. Soc.* 104, 4006 (1982).
- 6 D. Erne, D. Ammann, A.F. Zhukov, F. Behm, E. Pretsch and W. Simon: *Helv. Chim. Acta* 65, 538 (1982).
- 7 K.M. Aalmo and J. Krane: *Acta Chem. Scand.* A36, 227 (1982).
- 8 A. Shanzer, D. Samuel and R. Korenstein: *J. Am. Chem. Soc.* 105, 3815 (1983).
- 9 K. Kimura, S. Kitazawa and T. Shono: *Chem. Letters*, 1984, 639.
- 10 K. Hiratani, K. Taguchi, H. Sugihara and K. Iio: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57, 1976 (1984).
- 11 A. Amidsen and M. Schou: *Muench. Med. Wochenschr.* 117, 1417 (1975).
- 12 A. Amidsen: *Dan. Med. Bull.* 22, 277 (1975).
- 13 U. Wuthier, H.V. Pham, R. Zünd, D. Welti, R.J.J. Funck, A. Bezegh, D. Ammann, E. Pretsch and W. Simon: *Anal. Chem.* 56, 535 (1984).
- 14 G.G. Guilbault, R.A. Durst, M.S. Frant, H. Freiser, E.H. Hansen, T.S. Light, E. Pungor, G. Rechnitz, N.M. Rice, T.J. Rohm, W. Simon and J.D.R. Thomas: *Pure Appl. Chem.* 48, 127 (1976).
- 15 U. Oesch, P. Anker, D. Ammann and W. Simon: *Proceedings of the Fourth Scientific Session on Ion-Selective Electrodes*, Matrafüred, Hungary, October 8-12, 1984, in press.
- 16 M. Dobler and A. Karrer: private communication.

Angewandte Chemie/Chemie-Ingenieurwesen

Beurteilung ökologisch relevanter Daten neuer organischer Chemikalien

A. Weber, H. Barben *

Bundesamt für Umweltschutz, Postfach, CH-3003 Bern

Abstract

A stepwise procedure for the interpretation of a minimum set of ecologically relevant data on organic chemicals is proposed: Based on a few simple criteria it first is decided, whether or not a chemical has the potential to contaminate the environment and/or to harm biological systems (Hazard Assessment). In the second step (Risk Assessment) the probability that under defined circumstances the environment will in fact become contaminated and/or adverse biological effects will occur, is evaluated. For this purpose, a decision-tree approach is suggested, based on questions to be answered by yes or no. Expert judgement is asked. Emphasis is given to the evaluation of the local risk, using different exposure scenarios according to the intended use(s) of a substance. As in certain cases the calculation of equilibrium distribution can give additional informations on possible exposure sites, it is occasionally necessary to assess the global risk, too.

1. Ausgangslage

Heutzutage werden etwa 60'000 chemische Verbindungen industriell hergestellt und finden als Gemische oder Zubereitungen in unserem täglichen Leben Verwendung. Jährlich erhöht sich diese Zahl weltweit um einige Hundert. Nicht wenige dieser Chemikalien erwiesen sich im Nachhinein als umweltbelastend und mussten zum Teil in ihrer Verwendung eingeschränkt oder gar ganz aus dem Markt gezogen werden. Diese Tatsache führte zur Erkenntnis, dass es in unserer hochindustrialisierten, zivilisatorisch zunehmend belasteten Umwelt längerfristig unumgänglich ist, vom kurativen zum präventiven Umweltschutz fortzuschreiten - ein Schritt, der sich letztlich wohl auch als der ökonomisch günstigere erweisen dürfte. Um einen präventiven Umweltschutz zu verwirklichen und durchzusetzen, müssen drei Voraussetzungen erfüllt sein:

- a) Für neue Chemikalien (in der Folge neue Grundstoffe genannt) muss vor dem Inverkehrbringen ein sinnvoll ausgewähltes Datenpaket zusammengestellt werden, welches Informationen hinsichtlich Ausbreitung/Akkumulation, Umwandlung/Abbau sowie mögliche unerwünschte Wirkungen liefert.
- b) Die bereitgestellten Daten müssen fachkundig ausgewertet und die daraus abzuleitenden Konsequenzen gezogen werden.
- c) Es müssen gesetzliche Grundlagen vorhanden sein. Die rechtlichen Voraussetzungen sind in zahlreichen

*) Korrespondenz-Adressat: Frau Dr. H. Barben, Chefin der Sektion «Umweltgefährdende Stoffe», Bundesamt für Umweltschutz, Postfach, 3003 Bern.

Ländern seit einiger Zeit erfüllt. So kennen z.B. die USA [1] und Japan [2] Gesetze, nach welchen das Herstellen bzw. Inverkehrbringen neuer Grundstoffe auch aus ökologischen Ueberlegungen an gewisse Auflagen geknüpft werden kann, und in den EG-Staaten unterliegen neue Grundstoffe einem Meldeverfahren[3].

Auch in der Schweiz unterliegen laut Bundesgesetz über den Verkehr mit Giften vom 21.3.1969 (Giftgesetz) Stoffe einer Marktzulassung. Diese bezweckt jedoch, den Stoff gemäss seinen an Säugertoxizitätsdaten abgeschätzten humantoxischen Eigenschaften in eine Giftklasse einzuteilen und so den Verbraucher darüber zu informieren, welchen Risiken er sich beim Gebrauch des Stoffs, d.h. bei direkter Exposition, aussetzt. Die zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit eines Stoffs zusätzlich erforderlichen Daten müssen den schweizerischen Behörden zur Zeit vom Hersteller nur in Ausnahmefällen zur Verfügung gestellt werden. Diese Lücke soll mit der Umweltschutzgesetzgebung geschlossen werden [4]. Der Entwurf zur Verordnung über umweltgefährdende Stoffe (Stoffverordnung), welche den Vollzug regeln wird, sieht vor, dass neue Grundstoffe vor dem Inverkehrbringen in der Schweiz künftig auch beim Bundesamt für Umweltschutz anzumelden sind. Stoffe, die vor dem Inkrafttreten der Stoffverordnung schon auf dem Markt waren, gelten als alte Stoffe und sind - sofern keine besonderen Umstände vorliegen - von der Meldepflicht ausgenommen. Die Stoffverordnung fordert, dass mit der Anmeldung alle unter a) erwähnten umweltrelevanten Angaben zu übermitteln sind; welche Daten dies im einzelnen sind, hängt vom zu meldenden Stoff ab.

Die OECD (Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung) hat eine Liste von Daten zusammengestellt, die vor dem Inverkehrbringen eines neuen Stoffs mindestens bekannt sein sollten [5] (siehe Anhang 1) und auf welcher die Umweltbeurteilung aufbauen kann. In dieser Liste aufgeführte Angaben dürfen nur weggelassen werden, wenn dies begründet werden kann. Da in Zukunft die Kenntnis sämtlicher relevanter Angaben nach der OECD-Minimalliste (MPD) vorausgesetzt werden kann, bauen wir unsere Beurteilung darauf auf, wobei wir versuchen, die minimalen Daten möglichst optimal aus-

zunützen. In einigen Fällen werden diese Daten bereits ausreichen, um die zum Schutz der Umwelt nötigen Massnahmen treffen zu können. In den übrigen Fällen soll die Beurteilung aufzeigen, welche Abklärungen zusätzlich noch notwendig sind. Die zu treffenden Massnahmen könnten beispielsweise bestehen in:

- Aufschriften und Symbolen;
- Anwendungsvorschriften;
- Beseitigungsvorschriften und
- Zulassungsbeschränkungen.

Aufschriften und Symbole bezwecken, darüber zu informieren, dass ein Stoff nachteilige Auswirkungen auf die Umwelt haben kann und dass folglich der Umgang damit ein umweltgerechtes Verhalten erfordert. Diese Verhaltensregeln können dem Anwender und Verbraucher z.B. in Form von Dosierungs-, Anwendungs- und Beseitigungsvorschriften auch verbindlich vorgeschrieben werden. Für Stoffe mit besonders nachteiligen Eigenschaften drängen sich als restriktivere Massnahme Zulassungsbeschränkungen auf. Diese reichen vom teilweisen Verbot für gewisse Verwendungszwecke bis hin zum generellen Verbot. Sie richten sich an den Hersteller und informieren darüber, dass ein bestimmter Stoff gewissen Produkten nicht zugesetzt werden darf.

2. Grundprinzip der Beurteilung

Bei der Beurteilung der Umweltverträglichkeit eines Stoffs sieht man sich mit dem Problem konfrontiert, durch Kombination und Gewichtung einer Vielzahl von Einzeldaten zu einer Gesamtaussage zu gelangen. Im Bereich des Arbeitnehmerschutzes oder des Verbraucherschutzes u.a. ging man analoge Problemstellungen an, indem man sog. Ranking- oder Scoring-Systeme entwickelte, bei welchen Stoffe nach einem fixen Schema (im Falle der Scoring-Systeme durch Punkten der einzelnen Testdaten) entsprechend ihrer Gefährlichkeit in eine Rangfolge gebracht werden. *J. Hushon* [6a] hat in einem Uebersichtsartikel 33 derartige Bewertungssysteme vorgestellt und beschrieben, welche Zielsetzung sie verfolgen, wer sie entwickelt hat und wo sie Anwendung finden.

In jüngerer Vergangenheit haben auch einige Arbeitsgruppen den Versuch unternommen, Systeme für die Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Stoffen zu entwickeln [6b-e, 7, 8]. Von Interesse sind darunter speziell diejenigen der EG-Staaten Frankreich, Deutschland und Grossbritannien, da sie von einem nahezu identischen minimalen Datenpaket ausgehen wie die Schweiz.

Die Beurteilung der Umweltverträglichkeit und die Beurteilung des Arbeitnehmerschutzes bzw. des Verbraucherschutzes gehen von unterschiedlichen Voraussetzungen aus: Während im zweiten Fall der Mensch als zu schützendes Objekt vorgegeben ist und seine möglichen Kontakte mit dem Stoff bekannt

sind, sind im Falle der Beurteilung der Umweltverträglichkeit weder die vom Stoff erreichbaren Organismen noch die Art, nach welcher diese allenfalls mit dem Stoff in Kontakt geraten, zum vornherein bekannt. Im Falle des Arbeitnehmerschutzes und des Verbraucherschutzes kommt daher der Toxizität des Stoffs vorrangige Bedeutung zu, während im Falle der Beurteilung der Umweltverträglichkeit primär die Frage geklärt werden muss, ob die Verwendung eines Stoffs überhaupt zu einer Exposition führt. Wir finden deshalb den Vorschlag [9, 10], das Resultat der Beurteilung des Anwenderrisikos und der Umweltverträglichkeit eines Stoffs in eine einzige Aussage zusammenzufassen und in Form einer Gesamtgefährlichkeit auszudrücken, sachlich nicht richtig. Mit diesem Vorschlag wird versucht, Aussagen zu unterschiedlichen Problemstellungen in einer Gesamtaussage zu vereinen. Dadurch verliert diese ihren klaren Bezug und damit auch ihre Präzision. Z.B. würde die für die schweizerische Giftklasseneinteilung bewährte Praxis, das Ergebnis der Beurteilung direkt mit Massnahmen zum Schutz des Anwenders zu verknüpfen, in Frage gestellt. Da in einer undifferenzierten Gesamtgefährlichkeit auch Elemente enthalten sind, die zwar für die Umwelt wichtig, für den Anwender jedoch ohne Bedeutung sind, und umgekehrt, lassen sich daraus nicht mehr ohne weiteres die dem jeweiligen Fall angemessenen Massnahmen ableiten. Die für den Arbeitnehmerschutz und den Schutz der Umwelt nötigen Massnahmen können u.U. sehr verschieden sein.

Die Beurteilung ökologisch relevanter Daten stellt ein junges Arbeitsgebiet dar, welches sich nur auf wenige anerkannte und bewährte Grundprinzipien stützen kann und welches z.Z. einen Entwicklungsprozess durchmacht. Uebereinstimmend ist man der Ansicht, dass die Beurteilung nach dem Grundsatz des Vergleichs der zu erwartenden Konzentrationen in der Umwelt mit den maximal in der Umwelt tolerierbaren Konzentrationen zu erfolgen hat. Dagegen zeigen sich Differenzen in der Art der Abschätzung der zu erwartenden Umweltkonzentrationen und die Frage, ob und wie sich aus toxikologischen Einzeldaten tolerierbare Konzentrationen in der Umwelt ableiten lassen, ist umstritten [11].

Unsere Erfahrungen mit der Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Stoffen haben gezeigt, dass Toxizitätsdaten insofern in die Umweltbeurteilung miteinbezogen werden müssen, als eine nachgewiesenermassen toxische Verbindung klar ein Gefährdungspotential darstellt; dagegen darf aus relativ unbedenklichen ökotoxikologischen Einzeldaten nicht der Schluss gezogen werden, dass der Stoff als für das gesamte Ökosystem unbedenklich einzustufen ist. Gleiches gilt für andere Einzelparameter (stoffspezifischer oder verwendungsspezifischer Art): Ungünstige Eigenschaften schaffen die Voraussetzung, dass ein Stoff überhaupt umweltgefährdend sein kann; erst die inte-

grierte Betrachtungsweise aller Einzelparameter kann jedoch zeigen, ob der Stoff tatsächlich ein Risiko für die Umwelt darstellt.

Demzufolge soll die Beurteilung der Umweltverträglichkeit eines Stoffs in zwei Schritten erfolgen:

1. Gefahreinschätzung
2. Risikoeinschätzung

Beim ersten Schritt der Stoffbeurteilung, der Gefahreinschätzung, gilt es lediglich abzuklären, ob der zu beurteilende Stoff ein Gefährdungspotential aufweist, welches sich, ungünstige Umstände vorausgesetzt, auch tatsächlich negativ auswirken könnte.

Beim zweiten Schritt der Beurteilung, der Risikoeinschätzung, muss in die Erwägung miteinbezogen werden, wie gross die Wahrscheinlichkeit ist, dass es überhaupt zu einer Exposition kommen kann und die zu befürchtenden Wirkungen auch tatsächlich eintreten.

In der englischen Terminologie werden im Zusammenhang mit Stoffbeurteilungen die Begriffe Hazard Assessment und Risk Assessment verwendet. Sie werden jedoch leider oft nicht konsequent definiert und auseinandergehalten. In der oben wiedergegebenen deutschen Umschreibung haben wir uns bemüht, die von der OECD [12] definierten und von ECETOC [13] entsprechend verwendeten Begriffe sinngemäss zu übernehmen.

3. Erster Beurteilungsschritt: Gefahreinschätzung

Die Erfahrungen mit sich bereits im Verkehr befindlichen Stoffen haben gezeigt, dass diese aufgrund hoher Verbrauchszahlen, toxischer Eigenschaften gegenüber dem Menschen und anderen lebenden Spezies, schlechter Abbaubarkeit sowie bestimmter physikalisch-chemischer Eigenschaften umweltgefährdend sein können. Ausgehend von den in der OECD-Minimalliste geforderten Daten legen wir die in Tabelle 1 aufgeführten und im folgenden noch näher erläuterten Kriterien fest. Erfüllt ein Stoff eines oder mehrere dieser Kriterien, so muss er als potentiell umweltgefährdend gelten und weitergehende Ueberlegungen sind anzustellen. Dabei müssen Verwendung,

Tabelle 1: Potentiell umweltgefährdende Stoffe

Parameter	Kriterium
A Verbrauchsmenge	Stoffe, deren in der Schweiz in Verkehr gebrachte Menge 5 Tonnen pro Jahr übersteigt.
B Verwendungszweck	Stoffe, die nach Art ihrer Verwendung zum grössten Teil in die Umwelt gelangen.
C Abbau- und Verteilungsverhalten	nicht leicht abbaubare Stoffe akkumulationsverdächtige Stoffe Stoffe, die umweltgefährdende Umwandlungs- oder Abbauprodukte bilden.
D Toxizität	für Wasserorganismen toxische Stoffe säugertoxische Stoffe mutagene Stoffe

Ausbreitung, Abbau und Toxizität kombiniert beurteilt werden. Diese Ueberlegungen sollen vorerst ebenfalls anhand der minimalen Datenbasis (MPD) angestellt werden; das entsprechende Vorgehen ist unter dem Titel «Risikoeinschätzung» in Kapitel 4 beschrieben.

Mit neuen Grundstoffen können auch produktionsbedingt anfallende Nebenprodukte und Verunreinigungen in die Umwelt gelangen. Diese müssten - ebenso wie in der Umwelt entstehende Abbauprodukte - in gleicher Art wie die Stoffe selbst beurteilt werden. Dafür fehlen aber oft die notwendigen Daten.

A) Verbrauchsmenge

Aus Verteilungsüberlegungen darf geschlossen werden, dass Stoffe, deren schweizerischer Jahresverbrauch 5 Tonnen nicht übersteigt, voraussichtlich keine Umweltprobleme bieten werden, vorausgesetzt, sie erfüllen keines der unter B-D aufgeführten Kriterien. Die in der Schweiz in Verkehr gebrachte Menge eines neuen Grundstoffs ist zwar nicht exakt bekannt, lässt sich aber bei Kenntnis des Verwendungszwecks und der Produktionskapazität vom Hersteller einigermaßen zuverlässig schätzen und muss gemeldet werden. Stellt sich zu einem späteren Zeitpunkt heraus, dass die in Verkehr gebrachte Menge signifikant ändert (meldepflichtig!), so muss der Stoff neu beurteilt werden.

B) Verwendungszweck

Stoffe, die nach Art ihrer Verwendung direkt in die Umwelt gelangen können, sind z.B. Pflanzenbehandlungsmittel, Holzschutzmittel, Wasch- und Reinigungsmittel sowie Desinfektionsmittel. Die meisten Stoffe, welche dieses Kriterium erfüllen, unterliegen in der Schweiz entweder bereits jetzt einer Sonderregelung, die eine weitergehende Beurteilung vorschreibt, oder sind für eine solche vorgesehen. Dies deshalb, weil die Erfahrung gezeigt hat, dass aus dem Umgang mit diesen Stoffen Umweltprobleme erwachsen können.

C) Abbau- und Verteilungsverhalten

- Als nicht leicht abbaubar gelten Stoffe, die in den Tests innerhalb der Testserie zur «Ready Biodegradability» der OECD [14] ein negatives Ergebnis im Sinne der von der OECD gegebenen Interpretationshilfe liefern [15]. Diese Tests zielen darauf ab, die Bedingungen in den Oberflächengewässern zu simulieren; d.h. der zu prüfende Stoff wird im wässrigen Milieu unter aeroben Bedingungen bei einer niedrigen Inoculum-Konzentration auf seinen Abbau hin untersucht, wobei ein unspezifisches Analyseverfahren eingesetzt wird (BOD, CO₂-Entwicklung, DOC-Elimination). Ist aus bestimmten Gründen (z.B. schlechte Wasserlöslichkeit oder mikrobizide

Eigenschaften des zu prüfenden Stoffs) kein «Ready-Test» durchführbar, so gilt der Stoff als nicht leicht abbaubar.

- Als bioakkumulationsverdächtig gelten allgemein Stoffe, die einen Verteilungskoeffizienten Octanol/Wasser (Pow) von $> 10^3$ aufweisen [15].

D) Toxizität

- Als potentiell toxisch für Wasserorganismen betrachten wir Stoffe, deren mittlere letale Konzentration für Fische oder Daphnien im OECD-Standardtest unterhalb 10 mg/l liegt. Derart hohe Konzentrationen dürften bei fachgemässer Anwendung und vorschriftsmässiger Entsorgung von Stoffen kaum je in einem Oberflächengewässer zustandekommen. Weil hier aber tolerierbare Umweltkonzentrationen aufgrund toxikologischer Einzeldaten abgeschätzt werden müssen, gilt es zu beachten, dass
- verschiedene Wasserorganismen gegenüber ein und demselben Stoff im akuten Test unterschiedlich empfindlich reagieren;
- toxische Wirkungen bei Langzeitexpositionen ein und derselben Testspezies bei niedrigeren Konzentrationen auftreten als bei Kurzzeitexpositionen;
- additive oder synergistische Effekte bei gleichzeitiger Exposition mit anderen Schadstoffen auftreten können und
- andere als direkt toxische Wirkungen (sog. soziobiologische Effekte: Beeinträchtigung ganzer Organismengemeinschaften durch Beeinflussung ihrer Oekosphäre [11]) denkbar sind.

Aus diesen Gründen müssen Sicherheitsfaktoren angewendet werden und Stoffe, die unterhalb der oben angegebenen Limite toxisch wirken, sind zu beachten. Zudem ist es auch möglich, dass Expositionen dieser Grössenordnung durch unsachgemässe oder fahrlässige Verwendung bzw. Entsorgung von Stoffen oder durch unfallmässige Ereignisse durchaus zustande kommen können.

- Als säugertoxisch sollen in diesem Zusammenhang Stoffe gelten, welche eines der folgenden Kriterien erfüllen:

LD50 Ratte akut oral (Giftklasse 1 und 2)	< 50 mg/kg KG
NOEL Ratte subakut oral	< 5 mg/kg Tag
NOEL Ratte subakut inhal	< 0.05 mg/l.

Zweifellos nimmt die biologische Spezies Mensch auch im Umweltschutz eine Sonderstellung ein. Verglichen mit den Konzentrationen, welchen ein Mensch bei der Herstellung und bei der Anwendung von Chemikalien ausgesetzt sein kann, sind die in der Umwelt auftretenden Konzentrationen gering. Akute Wirkungen sind deshalb nicht zu erwarten, ausser bei ausserordentlich toxischen Stoffen. Zur Erfassung dieser Wirkungsart genügt es, die Stoffe der Giftklassen 1 und 2 in die Betrachtung einzuschliessen.

Allerdings kann die Exposition über lange Zeit andauern. Zur Abklärung der Frage, welche Stoffe bei langer Einwirkung niedrigster Konzentrationen für den Menschen eine Gefahr bedeuten, sind Langzeittoxizitätsstudien nötig. Die MPD-Angaben reichen zur Beantwortung dieser Frage nicht aus. Jedoch sind solche Wirkungen mittelbar über die Umwelt beim Menschen nur für Stoffe zu erwarten, für welche wegen der hohen Verbrauchsmenge, des schlechten Abbaus oder der Akkumulationstendenz mit einer permanenten Exposition gerechnet werden muss, als für Stoffe mit Eigenschaften, die unter den Kriterien A) und C) (vergl. Tabelle 1) erfasst werden.

- Ueber die Umweltrelevanz der Mutagenität ist man sich in Expertenkreisen zur Zeit noch nicht einig. Aus Gründen der Vorsicht schliessen wir mutagene Stoffe vorderhand in die Gruppe der weiter zu beurteilenden Stoffe mit ein.

4. Zweiter Beurteilungsschritt: Risikoeinschätzung

4.1 Vorgehen

Aus Schema 1 wird ersichtlich, nach welchem Prinzip wir die Risikoeinschätzung vornehmen:

Schema 1: Prinzip der Risikoeinschätzung

Frage 1: Spezielle Verwendung bzw. voraussichtliche Abfallbeseitigung des Stoffes?

Folgerung: Folgende Umwelteintritte sind zu beachten:

- Abwassereintrag
- Verbrennung
- Ablagerung in Deponie
- Direkter Bodeneintrag
- Direkter Gewässereintrag

Konsequenz: lokale Risikoeinschätzung nach 4.2 durchführen.

Frage 2: Zahlreiche verschiedene Verwendungen, leichtflüchtig, oder schlechter Abbau am Ort des Umwelteintritts?

Folgerung: Bei Gleichgewichtsverteilung bevorzugt betroffene(s) der folgenden Kompartimente ermitteln:

- Wasser
- Boden/Sediment
- Luft

Konsequenz: Zusätzliche globale Risikoeinschätzung nach 4.3 durchführen.

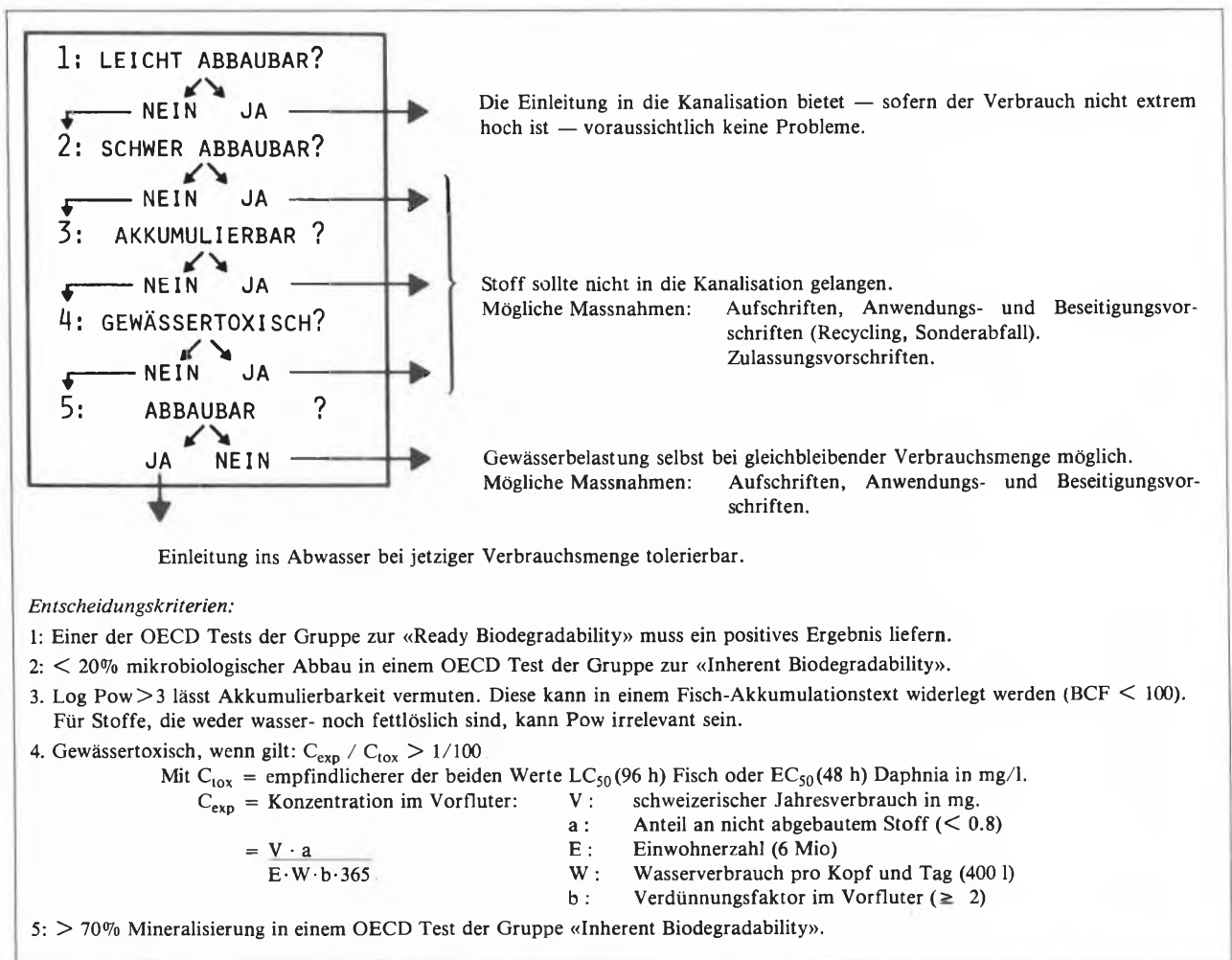
Zunächst fragen wir nach der Verwendung des Stoffs und damit indirekt auch nach seiner voraussichtlichen Abfallbeseitigung im Anschluss an die Verwendung. Die Antwort auf diese Frage erlaubt Rückschlüsse auf die voraussichtlichen Umwelteintritte des Stoffs. Da es sich bei dieser verwendungsbezogenen Beurteilung, wenn auch nicht um eine geographisch, so doch um eine vom primär betroffenen ökologischen Teilbereich her lokalisierbare Betrachtungsweise handelt, nennen wir diesen Teil die lokale Risikoeinschätzung.

Dabei sollen - einem Szenario gleich - Art, Ort, Menge und Frequenz des voraussichtlichen Eintrags des Stoffs in die Umwelt eruiert und sein anschliessendes Schicksal verfolgt werden. Diese Betrachtungsweise ist dann realistisch, wenn der Verwendungszweck des Stoffs bekannt, klar umrissen und eng begrenzt ist. Dies trifft insbesondere für Feinchemikalien zu. Für neue Grundstoffe, die gemäss dem Entwurf der Stoffverordnung anmeldepflichtig werden, sind bei der Anmeldung die Verwendungszwecke anzugeben und allfällige spätere Verwendungszwecke müssen nachgemeldet werden. Aus diesem Grunde halten wir die Expositionsabschätzung in der oben beschriebenen Art

für durchführbar und geben der lokalen Risikoeinschätzung den Vorzug.

Grundsätzlich ist es auch möglich, eine Expositionsabschätzung aufgrund der phys.-chem. Eigenschaften vorzunehmen. Derartige Betrachtungsweisen zielen darauf ab, das globale Risiko eines Stoffs einzuschätzen. Dazu gut geeignet scheint uns das von Mackay [16, 17, 18] entwickelte und z.B. auch von Wood [19] angewandte Fugazitätsprinzip. Mit den vom MPD geforderten Angaben (Wasserlöslichkeit, Dampfdruck, Adsorption-Desorption, Verteilungskoeffizient Oktanol/Wasser, Akkumulationsfaktor) muss für die Berechnung ein Gleichgewichtszustand

Schema 2: Abwassereintrag



Kommentar:

Die Fragen 2 und 5 sind basierend auf den MPD-Daten nicht beantwortbar. In Abhängigkeit der Ergebnisse des «Ready-Tests», der Verbrauchsmenge und eventueller weiterer Angaben liegt es im Ermessen des Experten, die Durchführung eines «Inherent-Tests» oder eines «Simulation-Tests» zu veranlassen.

Allein die Tatsache, dass es in Oberflächengewässern durch die Einleitung eines Stoffs ins Abwasser längerfristig zu einer Exposition kommt, werten wir ungeachtet dessen, ob dadurch toxische Auswirkungen direkt absehbar sind oder nicht, als etwas Negatives, das

es zu vermeiden gilt. Ist der Stoff selbst oder eines seiner Abbauprodukte ausgesprochen schlecht abbaubar, gehört er daher grundsätzlich nicht ins Abwasser, vorausgesetzt sein Verbrauch ist nicht vernachlässigbar klein. Wenn toxische Wirkungen oder Bioakkumulation nicht ausgeschlossen werden können, gehören auch abbaubare Stoffe nicht ins Abwasser.

Bei der Einschätzung möglicher toxischer Wirkungen genügt es hier, ausgehend von den LC_{50} -Werten, mit einem Sicherheitsfaktor 100 zu operieren, da zur Expositionsabschätzung sehr ungünstige Annahmen getroffen wurden.

angenommen werden und als Resultat erhält man nur *relative* Konzentrationen in den Kompartimenten Wasser, Boden/Sediment, Luft und Biota. Trifft man zusätzlich Annahmen über die Grössenverhältnisse der Kompartimente (relative Volumina), so erhält man die *relative* Mengenverteilung innerhalb der Kompartimente. Die Berechnung *absoluter* Konzentrationen ist zwar nach demselben Prinzip grundsätzlich möglich [20-26], erfordert aber zusätzlich Kenntnisse über Transportgeschwindigkeitskonstanten, Abbaugeschwindigkeitskonstanten und pro Zeiteinheit in die Umwelt eingetragene Stoffmenge.

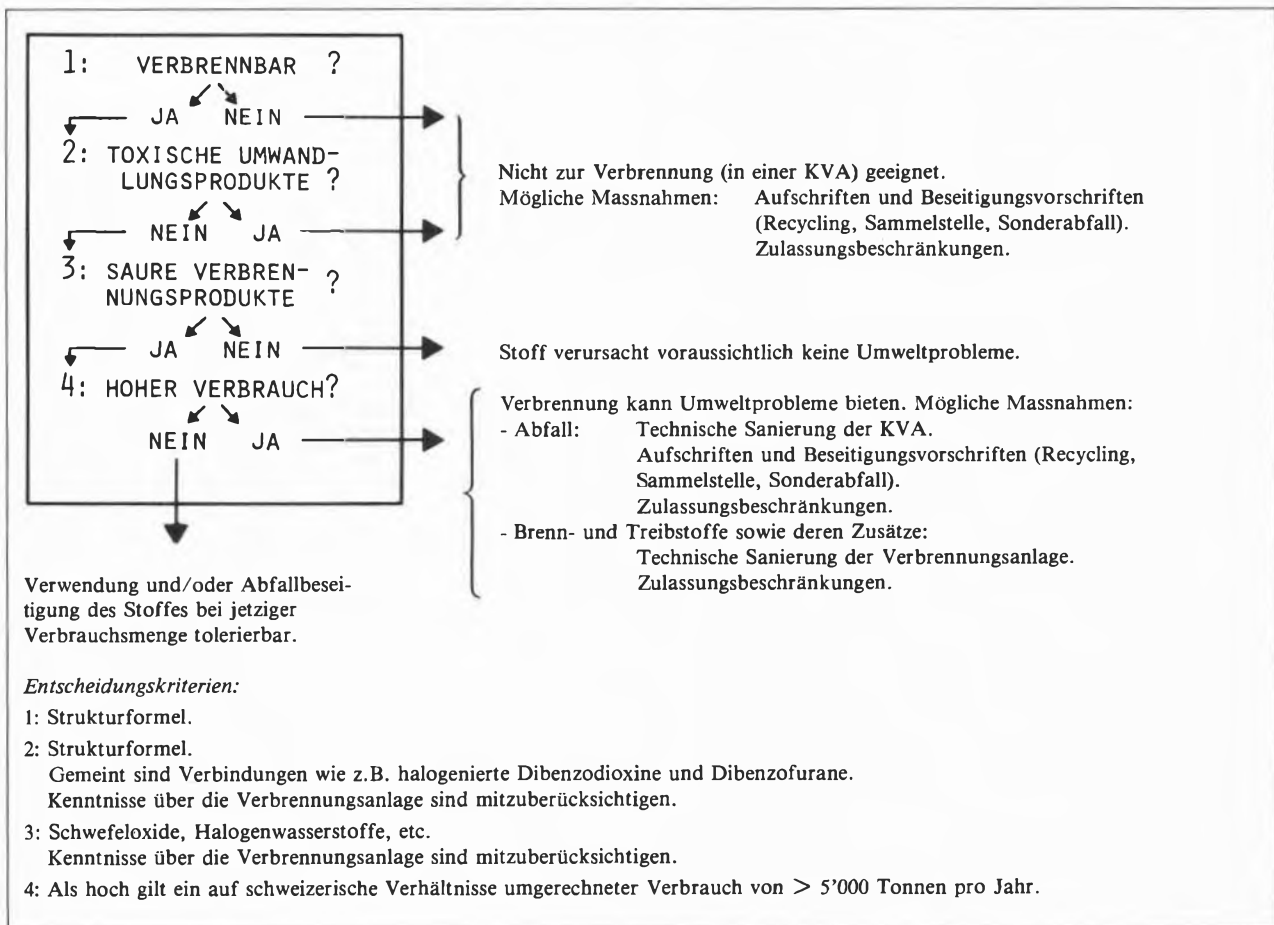
Für neue Stoffe in Publikumsprodukten erachten wir die globale Risikoeinschätzung nur als sinnvoll, wenn

- sie leichtflüchtig sind (*Henry*-Konstante $H > 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ oder in die Luft emittiert werden;
- sie zahlreiche diffuse Verwendungszwecke besitzen und dadurch auf zahlreiche verschiedene Arten in die Umwelt gelangen können, oder

- wenn die Abbaubarkeit am Ort des Eintritts in die Umwelt schlecht ist.

Für die praktische Durchführung schlagen wir ein Beurteilungssystem vor, das auf einem Frage-Antwort-Prinzip beruht. Wie aus den folgenden Diagrammen ersichtlich ist, sind die zur Risikoeinschätzung massgebenden Fragen in einem Kästchen untergebracht. Sie sind so gestellt, dass sie unter Beachtung der unter den Kästchen aufgeführten Entscheidungskriterien mit ja oder nein zu beantworten sind. Je nach Antwort wird man, den Pfeilen folgend, entweder zur nächsten Frage gelenkt oder man gelangt — falls der Pfeil aus dem Kästchen führt — zu einer fall-spezifischen vorläufigen Beurteilung, womit die *schematische* Risikoeinschätzung beendet ist (Ausnahme: Unter «Direkter Gewässereintrag» und «Direkter Bodeneintrag» führt der Pfeil wieder ins Kästchen zurück). Die Beurteilung ist verbal sehr allgemein gehalten: Sie gibt bloss stichwortartig an, worin das aufgedeckte Risiko besteht und mit welchen Massnahmen

Schema 3: Verbrennung



Kommentar:

Unter dem Titel «Verbrennung» werden Stoffe beurteilt, die bei ihrer Abfallbeseitigung voraussichtlich in eine KVA gelangen und solche, die verwendungsbedingt zur Verbrennung vorgesehen sind (Brenn- und Treibstoffe sowie deren Zusätze).

Die Frage nach sauren Abbauprodukten ist in vielen Fällen mit ja

zu beantworten. Diese unbefriedigende Tatsache bringt zum Ausdruck, dass zahlreiche Stoffe zur bereits jetzt bedrohlichen Belastung der Atmosphäre beitragen. Im Rahmen der hier vorzunehmenden Risikoeinschätzung kann bloss abgeklärt werden, ob der zu beurteilende Einzelstoff allenfalls einen wesentlichen Beitrag liefert oder nicht. Dies hängt vom Produktionsvolumen ab.

ihm allenfalls begegnet werden könnte. Wie gross das aufgedeckte Risiko nun tatsächlich ist und ob sich Massnahmen rechtfertigen, muss der Experte unter Mitberücksichtigung aller für diese Detailbeurteilung massgebenden Daten *ohne schematische Hilfe* entscheiden. Keinesfalls streben wir die Schematisierung von Entscheidungsmechanismen an; die Frage, ob und — wenn ja — an welche Auflagen das Inverkehrbringen eines Stoffes zu knüpfen ist, lässt sich nur nach detaillierter, fallspezifischer Betrachtung beantworten, wobei zusätzlich eine Nutzen-Risiko-Abwägung in die Überlegungen miteinzubeziehen ist. Die unter den Kästchen angegebenen Entscheidungskriterien sind grösstenteils diskutierbar. Wir haben sie aufgrund unseres heutigen Wissensstandes in der vor-

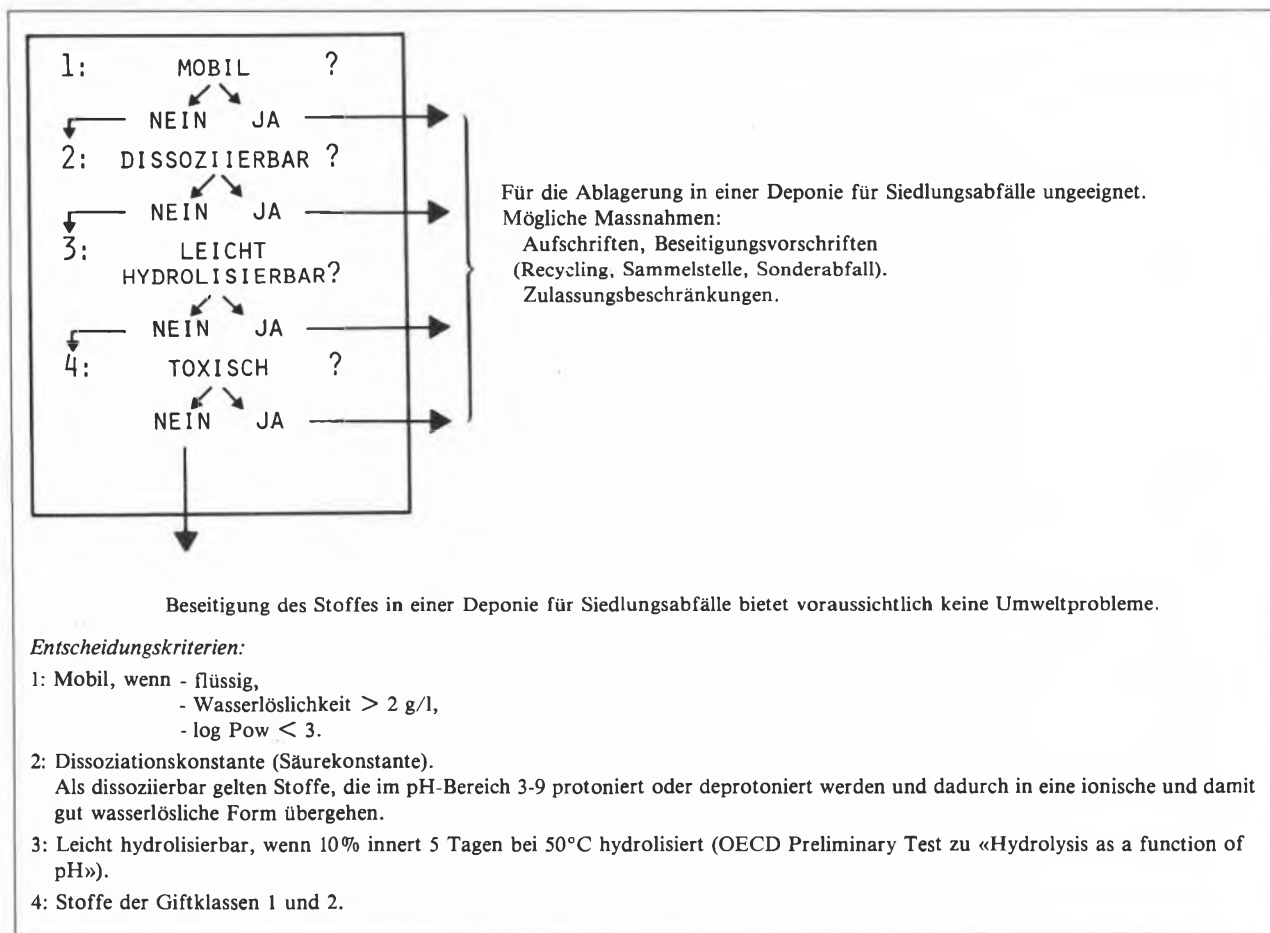
liegenden Form festgelegt. Sie werden sich nun in der Praxis zu bewähren haben; bestimmt werden in gewissen Fällen Änderungen unvermeidlich sein.

Zur besseren Übersicht ist in Anhang 2 aufgelistet, welche der MPD-Daten für die diversen Umwelteintritte und Kompartimente jeweils zur Stoffbeurteilung herbeigezogen werden können.

Gegenüber den sogenannten «Scoring Systems», bei welchen die einzelnen Angaben zu einem Stoff gepunktet und dadurch starr gewichtet werden, bietet dieses Vorgehen unseres Erachtens folgende Vorteile:

- Die Angaben können fallspezifisch gewichtet werden; insbesondere wirken sich unvorteilhafte Stoffeigenschaften nur dann auf die Risikoeinschätzung aus, wenn sie z.B. anwendungsbedingt auch tatsäch-

Schema 4: Ablagerung in einer Deponie für Siedlungsabfälle



Kommentar:

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Umweltbeurteilung neuer organischer Stoffe, die in *Publikumsprodukten* verwendet werden. Demzufolge muss an den Stoff die Anforderung gestellt werden, dass seine Ablagerung in einer Deponie für *Siedlungsabfälle* keine Umweltbelastung zur Folge hat. Für die Ablagerung ungeeignet sind mobile Stoffe und solche, die durch chemische oder biologische Prozesse in mobile Stoffe umgewandelt werden; sie stellen eine Gefahr für das Grundwasser und die Gewässer dar. Die Persistenz eines Stoffes wirkt sich bei der Ablagerung in eine Deponie nur in Kombination mit einer gewissen Mobilität nachteilig aus. Da zum anaeroben Abbauverhalten im allgemeinen keine Daten vorliegen

und auch keine international harmonisierten und gegenseitig anerkannten Testmethoden zu dessen Ermittlung existieren, können keine Anforderungen an die anaerobe Abbaubarkeit gestellt werden und diejenigen an die Mobilität müssen entsprechend strenger ausfallen.

Toxische Verbindungen gehören in grösseren Mengen oder höheren Konzentrationen grundsätzlich nicht auf eine für Siedlungsabfälle bestimmte Deponie.

Als Massnahme zur Verhinderung deponiebedingter Umweltbelastungen empfiehlt sich, dass Hersteller Produkte, die bzw. deren Reste (wie z.B. Lösungsmittel, Farben, Lacke etc.) einer speziellen Abfallentsorgung bedürfen, entsprechend kennzeichnen.

- lich bedeutungsvoll sind.
- Als Resultat der Beurteilung erhält man nicht eine Zahl, sondern direkte Hinweise darauf, wo die Risiken des jeweiligen Stoffs liegen oder was man zu deren Abschätzung zusätzlich zu den Minimalangaben über den Stoff wissen sollte. Es wird dadurch nicht der Eindruck erweckt, dass sich das Risiko, das die Verwendung eines Stoffs in sich birgt, mathematisch exakt quantifizieren oder numerisch mit demjenigen eines für die gleiche Verwendung vorgesehenen Alternativstoffs vergleichen lässt.
- Es ist klar durchschaubar, auf welchen Überlegungen die Risikoeinschätzung beruht. Fragen, die für

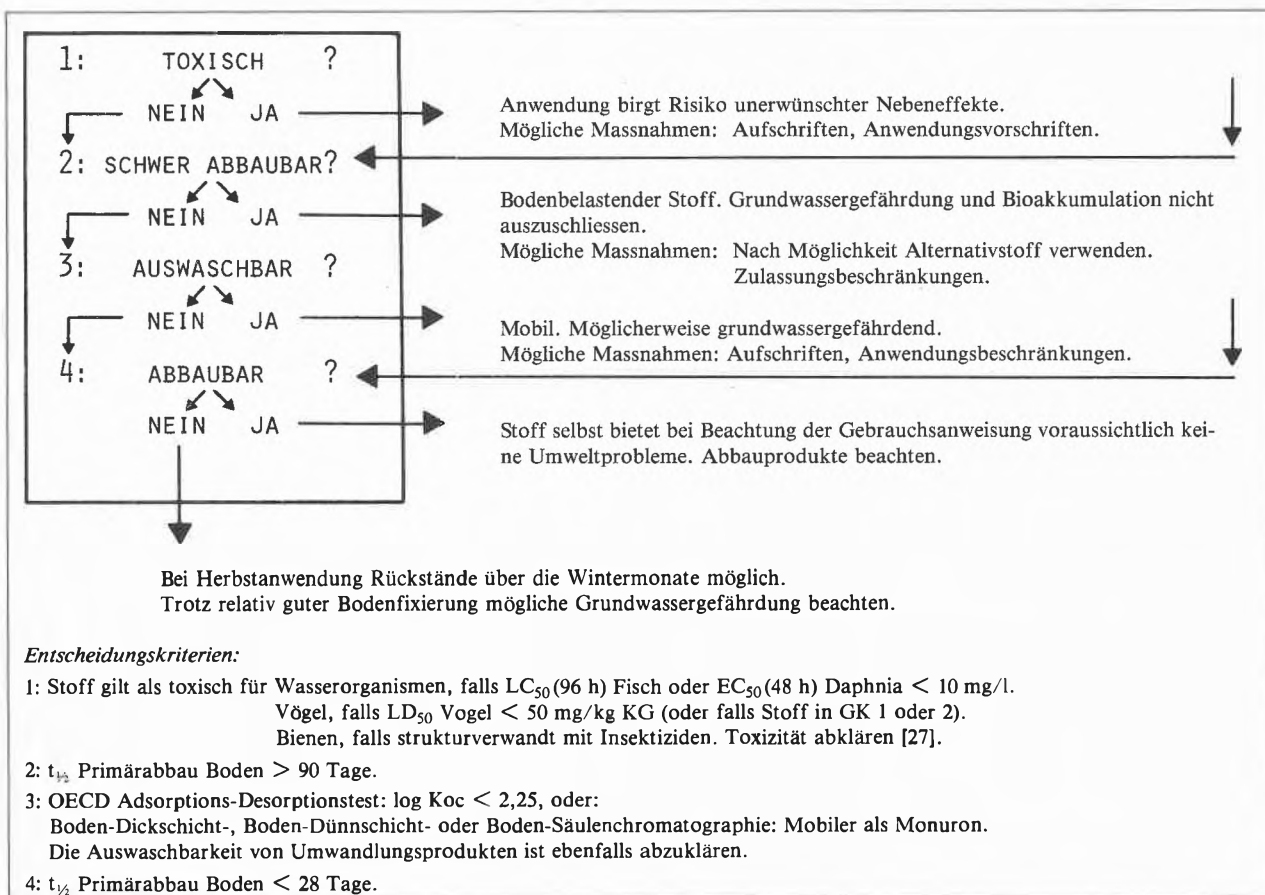
einen bestimmten Fall nicht relevant sein können, werden als irrelevant erkannt.

4.2 Lokale Risikoeinschätzung

Ein Stoff kann bei folgenden Gelegenheiten in die Umwelt gelangen:

- durch Verluste bei der Herstellung oder Verarbeitung;
- durch Unfälle bei der Lagerung oder beim Transport;
- während seiner Verwendung (ganz oder teilweise; unbeabsichtigt oder durch zielgerichteten Eintrag) oder
- bei der Beseitigung von Abfall.

Schema 5: Direkter Bodeneintrag



Kommentar:

Da aus dem direkten Bodeneintrag eines Stoffs zumindest eine Kurzzeiteexposition resultiert, ist das Auftreten akuter toxischer Wirkungen auf nicht zu bekämpfende Lebewesen selbst für gut abbaubare Stoffe nicht auszuschliessen und daher vorrangig abzuklären. Für Wasserorganismen toxische Stoffe dürfen wegen der Gefahr der oberflächlichen Abschwemmung nicht in unmittelbarer Nähe von Gewässern verwendet werden und müssen entsprechend gekennzeichnet werden (Aufschrift). Ungeachtet des Ergebnisses ist die Beurteilung weiterzuführen, weshalb nach Beantwortung von Frage 1 der Pfeil wieder ins Kästchen zurückführt. Nach Frage 3 führt der Pfeil ebenfalls wieder ins Kästchen zurück, da die nachfolgenden Abklärungen unabhängig vom Auswaschverhalten in jedem Fall durchzuführen sind.

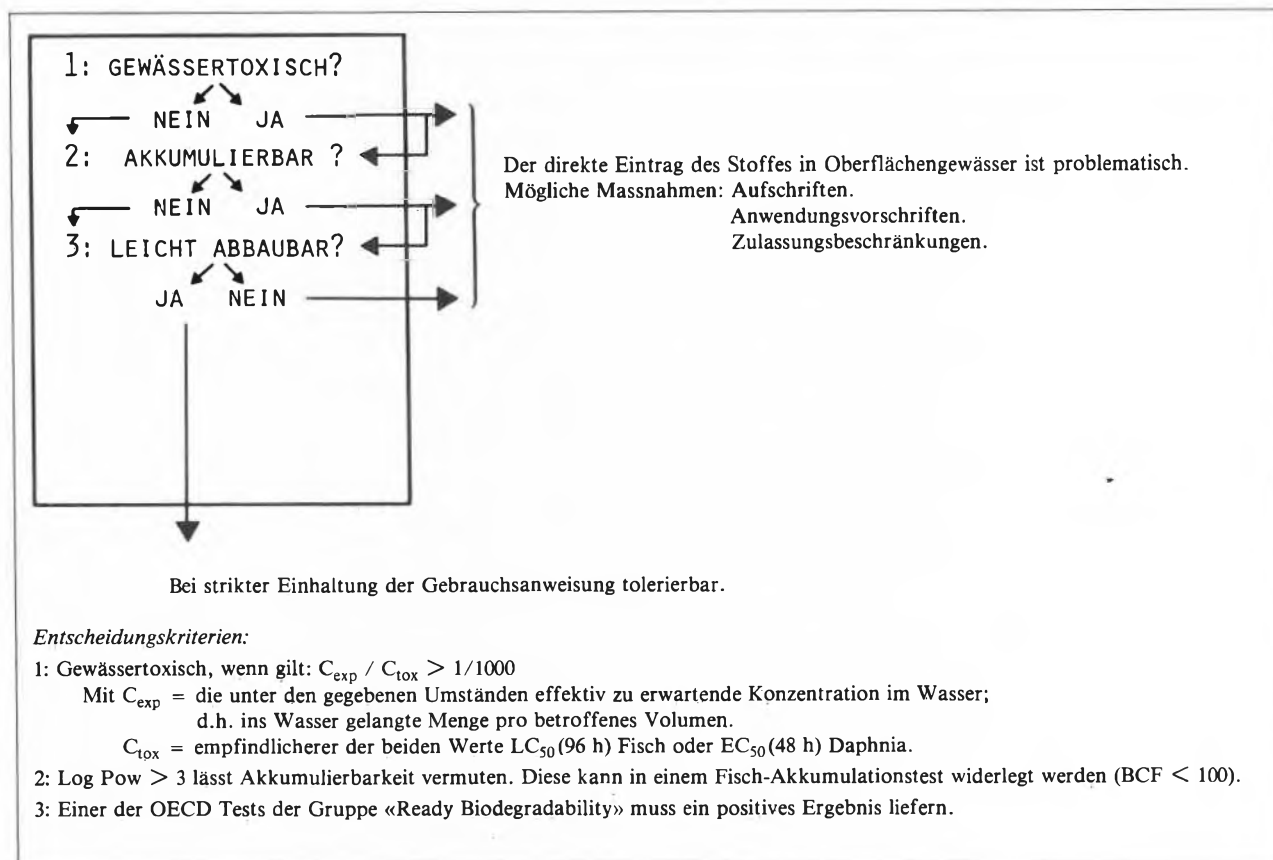
Die Beantwortung der aufgeworfenen Fragen kann Daten erfordern, die weit über das MPD hinausgehen. Da es sich bei vielen der unter «Direkter Bodeneintrag» behandelten Stoffe um bewilligungspflichtige Pestizide handelt, liegen zusätzliche Daten jedoch oft ohnehin vor. In anderen Fällen kann das Schema unter Umständen insofern nützliche Dienste leisten, als es den Experten darauf aufmerksam macht, dass die Durchführung zusätzlicher Tests möglicherweise angebracht wäre. Selbstverständlich müssen Pestizide nicht nur — wie im Schema 5 beschrieben — hinsichtlich ihres Umweltverhaltens beurteilt werden; unabhängig davon muss im Rahmen der Lebensmittelgesetzgebung abgeklärt werden, ob ihre Verwendung zu Rückständen in Lebensmitteln führt, und Langzeit-Toxizitätsstudien müssen zeigen, wo die tolerierbaren Grenzen liegen.

Bei der lokalen Risikoeinschätzung sind die orts- und fallspezifischen äusseren Randbedingungen beim Umwelteintritt mitzubedenken. In unseren Schemen 2-6 haben wir diese der Verwendung von Stoffen in Publikumsprodukten angepasst. Grundsätzlich können die Schemen 2-6 auch auf Stoffe angewandt werden, die in industriellen oder gewerblichen Prozessen anlässlich der Herstellung, der Verarbeitung oder der Verwendung in die Umwelt gelangen. Sie bedürfen allerdings einer Anpassung, da anlagespezifische Eigenschaften mitberücksichtigt werden müssten.

Ist ein Stoff in einem *Publikumsprodukt* enthalten und gelangt bei dessen Verwendung oder Beseitigung in die Umwelt, so lassen sich bei Kenntnis des Verwendungszwecks vernünftige Annahmen über Art und Ort des Umwelteintritts treffen. Unter Berücksichtigung der landesspezifischen Abfallentsorgungs-

praktiken sollte es daher möglich sein, eine schematische lokale Risikoeinschätzung vorzunehmen. Die dabei möglichen, zu berücksichtigenden Umwelteintritte sind in Schema 1 aufgelistet. Auf die lokale Risikoeinschätzung für den direkten Stoffeintrag in die Luft kann verzichtet werden, da in diesem Medium Ausbreitungsvorgänge sehr schnell sind und Publikumsprodukte nicht lokal in hohen Konzentrationen in die Luft abgegeben werden. Stoffe, die in die Luft emittiert werden, werden mit Ausnahme solcher, die mit den klassischen Schadstoffen aus Verbrennungsvorgängen im Zusammenhang stehen, daher im globalen Teil der Risikoeinschätzung behandelt und dort nur dann im Kompartiment Luft, wenn sie aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften auch tatsächlich die Tendenz zeigen, in der Luft zu verweilen.

Schema 6: Direkter Gewässereintrag



Kommentar:

In der Schweiz sind die Arbeiten zum Anschluss an Kläranlagen weit fortgeschritten. Aus diesem Grunde darf angenommen werden, dass — unfaulmässige oder missbräuchliche Einträge ausgenommen — nur noch folgende Fälle, wo Stoffe direkt in ein Oberflächengewässer gelangen, berücksichtigt werden müssen:

- Absichtlicher, anwendungsbedingter Eintrag (Beispiel: Ölbindemittel);
- Entleeren von Schwimmbädern und Kühlanlagen (Beispiel: Algizide)

- Auswaschung aus Gegenständen im Wasser oder in Ufernähe (Beispiel: Antifoulinganstriche)

Hier müssen strenge Anforderungen an Abbaubarkeit und Oekotoxizität gestellt werden. Die Fragen 2 und 3 sind in jedem Fall auch abzuklären. Deshalb führt der Pfeil wieder ins Kästchen zurück. Das Risiko der Abschwemmung von Pestiziden bei deren Verwendung in Gewässernähe wird unter «Direkter Bodeneintrag» behandelt; Pestizide, die für Wasserorganismen toxische Stoffe enthalten, sollten nicht in unmittelbarer Nähe von Gewässern verwendet werden.

4.3. Globale Risikoeinschätzung

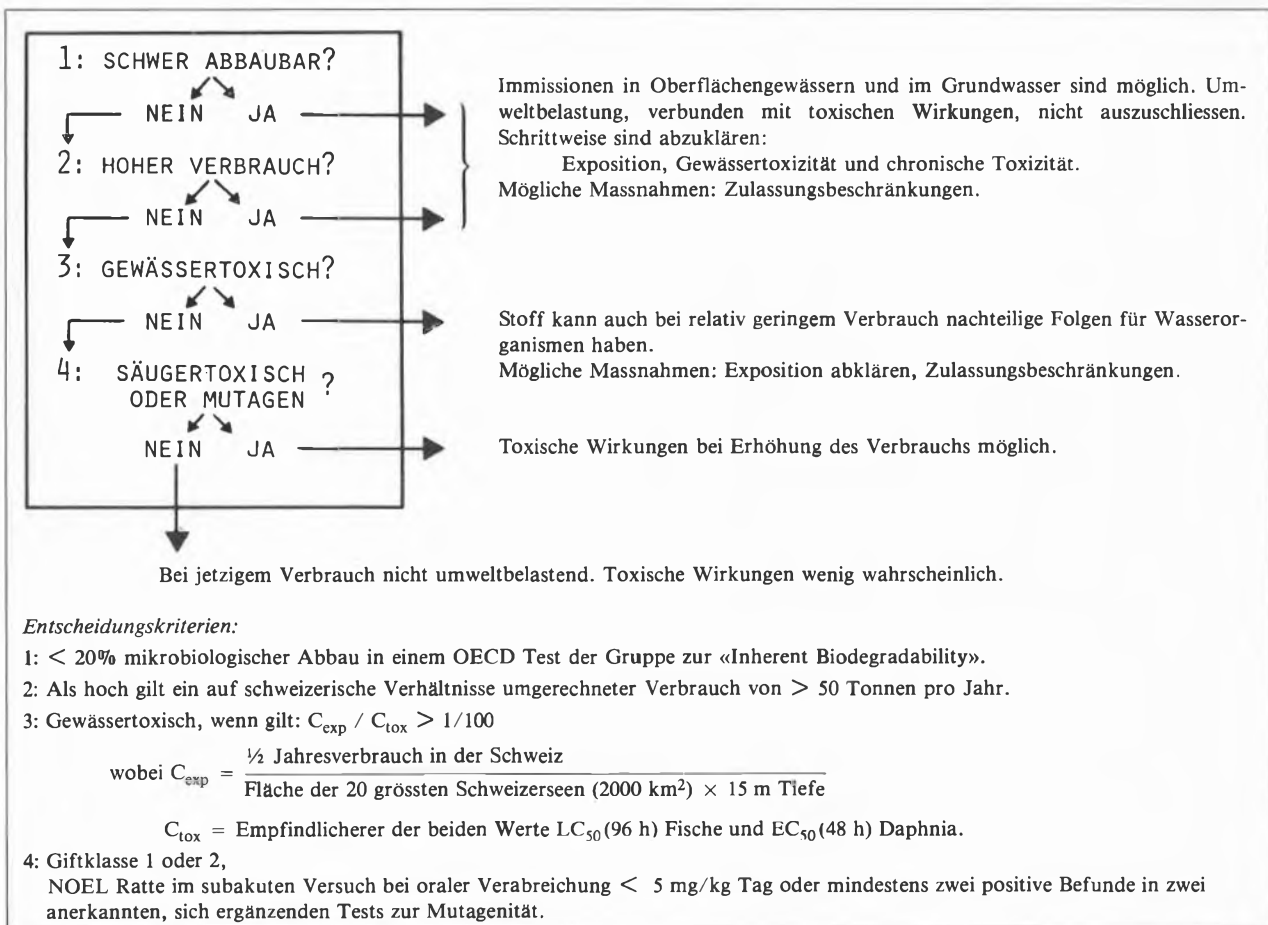
Aufgrund der unter Ziffer 4.1 einleitend beschriebenen Randbedingungen ist die globale Risikoeinschätzung nur für Stoffe vorzunehmen, für welche Immissionen in der Umwelt fernab vom Orte ihres Eintrags möglich scheinen.

Die MPD-Daten, die die Basis unserer Überlegungen bilden, erlauben bloss, relative Verteilungen zu berechnen; Vorhersagen über tatsächliche in der Umwelt zu erwartende Konzentrationen sind allein gestützt darauf nicht möglich. Die Rechnung vermag somit bloss aufzuzeigen, in welchem Teil der Umwelt der Stoff bei Gleichgewichtsverteilung bevorzugt hingelangen würde. Der Experte, der gewohnt ist, mit physikalisch-chemischen Daten umzugehen und sie zu interpretieren, entwickelt dafür auch ohne zu rechnen ein Gefühl. Da die Rechnung jedoch einfach ist und

zur Objektivierung dieses Gefühls beiträgt, ziehen wir es vor, sie durchzuführen. Da aber auf MPD-Stufe nur grobe Tendenzen aufgezeigt werden können, beschränken wir uns darauf, als Teilbereiche der Umwelt nur die drei Kompartimente «Wasser», «Luft» und «Boden/Sediment» zu definieren. Die Tendenz hin zum Kompartiment «Boden/Sediment» ist in der Lipophilie eines Stoffes begründet und zeigt gleichzeitig auch ein Bioakkumulationspotential auf.

Bei der globalen Risikoeinschätzung muss folgender Tatsache Rechnung getragen werden: Ergibt die Berechnung beispielsweise, dass ein Stoff bevorzugt im Wasser zu finden wäre, so ist — bedingt durch die Annahmen, die dafür getroffen wurden — sein Wegtransport aus diesem Medium in andere Kompartimente nicht mehr möglich. Grundsätzlich besitzt er somit nur noch die Möglichkeit, dort abgebaut zu

Schema 7: Wasser



Kommentar:

Die erste Frage ist basierend auf den MPD-Daten nicht beantwortbar. In Abhängigkeit des Ergebnisses des «Ready Tests», der Verbrauchsmenge, der Toxizität sowie der lokalen Risikoeinschätzung und deren Gewichtung liegt es im Ermessen des Experten, die Durchführung eines «Inherent Tests» zu veranlassen. Für schwer abbaubare Stoffe oder in Mengen über 50 Tonnen pro Jahr verbrauchte Stoffe muss mit Immissionen gerechnet werden und zusätzliche Abklärungen sind nötig. Bei Stoffen, die in Mengen

unter 50 Tonnen pro Jahr verbraucht werden, können selbst bei mässigem Abbau geringe Immissionen nicht ausgeschlossen werden. Dies ist, falls die Stoffe ein grosses Gefährdungspotential für Wasserorganismen besitzen, nicht tolerierbar. Bei der Einschätzung möglicher gewässertoxischer Wirkungen genügt es hier, ausgehend von den LC_{50} -Werten mit einem Sicherheitsfaktor 100 zu operieren, da die Expositionsabschätzung im Unterschied zu Schema 6 auf ungünstigen Annahmen beruht und einen zusätzlichen Sicherheitsfaktor beinhaltet.

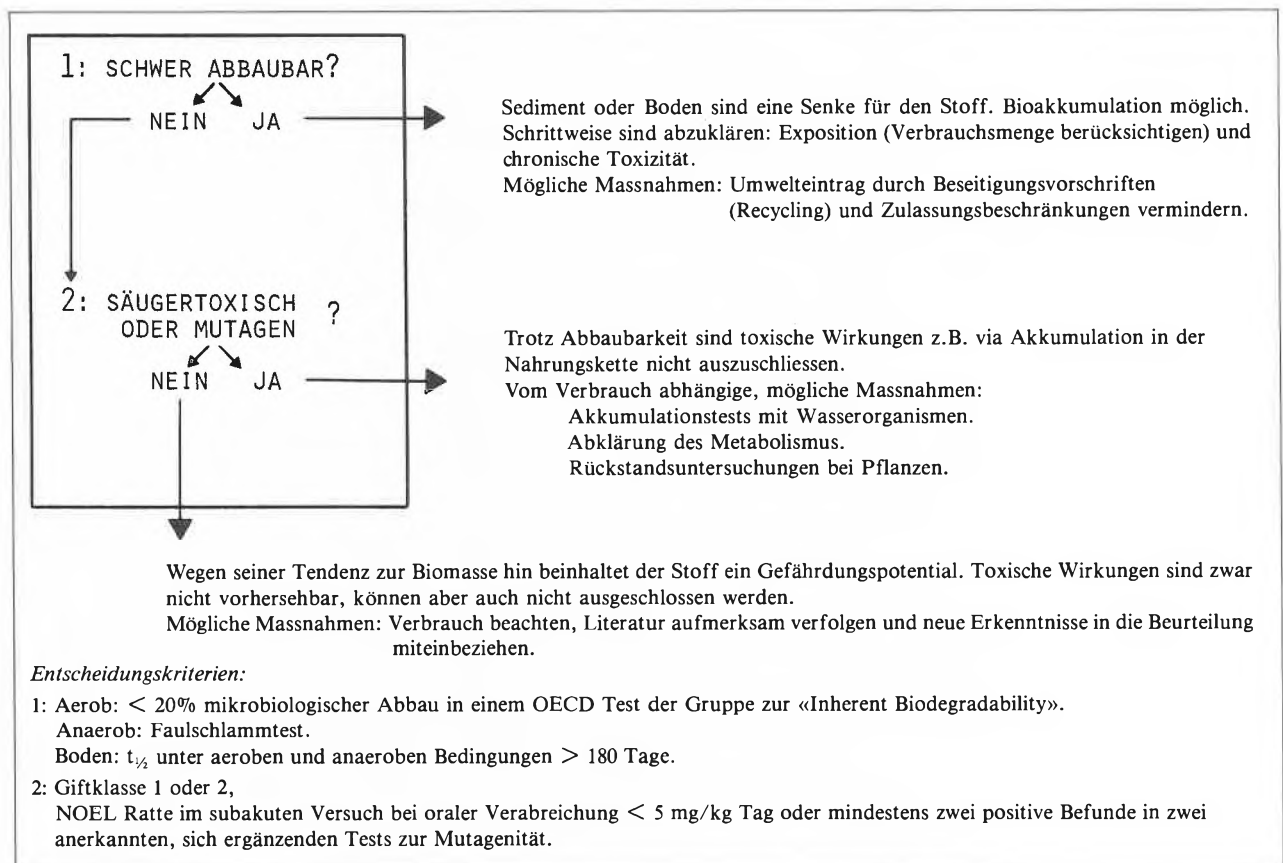
werden, oder — vorausgesetzt seine Produktion wird nicht eingestellt — sich dort anzureichern; selbstverständlich immer vorausgesetzt, die unter 4.1 aufgeführten Randbedingungen seien erfüllt und eine globale Betrachtungsweise sei sinnvoll. Da aber gerade eine Anreicherung unerwünscht ist, muss gefordert werden, dass er dort abbaubar ist. Weil in der globalen Betrachtungsweise der Eintrag nicht direkt und punktuell ins jeweilige Kompartiment erfolgt, könnten sich schädliche Konzentrationen auch im ungünstigen Fall nur langsam aufbauen. Daher muss nur grundsätzliche und nicht rasche Abbaubarkeit gefordert werden.

5. Diskussion

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Kenntnis der von der OECD-MPD-Liste geforderten Daten vorausgesetzt. Wir haben aber unser Beurteilungssystem so konzipiert, dass allfällig vorhandene zusätzliche Angaben in die Beurteilung miteinbezogen werden können.

Um im Rahmen des ersten Beurteilungsschritts, der Gefahreinschätzung, den Entscheid zu fällen, ob eine Risikobeurteilung durchgeführt werden muss oder nicht, reichen die MPD-Daten aus. Dies trifft für den zweiten Beurteilungsschritt, die Risikoeinschätzung, nur bedingt zu. Dennoch lässt sich — so glauben wir

Schema 8: Boden / Sediment



Kommentar:

Die Beschränkung auf nur drei Kompartimente bedeutet, dass auf eine Unterscheidung von Gewässer- und Festlandboden verzichtet wird. Ins Kompartiment «Boden/Sediment» gelangen alle Stoffe, die ein gutes Sorptionsvermögen in organischem Material aufweisen. Diese Eigenschaft ist — keine anderen nachteiligen Stoffeigenschaften vorausgesetzt — positiv zu werten, falls der primäre Eintrag in die Umwelt direkt und absichtlich auf den terrestrischen Boden erfolgt, da sie gleichbedeutend ist mit guter Bodenfixierung. Dagegen kann sie sich negativ auswirken, falls der primäre Eintrag in andere Kompartimente erfolgt: In diesem Fall kann Bioakkumulation nicht ausgeschlossen werden.

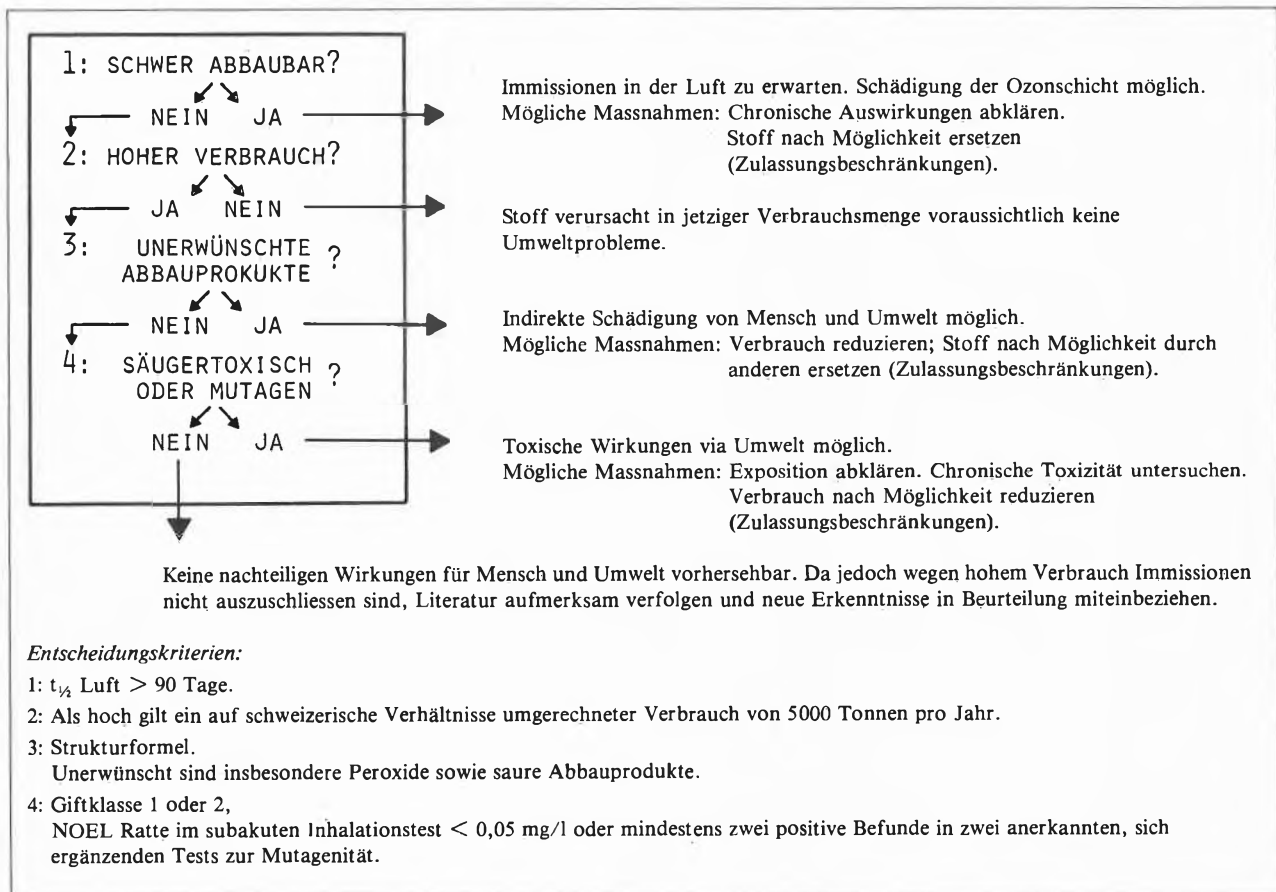
Die erste Frage kann, basierend auf den MPD-Daten, nur beantwortet werden, falls ein positiver «Ready-Test» vorliegt. In allen anderen Fällen muss der Experte entscheiden, ob zur Klärung dieser Frage die Durchführung eines Tests angeordnet werden muss oder nicht. Dieser Entscheid hängt vom mengenmässigen Verbrauch sowie von den Toxizitätsdaten ab. Je nach Ergebnis der lokalen Risikoeinschätzung kann sich das Beantworten von Frage 1 unter Umständen auch erübrigen. Die Frage, welcher Test allenfalls durchgeführt werden muss, hängt von den Verwendungszwecken des Stoffes ab. Gefordert wird nur der Nachweis der grundsätzlichen Abbaubarkeit des Stoffes. Dieser kann wahlweise durch einen der aufgeführten Tests erbracht werden, auch wenn die aufgeführten Grenzwerte nicht korrelieren.

wenigstens — ein vernünftiges Resultat erzielen: Im günstigeren Fall lassen sich die gestellten Fragen anhand der wenigen Angaben beantworten und ein zu beachtendes Risiko kann aufgedeckt werden, zumindest aber sollte augenfällig werden, ob — und wenn ja, welches — Datenmaterial aussteht. Ob es sinnvoll oder gar unerlässlich ist, zur Beschaffung weiterer Informationen zusätzliche Tests durchzuführen, liegt im Ermessen des Experten und muss im Dialog zwischen Behörde und Industrie geklärt werden. Es muss auch darauf geachtet werden, dass die Möglichkeiten, welche sich aus den in jüngster Zeit vermehrt erforschten Struktur-Aktivitätsbeziehungen ergeben, ausgenützt werden.

Ein mit Hilfe des Schemas aufgedecktes Risiko sollte in jedem Fall unter Miteinbezug aller zur Verfügung stehenden Angaben — ohne einem Schema zu folgen

— auf seine Signifikanz hin untersucht werden. Weist umgekehrt die schematische Beurteilung nicht speziell auf Risiken hin, so darf daraus nicht geschlossen werden, dass der Stoff abschliessend beurteilt ist und Umweltprobleme für alle Zukunft ausgeschlossen werden können. Die Forderung nach einer gelegentlichen Neubeurteilung begründet sich wie folgt: Die Konzentration eines Stoffs in irgendeinem Teilbereich der Umwelt ist eine Funktion stoffspezifischer Eigenschaften (Abbaubarkeit; phys. chem. Eigenschaften), nicht-stoffspezifischer Eigenschaften (Verbrauchsmenge; Art der Verwendung) und milieuspezifischer Eigenschaften. Die stoffspezifischen Eigenschaften ändern sich nicht. Für die milieuspezifischen Eigenschaften haben wir für die diversen Umwelteintritte (lokale Risikoeinschätzung) und Kompartimente (globale Risikoeinschätzung) Annahmen getroffen. Selbst

Schema 9: Luft



Kommentar:

Das MPD enthält keine Angaben zur Abbaubarkeit eines Stoffs in der Atmosphäre. Es existiert dazu zur Zeit auch noch kein von einer internationalen Organisation empfohlener Routinetest. Gewisse Voraussagen zum photolytischen Abbau lassen sich aus der chemischen Struktur und dem UV-Spektrum ableiten. Selbstverständlich handelt es sich dabei nur um grobe qualitative Schätzungen. Selbst wenn ein Testergebnis vorliegt, sind kaum exakte Angaben zur Halbwertszeit zu erwarten, da bei der Interpretation von Labortests

mit künstlichen Lichtquellen deren Übertragbarkeit auf Umweltverhältnisse nach wie vor Schwierigkeiten bereitet.

Die Frage nach unerwünschten Abbauprodukten ist in vielen Fällen mit ja zu beantworten; dies bedeutet, dass zahlreiche Stoffe zur bereits jetzt bedrohlichen Belastung der Atmosphäre beitragen. Im Rahmen der hier vorzunehmenden Risikoeinschätzung kann bloss abgeklärt werden, ob der zu beurteilende Einzelstoff allenfalls einen wesentlichen Beitrag liefert oder nicht. Dies hängt vom Verbrauch ab.

wenn sich diese Annahmen bewähren, bleibt das Resultat der Expositionsabschätzung abhängig von variablen Grössen, nämlich den nicht-stoffspezifischen Eigenschaften. Eine Neubeurteilung ist daher insbesondere bei signifikanter Erhöhung des Verbrauchs oder im Falle neuer, andersartiger Anwendungen des Stoffs unerlässlich. Die Erfahrungen mit sich bereits im Verkehr befindlichen Stoffen bestätigen, dass selbst die Verwendung leicht abbaubarer Stoffe in der Umwelt nachweislich zu einer Umweltbelastung führen kann, vorausgesetzt ihr Verbrauch ist hoch genug.

Literaturverzeichnis

- 1 Toxic Substances Control Act, 11. Okt. 1976 15 U.S.C § 2601 et seq., PL 94-469.
- 2 Law Concerning the Examination and Regulation of Manufacture, etc. of Chemical Substances, Law No. 117, October 16, 1973. Der Gesetzesentwurf ist in englischer Sprache veröffentlicht in: Chemical Products Safety Division, Basic Industries Bureau, Ministry of International Trade & Industry: The Chemical Substances Control Law in Japan. Tokyo 1977. Eine deutsche Übersetzung findet sich in Bothe (Hrsg.): Ausländisches Umweltrecht IV — Umweltschutz in Japan — Beiträge zur Umweltgestaltung A 38, Berlin 1976.
- 3 Richtlinien des Rates vom 18. September 1979 zur sechsten Änderung der Richtlinie 67/548/EWG zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe (79/831/EWG), Amtsblatt der EG Nr. L 259 v. 15.10.79, 10.
- 4 Bundesgesetz über den Schutz der Umwelt (Umweltschutzgesetz [USG]) vom 7. Oktober 1983; 2. Titel, 2. Kapitel: Umweltgefährdende Stoffe.
- 5 OECD Decision of the Council, Concerning the Minimum Set of Data in the Assessment of Chemicals. (Adopted by the Council at its 575th Meeting on 8th Dec. 1982).
- 6 Chemicals in the Environment
Chemicals testing and hazard ranking — the interaction between science and administration
International Symposium Lyngby-Copenhagen-Denmark 18.-20.10.82.
Editors K. Christiansen, B. Koch, F. Bro Rasmussen: Distributed by DIS Congress Service, Linde Allé 48, DK-2720 Vanlose, Denmark.
 - a) J. Hushon: 435, Survey of scoring systems for hazard ranking.
 - b) A.W. Klein, W. Haberland: 1419, Environmental hazard ranking of new chemicals based on Directive 79/831/EEC, Annex VII.
 - c) J.M. Jouany, M. Vaillant, B. Blarez, R. Cabridenc, M. Ducloux, S. Schmitt: 367, Approach to hazard assessment by a qualitative system based on interaction concept between variables.
 - d) P.R. Hinchcliffe: 409, Environmental hazard assessment of new chemicals using level zero data.
 - e) R. Ferm: 388, Systems and models for hazard assessment and ranking of chemicals.
- 7 Workshop on the environmental scoring of chemicals. Siehe dazu:
 - R.H. Ross, J. Welch: EPA 560/10. 78/001, 1980
Proceedings of the EPA workshop on the environmental scoring of chemicals.
 - J.L. Welch, R.H. Ross: Env. Toxicology and Chemistry 1, 95, 1980;
An approach to scoring toxic chemicals for environmental effects.
- 8 F. Schmidt-Blek, W. Haberland, A.W. Klein: Chemosphere 11, 383 (1982).



Hulda Barben

promovierte 1966 zum Dr. phil. nat. an der Universität Bern mit einer Dissertation über allelspezifische Suppressormutationen in der Hefe *Schizosaccharomyces pombe*. Sie nützte ein Postdoctoral-Jahr an der Case Western Reserve University, Ohio, USA, um die Kenntnisse und Erfahrungen auf dem Gebiet der biochemischen Genetik zu vertiefen. Daraufhin leitete sie die Gruppe Biologie im Science Information Exchange-

Büro der Smithsonian Institution in Washington, D.C., USA, befasste sich mit der Registrierung von Pflanzenschutzmitteln in der Firma Ciba-Geigy AG und war im wissenschaftlichen Informations- und Dokumentationsdienst der Firma Hoffmann-La Roche & Co. AG tätig. Seit 1974 ist Frau Dr. Barben Mitarbeiterin des Bundesamtes für Umweltschutz. 1981 wurde sie Leiterin der neu geschaffenen Sektion Umweltgefährdende Stoffe, in deren Aufgabenbereich die Behandlung von Umweltproblemen bei der Verwendung von Chemikalien fällt.



Andreas Weber

nahm 1970 das Chemiestudium an der Universität Bern auf. 1978 schloss er mit einer Doktorarbeit über die Darstellungsmöglichkeiten der «unmöglichen» Moleküle Triäfulven und Calicen ab. Danach war er für weitere 2 Jahre in der Gruppe von Prof. M. Neuenschwander in der synthetischen Forschung auf dem Gebiet der Cyclopropane und Cyclopropene tätig. 1981 wechselte er ans Bundesamt für Umweltschutz, wo er

sich seither vorwiegend der Umweltbeurteilung von Chemikalien sowie den dafür notwendigen Beurteilungsgrundlagen widmet.

- 9 S. Allison: Swiss Chem 4 (12), (1982).
- 10 S. Allison: Swiss Chem 5 (3), 21 (1983).
- 11 W. Stumm, R. Schwarzenbach, L. Sigg: Angewandte Chemie 95 (5), 339 (1983).
- 12 Chemical Control in Legislation. An international glossary of key terms. OECD, Paris 1982.
- 13 ECETOC Technical Report No 13, 1984. The EEC Sixth Amendment: A. Guide to Risk Evaluation for Effects on the Environment.
- 14 OECD Guidelines for Testing of Chemicals, Paris 1981.
- 15 OECD Provisional DIG's (Data Interpretation Guides), May 1983.
- 16 D. Mackay: Env. Sci. and Technol. 13 (10): 1218-1223, 1979.
- 17 D. Mackay, S. Paterson: Env. Sci. and Technol., 15, 1006, 1981.
- 18 D. Mackay, S. Paterson: Env. Sci. Technol. 16, 654 A, 1982.
- 19 W.P. Wood, 1981. Comparison of environmental compartmentalization approaches. OECD Chemicals Group, Working Party of Exposure Analysis (EXPO). Room Doc. 80.21.
- 20 D. Mackay, S. Paterson: Chemosphere 12 (2), 143, 1983.
- 21 R.F. Addison, S. Paterson, D. Mackay: Chemosphere 12 (6), 827, 1983.

22 J.M. Hushon et al., Chemosphere 12 (6), 887, 1983.
 23 W. Klöpfer, G. Rippen, R. Frische: Ecotox. and Env. Safety 6, 294, 1982.
 24 D. Mackay, S. Paterson, M. Joy: Chemosphere 12 (9), 1193, 1983.
 25 D. Mackay, M. Joy, S. Paterson: Chemosphere 12 (7/8), 981, 1983.
 26 K. Figge, J. Klahn, J. Koch: Regulatory Toxicology and Pharmacology 3, 199, 1983.
 27 L. Gerig: Mitteilungen für die Schweizerische Landwirtschaft 29 (1/2), 19, 1981.

Anhang 1

Minimal erforderliche Daten für die Marktzulassung neuer chemischer Substanzen (OECD-MPD)

Angaben zur chemischen Identifizierung

- Bezeichnung gemäss einer international anerkannten Nomenklatur, z.B. IUPAC
- Weitere Bezeichnung
- Strukturformel
- CAS-Nummer
- Spektraldaten («finger-print spectra» der Substanz in reiner und technischer Form)
- Reinheit der technischen Form
- Bekannte Verunreinigungen und ihr Anteil an Gewichtsprozenten
- Wesentliche (für den Zweck des Verkaufs) Zusätze und Stabilisatoren sowie ihr Anteil in Gewichtsprozenten

Angaben zur Herstellung/Verwendung/Beseitigung

- Voraussichtliche Herstellungsmenge (Tonnen pro Jahr)
- Vorgesehene Verwendungszwecke
- Empfehlungen für die Beseitigung
- Voraussichtliche Beförderungsarten

Empfehlungen betreffend Vorsichtsmassnahmen und Sofortmassnahmen bei Unfällen

Nachweis- und Bestimmungsmethoden

Angaben über die physikalisch-chemischen Eigenschaften

- Schmelzpunkt
- Siedepunkt

Anhang 2:

Zusammenstellung der MPD-Daten nach Verwendbarkeit

a) *Lokale Risikoeinschätzung*

Zur Ermittlung der Umwelteintritte notwendig: Verwendungszweck

<i>Abwassereintrag</i>	<i>Verbrennung</i>	<i>Deponie</i>	<i>Direkter Bodeneintrag</i>	<i>Direkter Gewässereintrag</i>
Bioabbau	Strukturformel	Wasserlöslichkeit	Bioabbau	Bioabbau
Verteilungskoeffizient	Herstellungsmenge	Verteilungskoeffizient	Wasserlöslichkeit	Verteilungskoeffizient
Adsorption/Desorption		Adsorption/Desorption	Verteilungskoeffizient	Fischtoxizität
Fischtoxizität		Hydrolyse	Adsorption/Desorption	Daphnientoxizität
Daphnientoxizität		Dissoziation	Hydrolyse	Algentoxizität
Algentoxizität		Akute Toxizität	Dissoziation	
Hydrolyse		Herstellungsmenge	Fischtoxizität	
Herstellungsmenge			Daphnientoxizität	
			Algentoxizität	
			Akute Toxizität	

b) *Globale Risikoeinschätzung*

Zur Berechnung der Kompartimentalisierung notwendig: Dampfdruck, Wasserlöslichkeit, Verteilungskoeffizient, Adsorption/Desorption

<i>Wasser</i>	<i>Boden/Sediment</i>	<i>Luft</i>
Bioabbau	Bioabbau	Strukturformel
Herstellungsmenge	Herstellungsmenge	Spektraldaten
Fischtoxizität	Verwendungszweck	Herstellungsmenge
Daphnientoxizität	Akute Toxizität	Akute Toxizität
Algentoxizität	Subakute Toxizität	Subakute Toxizität
Akute Toxizität	Mutagenität	Mutagenität
Subakute Toxizität		
Mutagenität		

- Dichte
- Dampfdruck
- Wasserlöslichkeit
- Verteilungskoeffizient
- Hydrolyse*
- Spektraldaten
- Adsorption/Desorption*
- Dissoziationskonstante
- Teilchengrösse*

Angaben zur akuten Toxizität

- Akute orale Toxizität
- Akute dermale Toxizität
- Akute Inhalationstoxizität
- Reizung der Haut
- Sensibilisierung der Haut
- Reizung der Augen

Angaben zur subakuten Toxizität

(Toxizität bei wiederholter Verabreichung)
 14-28 Tage, wiederholte Verabreichung

Angaben zur Mutagenität

Angaben zur Oekotoxizität

- Fische - LC₅₀: mindestens 96 Stunden Einwirkungsdauer
- Daphnien - Einfluss auf die Vermehrung;
14 Tage Einwirkungsdauer
- Algen - Wachstumshemmung; 4 Tage Einwirkungsdauer

Angaben zur Abbaubarkeit/Akkumulierbarkeit

- Bioabbau: Auswahltest
- Bioakkumulationspotential: . Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser
. Fettlöslichkeit
. Wasserlöslichkeit
. Abbaubarkeit

* Für das MPD ist nur der Auswahltest durchzuführen.

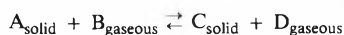
Untersuchungen von heterogenen Festkörperreaktionen

Armin Reller

Anorganisch-chemisches Institut, Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich

Abstract

The elucidation of the mutual dependence of sample specific properties, actual experimental conditions and the mechanistic course respectively of heterogeneous solid state reactions generally described by the equation



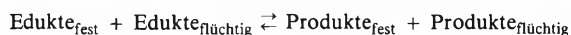
is presented by means of compositional, structural and morphological studies on selected systems such as polycondensates, solid complexes and ternary metal oxides.

1. Einleitung

Untersuchungen von heterogenen Festkörperreaktionen haben zum Ziel, die im Verlauf einer Zersetzung einer festen Phase oder einer Reaktion eines Festkörpers mit einem Gas im mikroskopischen, wenn möglich atomaren Bereich ablaufenden Prozesse mit den im makroskopischen Bereich beobachtbaren Veränderungen zu korrelieren und daraus die Gesetzmässigkeiten ihrer gegenseitigen Abhängigkeit respektive Beeinflussung zu erfassen. Dadurch lassen sich grundsätzliche Kenntnisse der chemischen Reaktivität fester Stoffe sowie der damit direkt verbundenen Änderungen deren physikalischen Eigenschaften erarbeiten (siehe z.B. [1]).

Die in diesem Beitrag beschriebenen Untersuchungen an ausgewählten Systemen zeigen, dass heterogene Festkörperreaktionen einerseits durch substanzspezifische Eigenschaften wie chemische Zusammensetzung, Struktur und Morphologie, andererseits durch die jeweiligen äusseren Reaktionsbedingungen, d.h. Temperatur, Druck und Atmosphäre gesteuert werden.

Eine allgemeine Formulierung der Reaktionstypen, die in der Folge vorgestellt werden, ergibt:



2. Reaktionen des Typs Edukt_{fest} → Produkt(e)_{flüchtig}

Neben Sublimationsprozessen kennt man eine grosse Anzahl von vor allem thermischen Abbaureaktionen fester anorganischer und organischer Stoffe, die unter vollständiger Bildung von gasförmigen Produkten ablaufen. Zu dieser Klasse von heterogenen Festkörperreaktionen gehören beispielsweise die gut untersuch-

ten thermischen Zersetzungen von festen Treibstoffen sowie Explosivstoffen, dann aber auch von molekular aufgebauten organischen Verbindungen und Kunststoffen. Resultate derartiger Untersuchungen sind sehr wichtig für die sicherheitstechnische Überwachung sowie die Optimierung von industriellen Produktionsprozessen.

Moderne thermoanalytische Messmethoden wie Thermogravimetrie (TG), Differenzthermoanalyse (DTA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) und thermomechanische Untersuchungen erlauben es, an Probenmengen von wenigen Milligrammen Gewicht quantitative Messungen von Gewichtsänderungen und/oder Wärmetönungen in Funktion von Temperatur und weiteren experimentellen Parametern wie Druck und Atmosphäre vorzunehmen, wobei die Resultate genaue Angaben bezüglich der thermischen Stabilität im allgemeinen sowie bezüglich auftretender Phasenumwandlungen oder Abbaureaktionen zulassen. Abb. 1 zeigt eine thermogravimetrische Messung

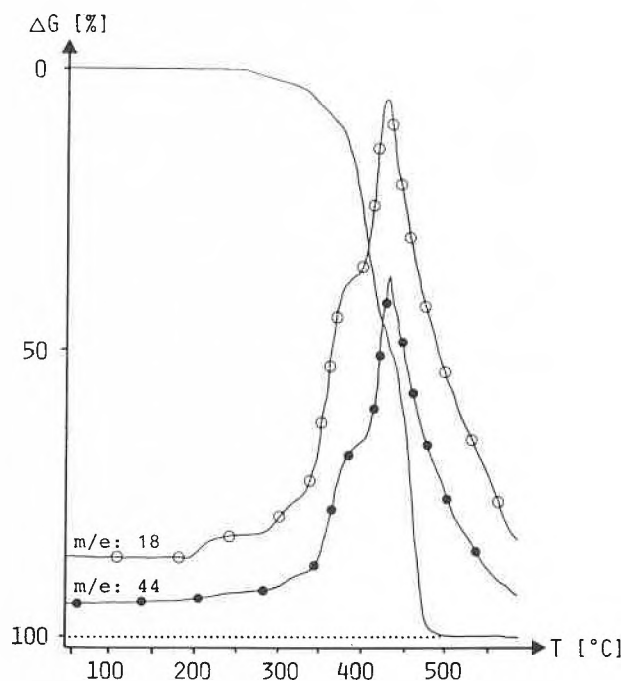


Abb. 1: TG/MS - Messung der Zersetzung einer PVC-Probe unter reinem Sauerstoff (— TG; —○— H₂O; —●— CO₂)

der Verbrennung von PVC in reinem Sauerstoff. Aus dem Verlauf der TG-Kurve geht hervor, dass sich dieser Kunststoff unter vollständiger Bildung von flüchtigen Produkten zersetzt. Die Identifikation flüchtiger Reaktionsprodukte wie CO_2 und H_2O wurde in diesem Falle mit Hilfe eines simultan arbeitenden Massenspektrometers vorgenommen. Analoge TG/MS-Messungen unter verschiedenen Atmosphären oder unter Vakuum erlauben auch den selektiven Nachweis der entstehenden chlorierten Kohlenwasserstoffe.

Die Kombination thermoanalytischer Methoden mit simultan messenden selektiven Untersuchungsmethoden wie Massenspektrometrie oder Gaschromatographie erweist sich als äusserst günstig hinsichtlich der Erfassung quantitativer und qualitativer stofflicher Änderungen, die im Verlauf thermischer Zersetzungen fester Stoffe auftreten. Der Anwendungsbereich erstreckt sich von den obengenannten Stoffklassen über die Charakterisierung von Verbrennungsprozessen von Graphiten unterschiedlicher Herkunft [2] bis zur Analytik von Immissionsprodukten wie Russ und Staub [3].

3. Strukturbedingte Einflüsse auf den Verlauf thermischer Zersetzungen des Typs Edukt_{fest} → Produkt_{fest} + Produkt_{flüchtig}

Der Verlauf heterogener Festkörperreaktionen, die unter Bildung fester und flüchtiger Produkte ablaufen, wird in grossem Masse von der Struktur des Edukts sowie der Struktur des entstehenden festen Produkts beeinflusst. Anhand der in der Folge beschriebenen thermischen Zersetzung einer festen Komplexverbindung sollen derartige Effekte verdeutlicht werden: $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$, eine in dunkelblauen monoklin-prismatischen Plättchen kristallisierende Substanz, zersetzt sich unter Atmosphärendruck im Temperaturbereich von 430-470 K unter Abspaltung von Ammoniak zu gelbbraunem, mikrokristallinem $\text{Ni}(\text{SCN})_2$. Quantitative TG/MS-Messungen zeigen eine einstufige Reaktion (Abb. 2). Dank der hohen Empfindlichkeit moderner Thermowaagen lassen sich reproduzierbare Messungen an sehr geringen Probenmengen, im Extremfall an einzelnen Einkristallen mit Gewichten von wenigen hundert Mikrogramm, durchführen. Dies erweist sich, wie in der Folge gezeigt wird, als notwendig für eine sinnvolle Korrelation von Reaktionsmechanismus und Kinetik.

Zur Aufklärung des strukturellen Reaktionsmechanismus wurden die Strukturen des Edukts sowie des festen Produkts mittels röntgenographischer Methoden bestimmt [4]: $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ ist aus parallel angeordneten unendlichen

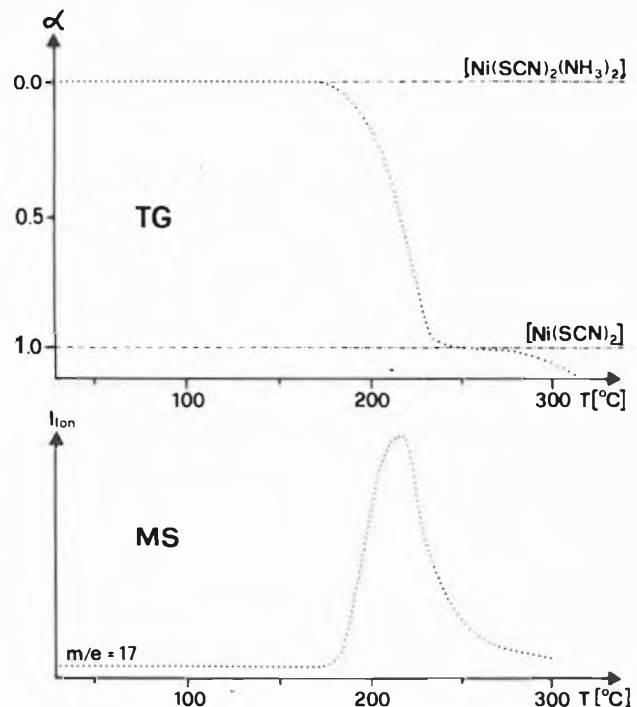
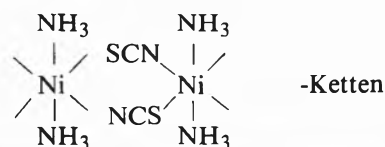


Abb. 2: TG/MS - Messung der thermischen Zersetzung von einkristallinem $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ zu $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ (Probengewicht 0.372 mg; Heizrate: $5^\circ/\text{min}$; Druck: 1013 mbar; Atmosphäre: N_2).

entlang der kristallographischen Richtung [001] aufgebaut (Abb. 3a). Während der Zersetzung werden die Ammoniakliganden abgespalten und die zwei freien Koordinationsstellen des im Edukt und im Produkt eine oktaedrische Koordination aufweisenden Nickelatoms durch den Aufbau von Bindungen zwischen Nickel und Schwefelatomen der benachbarten Nickelrhodanidketten besetzt (Abb. 3b). Im festen Zersetzungsprodukt $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ (Abb. 3c) bleiben folglich die

$\text{Ni} \begin{array}{c} \text{SCN} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NCS} \end{array} \text{Ni}$ -Ketten erhalten, d.h. der strukturelle Reaktionsmechanismus verläuft topotaktisch (zur Definition des Begriffs 'Topotaxie' siehe [5], [6] und [7]).

Morphologische Untersuchungen mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie ergeben, dass der makroskopische Reaktionsmechanismus durch eine von den (001) respektive (00 $\bar{1}$) Plättchenflächen des Edukteinkristalls ausgehende Phasengrenzreaktion entlang [001], d.h. entlang der Nickelrhodanidketten, gekennzeichnet ist (Abb. 4). Die durch den Volumenverlust bedingte Bildung von Kanälen parallel [001] bewirkt, dass das flüchtige Produkt Ammoniak nur an denjenigen Flächen, die den (001) respektive (00 $\bar{1}$) Plättchenflächen des Edukteinkristalls entsprechen, in die umgebende Atmosphäre abgegeben wird. Das als hochorientierte Pseudomorphose nach dem Eduktkristall gebildete Nickelrhodanid besteht aus

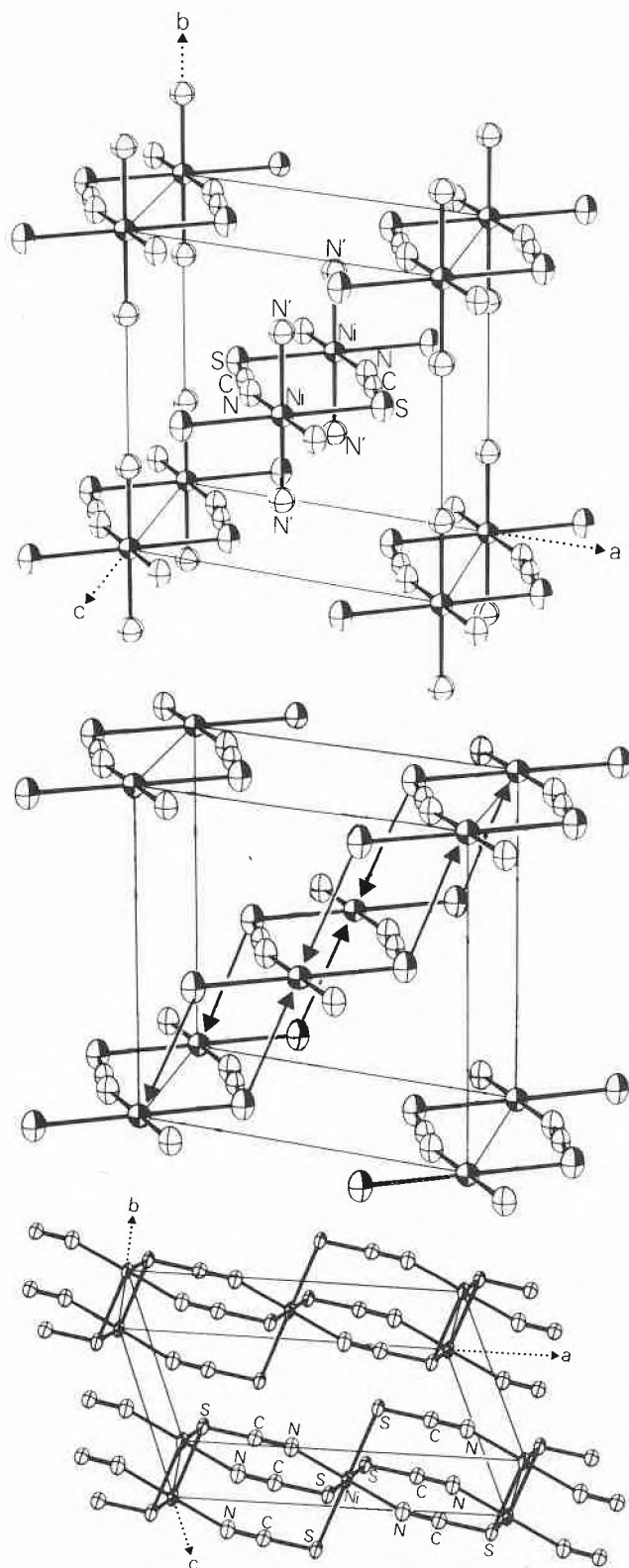


Abb. 3: Schematische Darstellung des strukturellen Reaktionsmechanismus der thermischen Zersetzung von $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ zu $\text{Ni}(\text{SCN})_2$:

- Struktur von $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$
- Übergangszustand, in dem die Ammoniakliganden abgespalten sind und durch $\text{Ni}-\text{S}(\text{SCN})$ -Bindungen (Pfeile) die parallel liegenden $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ -Ketten verknüpft werden
- Struktur von $\text{Ni}(\text{SCN})_2$

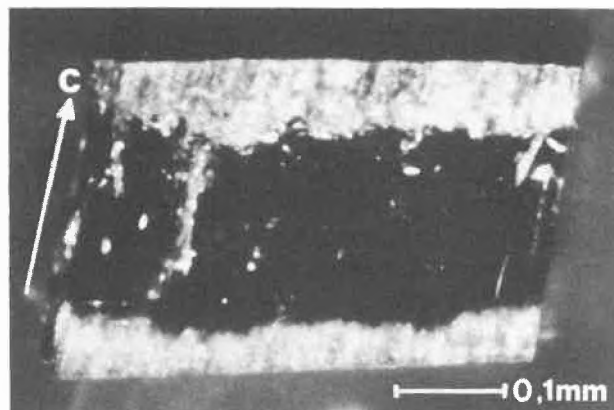


Abb. 4: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Schnittes durch einen teilweise zersetzten $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ -Einkristall (helle Zonen: Zersetzungsprodukt $\text{Ni}(\text{SCN})_2$; dunkle Zone: unzersetztes $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$)

sehr feinen, parallel $[001]$ des Edukts angeordneten Fasern (Abb. 5a). Der Vergleich mit aus Lösung dargestelltem Nickelrhodanid beweist, dass — bedingt durch den Einfluss des topotaktischen strukturellen Mechanismus der Zersetzung — durch den thermischen Abbau dargestelltes Nickelrhodanid eine atypische Morphologie aufweist (Abb. 5b).

Quantitative thermogravimetrische Messungen des zeitabhängigen Verlaufs der Zersetzung von $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ -Einkristallen lassen sich schliesslich mit den obengenannten mechanistischen Beobachtungen korrelieren. Daraus ergeben sich reaktionsspezifische kinetische Parameter. Für den beschriebenen Prozess konnte gezeigt werden, dass sich die Edukt/Produkt Phasengrenze unter isothermen Bedingungen mit konstanter Geschwindigkeit entlang $[001]$ in den Eduktkristall hineinbewegt, d.h. dass der Bindungsbruch zwischen $\text{N}(\text{NH}_3)$ und Nickel, jedoch nicht die Diffusion von gasförmigem Ammoniak durch schon gebildetes Nickelrhodanid der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Kenntnis strukturbedingter Einflüsse auf den Verlauf heterogener Festkörperreaktionen ermöglicht, aus geeigneten festen Edukten Verbindungen mit spezifischer Morphologie und davon abhängigen spezifischen Eigenschaften darzustellen. Dieser Aspekt ist für die Synthese heterogener Katalysatoren von grosser Bedeutung.

Des weiteren lassen sich mittels strukturgelenkter Reaktionen Verbindungen mit aussergewöhnlichen Strukturvarianten und dadurch bedingten spezifischen physikalischen Eigenschaften isolieren ([8], [9], [10]). Schliesslich liefert die Ermittlung der Topotaxiebeziehungen zwischen Edukt und Produkt in vielen Fällen die notwendigen Daten für die Aufklärung der Struktur von Verbindungen, die nicht einkristallin dargestellt werden können (siehe z.B. [11]).

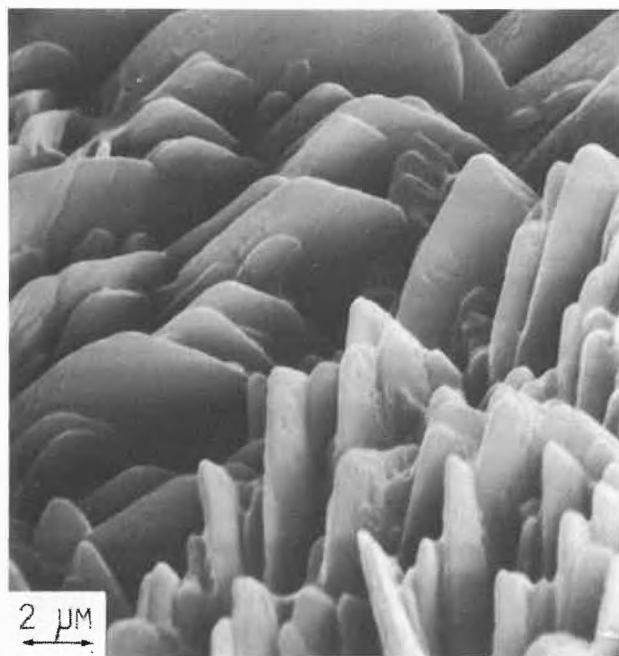
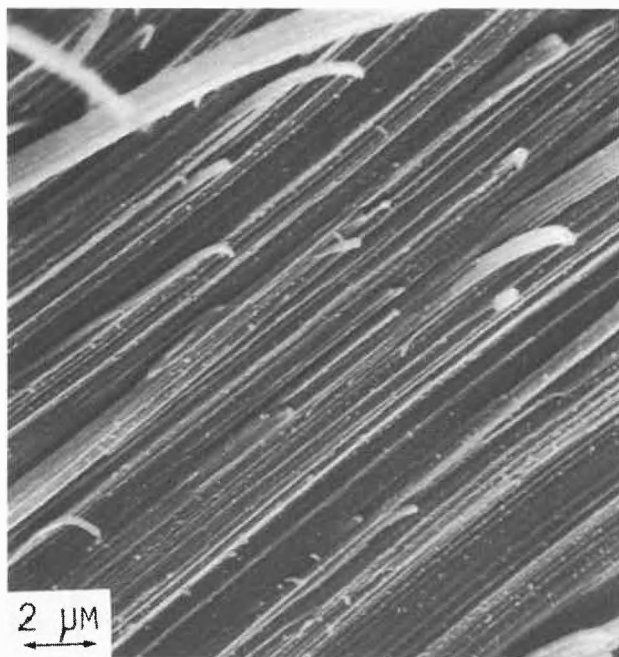


Abb. 5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von verschieden dargestelltem $\text{Ni}(\text{SCN})_2$:

- (a) Faserartig aufgebautes $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ aus der topotaktischen Zersetzung von einkristallinem $\text{Ni}(\text{SCN})_2$
 (b) Aus wässriger Lösung dargestelltes plättchenförmiges $\text{Ni}(\text{SCN})_2$

4. Einflüsse des Drucks auf den makroskopischen Mechanismus heterogener Festkörperreaktionen [12]

Neben substanzspezifischen Eigenschaften wie chemische Zusammensetzung, Struktur und Morphologie spielen die experimentellen Bedingungen, unter denen heterogene Festkörperreaktionen durchgeführt werden, eine entscheidende Rolle. Wird beispielsweise

$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — eine dank interessanten pyroelektrischen Eigenschaften intensiv untersuchte Substanz, die in farblosen, hexagonalen Nadeln kristallisiert [13], [14] — unter Vakuumbedingungen zu $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ zersetzt, so kann mittels morphologischer Untersuchungen an teilweise reagierten Einkristallen eine Edukt/Produkt-Phasengrenzreaktion senkrecht zur Nadelachse beobachtet werden (Abb. 6). Entlang der Nadelachse kann keine Reaktion festgestellt werden.

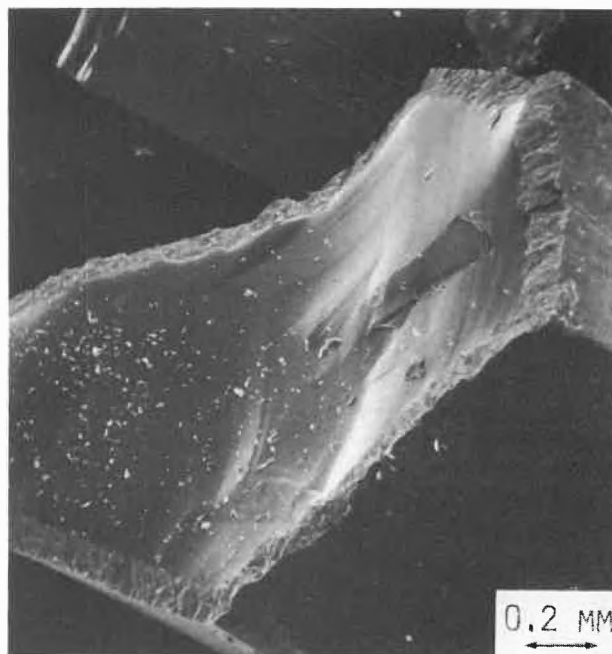


Abb. 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Schnittes durch einen unter Vakuumbedingungen ($5 \cdot 10^{-5}$ mbar) teilweise zersetzten $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Einkristall

Das unter diesen Bedingungen dargestellte Produkt ist sehr feinteilig und reagiert unter geringen Wasserdampfdrücken sofort wieder zum Monohydrat. Wird die thermische Zersetzung jedoch unter Atmosphärendruck ausgeführt, so ändert sich der makroskopische Reaktionsmechanismus grundlegend: Der sich im Edukt aufbauende Wasserdampfdruck führt zur Bildung von Rissen und Brüchen. Das Produkt wird nicht als perfekte Pseudomorphose nach dem Eduktkristall, sondern als aus Kristalliten zusammengesetztes Pulver gebildet. Dieser Effekt kann verstärkt werden, indem die Ausgangssubstanz mit einem Goldfilm derart bedeckt wird, dass das gasförmige Produkt H_2O nur an den Flächen senkrecht zur Nadelachse, d.h. an den von den mechanistischen Gegebenheiten her ungünstigsten kristallographischen Flächen in die umgebende Atmosphäre austreten kann. Dadurch entwickelt sich im reagierenden Kristall ein sehr hoher Wasserdampfdruck, die Zersetzung wird teilweise rückläufig und Bariumnitrit wird in Lösung transportiert. Das Reaktionsprodukt weist dementsprechend sehr grosse Poren auf, und die Morphologie des Edukts wird vollständig zerstört (Abb. 7).

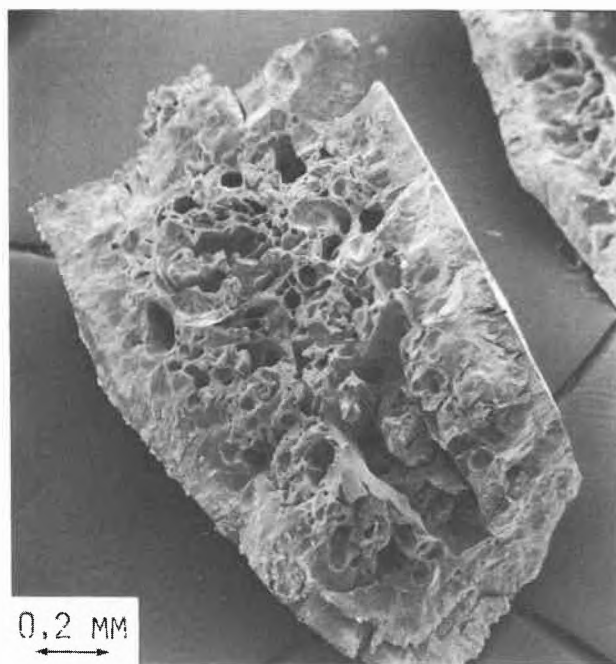
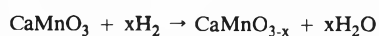


Abb. 7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Schnittes durch einen unter den im Text angegebenen experimentellen Bedingungen vollständig zersetzten $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Einkristall

5. Reaktionen von Festkörpern mit Gasen

Die Oxidation von Metallen gehört wohl zu den am intensivsten untersuchten Reaktionen zwischen Festkörpern und Gasen. Dies ist natürlich von grundsätzlicher Bedeutung für die Anwendung von Metallen als vielseitige Werkstoffe. Die in der Folge beschriebene Reduktion eines ternären Metalloids erscheint vorerst nur von akademischem Interesse zu sein, die Resultate haben jedoch durchaus einen direkten Bezug zu Problemen aus der angewandten Forschung, in diesem Falle zu heterogenen-katalytischen Prozessen: CaMnO_3 , ein in der Perovskitstruktur (Perovskit ist ein Mineral der Zusammensetzung CaTiO_3) kristallisierendes ternäres Metalloxyd, ist in Luft, Sauerstoff oder unter Inertgasatmosphären bis 1100 K stabil. In Gegenwart von Wasserstoff, Ammoniak oder Kohlenwasserstoffen werden bei relativ niedrigen Temperaturen (ca. 500 K) Reduktionsprozesse beobachtet, die zur Bildung von sauerstoffunterschüssigen, nicht-stöchiometrischen Phasen führen [15]. Allgemein lässt sich diese Reduktion wie folgt formulieren:



Aus thermogravimetrischen Messungen unter Luft oder Sauerstoff geht hervor, dass die reduzierten Phasen vollständig zu CaMnO_3 reoxidiert werden können. Spektroskopische sowie strukturelle Untersuchungen mittels Röntgen- und Neutronenbeugung an $\text{CaMnO}_{2.5}$ ergeben, dass in dieser Phase alle Mn^{+4} Kationen (in CaMnO_3) zu Mn^{+3} reduziert sind, und

dass die in CaMnO_3 oktaedrische Mn^{+4}O_6 -Koordination (Abb. 8) in eine quadratisch-pyramidale Mn^{+3}O_5 -Koordination übergeht [15, 16]. Das Kationengerüst der Perovskitstruktur bleibt jedoch vollständig erhalten, was ein wichtiger Grund für die Reversibilität der Reduktion ist. Zur Abklä-

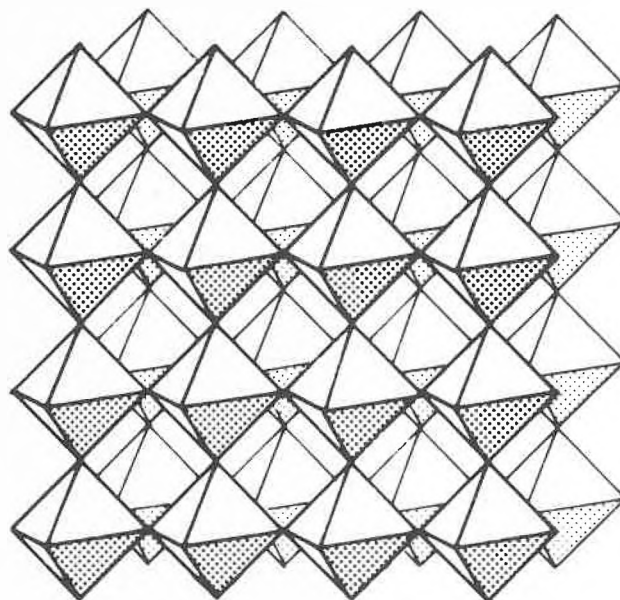


Abb. 8: Schematische Darstellung der strukturellen Anordnung der Mn^{+4}O_6 - Oktaeder in der perovskitischen Phase CaMnO_3 . Die Ca^{2+} - Kationen besetzen die Oktaederlücken.

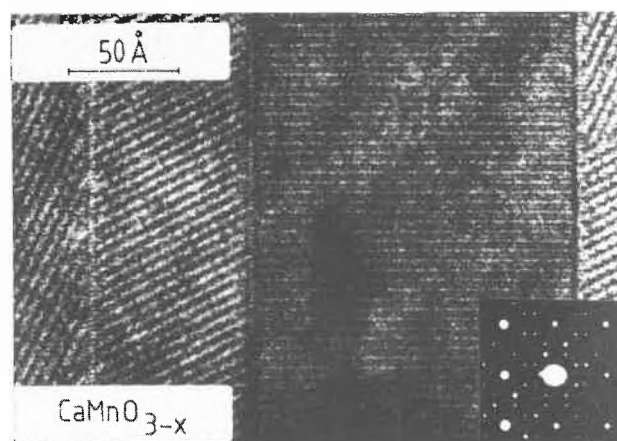


Abb. 9: Hochauflösungselektronenmikroskopische Aufnahme und Elektronenbeugungsdiagramm von teilweise reduziertem CaMnO_3 . Die grosse Zone in der Bildmitte entspricht CaMnO_3 , die Zonen links und rechts entsprechen den infolge des topotaktisch verlaufenden strukturellen Reaktionsmechanismus der Reduktion verschieden orientierten Domänen von $\text{CaMnO}_{2.8}$.

rung des offensichtlich hochtopotaktisch verlaufenden strukturellen Reaktionsmechanismus, d.h. zur Beantwortung der Frage, ob die Sauerstoffleerstellen in den reduzierten Phasen CaMnO_{3-x} ($0 \leq x \leq 0.5$) statistisch verteilt oder aber hochgeordnet vorliegen, können konventionelle Untersuchungsmethoden wie Röntgenbeugung nur ungenügende Informationen lie-

**Armin Reller**

Studium in Chemie an der Universität Zürich. Dissertation in anorganischer Chemie am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich (Leitung Prof. H.R. Oswald). Anschliessend Postdoktorat am Department of Physical Chemistry, University of Cambridge, England (Prof. J.M. Thomas). Seit 1983 wieder am Anorganisch-chemischen Institut, Universität Zürich als wissenschaftlicher Mitarbeiter.

den bis zu modernsten Techniken reicht. Es lässt sich nicht vermeiden, dass vorerst an einfachen Modellsystemen die Zusammenhänge zwischen im atomaren Bereich ablaufenden Prozessen und sich als makroskopische Veränderungen äussernden Vorgängen möglichst genau analysiert und interpretiert werden. Wie die gegenwärtige Entwicklung der Festkörperchemie, insbesondere auf dem Gebiete der Werkstofftechnologie und der heterogenen Katalyse zeigt, existiert eine profunde Kenntnis der Reaktivität fester Stoffe und auf diesem Fundament dürfen durch weiterführende Arbeiten entscheidende Beiträge zur Lösung anstehender Probleme erwartet werden.

Verdankung

Herrn Prof. H.R. Oswald sowie den Mitarbeitern des Anorganisch-chemischen Instituts der Universität Zürich möchte ich für die Unterstützung und Mithilfe an den in diesem Beitrag vorgestellten Arbeiten danken.

Literaturverzeichnis

- 1 'Treatise on Solid State Chemistry', Ed. N.B. Hannay, Vol. 1-5, Plenum Press, New York/London (1975).
- 2 R. Schlögl und A. Reller: in Bearbeitung.
- 3 U. Baltensperger: Dissertation, Univ. Zürich, in Bearb.
- 4 A. Reller: Dissertation, Universität Zürich (1981) sowie E. Dubler, A. Reller und H.R. Oswald: Z. Kristallogr. 161, 265 (1982).
- 5 F.K. Lotgering: J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 113 (1959).
- 6 J.D. Bernal: Schweizer Archiv 26, 69 (1960).
- 7 J.R. Günter und H.R. Oswald: Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 42, 505 (1974).
- 8 J.R. Günter: J. Solid State Chem. 5, 354 (1972).
- 9 H.R. Oswald, J.R. Günter und E. Dubler: J. Solid State Chem. 13, 330 (1975).
- 10 J.R. Günter und H.R. Oswald: J. Solid State Chem. 21, 211 (1977).
- 11 J.R. Günter: J. Solid State Chem. 35, 43, 1980.
- 12 N.Z. Lyakhov und A. Reller: in Bearb.
- 13 R. Liminga, S.C. Abrahams und J.L. Bernstein: J. Appl. Crystallogr. 13, 516 (1980).
- 14 P.K. Gallagher, S.C. Abrahams, D.L. Wood und F. Schrey: J. Phys. Chem. 75, 1903 (1981).
- 15 K.R. Poepelmeier, M.E. Leonowicz und J.M. Longo: J. Solid State Chem. 44, 89 (1982).
- 16 A. Reller, D.A. Jefferson, J.M. Thomas, R.A. Beyerlein und K.R. Poepelmeier: J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1378 (1982).
- 17 A. Reller, D.A. Jefferson, J.M. Thomas und M.K. Uppal: J. Phys. Chem. 87, 913 (1983).
- 18 A. Reller, D.A. Jefferson, J.M. Thomas und M.K. Uppal: Proc. Roy. Soc., im Druck.
- 19 A. Reller, G. Davoodabady und H.R. Oswald: Thermochim. Acta, im Druck.
- 20 J.B. Goodenough und J.M. Longo: Landolt-Börnstein, Group III, Vol. 4a, Springer Verlag New York/Berlin (1970).

Nachrichten aus Wissenschaft und Technik

Instrumentarium und Systematik zur Gewährleistung der Prozesssicherheit in der chemischen Industrie

(IC) Gemäss SUVA-Statistiken liegt die Zahl der Betriebsunfälle und Berufskrankheiten in einem typischen Schweizer Grossbetrieb der chemischen Industrie (ca. 25 Unfälle pro 1000 Mitarbeiter in der chemischen Produktion) pro Jahr deutlich unter dem Durchschnitt der Gesamtindustrie und insbesondere wesentlich unter den entsprechenden Nichtbetriebsunfallzahlen (71 Unfälle pro 1000 Versicherte). Der Vergleich bezieht sich auf die Jahre 1980 bis 1982. (Die Zahlen stammen von Ciba-Geigy; die Verhältnisse dürften in anderen chemischen Grossbetrieben in der Schweiz ähnlich liegen.) Diese Angaben müssen vor dem Hintergrund gesehen werden, dass in der chemischen Industrie zu den normalen industriellen Risiken (z.B. Konstruktion, Transport, mechanische Bearbeitung) solche hinzukommen, die spezifisch für die Chemie sind wie etwa die Giftigkeit oder die Reaktionsfreudigkeit einzelner verarbeiteter Substanzen. Von den oben erwähnten Betriebsunfällen ist trotzdem nur ein kleiner Teil auf diese speziellen Risiken zurückzuführen. Ein solchermassen günstiges statistisches Bild kommt nicht von ungefähr. Ihm liegen grosse Anstrengungen auf den Gebieten der Ursachenforschung und der gezielten Förderung der Sicherheit zugrunde. Ein besonderes Gewicht kommt dabei der Kontrolle der

chemiespezifischen Risiken zu, denn gerade hier gilt es, jene Unfallereignisse zu verhindern, die an sich sehr unwahrscheinlich sind, aber folgenschwer sein können.

Die Bestrebungen zur Erarbeitung und Aufrechterhaltung des heutigen Sicherheitsniveaus in der chemischen Technik stützen sich im wesentlichen auf drei Pfeiler:

1. Risikoanalyse-Systematik

Die für die Sicherheit zu treffenden Massnahmen orientieren sich daran, welche betrieblichen Störungen auftreten können und wie schwerwiegend diese wären. In der oft komplexen Situation der chemischen Produktion geht es vor allem darum, dass kein Weg zu einer möglichen Störung vergessen wird. Es ist deshalb das Ziel unserer Risikoanalyse, ohne die heute kein Verfahren im Betrieb eingeführt wird, systematisch alle denkbaren Betriebsabweichungen zu erfassen und zu bewerten. Dazu wurde eine den Bedürfnissen des Chemiebetriebes angepasste und aus der täglichen Erfahrung heraus laufend verbesserte Methodik der Risikoanalyse entwickelt. Sie umfasst sowohl die apparativ gegebenen als auch die chemischen Gefahren, indem zuerst alle Energien und alle Chemikalien und Materialien aufgelistet werden, die im bearbeiteten Prozess vorkommen oder auf ihn einwirken können. Anschliessend werden alle aufgelisteten Positionen systematisch einander gegenübergestellt.

Auf diese Weise werden nicht nur die planmässigen, sondern auch alle prinzipiell möglichen Interaktionen erfasst. Ist beispielsweise ein Heizmedium mit einer Temperatur von maximal 200°C vorhanden, so wird die Wirkung dieser Temperatur auf alle Materialien berücksichtigt, selbst wenn im Verfahren nur 100°C vorgesehen sind. Oder eine mögliche Reaktion des im Heizkreislauf zirkulierenden Mediums mit dem Kesselinhalt wird erfasst, selbst wenn diese im Normalfall durch eine Wand voneinander getrennt sind.

2. Instrumentarium zur Datenerarbeitung und datenorientierte Prozessentwicklung

Es ist offensichtlich, dass bei dem beschriebenen Vorgehen bald das Bedürfnis nach experimentellen Messdaten entsteht, welche qualifizierte Aussagen über die fraglichen Wechselwirkungen erlauben. Parallel zur Systematik wurde daher von der chemischen Industrie ein Instrumentarium bereitgestellt, das massgeschneidert zum Konzept der Risikoanalyse passt und es insbesondere erlaubt, jene kritischen Reaktionsverläufe im Labor vorwegzunehmen, die es im Grossen zu verhindern gilt und dabei die Bedingungen ihrer Auslösung zu studieren.

Die intensive Auseinandersetzung mit den chemiebedingten Gefahren beim Entwickeln chemischer Prozesse eröffnet eine wichtige weitere Dimension der Risikobeherrschung, indem für die geplante Synthesenreaktion von vornherein ein Weg eingeschlagen wird, entlang dem ein bestimmtes Risiko gar nicht auftritt. Statt dass gefährliche Auswirkungen möglicher Prozessabweichungen erst bei der Betriebseinführung durch teure, passive Schutzmassnahmen abgewendet werden, wird wo immer möglich aktive Sicherheit in den Prozess selbst eingebaut.

Beispielsweise ist man durch sicherheitsorientierte Reaktionstechnik darum besorgt, dass immer apparativ beeinflussbare und nicht durch die Natur der chemischen Stoffe gegebene Grössen für den Reaktionsverlauf bestimmend sind, so dass die Kontrollierbarkeit der Prozesse auch im Falle einer äusseren Störung erhalten bleibt. Statt dass die reagierenden Stoffe zusammengemischt und deren wärmeproduzierende Reaktion erst durch Aufheizen ausgelöst wird — eine Reaktionsführung, bei der am Anfang ein hohes Energiepotential akkumuliert ist, für dessen beherrschte Abfuhr in der Folge eine funktionstüchtige Kühlkapazität unumgänglich notwendig ist — werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, dass die chemische Reaktion rascher verläuft als die Zugabe der reaktiven Stoffe. Während bei der ersten Reaktionsführung im Fall einer etwa durch Stromausfall bedingten Kühlpanne eine kritische Situation entstünde, kann bei der zweiten Reaktionsweise die Wärmeproduktion jederzeit durch Unterbruch der Reaktandenzufuhr unterbrochen werden. Durch technische Vorkehrungen kann das für die Zufuhr verantwortliche Aggregat auf einfache Weise so geschaltet werden, dass es nur im stromführenden Zustand aktiv ist und bei Stromausfall von selbst die Zufuhr verriegelt. So stellt sich auch in der Ausnahmesituation der sichere Zustand von selbst ein.

In der Praxis werden die oben verglichenen Grenzfälle der Reaktionsführung nicht in idealer Weise auftreten; eine gewisse Akkumulation eines Energiepotentials wird sich nie ganz vermeiden lassen. Indem man aber während der Prozessentwicklung und Risikoanalyse die Aufmerksamkeit auf den Verlauf dieses Energiepotentials fokussiert und dafür sorgt, dass eine Kühlpanne zu jedem beliebigen Prozesszeitpunkt keine unakzeptablen Folgen — etwa das Auslösen einer unerwünschten Zersetzungsreaktion — haben kann, erreicht man Prozesse mit eingebauter Sicherheit («intrinsic safety»⁷).

Es versteht sich von selbst, dass diese Vorgehensweise es erfordert, die Aspekte der Betriebssicherheit schon in der Geburtsstunde eines chemischen Prozesses im Labor zu berücksichtigen. Aus diesem Bedürfnis heraus sind — bezeichnenderweise in Prozessentwicklungsabteilungen der Basler chemischen Industrie — spezielle technische Reaktionskalorimeter entstanden, die erstmals das Verfolgen der Energieumsätze und des Restenenergiepotentials über die ganze Prozesszeit erlauben.

Das bei Ciba-Geigy entwickelte Laborgerät ist in seiner äusseren Form und den operationellen Möglichkeiten den Betriebsapparatu-

ren nachgebaut und ermöglicht es, auf einfache Weise verschiedene Verfahrensweisen auszuprobieren. Gleichzeitig ist es ein sehr präzises Messgerät, das den Prozess begleitend verschiedene Daten — insbesondere über den Energieumsatz — liefert. Die gemessenen Umwandlungswärmen sind nicht nur die hauptsächlichsten Träger der zu untersuchenden Risiken; sie signalisieren allgemein das Ablaufen chemischer Reaktionen und erlauben Rückschlüsse auf deren Geschwindigkeitsgesetze. Nach einer Untersuchung mit dem technischen Reaktionskalorimeter ist die Kenntnis der Reaktion vorhanden, die es erlaubt, den Prozess gezielt zu gestalten und so gleichzeitig ökonomisch und sicherheitstechnisch zu optimieren. Die Optik der Risikoanalyse beschränkt sich nicht nur auf die vorgesehenen Bedingungen, sondern auch auf das Umfeld der möglichen Abweichungen. Ist aufgrund der im Reaktionskalorimeter bestimmten Energiepotentiale einmal bekannt, welche Temperaturen auch im ungünstigsten Fall erreicht werden könnten, stellt sich die Frage, welche Folgeerscheinungen, insbesondere Zersetzungsreaktionen, ausgehend von diesen Temperaturen in Gang gebracht würden. Auch für diese Fragestellung wurde eine Reihe von experimentellen Techniken entwickelt, welche insbesondere dank Verwendung von Mikroproubenmengen die Erforschung der Gesetzmässigkeiten auch hochenergetischer Zersetzungsreaktionen erlauben.

3. Risikobewertung und Absicherung durch Massnahmen im Chemiebetrieb.

Die beschriebene Vorgehensweise erlaubt eine qualifizierte Bewertung der nach der Optimierung der Sicherheitsaspekte in der Prozessentwicklung verbleibenden Risiken. Dadurch lassen sich die Mittel der technischen Kontroll- und Absicherungsmassnahmen zielgerichtet dahin lenken, wo sie tatsächlich wirksam sind. Es gilt der Grundsatz, dass verbleibende Risiken durch technische Vorkehrungen soweit abgesichert werden müssen, dass ein einfacher Fehler keine schwerwiegenden Konsequenzen hat. Zum Beispiel werden Ventile mit sicherheitskritischen Steuerfunktionen so lange technisch verriegelt, bis die Logik des Prozessablaufes ihre Freigabe erlaubt. Dabei spielt es eine untergeordnete Rolle, ob die Verriegelung mechanisch, pneumatisch oder in modernen Anlagen durch aufgefällige Computersteuerungen realisiert ist.

Wie anhand der Risikoanalyse und der sicherheitsorientierten Prozessentwicklung beispielhaft gezeigt wurde, sind es nicht in erster Linie Vorschriften und Überwachungsfunktionen übergeordneter Stellen, welche den hohen Sicherheitsstandard der chemischen Produktion bewirken. Die Basis dafür ist vielmehr die Erkenntnis, dass für die Erarbeitung der Sicherheit die gleichen wissenschaftlichen Methoden eingesetzt werden müssen, die auch für die Erforschung und Entwicklung neuer Produkte dienen. In diesem Rahmen stellt die Verwirklichung der Prozesssicherheit eine hochinteressante, multidisziplinäre Aufgabe dar, eine Herausforderung für die mit der Planung und Realisierung von Prozessen und Anlagen betrauten Ingenieure, Chemiker und Spezialisten verschiedenster Fachrichtungen.

40 Jahre Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie

(IC) Im Oktober 1944 errichtete eine Gruppe namhafter Firmen der schweizerischen chemischen Industrie eine Stiftung mit dem Zweck, die Weiterbildung gut ausgewiesener und im Fache Chemie promovierter Schweizer an in- und ausländischen Schulen zu finanzieren. Empfänger dieser Stipendien waren viele Chemiker, die heute wichtige Posten in der Industrie und an den Hochschulen bekleiden. Kandidaten werden direkt von Hochschul-Dozenten vorgeschlagen und von einem Gremium aus Vertretern der Donatoren-Firmen und der Hochschulen ernannt.

In den vergangenen 40 Jahren sind an 280 Stipendiaten Beträge von insgesamt Fr. 5'019'000 ausgezahlt worden. Bevorzugte Orte der Weiterbildung sind nach wie vor chemische Laboratorien in den USA sowie in Grossbritannien. Zusammen mit dem Schweizerischen Nationalfonds leistet die Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie einen äusserst wertvollen Beitrag zur Förderung des Nachwuchses in der Schweiz.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Chronik

Ehrungen

Ruzicka-Preis 1984

Der Schweizerische Schulrat hat den Ruzicka-Preis 1984 für Chemie und die silberne Ruzicka-Medaille PD Dr. *Alexander Wokaun*, Oberassistent am Laboratorium für physikalische Chemie der ETHZ verliehen und zwar «in Würdigung seiner grundlegenden Arbeiten zum Verständnis der oberflächenverstärkten optischen Spektroskopie».

Hochschulnachrichten

Universität Bern

Prof. Dr. med. *Angelo Azzi* (geb. 1939), bisher Extra-Ordinarius für Biochemie am Medizinisch-Chemischen Institut ist auf den 1. Oktober 1984 zum Ordinarius befördert worden. Gleichzeitig wurde Prof. Azzi zum Direktor des genannten Institutes gewählt; er tritt damit die Nachfolge des im Juli vergangenen Jahres tödlich verunglückten Prof. Hugo Aebi an. Das Hauptforschungsgebiet von Prof. Azzi ist die Molekularbiologie der Membranen.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft

17. Januar 1985: Dr. *M. Gloor* (Ciba-Geigy AG, Basel), Statische Elektrizität und Explosionen (mit Experimenten).

24. Januar 1985: Dr. *H. Christen* (Universitätsrechenzentrum Basel), Informatik in der Chemie: Wege und Abwege.

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

Berner Chemische Gesellschaft

9. Januar 1985: Prof. Dr. *H. Oeschger* (Physikalisches Institut der Universität Bern), Konzentrationen von Luftkomponenten vorindustriell und heute.

23. Januar 1985: Dr. *R. Rothen* (Bundesamt für Umweltschutz BUS, Bern), Luftreinhaltung: Probleme und Massnahmen im Bereich Strassenverkehr.

(Jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal 16, Erdgeschoss Nordblock, der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, Bern).

Chemische Gesellschaft Fribourg

8. Januar 1985: Prof. Dr. *W. Marty* (Institut de Chimie, Neuchâtel), Titel noch offen.

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

Chemische Gesellschaft Zürich

9. Januar 1985: Prof. Dr. *J. Kaegi* (Universität Zürich), Metallothioneine, biologische Komplexbildner für giftige Schwermetalle.

16. Januar 1985: Prof. Dr. *J. Prigogine* (Universität Brüssel), The Meaning of Entropy.

23. Januar 1985: Prof. Dr. *W. Schneider* (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich), Was ist bioorganische Chemie?

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

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Kolloquium für Materialwissenschaften. Wintersemester 1984/85, 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, Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf, Tel. (01) 823 55 11 oder (01) 823 42 90.

Kolloquium für Photographie und Bildwissenschaft. Wintersemester 1984/85, veranstaltet vom Institut für Kommunikationstechnik. Jeweils Donnerstag (10., 24. Januar, 7. und 21. Februar 1985) um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C3, Clausiusstrasse 26 oder Sonneggstrasse 5, 8092 Zürich.

Gäste willkommen!

Das Programm ist erhältlich beim Sekretariat des Instituts für Kommunikationstechnik, Sonneggstrasse 5, 8092 Zürich.

RILEM International Conference on Destructive Testing Equipment (DTE)

18/19 April 1985 in Dübendorf ZH.

Sekretariat: Prof. Dr. *T.H. Erismann*, EMPA, CH-8600 Dübendorf, Switzerland.

Weiterbildungsseminar des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Unter dem Titel

«Produktion und Analytik: ein Kommunikationsproblem?»

veranstaltet der Schweizerische Chemiker-Verband
am 26./27. März 1985 an der HTL MuttENZ
das zweite Weiterbildungsseminar für

*Produktionschemiker und Analytiker, die an der «Front»
stehen*

Kosten: sFr. 250.- für Mitglieder,
sFr. 400.- für Nichtmitglieder.

Die Firmenmitgliedschaft berechtigt zur verbilligten Teilnahme einer Person.

Anmeldungen sind bis zum 31. Januar 1985 zu richten an:
Schweizerischer Chemiker-Verband

Leo M. Scheck
Chaistelweg 11
4336 Kaisten

Detaillierte Unterlagen werden Ihnen nach Ihrer
provisorischen Anmeldung zugesandt.

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Ti - Organotitanium Compounds. Part 3: Mononuclear Compounds 3. By *Ulf Thewalt*. 1984. IX + 268 pages. 25 ills., Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 880.—.

8. Auflage. Ti - Organotitanium Compounds. Part 4: Mononuclear Compounds 4, Cumulative Index for Parts 1 to 4. By *Ulf Thewalt*. 1984. 17 ills., IX + 242 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 851.—.

Mit den beiden vorliegenden Bänden wird die Besprechung der ein-kernigen Organotitan-Verbindungen abgeschlossen, womit die Literatur auf diesem Gebiet (mit annähernd 2000 Verbindungen) bis und mit 1979 zusammengestellt ist — eine beachtliche Leistung! Es handelt sich hier zur Hauptsache um Verbindungen vom Typ ${}^5\text{L}(\text{L}')\text{TiXX}'$, wo ${}^5\text{L}$ in der überwiegenden Zahl der Fälle für C_5H_5 steht. Der Aufbau entspricht dem der früheren Bände: Für jede Gruppe von Verbindungen werden vorab die möglichen präparativen Routen kurz vorgestellt. Anschliessend folgen Tabellen, in denen die einzelnen Vertreter mit Herstellungsverfahren (samt Ausbeute) und physikalischen Kenndaten vorgestellt werden. Was an weiteren Eigenschaften bekannt geworden ist, folgt als Anhang zu den Tabellen. Der Schluss von Teil 4 enthält die Gesamtübersicht als Formel- und Ligandenregister.

Paul Schindler

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. F - Perfluorohalogenoorgano Compounds of Main Group Elements. Supplement Volume 1: Compounds with Elements of Main Groups 1 to 5 (excluding N) and with S (partially). Chief Editor: *D. Koschel*. 1984. 3 ills. XII, 212 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 648.—.

Nachdem vor nicht allzulanger Zeit die Serie «Perfluorohalogenoorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente» mit neun Bänden und Literaturlauswertung bis Mitte der siebziger Jahre zu einem vorläufigen Abschluss gekommen war, folgt nun eine Serie von drei Ergänzungsbänden, in denen die Literatur bis 1981 aufgearbeitet werden soll. Der vorliegende erste Band behandelt die Verbindungen der vier ersten Hauptgruppen, von P, As, Sb, Bi und S(II). Der Aufbau entspricht dem der früheren Serie, was der Übersicht zugute kommt. Herstellung und Reaktionen der einzelnen Verbindungen sind detailliert beschrieben, was in vielen Fällen den Rückgriff in die Originalliteratur ersparen dürfte.

Paul Schindler

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Sc, Y, La-Lu - Rare Earth Elements, Part 8 Minerals (Silicates). Deposits. Mineral Indes. Chief Editor: *Isa Kubach*. 1984. 11 ills. XV + 413 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 1391.—.

Im Belorussischen Massiv der Ukraine hat das Mineral Perrierit die Zusammensetzung $(\text{RE}_{2.19} \text{Ca}_{0.64} \text{Na}_{0.47} \text{K}_{0.42} \text{Y}_{0.22} \text{Th}_{0.06}) \text{Ca}_{0.59} \text{Fe}_{2.32}^{2+} \text{Mn}_{0.09} \text{Fe}_{1.20}^{3+} \text{Ti}_{0.52} \text{Al}_{0.19} \text{Zr}_{0.08} \text{Nb}_{0.01} \text{Ti}_{2.00} [(\text{Si}_{3.42} \text{Al}_{0.58}) \text{O}_{20.00} (\text{OH})_{0.61}]$.

Neben Informationen dieser Art enthält der vorliegende Band auf den ersten 278 Seiten Angaben über das Vorkommen, die Paragenese, strukturelle, physikalische und chemische Eigenschaften von über vierzig Seltenerd-Silikaten. Mit diesem ersten Kapitel des Bandes A8 wird die in A7 begonnene Behandlung der Seltenerd-Mineralien abgeschlossen. Bei der zitierten Originalliteratur ist die

zahlenmässige Dominanz von Arbeiten aus der Sowjetunion augenfällig. Ein weiteres Kapitel im Umfang von 124 Seiten ist Seltenerd-Lagerstätten gewidmet. Die Elemente La, Ce-Lu, Y sind in der Erdkruste nicht so selten wie der Name vermuten lässt. So haben etwa die drei Elemente Ce, Nd und La zusammen eine grössere Häufigkeit als Cu. Das Kapitel ist unterteilt in einen allgemeinen und einen regionalen Teil. Man findet hier neben geochemisch-mineralogischer Information auch Hinweise für Prospektoren sowie Preise für Seltenerd-Metalle. Bei der Darstellung der regionalen Verteilung bekannter Seltenerd-Vorkommen fallen die relativ niedrigen Zahlen für die Sowjetunion auf. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, dass hier nicht alle relevanten Zahlen zugänglich waren. Der Band schliesst mit einem Index, in dem die über 300 in den Bänden A7 und A8 behandelten Seltenerd-Mineralien aufgeführt sind. Der Band dürfte für Geochemiker, Mineralogen, Geologen und Seltenerd-Prospektoren von eher grösserem Interesse sein als für anorganische Chemiker.

H. U. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Si - Silicon, Part A1: History. By *K. Rumpf*. 1984. X + 168 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 587.—.

Silizium ist ein chemisches Element, und zwar ein Element mit sehr grosser Häufigkeit in der Erdkruste. Daneben ist «Silizium» in den letzten zwanzig Jahren zu einem Symbol geworden. Das «Silicon Valley» zwischen Palo Alto und San Jose in Kalifornien beherbergt etwa tausend industrielle Unternehmen, von denen die meisten von den Halbleitereigenschaften oder dem photovoltaischen Verhalten von elementarem Silizium direkt oder indirekt Gebrauch machen. Der vorliegende Band A 1 ist der Geschichte des Elements Silizium sowie einzelner Siliziumverbindungen gewidmet. Das erste, 12 Seiten umfassende Kapitel «History of the Element» enthält ziemlich ausführliche Zitate von Originalarbeiten aus den ersten Dekaden des letzten Jahrhunderts. Der erfolgreichen erstmaligen Darstellung von elementarem amorphem Silizium durch Berzelius im Jahr 1824 gingen zahlreiche erfolglose Versuche verschiedener Forscher voraus. Im Vorwort wird darauf hingewiesen, dass die Entdeckung des Elements bisher in der Literatur als zu einfach dargestellt worden ist. Während die historischen Anfänge der Silizium-Entdeckung und Herstellung in grossem Detail angehandelt werden, sucht man vergeblich nach einer historischen Beleuchtung der stürmischen Entwicklungen der letzten zwanzig Jahre. In einigen wenigen Sätzen und Zitaten wird auf die heutige Bedeutung von Silizium als Material für Halbleiter und Solarzellen hingewiesen. Auch im zweiten Kapitel «History of Individual Silicon Compounds» liegt das Schwergewicht auf der frühen Geschichte von Verbindungen des Siliziums mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Halogenen, Schwefel und Kohlenstoff. Der Band enthält weder Tabellen noch Figuren. Man hat sich über die Jahre an die formale Perfektion der Gmelin Bände gewöhnt. Erstaunt stellt man deshalb fest, dass das Vorwort dieses Bandes in einer Sprache verfasst ist, die man kaum als englisch bezeichnen kann.

H. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Index, Formula Index, 1st Supplement Vol. 3: Formula Index B₂ to B₁₀₀. Chief Editor: *R. Warncke*. 1984. XIX + 262 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 980.—.

Ein 12 Bände umfassender, und die Gmelin-Zitate bis 1973 abdeckender, Formelindex wurde zwischen 1975 und 1980 publiziert.

Mit der Reihe «Formula Index, First Supplement», werden die Gmelin-Bände erfasst, die zwischen 1973 und 1979 erschienen sind. Der vorliegende Band ist der dritte aus dieser Serie; fünf weitere sollen in den nächsten drei Jahren herauskommen. Geplant ist ferner ein «Formula Index, Second Supplement». Die beiden ersten Seiten enthalten Instruktionen zum Gebrauch des Registers.

H. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. W - Tungsten, Supplement Volume B 6: Anhydrous Tungstates of Group IV A to VI B Metals. Chief Editor: G. Katscher. 1984. 113 ills. XX + 397 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 1329.—

Der vorliegende Band beschreibt die Wolframate (vorab W(VI)) der Elemente der 4. Hauptgruppe sowie der 4., 5. und 6. Nebengruppe. Neben den erwähnten ternären Verbindungen (z.B. $Nb_4W_{35}O_{115}$) sind auch die quaternären Verbindungen (z.B. $Li_xNb_{12}WO_{33}$, $0 < x < 10.7$) aufgeführt. Wie die Beispiele zeigen, handelt es sich zum Teil um stöchiometrisch definierte Phasen, zum anderen aber auch um feste Lösungen. Dementsprechend werden die einzelnen Abschnitte oft durch Phasendiagramme eröffnet, denen dann Angaben über strukturelle, elektrische, magnetische und optische Eigenschaften (z.B. Lumineszenz) einzelner Phasen folgen. Was den Band besonders wertvoll erscheinen lässt, ist der Umstand, dass ein Grossteil der enthaltenen Informationen aus russischen Arbeiten stammt, die nun erstmals als (bis 1982) vollständige Sammlung dem westlichen Interessenten verfügbar gemacht sind. Paul Schindler

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Formula Index 1st Supplement Vol. 1: Formula Index Ac to Au. Chief Editor: R. Warncke. 1983. IX + 149 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 501.—

Mit dem vorliegenden Band beginnt das Gmelin-Institut die Publikation einer Reihe von Index-Bänden, welche die Lektüre schliessen soll zwischen der Hauptserie «Formelindex» (Gmelin-Literatur bis 1973) und dem Stand des Handbuchs Ende 1979. Für diese erste Ergänzungsreihe sind acht Bände geplant. Angekündigt wird ferner die Publikation kumulativer Indices.

H. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Fe - Organoiron Compounds. Part B 12: Mononuclear Compounds 12. Chief Editor: U. Krüerke, 1984. 34 ills. IX + 341 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 1188.—

Die Klassifizierung einer so umfangreichen und vielfältigen Verbindungsklasse wie derjenigen der Eisen-organischen Verbindungen ist äusserst schwierig. Neben dem rein zahlenmässigen Anstieg der Publikationen in den vergangenen zehn Jahren spielt dabei auch die Tatsache eine Rolle, dass immer wieder Verbindungen mit neuen Verknüpfungselementen synthetisiert werden. Am Gmelin-Institut hat man sich für ein System entschieden, welches auf der Natur der Ligandatome beruht. Das Vorwort gibt einen kurzen Hinweis, wie sich der vorliegende Band «Organoiron Compounds, B 12» in die Reihe der Bände über Eisen-organische Verbindungen einordnet. Diese Verbindung ist unbedingt notwendig, da der Band keinen abgeschlossenen Stoffbereich abhandelt, sondern als Teil eines viel grösseren Ganzen betrachtet werden muss. Er bildet die unmittelbare Fortsetzung des Bandes B 11 und beinhaltet Verbindungen vom Typ $^5LFe(CO)_2X$, $[^5LFe(CO)_2(^2D)]^+$ und $^5LFe(CO)_2^1L$. Zur Inter-

pretation der Symbole wird man im Vorwort auf einen Band aus der Reihe der Kobalt-organischen Verbindungen verwiesen. In den meisten Verbindungen steht 5L für Cyclopentadienyl, C_5H_5 ; in einigen wenigen Fällen dient 5L als Abkürzung für substituierte Cyclopentadienylliganden oder andere Dienylsysteme. Im vorliegenden Band werden Verbindungen mit Fe-X Bindungen behandelt, in denen $X = B, Al, Ga, In, Mg, Zn, Cd, Hg$ oder ein Übergangsmetall ist. 2D ist eine Abkürzung für einen Donorliganden mit Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon-Ligandatome. 1L steht für eine organische Gruppe mit direkter Fe-C-Verknüpfung. Es können aber nicht alle $C_5H_5Fe(CO)_2^1L$ Verbindungen in diesem Band behandelt werden. Das Kapitel soll im angekündigten Band B 13 abgeschlossen werden. Die Literatur wurde bis Ende 1981 ausgewertet. Der Band ist ein wertvoller Bestandteil der Reihe über Eisen-organische Verbindungen, als Einzelband aber nur für wenige von Interesse.

H.U. Güdel

Carbanion Chemistry

Reactivity and Structure: Concepts in Organic Chemistry, Vol. 17. By R.B. Bates and C.A. Ogle, 1983, VIII + 117 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Price DM 48.—

The level of this monograph cannot be easily assessed. It can hardly be considered as introductory since it does not refer to the fundamental work of, say, Grignard, Schlenk, Gilman, Ziegler or Wittig. On the other hand, it can even less be regarded as advanced since it sacrifices the whole basis for mechanistic insight and methodological flexibility by reducing the universe of organometallic compounds (including butyllithium and iron complexes), enolates, ylids and other C-nucleophiles to the poor fiction of «anions». Actually, this book does not fit into any standard categories: on its 70 pages (not counting references and index) it presents roughly 320 rudimentary formula schemes, each associated with literature quotations. The accompanying text is short and frugal. (For example, the text of subsection VI.3 consists of two lines: «Reactions 6-23 to 6-25 show the use of 6-3 to make 3-membered rings; the latter two are termed Ramberg-Bäcklund reactions».)

A mere literature compilation may be meritorious provided it is competently collected and selected. The present publication, however, resembles to some extent a slip-box: almost two thirds of the literature references cover the years 1976 - 1982 and less than one tenth goes back to earlier than 1960. Short communications are the dominant sources, and the geographical balance is characteristic: *J. Am. Chem. Soc.* or *J. Org. Chem.*, each scores much higher than *Perkin and Dalton Trans.*, *Chem. Ber.*, *Liebigs Ann. Chem.*, *Helv. Chim. Acta*, *Bull. Soc. Chim. France*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, *Acta Chem. Scand.*, *Bull. Chem. Soc. Japan* and *Chem. Letters* taken all together.

The authors and the publisher refrain from suggesting a potential readership. The reviewer agrees with this restraint. M. Schlosser

Theilheimer's Synthetic Methods of Organic Chemistry. Vol. 38:

Yearbook 1984. Editor: A.F. Finch.

1984. XXIV + 624 pages. S. Karger AG. Basel/München/Paris/London/New York/Tokyo/Sydney. Price SFr. 578.—

Jeder, der sich für synthetische Methoden in der organischen Chemie interessiert, sollte den «Theilheimer» kennen. In diesem Standardwerk, das in keiner chemischen Bibliothek fehlen sollte, werden in den seit 38 Jahren regelmässig erscheinenden Jahrbüchern die wichtigsten der neuen synthetisch nützlichen chemischen Reaktionen zusammengetragen.

Hat man sich erst einmal mit dem etwas spröden Formalismus und der Substruktursymbolik angefreundet, so sind die 1000 teilweise

mit Formeln und Arbeitsvorschriften versehenen Beispiele mit 37000 Literaturhinweisen ein fürstliches Angebot unterhalb einer vollständigen, wesentlich aufwendigeren Literaturrecherche.

Stereochemische Aspekte synthetischer Methoden, wie 'Enantioselectivity', 'chiral synthesis', 'geo[metric isomer]specific reactions' erschliessen sich dem Leser über den Index, dürften aber dem Umfang nach nicht ganz dieser aktuellen Thematik gerecht werden. Während in jedem 5. Band ein sich über jeweils 5 Jahre erstreckendes Register erscheint, enthält der jeweils dritte Band einer Fünfjahresperiode wie das 38. Jahrbuch, ein kumuliertes Register über drei Jahrgänge, also über die Bände 36-38.

Naturgemäss stellen 'Trends in Synthetic Organic Chemistry', die das Jahrbuch jeweils einleiten, eine subjektiv gefärbte Auswahl dar — zusammen mit dem kumulierten Index lassen sich aber die Entwicklungstendenzen auf dem methodischen Gebiet der organischen Synthese erkennen. Das wie immer vorzüglich ausgestattete Jahrbuch 1984 bietet neben den erwähnten Umsetzungen auch dafür ein eindrückliches Beispiel.

R. Keese

Analytiker Taschenbuch, Band 4

Herausgegeben von W. Fresenius, H. Günzler, W. Huber, I. Lüderwald, G. Tölg. 1984. 106 Abb., zahlreiche Tab., X + 478 Seiten, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Preis DM 98.—.

Dem Vorwort des neuesten, vierten Bandes entnehmen wir, dass die Reihe der Entwicklung folgend, etwa jedes Jahr mit einem zusätzlichen Werk ergänzt werden soll. In früheren Besprechungen wurde auf die sehr heterogen und zufällig anmutende Auswahl der einzelnen Beiträge hingewiesen. Es ist demnach sehr zu begrüßen, dass nun die Inhaltsverzeichnisse der vorangegangenen Bände zusammen abgedruckt werden. Ferner soll ab Band 5 ein kumulatives Sachregister die vorausgegangenen Teile erschliessen.

Im vorliegenden Buch findet man brauchbare Informationen über Auswahlkriterien für Taschenrechner, PC und Mikroprozessoren im Chemie-Labor. Da das Gebiet sich immer noch in rascher Entwicklung befindet, ist eine Zusammenfassung dieser Art, in dem in kurzen Intervallen fortgeführten Taschenbuch, durchaus zu begrüßen.

Ebenfalls von breiterem Interesse sind knapp gefasste Übersichten zu verschiedenen Verfahren der Thermoanalyse, zur Kapillar-GC und zur Gelpermeations-Chromatographie.

Über das Ganze gesehen bietet das Buch interessante Ergänzungen zu den vorausgegangenen Bänden, wobei der Wert der einzelnen Beiträge eher bei einer ersten Übersicht liegt, während der Anwender, der mit einer Methode einigermaßen vertraut ist, wenig Neues finden wird.

H. Stauffer

Principles of Nucleic Acid Structure

Springer Advanced Texts in Chemistry. By Wolfram Saenger. 1984. 227 figs. XX + 556 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo. Soft cover DM 79.—.

Das Buch von W. Saenger gibt einen umfassenden Überblick über strukturelle Eigenschaften von Nucleinsäuren und Nucleinsäurebausteinen. Nach einer Einführung in die Strukturchemie der Nucleinsäuren werden in einem kurzen Kapitel die für Studien von Nucleinsäurekonformationen geeigneten Methoden vorgestellt. Das hauptsächlichliche Anliegen des Autors besteht dann darin, die mit diesen Methoden erzielten Ergebnisse vorzustellen und zu diskutieren. Dies betrifft einerseits Kenntnisse über die Konformation von isolierten Nucleotiden, RNA, DNA und synthetischen Homopolymeren. Andererseits wird ausführlich auf die eng mit den konformationellen Eigenschaften verknüpften Wechselwirkungen der Nucleinsäuren mit hoch- und niedermolekularen Reaktionspartnern eingegangen. So sind separate Kapitel der Hydratation von Nucleinsäuren, der Bindung von Metallionen an Nucleinsäuren, dem Phänomen der Interkalation und den Protein-Nucleinsäure-Wechselwirkungen gewidmet. Einen wichtigen Platz nehmen weiter Diskussionen über polymorphe Formen von DNA und über die höhere Organisation von DNA ein. Das Buch ist sorgfältig illustriert und enthält eine umfangreiche Bibliographie mit rund 1400 Titeln. Es wird sicher bei einem breiten Leserkreis auf grosses Interesse stossen.

K. Wüthrich

Weitere bei der Redaktion eingegangene Bücher

(Keine Besprechung)

The Central Science: Essays on the Uses of Chemistry. Ed. by George B. Kauffman and Harry Szmant. Texas Christian University Press, Fort Worth.

The Surface Chemistry of Soils. By Garrison Sposito. Oxford University Press, New York. Clarendon Press Oxford.

Numerical Methods for Differential Equations and Applications. By Liviu Ixaru. D. Reidel Publishing Company Dordrecht/Boston/Lancaster.

Chemie. 12., vollständig neu bearbeitete Auflage 1984. Von Hans Rudolf Christen. Verlag Moritz Diesterweg, Otto Salle Verlag Frankfurt a.M./Berlin/München und Verlag Sauerländer Aarau/Frankfurt a.M./Salzburg.

CHIMIA-Report

Berichte und Informationen aus Industrie und Wirtschaft

Adiabatische Reaktionskalorimetrie im Sedex-Kalorimeter

Felix Geissmann
Sicherheitslabor Siegfried AG, CH-4800 Zofingen

Abstract

Using an example it is shown that with the aid of Sedex-Calorimeter useful practical reaction parameters such as values for safe temperature limits and the production of gases and heat can be determined. Predications regarding the behavior of reactions under extreme conditions, as used in hazard studies, can be made.

1. Einleitung

Im Bestreben nach mehr Sicherheit bei der Fabrikation von chemischen Produkten wurde bei der Siegfried AG in Zofingen die systematische Risikoanalyse eingeführt. (Hazop und Prozessanalyse). Das Fundament jeder Risikoanalyse stellen die Basisdaten dar. Die Sicherheitstechnischen Kenndaten von allen Produkten, die mechanischen oder thermischen Belastungen ausgesetzt werden, werden seit mehreren Jahren mit Hilfe von Geigy-Kühner- und Sikarex/Sedex-Apparaturen ermittelt.

Da für das Erfassen von Reaktionskenndaten keine geeignete Apparatur z.B. Wärmeflusskalorimeter zur Verfügung stand, wurde das Sedex-Kalorimeter entsprechend eingesetzt.

Wie die folgende Beschreibung zeigt, lassen sich mit dieser relativ einfachen und preiswerten Apparatur durchaus nützliche Daten ermitteln.

2. Grundlagen

Bei einem adiabatischen Kalorimeter ist im Idealfall das zu untersuchende System im In-

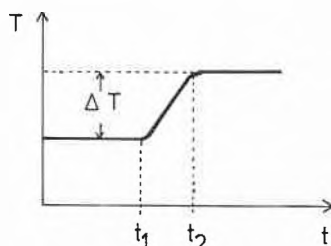


BILD 1

T = Temperatur

t = Zeit

Abb. 1: T = Temperatur, t = Zeit

nern des Kalorimeters gegen Wärmeaustausch mit der Umgebung völlig isoliert. Die bei einem Prozess entstehende oder verbrauchte Wärme bewirkt eine Temperaturänderung.

In Abb. 1 ist das für einen exothermen Prozess dargestellt. Die aufgezeichnete Temperaturkurve gibt die zwischen t_1 und t_2 angenommene konstante Wärmeproduktion recht gut wieder. Verzögerung und Ausrundungen sind eine Folge der Wärmeleitungsphänomene zwischen System und Temperaturfühler.

Man kann die gesamte ausgetauschte Wärme ΔQ aus der Stufenhöhe ΔT berechnen:

$$\Delta Q = C \cdot \Delta T$$

Die Wärmekapazität C kann durch Kalibrierung mit elektr. Energie leicht bestimmt werden. Sie setzt sich aus den Wärmekapazitäten der Probe, des Behälters und des Temperaturfühlers zusammen. Die Adiabasie zwischen Messsystem und Umgebung wird mit Hilfe elektronischer Regelung erzielt, d.h. die Temperatur der Umgebung wird so geregelt, dass sie stets gleich der Temperatur des Messsystems ist:

$$T_u(t) = T_m(t)$$

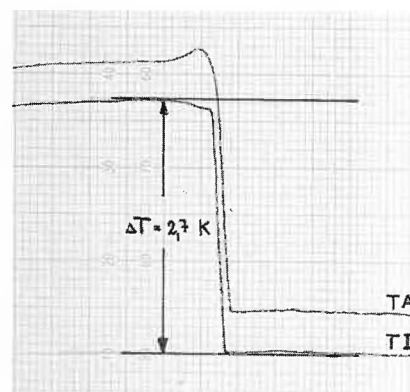
In der Praxis existiert kein absolut ideales Kalorimeter. Mit Hilfe von bekannten Reaktionen z.B. Lösungswärme von $\text{NaOH}_{\text{fest}}$ in Wasser und dem Einsatz von elektrischen Eichheizungen kann gezeigt werden, dass die adaptierte Sedex-Apparatur unter den folgenden Bedingungen als quasi-ideal betrachtet werden darf (Abb. 2):

- Mengen 50 - 200 g
- ΔT max. 10 K
- Wärmeproduktion $< 300 \frac{\text{W}}{\text{kg}}$ Reaktionsmasse

Werden die einzelnen Temperatursprünge innerhalb der von der Betriebsvorschrift her erlaubten Temperaturgrenzen gehalten, so sind die erhaltenen Werte vergleichbar mit Resultaten aus der isothermen Kalorimetrie.

3. Praktischer Teil

Um die Arbeitstechnik exakt zu erklären,



Sedex Apparatur mit 200 ml Toluol

$$\Delta T = \frac{W}{c_p \cdot M} = \frac{820 \cdot \text{J} \cdot \text{g} \cdot \text{K}}{1,72 \cdot \text{J} \cdot 174,6 \text{ g}} = 2,73 \text{ K}$$

W = Arbeit der Eichheizung [J]

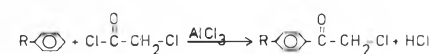
c_p = Spezifische Wärme $\left[\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right]$

M = Masse [g]

Abb. 2: Ein mit einer Eichheizung erzeugter Temperatursprung unter adiabatischen Bedingungen zeigt, dass die berechnete und gemessene Temperaturdifferenz übereinstimmen. Das Kalorimeter verhält sich quasi ideal.

wird im folgenden ein vollständiges Beispiel des Kalorimereinsatzes beschrieben.

3.1. Formelschema



Reaktionstyp: Friedel-Crafts-Acylierung

3.2. Apparatur

Die gesamte elektronische Regelung erfolgt mittels Combilib-Elementen der Fa. System-Technik AG, Rüslikon. Im weiteren stehen die folgenden Geräte zur Verfügung:

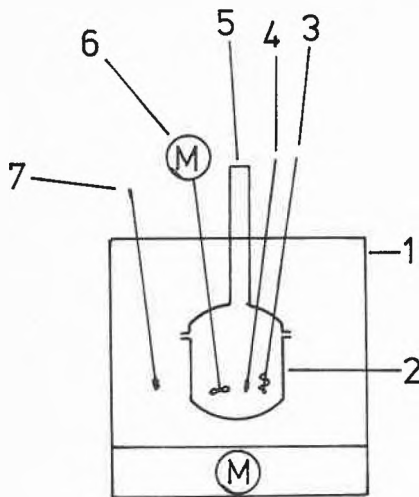


Abb. 3:

- 1-Sedex-Ofen mit eingebautem Magnet-
rührer. Die eingebaute Kühlschlange
wird mittels Kühlmaschine gekühlt.
- 2-Planschliffkolben 200 ml
- 3-Eichheizung
- 4-Pt-100 Inntemp.
- 5-Rohr für das Zudosieren von flüssigen und
festen Reaktanden
- 6-Rührmotor mit konst. Drehzahlregelung
- 7-Pt-100-Ofentemperatur

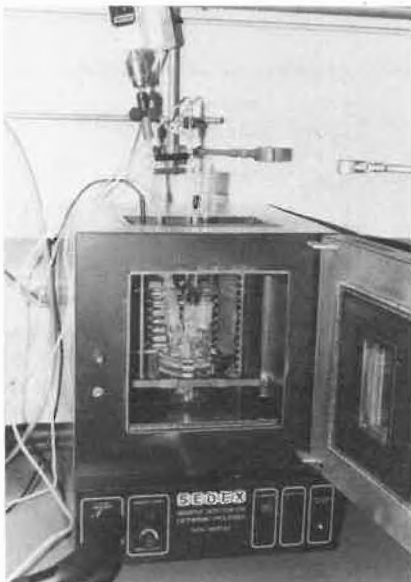


Abb. 4:

Blick in das geöffnete Sedex-Kalorimeter

- Screening-Zusatz zur Sikarex-Apparatur
mit entsprechender Elektronik
- Gasmesseinrichtung und Registrierung
- Kühlmaschine Colora MC-5/P-4
- Zwei 3-Kanalschreiber W + W 314
- Speisegerät und digitales Volt-
Ampere-meter DCPS 0-30-1

Technische Daten des Kalorimeters
Volumen 50 - 200 ml

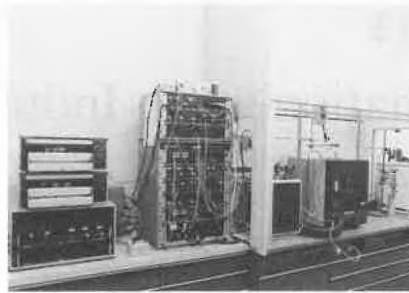


Abb. 5: Gesamtanlage mit Kühlmaschine, Sedex; Sikarex — Screening — Zusatz mit Gasmesseinrichtung, Regelelektronik und Schreiber

Temperaturbereich 0° bis 200°C (erweiter-
bar)
kleinster messbarer Wärmestrom $\sim 200 \frac{\text{J}}{\text{h}}$
Empfindlichkeit 0,3 W/kg Probe
Rauschen 0,05°C
keine messbare Drift innerhalb 2 h unter
adiabatischen Bedingungen
kleinste messbare Wärmemenge 10 J

3.3. Versuche

In den Planschliffkolben wurden 78,3 g
Dichlorethan vorgelegt, dann bei 20° unter
adiabatischen Bedingungen 43,3 g des substi-
tuierten Aromaten pulverförmig eingetra-
gen. Die teilweise Löslichkeit des Produktes
zeigte sich an der endothermen Reaktion.
Die Temperatur sank um 4,6 K.
Nach dem Abkühlen der Suspension auf
10°C wurde wiederum unter adiabatischen
Bedingungen mit der Eichheizung die spezifi-
sche Wärme (c_p) der Mischung ermittelt.

$$c_p = \frac{W}{\Delta T \cdot M}$$

W = Arbeit der Eichheizung [J]
 ΔT = Temperaturdifferenz unter
adiabatischen Bedingungen [K]
 M = Masse [g]
 c_p = spezifische Wärme $\left[\frac{\text{J}}{\text{gK}} \right]$

c_p der vorliegenden Mischung

$$= 1,5 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$$

Nun wurde in Portionen von 5 g resp. 10 g
das Aluminiumchlorid durch das Rohr ein-
geworfen. Nach jeder Portion wurde das Re-
aktionsgemisch auf 10° abgekühlt um dann
wiederum unter adiabatischen Bedingungen
die nächste Portion zuzugeben. (Abb. 6).
Die Summe aller ΔT ergab 34,4K. Aus die-
sem Wert und dem neu bestimmten c_p lässt
sich nun die Wärmemenge Q berechnen.

$$Q = c_p \cdot \Delta T \left[\frac{\text{J}}{\text{g}} \right]$$

Im vorliegenden Fall wurde $Q \sim -51 \frac{\text{J}}{\text{g}}$ gefun-
den.

Zwecks Überprüfung wurde in einem zwei-
ten Versuch die vorgeschriebene Menge Alu-
miniumchlorid nicht portionenweise sondern
in einem Guss zugegeben. Die Temperatur
stieg wiederum von 9,1°C auf 43,5°C an,
was einem ΔT von 34,4 K entspricht.

Der nächste Reaktionsschritt, die Chlorace-
tylierung, sowie der vierte Schritt, die Zerset-
zung des Komplexes in einer Mischung aus
Wasser und Methanol wurden analog durch-
geführt.

Auch hier wurden die jeweiligen Kompen-
ten portionenweise unter adiabatischen Be-
dingungen zum Reaktionsgemisch gegeben.
Die in der Betriebsvorschrift festgelegten
Temperaturgrenzen wurden aber weder
unter- noch überschritten, damit die erhal-
tenen Resultate für die Praxis relevant sind.
Die Addition der einzelnen Temperatur-
sprünge, sowie die jeweils neu bestimmten
spezifischen Wärmen wurden zur Berechnung
der umgesetzten Wärmemengen heran-
gezogen.

Da für die betriebliche Praxis das Verhalten
der Reaktionsgemische ausserhalb der vorge-
schriebenen Temperaturgrenzen sehr wichtig
ist, wurde bei jedem Reaktionsschritt eine
Probe von ca. 2,5 g Reaktionsmasse entnom-
men und in einer separaten Apparatur extre-
men Bedingungen unterworfen. In der ver-
wendeten Apparatur (Sikarex mit Screening-
Zusatz) können 2 Proben gleichzeitig auf be-
liebige Art und Weise von Raumtemperatur
auf 300°C aufgeheizt werden. Ein Gasmess-
und Registriersystem erlaubt zudem die
exakte Erfassung der Gasmenge in Abhän-
gigkeit der Temperatur resp. der Zeit.

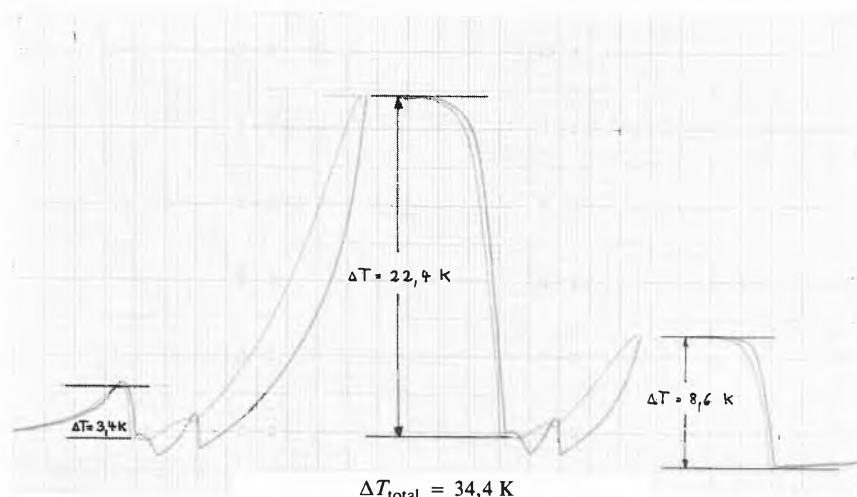
- es muss nicht die gesamte Mischung erhitzt
werden, was ein Weiterarbeiten nach Be-
triebsvorschrift möglich macht.
- sollte ein heftige Reaktion eintreten, so



Felix Geissmann

geboren 1949, Laborantenlehre bei
Sandoz AG, anschliessend Chemie-
studium am Technikum in Winter-
thur.

Nach fünfjähriger Tätigkeit in der
Forschungsabteilung der Siegfried
AG in Zofingen, leitet er nun seit 5
Jahren das Sicherheits- und Oekolo-
gielabor derselben Firma.



entstehen keine Schäden an den Apparaturen.

- ohne die gesamte Reaktionsmasse zu verunreinigen können den aliquoten Teilen Katalysatoren, z.B. Metalle, Säuren oder Basen zugesetzt werden, um deren Einfluss auf die Reaktion zu studieren.

Abb. 6: Zugabe von 3 Portionen Aluminiumchlorid unter adiabatischen Bedingungen. Vor der nächstfolgenden Portion wurde jeweils wieder auf ca. 10°C abgekühlt. Aus der Summe der ΔT und der Spezifischen Wärme wird die Wärmemenge Q berechnet.

4. Zusammenstellung der Resultate

Reaktionsschritt	c_p	Q	ΔT_{max}	$l.Exoth.$	T_{Grenz}	T_{Gas}	V_{Gas}	Bemerkungen
Lösen des Eduktes in Dichlorethan	1,5	6,9	-4,6	300	45	240	—	nur zum Teil gelöst
Eintragen von Aluminiumchlorid	1,4	-50	34,3	>70	45	>70	—	nach Zugabe von 50% $AlCl_3$ keine Reaktion mehr
Zulauf von Chloracetylchlorid	1,9	-120	65	>70	45	>70	—	
Zersetzung	2,9	-900	300	170	45	300	61	

- Legende:
- c_p = Spezifische Wärme $\left[\frac{J}{gK} \right]$
 - Q = Wärmemenge $\left[\frac{J}{g} \right]$
 - $\Delta T_{max.}$ = Maximaler Temperaturanstieg unter adiabatischen Bedingungen [K]
 - $l.Exoth.$ = Temperatur der beginnenden ersten Zersetzung [°C]
 - T_{Grenz} = Sichere Grenztemperatur die im Betrieb unter keinen Umständen überschritten werden darf [°C]
 - T_{Gas} = Temperatur der beginnenden Gasentwicklung [°C]
 - V_{Gas} = Entwickeltes Gasvolumen $\left[\frac{l}{kg} \right]$

5. Diskussion

Mit Hilfe der gewonnenen Daten können im Rahmen der Risikoanalyse folgende Aussagen gemacht werden:

- Sichere Grenztemperaturen, d.h. unterhalb dieser Temperatur ist der Prozess als sicher zu betrachten.
- Angaben über die Ereignisse, die beim Überschreiten einer kritischen Temperatur eintreten. (Heftige Exothermien, Gasentwicklungen, Erstarren der Reaktionsmasse, Zunahme der Viskosität, Schäumen).
- Angaben über die Grenztemperatur, d.h. oberhalb dieser Temperatur ist das «Einfrieren» der Reaktion nicht möglich.
- Mit Hilfe der Wärmedurchgangszahl k , der Wärmeaustauschfläche F , der Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsmasse und Kühlmedium und der Wärme-

menge Q kann die optimale Zulaufzeit eines Reaktanden berechnet werden. Im konkreten Fall konnten die Zugabezeiten des $AlCl_3$ und des Chloracetylchlorids wesentlich verkürzt werden.

- Der Wert der adiabatischen Temperaturerhöhung deckt auch ein allfälliges Gefahrenpotential auf, wenn z.B. bei einer Störung der Steuerung eine Reaktionskomponente zu rasch zudosiert wird.
- Zudem können Aussagen gemacht werden über das Verhalten der Reaktionsmischung gegenüber Katalysatoren oder über die Auswirkungen einer Verwechslung der Komponenten. Prozesse die unter Rückflussbedingungen ablaufen, können bis anhin noch nicht untersucht werden. Der Arbeitsaufwand beträgt ungefähr einen Tag pro Reaktionsschritt, was etwa

dem Aufwand anderer kalorimetrischer Methoden entspricht.

6. Zusammenfassung

Anhand eines Beispiels wurde gezeigt, dass mit Hilfe der adaptierten Sedex-Apparatur viele nützliche, praxisbezogene Daten gewonnen werden können. Die beschriebene Technik wurde bei Siegfried bereits für 20 verschiedene Prozesse angewandt, so z.B. für Nitrierungen, Oxidationen, Aminierungen und Chlorierungen.

Dank

Den Herren Dr. E. Galanty, Dr. L. Hub und Dr. G. Pellmont von Sandoz sowie R. Gianotti von Systag danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

CHIMIA-Report

Berichte und Informationen aus Industrie und Wirtschaft

Laboratoriums- und Apparatechnik

DANI 6500 – Ein neuer Gaschromatograph

Die laufende Weiterentwicklung der Gaschromatographie-Technik, insbesondere die Kapillar- resp. Fused Silica-Anwendungen, verlangen nach einem Instrument, das speziell für diese Techniken konzipiert ist. Der von Dani neuentwickelte Gaschromatograph Mod. 6500 bietet diesbezüglich gegenüber herkömmlichen Instrumenten folgende wesentliche Vorteile:

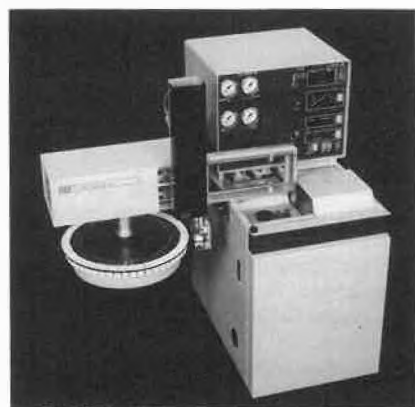
– Der PTV-Einlass

(Programmed Temperature Vaporizer)

Der PTV-Injektor von DANI ist der einzige Kalt-Injektor für die automatische Probenaufgabe auf Kapillarsäulen. Als besonderer Nutzen ergibt sich, dass jetzt Methoden wie SPLIT-INJEKTION, LÖSUNGSMITTEL-ELIMINATION und TOTALE PROBEN-INJEKTION standardmässig durchgeführt werden können.

– Der Kapillarsäulen-Ofen

Der Ofen ist ebenfalls speziell für diese neuen Methoden konzipiert. Präzise Steuerung und Überwachung wird beim Modell 6500 mittels modernster Mikroprozessortechnik realisiert und sichergestellt. Der Ofen kann isothermisch oder mit einem multilinearen Temperaturprogramm betrieben werden.



– Die Detektoren

Die Detektoren (FID, NPD, ECD, FPD, PID) sind einfach und mühelos austauschbar. Der Elektronen-Einfang-Detektor (ECD) kann mit anderen Ionisations-Detektoren gekoppelt werden. Mit dieser Tandem-Konfiguration ist eine

simultane Detektion möglich. Bei der Auslegung der Detektor-Grundplatte wurde darauf geachtet, dass diese von der Ofentemperatur nicht beeinflusst wird.

– Die Bedienung

Mit einem «Schritt für Schritt»-Dialog ermöglicht das Modell 6500 eine äusserst klare und einfache Bedienung. Bis zu 9 analytische Methoden können programmiert werden. Diese sind bei einem Netzausfall geschützt. Durch eine Schnittstelle RS 232 C kann dieser Gaschromatograph auch von einem externen Computer angesteuert werden.

Leserdienst 50

Lambda Array 3840, ein neues hochleistungs-Dioden-Array UV-VIS-Spektrophotometer von Perkin-Elmer

Lambda Array 3840 ist das neue Hochleistungs-Dioden-Spektrophotometer von Perkin-Elmer, das im UV-VIS-Bereich arbeitet und eine ausserordentliche Analysengeschwindigkeit ermöglicht. Es liefert in weniger als einer Sekunde von 190 - 900 nm eine graphische Darstellung. Eine standardmässig vorhandene, hochleistungsfähige Betriebsart ergibt eine spektrale Auflösung von 0,25 nm und bei Anwendung der ASTM-Verfahren Streulichtwerte von weniger als 0,05%.

Lambda Array 3840 wird von einem professionellen Computer der Serie 7000 von Perkin-Elmer gesteuert, der zwei Disketten-Laufwerke und einen Festplattenspeicher für 10 MByte, 64 Drucktasten mit wählbarer Funktion und acht «Soft Keys» enthält. Mit der Computerserie 7000 kann das Lambda Array 3840 in das modernste System der computerunterstützten Analytik integriert werden.

Die fortschrittliche Software für das Spektralphotometer Lambda Array 3840 erlaubt dem Anwender eine vielseitige Behandlung der Spektren. Für die Datenverarbeitung und zur Verbesserung des Probendurchsatzes stehen mehr als 45 Befehle zur Verfügung. Auf einem 13"-Farbbildschirm können 27



vom Anwender wählbare Farben dargestellt werden, was ein leichtes Erkennen und Unterscheiden von komplexen, überblendeten Spektren ermöglicht.

Lambda Array 3840 ist ein neues Hochleistungs-Dioden-Array-Spektrophotometer von Perkin-Elmer, das im UV-VIS-Bereich arbeitet und eine ausserordentliche Analysengeschwindigkeit ermöglicht. Es liefert in weniger als einer Sekunde von 190 bis 900 nm eine graphische Darstellung. Das Instrument wird von einem professionellen Computer der Serie 7000 von Perkin-Elmer gesteuert, was dem Analytiker die Möglichkeit bietet, innerhalb des modernsten Systemes der computerunterstützten Analytik zu arbeiten.

Leserdienst 51

Simultane CHN-Bestimmung jetzt auch an inhomogenen Proben

CHN-Rapid ist ein automatischer Elementaranalysator für die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Simultanbestimmung, der bis weit in den Halbmikromaßstab hinein arbeitet. Der Messbereich reicht z.B. bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffs von 0,01 bis 100 mg. Durch eine Reihe konstruktiver Veränderungen an der Elektronik sowie am Beschickungs- und Verbrennungsteil konnte das Einsatzspektrum von CHN-Rapid jetzt nochmals erweitert werden. Der Analysator hat sich in Applikationstests vor allem bei CHN-Simultanbestimmungen an inhomogenen Proben bewährt, weil selbst Einwagen bis zu 200 mg quantitativ verbrannt werden

können. Untersucht wurden z.B.

- Kautschuk, Kunststoffe und Polymere (auch solche mit Halogen-, Phosphor- oder Schwefelanteil),
- Kohlesorten, Öle, Benzine und petrochemische Produkte und Chemikalien,
- Bodenproben, Ozean- und Flußsedimente,
- Müll, Abfälle und Abwässer,
- landwirtschaftliche Produkte, Nahrungsmittel, Holz u.a. organische Materialien.

Durch Steigerung der Effizienz des Verbrennungsteiles ist für jede organische oder anorganische Substanz, die sich im Sauerstoffstrom bei Temperaturen bis 1.050°C zersetzt, eine quantitative Simultanbestimmung von CO₂, H₂O, N₂ bzw. Stickoxid gesichert — selbst von so schwer verbrennbaren Substanzen wie Graphit. Zur Analyse von flüssigen Proben steht geeignetes Zubehör zur Verfügung. Das Gerät kann auch zur ausschliesslichen Stickstoffbestimmung oder zur CN-Bestimmung benutzt werden. Mit Hilfe eines Mikrocomputers und einer elektronischen Waagen kann der CHN-Rapid zum vollautomatischen Elementaranalysator ausgebaut werden, der z.B. auch im unbeaufsichtigten Nachtbetrieb arbeitet.

Leserdienst 52

Neue Vakuum-Trockenschränke der Baureihe VTR

Wer Güter bei niedriger Temperatur schonend trocknen will, wer beim Trocknen Oxidation vermeiden will, der muss unter Vakuum wärmen. Die neuen Vakuum-Trockenschränke der Baureihe VTR machen diese Prozedur jetzt noch bequemer und sicherer. Sie sind für Temperaturen bis 180°C ausgelegt, vakuumdicht bis etwa 1 hPa und werden für den Einsatz in Labor und Technikum mit Nutzvolumina bis 138 l angeboten. Die Kompaktgeräte haben einen zylindrischen Innenraum — aber ein kubisches Ausgehäuse mit integriertem Pumpenschluss, Vakuumventil, Flutventil und Vakuummeter. Dadurch können sie platzsparend in Schrankwänden gestapelt werden. Der gute Wärmeübergang zwischen Wandheizung und Trockengut ermöglicht kurze Trockenzeiten. Durch spezielle Vakuumanschlüsse, Dichtungen und eine besondere Türlagerung konnten sowohl kurze Evakuierungszeiten als auch eine hohe Vakuumbeständigkeit realisiert werden.

Konzipiert wurde die neue Baureihe u.a. für chemisch-pharmazeutische und kosmetische Labors — für Fälle, in denen z.B. Pflanzenpräparate, Hormone, leicht zersetzliche Pigmente oder Eiweissverbindungen getrocknet werden müssen. Applikationstests haben gezeigt, dass die Geräte ebenso zum Einsatz von vielen anderen Bereichen geeignet sind, in der Polymerchemie etwa zum Anwärmen und Trocknen von Granulaten oder zum Ausgasen von Kunstharzteilen.

Leserdienst 53

Vom Tausendstelgramm bis 24 Kilogramm

Die elektronischen Präzisionswaagen der PE-Reihe von Mettler decken den gesamten Gewichtsreichweite bis 24 kg umfassend ab mit einer Ablesbarkeit (Geanuigkeit) je nach Typ von 1 Milligramm bis zu 1 g. Die gesamte Palette umfasst 14 verschiedene Modelle, alle mit demselben hohen Bedienungskomfort und den gleichen Anschlussmöglichkeiten. Mit den Waagen der PE-Reihe hat der Anwender im Labor und im Industriebetrieb für jede Wägaufgabe eine optimale Lösung. Neben dem bekannten und bewährten Wägemerkomfort von Mettler, der sämtliche Faktoren für rasches Arbeiten und sichere Resultate bietet, zeichnet sich die PE-Familie durch drei spezifische Merkmale aus. Erstens der *Mettler DeltaRange* bei den Typen PE360, PE3600 und PE22. Der *DeltaRange* ist ein zehnmal genauere Feinbereich und vor allem beim Rezeptieren eine grosse Hilfe, wenn in ein schweres Gefäss zugleich kleine und grosse Teilmengen eingewogen werden müssen. Er ist über den gesamten Wägebereich an beliebiger Stelle auf Tastendruck abrufbar. So oft man ihn braucht, bis zur Höchstlast der Waage.

Zweitens bieten sämtliche PE-Waagen mannigfache Ausbaumöglichkeiten für verschiedenste Wägeanwendungen. Zusammen mit dem entsprechenden Anwendungspaket, einem sogenannten *Mettler Pac*, lässt sich die Waage für spezifische Anwendungen im Labor und in der Produktion vielfältig einsetzen. Dazu gehören spezifische Laboranwendungen wie Rezepturen, Prozentwägungen, Statistik etc., im Produktionsbereich die elektronische Stückzählung sowie in der Qualitätssicherung die Füllmengenkontrolle. Schliesslich ist die Datenkommunikation zu erwähnen. Die PE-Waagen lassen sich mit einem Datenausgang oder -interface ausrüsten, welche den Anschluss der Waage an einen Drucker, rechnenden Drucker oder Computer ermöglichen. Mit dem *Mettler DataPac* lassen sich beliebige Applikationen im Verbund mit einem Computer realisieren. Eine Fülle von Befehlen ermöglicht ein gezieltes Abrufen von Gewichtswerten. Über die Tastatur kann der Benutzer seinerseits Informationen an den Computer übertragen.

Leserdienst 54

Industrielle Homogenisiermaschinen

Kinematica ist der führende Hersteller von Industrie- und Laborhomogenisiermaschinen nach dem Rotor/Stator-Prinzip von Prof. Willems.

Die Homogenisiermaschinen *Polytron* und die neuen *Leitstrahlhomogenisatoren Biotrona*, beides Chargengeräte, werden jetzt als kombinierbare Bausätze gebaut.

Dabei kann je zwischen drei Standardlängen (600, 800 und 1000 mm) und über zwanzig

verschiedenen Generatortypen mit den Durchmessern 80, 120 und 160 mm gewählt werden. Alle entsprechenden Teile sind untereinander austauschbar.

Selbstverständlich sind alle Aggregate nach dem bekannten Prinzip durch Gleitlager über dem Generator gelagert oder können in einer durch Gleitringdichtung abgedichteten Version geliefert werden.

Diese universellen Aggregate können mit allen handelsüblichen Motoren ausgerüstet werden, da ein neues modernes Kupplungssystem eingesetzt wird.

Dieses Baukastensystem erlaubt es dem Anwender mit der selben Maschine die verschiedensten Mengen zu bearbeiten. Der Umbau kann vor Ort innert weniger Minuten, ohne Spezialwerkzeug erfolgen. Fachleute werden nicht benötigt.

Die *Polytron*- und *Biotrona*-Maschinen sind also noch einmal kunden- und servicefreundlicher geworden. **Leserdienst 55**

Wasseraktivitäts-Messgerät für die Lebensmittelindustrie

Der Wassergehalt in Lebensmitteln ist für die mikrobiologische Stabilität des Produktes *nicht* von Bedeutung, da nur ein kleiner Teil des totalen Wassers für das Wachstum der Mikroorganismen zur Verfügung steht.

Die Entwicklung von Mikroorganismen in Lebensmitteln ist in erster Linie von der Wasseraktivität des Produktes (= aw-Wert) abhängig. Bei der Formulierung neuer Lebensmittel versucht man, einen möglichst tiefen Wasseraktivitäts-Wert zu erzielen, um ein Produkt mit hoher mikrobiologischer Stabilität auf den Markt zu bringen.

Traditionelle Verfahren zur Reduktion der Wasseraktivität sind: Sontrocknen, Salzen, Zuckern, Verdampfen, Räuchern, etc. Moderne Verfahren wie Gefriertrocknen, Spraytrocknen oder die Membrantechnologie haben den selben Effekt.

Die Wachstumsgrenzen der verschiedenen Mikroorganismen in Abhängigkeit der Wasseraktivität sind bekannt. Beispiele: Schim-



melpilze aw 0,85; Hefen aw 0,9; Bakterien aw 0,96 - 0,94.

Bei zu tiefer Wasseraktivität können andere unerwünschte Erscheinungen wie Geschmacksveränderung (z.B. durch Versalzen) oder Bräunung auftreten.

Die Wasseraktivität ist eine messbare Grösse und wird immer häufiger bei der *Entwicklung neuer Lebensmittel* für die Formulierung der Produkte in Betracht gezogen. Mischprodukte weisen infolge der unterschiedlichen Sorptionskraft der einzelnen Stoffe eine völlig andere Wasseraktivität als das Mittel der einzelnen Komponenten auf. Somit kann auch durch unterschiedliches Mischen die Wasseraktivität reduziert resp. erhöht werden.

In der *Lebensmittel-Produktion* wird die Wasseraktivitäts-Messung vermehrt für die Qualitätskontrolle beigezogen, um den Einfluss der unterschiedlichen Rohmaterial-Anlieferungen auf die mikrobiologische Stabilität des Endproduktes festzustellen. Hier nur einige der bekannten Sollwerte für Produzenten:

- Bündnerfleisch
aw < 0,92 (Vorschrift für Export z.B. nach Japan aw < 0,86)
- Schokolade
aw < 0,65 - 0,5
- Milchpulver
aw < 0,2 - 0,25
- Lagerung von Korn
aw < 0,65

Der Wasseraktivitäts-Wert ist interessant für sämtliche Verarbeiter von Lebensmitteln und wird z.B. bei der Herstellung folgender Produkte bereits erfolgreich gemessen:

Kondensmilch, Tomaten-Ketchup, Öl, Käse, Rauchlachs, Kartoffel-Chips, Parmaschinken, Konfekt, Suppenkonzentrate, Hopfen, Fleischextrakte, Saucen, Honig, Teigwaren, Gewürze, Kartoffelflocken, Nüsse, Sirup, Konfitüre u.a.m.

Die Feststellung des Wasseraktivitäts-Wertes erfolgt mit dem Wasseraktivitäts-Messgerät TH-2 von Novasina. Die Messung, welche von jeder Hilfskraft durchgeführt werden kann, ist einfach, schnell und präzise. Die Firma stellt mit der Lieferung auch ihr umfangreiches Know-How zur Verfügung.

Leserdienst 56

SLT 225 — Wascher/Dispenser für Mikrotiterplatten

Enzyme Linked Immunosorbent Assay, einfach ELISA genannt, findet immer mehr Verbreitung im modernen Labor. Dank der

hohen Probandichte auf kleinstem Raum sowie der einfachen Handhabung nimmt das Arbeiten mit Mikrotitrationsplatten ständig an Bedeutung zu.

Kontron bietet eine Reihe von Geräten an, die das Durchführen von Elisa wesentlich erleichtern.

Das SLT 225, Wascher/Trockner/Dispenser, ist das neueste Mitglied der SLT-Reihe.



Neben dem bekannten Photometer Mod. 210 und dem Wascher/Trockner Mod. 220, wird mit dem Mod. SLT 225 erstmals eine Kombination Wascher/Trockner mit einem hochwertigen Dispenser angeboten. Damit kann wahlweise gewaschen oder dispensiert werden, oder aber Platten können nach der Inkubationszeit entleert, gewaschen, getrocknet und im selben Durchlauf mit Reagenzien beschickt werden.

Das 96-Kanal-Waschsystem des SLT 225 wurde vom bewährten Wascher/Trockner SLT 220 übernommen. Dieses verschleppungsfreie Waschprinzip gewährleistet eine hohe Spezifität und reproduzierbare Resultate.

Durch den Einsatz eines neuartigen, achtfachen Dispensierkopfes wird bestmögliche Reproduzierbarkeit und geringste Variation zwischen den Kavitäten erreicht.

Alle flüssigkeitsführenden Teile des Dispensiersystems können ohne spezielles Werkzeug demontiert und problemlos autoklaviert werden. Das mikroprozessorgesteuerte Gerät kann 30 individuelle Programme permanent speichern. Diese Dispensier- und Waschprogramme können vom Anwender entsprechend den Erfordernissen frei programmiert werden.

Das SLT eignet sich besonders für Laboratorien, die ihre Platten selbst beschicken und diesen Vorgang automatisieren möchten. Auch Routinelaboratorien mit grossen Proben- bzw. Plattenserien werden die Arbeitserleichterung durch das SLT 225 schätzen.

Leserdienst 57

Mettler Application Digest: Titration und Thermoanalyse zur Untersuchung von Nahrungsmitteln und Getränken

Die Schriftenreihe «Application Digest» der Mettler Instrumente AG enthält praktische Anwendungen der Titration und Thermoanalyse. Im Heft «Titration and Thermal Analysis in Food and Beverage» sind eine Reihe wichtiger Standardmethoden zur Analyse von Lebensmitteln dargestellt. Die beschriebenen Titrationen werden alle auf dem Mettler MemoTritrator DL40RC gefahren, die thermoanalytischen Untersuchungen auf dem Mettler Thermosystem TA3000.

Im vorliegenden Heft sind nebst anderen die folgenden Titrationen beschrieben: Titration des Säure- und Schwefeldioxidgehaltes in Rotwein, Titration der freien Fettsäuren in Öl, Säure- bzw. Basenbestimmung in Backpulver, Wasserbestimmung in Milchpulver, Ermittlung des Vitamin-C-Gehaltes in Fruchtsaft usw.

Die Untersuchung der Oxidationsstabilität von Speisefetten und -ölen sowie DSC-Bestimmungen (Kristallisation, Flüssiganteil) von Palmöl und dessen Derivaten sind im zweiten Teil dieses Anwendungsheftes beschrieben. Als Analysegerät für die thermoanalytischen Untersuchungen dient das Mettler Thermosystem TA3000. **Leserdienst 58**

Neue Ionenaustauschmatrix

Die Firma LKB-Produkte AB, Schweden, hat in Zusammenarbeit mit der Réactifs IBF, Frankreich, nach langjähriger Erfahrung in der Niederdruck-Flüssigkeitschromatographie, jetzt die erste echte Ionenaustauschmatrix eingeführt. Die Matrix ist ein kugelförmiges, makroporiges Hartgel und wird unter dem Namen Trisacryl als Ionenaustauscher angeboten. Es handelt sich um einen synthetischen, völlig inerten hydrophilen Stoff aus Acryloylpolymer mit einem Minimum an nichtspezifischer Adsorption. Die mit Trisacryl erzielte hohe Auflösung beruht auf der kleinen Teilchengrösse und der engen Streuung, 40-80 Mikron. Die Perlegrösse konnte so klein gehalten werden, weil die Trisacryl-Matrix steif ist und das Gel einen hohen Druck aushält (2-3 bar). Die Trisacryl Ionenaustauscher sind daher als erste und einzige Matrizen besonders zum «Scale up» ausgelegt. **Leserdienst 59**