

# CHIMIA

Fachzeitschrift für Wissenschaft, Technik und Wirtschaft im Bereich der Chemie  
Offizielles Publikationsorgan des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SchV)  
und des Comité Suisse de la Chimie (CSC)  
Informationsorgan der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie (SGB)  
und der Schweizerischen Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie (SGIM)  
sowie der Schweizerischen Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie (STK)

## VOL. 42 (1988)

### Verantwortlicher Redaktor/Editor:

O. Smrekar  
Postfach 124  
CH-4010 Basel  
Telephon: (061) 76 60 62

### Gesamtherstellung, Druck und Vertrieb/ Complete Production, Printing, and Mailing:

Birkhäuser AG, Graphische Unternehmen  
Postfach 124, CH-4010 Basel  
Telephon: (061) 76 60 60  
Telefax: (061) 76 92 26  
Telex: 96 70 69 bigu  
Postcheckkonto 40-18190

### Anzeigenverwaltung/Advertisements:

ASSA Schweizer Annoncen AG  
Steinenvorstadt 79, CH-4001 Basel  
Telephon: (061) 23 66 06  
Telefax: (061) 23 66 28  
Telex: 96 29 19 assa

### Erscheinungsweise: Monatlich

Appearing: Monthly

### Jahresabonnement 1988/Annual Subscription 1988:

Schweiz/Switzerland sFr. 132.-  
Ausland/Foreign Countries sFr. 143.-  
Luftpostzuschlag sFr. 55.-

### Einzelheft/Single Issue:

Schweiz/Switzerland sFr. 17.-  
Ausland/Foreign Countries sFr. 20.-

Für Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes ist der Abonnementpreis im Mitgliedsbeitrag inbegriffen.

Copyright by Schweizerischer Chemiker-Verband.

### Geschäftsstelle des

### Schweizerischen Chemiker-Verbandes:

c/o Institut für Organische Chemie der Universität Bern  
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern  
Telephon: (031) 65 43 11

### ADVISORY BOARD

#### Vorsitzender/Chairman:

D. Seebach  
Laboratorium für Organische Chemie  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Allgemeine Chemie:	H. Ammann, Fribourg	Kristallographie:	H. B. Bürgi, Bern
Analytische Chemie und Anwendung des Computers in der Chemie:	J. T. Clerc, Bern R. W. Frei, Amsterdam (NL) W. Simon, Zürich	Medizinische Chemie:	K. Bernauer, Basel
Anorganische Chemie:	F. A. Cotton, College Station (USA) C. K. Jørgensen, Genève A. Müller, Bielefeld (BRD) E. Schumacher, Bern	Materialwissenschaften:	P. Junod, Marly D. Landolt, Lausanne
Biochemie:	P. Walter, Basel	Organische Chemie:	D. Bellus, Basel P. Müller, Genève D. Seebach, Zürich P. Vogel, Lausanne
Biotechnologie:	H. G. Leuenberger, Basel H. H. Peter, Basel U. von Stockar, Lausanne	Physikalische Chemie und Spektroskopie:	R. R. Ernst, Zürich T. Gäumann, Lausanne E. Haselbach, Fribourg W. von Philipsborn, Zürich J. Wirz, Basel
Chemieingenieurwesen, Apparate und Verfahrenstechnik:	P. Jakober, Burgdorf W. Regenass, Basel W. Richarz, Zürich F. Widmer, Zürich H. B. Winzeler, Winterthur	Polymerchemie:	P. Pino, Zürich H. Ringsdorf, Mainz (BRD)
Elektro- und Radiochemie:	P. Lerch, Lausanne	Technische Chemie:	H. G. Bührer, Winterthur D. Jahn, Muttenz
Feinchemikalien:	W. Graf, Buchs I. Tenud, Visp	Umwelt, Sicherheit, Ökologie, Information:	H. Künzi, Basel J.-J. Salzmann, Basel W. Stumm, Dübendorf



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



ERWEITERTES  
EDITORIALTOPICAL  
COMMENTARY

# Chemie und Umwelt – ohne Kommunikation keine Akzeptanz

Alex Krauer\*



*Alex Krauer: Geboren 1931 in Basel. Studium der Volkswirtschaft an den Universitäten Basel und Paris sowie an der London School of Economics; Promotion 1955 bei Prof. Edgar Salin in Basel zum Dr. rer. pol. – 1956 Eintritt in die Finanzabteilung der Ciba AG. Von 1957 bis 1972 Tätigkeit bei der italienischen Konzerngesellschaft, zuletzt als Leiter der Funktion Finanz und Administration. 1972 Rückkehr ins Stammhaus nach Basel als Leiter der Zentralen Funktion Control und Management Services. 1976 Ernennung zum Mitglied der Konzernleitung der Ciba-Geigy AG und 1982 zu deren Stellvertreterem Vorsitzenden. Seit Mai 1987 Präsident des Verwaltungsrats.*

Was hält einen «Multi» wie Ciba-Geigy zusammen und macht eine so komplexe Organisation funktionsfähig? Sind es Weisungen und Reglemente, Pflichtenhefte und Organigramme, Procedere, Systeme, Pläne, Berichte? Alles richtig, aber noch fehlt das Entscheidende, nämlich die Sprache, die Kommunikation. Sie ist das wirkungsvollste Instrument der Führung. Von ihr hängt ab, ob sich 85 000 Mitarbeiter für das Wohl der Unternehmung einsetzen, sich mit ihren Zielen identifizieren und ihrerseits in der Arbeit Befriedigung und Selbstverwirklichung finden. Das Ausmass an Engagement, Identifikation und Motivation der Mitarbeiter wird entscheiden, ob eine Unternehmung die Zukunft erfolgreich bewältigen wird oder nicht. Dabei wird die innerbetriebliche Kommunikationsfähigkeit eine Schlüsselrolle spielen.

Doch nicht nur im Inneren, auch gegenüber Draussen ist die Kommunikation wichtig. Die Zeiten sind vorbei, als die gesellschaftliche Akzeptanz einer Unternehmung vor allem vom Produkteangebot,

von der Anzahl Arbeitsplätze und von der Höhe des Steueraufkommens abhängig war. Zusätzlich gefragt sind heute glaubwürdige Umweltpolitik, ein verantwortungsvoller Umgang mit Risiken und Offenheit gegenüber der Öffentlichkeit. In Zukunft wird die Akzeptanz noch mehr vom Vertrauen bestimmt sein, das man einer Unternehmung entgegenbringt. Kommunikationsfähigkeit kann Vertrauen schaffen.

Kommunikation: ein oft gebrauchter und missbrauchter, falsch verwendeter und missverständlicher Begriff. Die Naturwissenschaftler mögen sich in Nachsicht üben, wenn ich Kommunikation, wie ich sie verstehe, am Beispiel der «kommunizierenden Röhren» erläutere. Sie wirken aufeinander, sie tauschen untereinander aus; was in der einen geschieht, beeinflusst die andere. Die Wechselwirkungen werden besonders komplex, wenn die Röhren an dynamische Systeme angeschlossen sind. An der Stelle, wo die Röhren kommunizieren, wo ihre Inhalte aufeinanderstossen – am Ort der Kommunikation – können Reaktionen entstehen: gewollte, aber auch ungewollte wie Verpuffungen, Explosionen, Brände. Es gibt gleichsam eine Chemie der Kommunikation, die nicht weniger subtil, aber weniger bekannt und erprobt ist als die Chemie der Elemente.

Bei der Kommunikation handelt es sich zwar weniger um eine Wissenschaft als um ein Handwerk oder eine Kunst. Wissenschaft muss gelernt, Kunst und handwerkliche Fähigkeit müssen geübt sein. Auf jeden Fall muss Kommunikation professionell betrieben werden. Wer kommunizieren, wer in das Röhrensystem eine Botschaft eingeben oder aus ihm eine empfangen will, braucht nicht nur Sachwissen, sondern muss auch über die kommunikativen Wirkungsmechanismen Bescheid wissen. Denn stümperhaft gehandhabte Kommunikation kann verheerende Folgen haben, schon wegen der rasenden Entwicklung der technischen Kommunikationsmittel, die unser Leben immer radikaler und mit grösserer Wirkung durchdringen. Kein Tummelfeld für Zauberlehrlinge!

Welche Lehren ergeben sich daraus für die Chemie? Was ist in letzter Zeit in den kommunizierenden Röhren Chemie und Öffentlichkeit geschehen?

Chemie und Gesellschaft haben seit mehr als 100 Jahren in Eintracht miteinander

gelebt. Chemie war lange geradezu ein unangefochtenes Symbol des Fortschritts. Dazu trugen eindruckliche Erfolge in der Medizin, in der Ernährung, in der Herstellung von Geweben, Geräten, Maschinen, Fahrzeugen und Gebäuden bei. Natürlich gab es auch Phasen der Ablehnung. Doch solche Widerstände waren nur sporadisch.

Heute jedoch ist die Haltung mancher Zeitgenossen gegenüber der Wirtschaft generell, und damit auch gegenüber der Chemie, zweideutig bis zum Widerspruch. Einerseits erwartet man von ihr die Lösung aller Probleme, die Heilung für alle Übel, die Erfüllung aller Wünsche. Andererseits wird die Wirtschaft als unmenschliche Macht empfunden, gegen die wir uns wehren müssen, als Reich des Mechanischen, des Materialismus, der Begehrlichkeit und des Profits. Besonders seit den 60er Jahren breitet sich eine neue Mentalität aus, ein Ineinanderfliessen von Sehnsucht nach dem *Retour à la nature* und vom Traum, der Fron der Arbeit und den staatlichen Zwängen zu entkommen, zugleich aber die Segnungen der Wohlstandsgesellschaft mit Selbstverwirklichungsidealen zu kombinieren.

Wir leben – so die Formel – in einer Orientierungskrise. Nicht nur die äusseren Bedingungen sind instabil geworden, sondern auch die Wertordnung. Davon betroffen ist auch die Kommunikation. Sprache, Werte und Begriffe stimmen nicht mehr immer miteinander überein. Die Folge sind Verständnis- und Kommunikationsschwierigkeiten. Zur Änderung des Gesellschaftssystems ist es heute nicht unbedingt nötig, Zitadellen staatlicher Macht gewaltsam zu besetzen. An ihrer Stelle besetzen moderne Revolutionen Begriffe, die für das Funktionieren der politischen und wirtschaftlichen Institutionen essentiell sind. Ist dieser Prozess einmal vollzogen, so ist die Substanz unserer freiheitlichen Ordnung bereits weitgehend zerstört und die Entwicklung nicht mehr rückgängig zu machen.

Von den Kritikern der Wirtschaft wird gerne übersehen, dass erst eine erfolgreiche Industriegesellschaft es sich «leisten» kann, qualitatives Wachstum zum Imperativ zu erheben. Das Bedürfnis nach Qualität kann erst dann befriedigt werden, wenn der Hunger nach Quantität gesättigt ist.

Ich bin mir bewusst, dass materieller Wohlstand nicht alles ist, und dass Wohl-

\* Korrespondenz: Dr. A. Krauer  
Ciba-Geigy AG  
CH-4002 Basel

befinden und Lebensqualität nicht an der Höhe des Bruttosozialprodukts gemessen werden können. Ich bestreite auch nicht, dass die Wirtschaft manches Unnütze und Wertlose produziert und den Kunden mit Reklame aufschwätzt. Ich warne aber davor, das Kind mit dem Bade auszuschütten und so zu tun, als sei man auf dem Weg zurück in die Natur bereit, auf den liebgewonnenen Komfort zu verzichten. Ich finde es auch überheblich, die Konsumenten als unmündig und manipulierbar zu bezeichnen und aus eigener Sicht der Dinge zu urteilen, welche Produkte und Dienstleistungen für die Gesellschaft als nützlich oder nutzlos zu gelten haben. Wer sonst, wenn nicht der individuelle Käufer auf dem Markt soll denn entscheiden, was konsumiert und deshalb produziert werden soll? Etwa ein Beamter in einem Planungsbüro? Und nach welchen Kriterien?

Wenn die Gesellschaft von der Wirtschaft, und damit auch von der Chemie, weiterhin die Befriedigung der materiellen Bedürfnisse erwartet, so ist dies allerdings kein Freipass für unbegrenztes quantitatives Wachstum. Zum Glück weiss man heute, dass die Ressourcen dieses Planeten knapp sind und dass mit ihnen haushälterisch umgegangen werden muss, und zu Recht rückte die Sorge um die Belastung von Luft, Wasser und Boden mit Schadstoffen in den Mittelpunkt des öffentlichen Interesses.

Einzelne spektakuläre und tragische Unfälle kamen hinzu: Seveso, Bhopal, Tschernobyl, Schweizerhalle. Ursachen und Tragweite dieser Ereignisse waren sehr unterschiedlich. In der Summe aber schufen sie einen neuen Zeitgeist: das Vertrauen in die Wissenschaft und Technik wurde erschüttert.

Es liegt im Wesen der Natur, dass die Aufgabe der Wissenschaft endlos ist. Wissen zu mehren ist ein Recht und eine Pflicht des Menschen. Es ist allerdings bedauerlich, dass der wissenschaftliche Fortschritt je länger desto mehr in eine problematische Spezialisierung führt, d. h. in eine Aufspaltung des Gesamtwissens auf einzelne Spezialisten. Das gesellschaftliche Gesamtwissen ist nicht mehr in Individuen gespeichert, sondern nur noch im Kollektiv, eine Folge der lawinenartigen Vermehrung des Wissensstoffes und seiner Unterteilung in ständig neue Spezialgebiete.

Das Individuum zahlt für die schöpferische Mitwirkung am Prozess der Wissensmehrung mit dem Verzicht auf Wissensmitbesitz an allem ausser seiner eigenen Zuständigkeit. So wird, während der totale Wissensbestand wächst, das Wissen des Einzelnen immer mehr Stückwerk. Dies gilt für die Teilnehmer am Wissensvorgang selber, die Forscher und Wissenschaftler. Es gilt um so mehr für die Aussenstehenden, die Laien, also die grosse Mehrzahl der Bürger.

Das wirkliche Wissen mag schon früher die Sache einer kleinen Elite gewesen sein, aber man darf bezweifeln, dass der gebildete Zeitgenosse *Newtons* dessen Werk so

hilflos gegenüberstand wie der heutige den Geheimnissen der modernen Physik oder Molekularbiologie. Die Kluft wird immer grösser, und im entstehenden Vakuum breiten sich Ersatzwissen und Aberglauben aus. Der Mensch versteht die zunehmend technisierte Welt, von der er doch abhängig ist, nicht mehr. Sie ist ihm fremd und unheimlich. Er traut ihr nicht, weil er sie nicht begreift, und geht auf Distanz. Dem ungebrochenen Glauben an gewissermassen automatischen Fortschritt folgen tiefe Skepsis, Misstrauen – ja Ängste. Unabhängig davon, ob man solche Gefühle in der Sache für berechtigt hält oder für übertrieben: sie prägen die gesellschaftliche Realität, und allein deshalb müssen wir sie ernst nehmen.

Von diesem Vertrauensschwund in die Industriegesellschaft ist die Chemie in besonderem Masse betroffen. Das hat verschiedene Gründe:

- Die Chemie greift in die Materie ein, sie verändert oder schafft neue Stoffe und wirkt damit «unheimlicher» als etwa Metallverarbeitung, Elektrizität und Elektronik. Dem Chemiker haftet etwas vom ambivalenten Zauber des Alchimisten an.
- Chemieunfälle können eine räumlich weiterreichende Wirkung entfalten als z. B. Unfälle in der Maschinen- und Elektroindustrie.
- Die Chemie kann Langzeitwirkungen, sowohl mit ihren Produkten als auch mit ihren Abfällen, erzeugen. Es besteht ein Risiko der Akkumulation im Organismus und in der Umwelt. Auch das verantwortungsvollste Vorgehen nach dem jeweiligen Stand von Technik und Wissenschaft gewährleistet kein Nullrisiko und vermag nicht, negative Nebenwirkungen per se auszuschliessen. Analoges gilt für menschliches Fehlverhalten.

Wie kann, muss und will die chemische Industrie sich diesen Herausforderungen stellen? Und welche Rolle spielt dabei die Kommunikation? Wie können wir Störungen im System der kommunizierenden Röhren beheben, und wie können wir in Zukunft Fehlreaktionen, Verpuffungen und Brände vermeiden?

Dass weniger mehr sein kann, wissen wir. Dass dies auch für Information und Informatik zutrifft, erfahren wir alle laufend am eigenen Leib. Noch zu oft dient der Computer dazu, Massen von Daten zu produzieren. Nur zögernd gelingt es, die Unmenge einzudämmen und das Wesentliche, gewichtend und strukturierend, herauszuholen.

Der Grundsatz, dass weniger mehr sein kann, gilt also auch für die Information. Es wäre ein grosser Irrtum, den Ängsten und der Skepsis der Öffentlichkeit gegen die moderne Technologie nur mit mehr Sachinformationen begegnen zu wollen. Wissenschaftliche Untersuchungen haben ergeben, dass bis zu 98 % der über die Massenmedien vermittelten Informationen den Adressaten, also die Öffentlichkeit, nicht erreichen.

Es wäre daher falsch anzunehmen, die mannigfachen Verunsicherungen der Bürger beruhen vor allem auf einem Mangel an Information; mithin bedürfe es nur einer Verstärkung des Informationsflusses, um eine Einstellungsänderung zu bewirken.

Eher dürfte das Gegenteil zutreffen. Wir leben in einem Zeitalter der Überinformation. Der Einzelne kann die täglich über ihn hereinbrechende Informationsflut kaum noch bewältigen, geschweige denn verarbeiten. Überinformation verstärkt oft nur bereits existierende Konfusionen und erzeugt Stress. In einem Akt geistiger Selbsterhaltung zieht sich der Mensch in dieser Situation auf seine eigenen Vorurteile zurück. Er bildet sich seine Meinung nicht mehr aufgrund der Information, sondern er wertet die Information aufgrund seiner vorgefassten Meinung. Er akzeptiert als Information nur, was seine Meinung bestätigt. Information, die seiner Meinung widerspricht, lehnt er ab oder nimmt sie gar nicht erst zur Kenntnis.

Kommunikation ist aber mehr als nur Information. Sie hat zwar immer Information als Inhalt, ist aber zugleich eine mehr oder weniger freundliche oder feindliche Auseinandersetzung mit Ideen, Meinungen, Gefühlen. Deshalb können wir nicht mehr als ein bestimmtes Mass an Kommunikation ertragen – vor allem an Kommunikation, die fremder oder gar feindseliger Gesinnung entspringt. Wie der physische Organismus gegen eindringende Bakterien Abwehrkörper bildet, so verschliessen sich auch unser Intellekt und unser Gefühl übermässiger Berieselung durch «feindliche» Ideologien.

Vor allzu selektiver Kommunikation muss gewarnt werden. Die «Bekehrung der Bekehrten» führt zu zusätzlicher Polarisierung. Dies ist aber das letzte, was wir brauchen. Gefährlich ist die Irrationalität, nicht die «andere» Ansicht. Von der leben wir alle, denn tagtäglich sind wir in irgendeinem Belang «anderer» Ansicht.

«Heilsbotschaften» führen zu Zuspitzungen und Glaubenskriegen, sie verhindern das sachliche Gespräch. Öffentlichkeitsarbeit soll deshalb zwar informieren, aber nicht um jeden Preis überzeugen wollen. Sie soll den Bürger nicht indoktrinieren, sondern ihm Gelegenheit geben, sich selber eine Meinung zu bilden. Sie soll Fakten transparent aufbereiten und somit rationale Entscheidungen ermöglichen, die auch dann als Erfolg der Öffentlichkeitsarbeit betrachtet werden dürfen, wenn sie einmal anders gewertet werden und gegen das Unternehmen ausfallen. Wer seinem Gesprächspartner das Ergebnis seines eigenen Denkprozesses suggerieren will, macht sich unglaubwürdig. Die Öffentlichkeit spürt dies sofort und reagiert mit Misstrauen und Ablehnung.

Ein anderer Irrtum, vor dem ich warnen möchte, besteht in der besonders von Wissenschaftlern und Experten gerne vertretenen Auffassung, die kritische Haltung der Öffentlichkeit gegenüber der Chemie sei

auf Unkenntnis und mangelnden Sachverstand zurückzuführen. Befragungen haben aber ergeben, dass die Meinung der Bevölkerung kritisch bleiben würde, auch wenn sie besser über die Chemie Bescheid wüsst.

Es gibt mehrere Gründe für Kommunikationsschwierigkeiten zwischen Experten und Publikum:

Einmal die Neigung der Experten, den Meinungsaustausch weitgehend auf den Kreis von Fachkollegen zu konzentrieren und sich so vornehmlich unter Gleichgesinnten zu bewegen. So veröffentlichten beispielsweise die Hochschullehrer wissenschaftliche Beiträge fast ausschliesslich in Fachzeitschriften und nur selten in nicht-wissenschaftlichen Zeitungen oder Zeitschriften.

Während die Kritiker der Industrie die Öffentlichkeit als wichtigste Zielgruppe ihrer Aktionen ansehen, kümmern sich nur wenige Industrieexperten um die öffentliche Diskussion. Nur wenige versuchen zu verstehen, wie öffentliche Meinungen zustandekommen und sich verändern.

Neben der Gefahr der Isolation im Elfenbeinturm besteht der dritte Grund für die Kommunikationsbarriere in der Schwierigkeit, die Fachleute oft haben, sich Laien gegenüber verständlich auszudrücken.

Argumente, die unter Experten unbestritten sind, müssen nicht unbedingt ein Laienpublikum beeindrucken. Auch haben bestimmte Begriffe für Experten und Laien einen ganz anderen Inhalt, z. B. «Risiko». Für die Experten eine vertraute Rechengrösse als Ergebnis von Schadenausmass und Eintretenswahrscheinlichkeit, ist Risiko für die Bevölkerung schlicht und einfach Synonym für Gefahr.

Mit Expertensprache ein Laienpublikum beeindrucken oder gar einschüchtern zu wollen, ist ein altes Übel, das in allen Wissensgebieten grassiert. Die Expertensprache zahlt sich aus, sie lässt einen bedeutend erscheinen und verschafft jenem, der sie gebraucht, mehr Macht. Dazu kommt, dass manche Spezialisten befürchten, eine einfache und allgemein verständliche Ausdrucksweise wäre dem Image des seriösen Wissenschaftlers abträglich und könnte gar mit Unwissenheit verwechselt werden.

Das Gegenteil ist der Fall. Wer ein Laienpublikum informieren will, braucht nicht nur fachliche Kompetenz, sondern auch die Fähigkeit zu vereinfachen, ohne zu verfälschen, aus der Informationsfülle die wesentlichen Fakten und Argumente auszuwählen und Abstraktes anschaulich zu machen. Das ist eine Kunst, aber auch eine Pflicht. Denn es genügt heute nicht mehr, dass Wissenschaftler die wissenschaftliche Wahrheit suchen. Sie müssen sich zu ihren Erkenntnissen auch bekennen und sich in der öffentlichen Auseinandersetzung als Fachmann *und* Bürger engagieren.

Das sind die Lehren aus den bisherigen Ausführungen:

- informieren, sauber argumentieren, nicht gewaltsam überzeugen wollen;
- weniger ist mehr;
- nicht einseitig informieren;
- verständlich informieren.

Nur so gehandhabte Information ermöglicht Kommunikation. Sie eröffnet die Möglichkeit, sie bietet noch keine Gewähr dafür, dass Kommunikation wirklich zustandekommt.

Denn bei der Kommunikationskrise in der modernen Industriegesellschaft ist der Grund nicht so sehr in einem Informations-, sondern in einem Vertrauensdefizit zu suchen. Daher kommt der Information als solcher nachrangige, der Glaubwürdigkeit des Informanten aber die entscheidende Bedeutung zu.

Eine solche Aufgabe kann nicht mit herkömmlichen PR-Strategien gemeistert werden. Die Bevölkerung in Informationsschriften und Anzeigenkampagnen einer Fülle von fachlichen Details auszusetzen, ist ganz gewiss ein erfolgloses Unterfangen. Misstrauen ist selbst mit Engelszungen nicht auszureden. Im Gegenteil – solche Bemühungen wirken kontraproduktiv.

Rationale Argumente allein reichen nicht aus. Sie kommen in der Öffentlichkeit nicht an. Es hat keinen Sinn, nur mittels Beweisen Recht bekommen zu wollen. Man ist als Vertreter der Wirtschaft, der Politik oder der Wissenschaft vielmehr darauf angewiesen, dass einem das Publikum zuerst Vertrauen entgegenbringt, dass es annimmt, man wolle es nicht hintergehen. Es müssen mentale Schranken überwunden werden.

Erforderlich sind zuerst Glaubwürdigkeit und Vertrauen, erst nachher Argumente und ganz zuletzt, wo sie überhaupt möglich sind, Beweise.

Die Schwierigkeit besteht lediglich darin, dass man Vertrauen nicht erwerben kann; man bekommt es geschenkt. Verdient überhaupt Vertrauen, wer um Vertrauen wirbt? Oder schafft Vertrauenswerbung nicht erst das Misstrauen, das sie überwinden will? So fragt Prof. H.-C. Röglin, Leiter des Instituts für Angewandte Sozialpsychologie in Düsseldorf und anerkannter Fachmann für Öffentlichkeitsarbeit. Seine Antwort: Wer unentwegt davon redet, man könne ihm vertrauen, wirkt suspekt und hielte besser den Mund.

Glaubwürdig ist, wer wahrhaftig ist. Dazu gehört nebst anderem, dass man bereit ist, auch negative Sachverhalte zuzugeben. Ferner, dass man sich nicht mit billigen Ausreden aus der Verantwortung stiehlt. Nichts verbittert den Menschen mehr, als für dumm verkauft zu werden.

Nicht mit Worten, sondern nur durch Taten und praktisches Verhalten und Handeln kann auf Dauer Glaubwürdigkeit und damit Vertrauen errungen werden. Was wir tun und wie wir es tun, darauf kommt es an. Nur wenn wir selbst überzeugt sind, das Richtige zu tun, können wir die Öffentlichkeit von der Richtigkeit unseres Tuns und Lassens überzeugen. Und nur wer die Motive und Ziele seines Handelns überzeu-

gend darlegen kann, hat eine Chance auf gesellschaftliche Akzeptanz.

Aus diesen Erkenntnissen muss die Industrie die Lehren ziehen. So hat sie beispielsweise in der Vergangenheit zu oft den Fehler gemacht – sicher auch als Reaktion auf überzogene Kritik –, Forderungen nach besserem Umwelt- und Gesundheitsschutz allzu rasch als «unerfüllbar» zurückzuweisen. Würden solche Forderungen dann später doch erfüllt – einfach weil der Druck zu gross geworden war –, dann war zugleich die Glaubwürdigkeit erschüttert.

Eine weitere Lehre, die die Industrie aus solchem Fehlverhalten ziehen muss, hat mit der eigenen Sach- und Fachkompetenz, d. h. der Fähigkeit zur professionellen Problembewältigung zu tun. Die Öffentlichkeit erwartet zu Recht, dass eine industrielle Unternehmung, um vertrauenswürdig zu sein, in ihrem unternehmerischen Tätigkeitsbereich den Stand der Technik beherrscht, ihn womöglich mitbestimmt. Dieser Erwartung hat die Basler Chemie vor dem 1. November 1986 zweifellos entsprochen. Wie wäre es sonst möglich gewesen, dass die Dioxinrückstände aus Seveso problemlos und ohne dass die Bevölkerung beunruhigt gewesen wäre verbrannt werden konnten.

Im Verlaufe einer einzigen Nacht wurde diese Vertrauensbeziehung nachhaltig strapaziert. Seither sind die Chemiefirmen nicht untätig geblieben. Sie haben nicht nur Sofortmassnahmen ergriffen, um Risikopotentiale zu vermindern, sondern auch Aktionen eingeleitet, die ein Mehr an Sicherheit auf lange Sicht gewährleisten.

Ohne selbstgerecht zu sein, darf ich feststellen, dass sich die chemische Industrie nicht erst seit «Schweizerhalle» bemüht, ihrer Verantwortung für Sicherheit und Umwelt gerecht zu werden:

- Die vergleichsweise und absolut geringe Unfallhäufigkeit in der potentiell relativ «gefährlichen» chemischen Produktion beweist den hohen Stellenwert der Sicherheit in der Unternehmenspraxis.
- Die chemische Industrie hat seit Jahren beträchtliche Investitionen in die Entwicklung innovativer Entsorgungsverfahren getätigt. Ungeachtet des Schadens, den die Brandkatastrophe von Schweizerhalle dem ökologischen Gleichgewicht des Rheins zugefügt hat, sei daran erinnert, dass die Qualität des Rheinwassers in den Jahren seit 1969 deutlich gestiegen ist und weiter steigen wird.

Noch in anderer Hinsicht hat «Schweizerhalle» einen Prozess des Umdenkens eingeleitet. Wir haben gelernt, dass wir Kritik ernst nehmen müssen, dass wir uns nicht einigeln und abgrenzen dürfen, sondern uns öffnen, der Diskussion stellen und den Dialog suchen müssen. Auch mit kritischen Gruppen. Ich erinnere an die Kaminbesteigung an Weihnachten vor einem Jahr durch Greenpeace. Ich bin überzeugt, dass es richtig war, dass wir den Kaminbesteigern nicht den Krieg erklärten, sondern den Vorfall zum Anlass ge-

nommen haben, den Dialog zu suchen. Ich meine, dass solche Gespräche nicht nur die Atmosphäre verbessern, vielmehr dass beide Seiten dabei lernen können.

Kritik ernst nehmen, heisst nicht Kritik a priori akzeptieren, ebensowenig wie Dialog bedeutet, dass man den Kritikern nach dem Mund redet. Von der Industrie wird im Gegenteil erwartet, dass sie ihre eigene Meinung klar und deutlich in die Diskussion einbringt. Wir erhalten so die Chance, unsere Sicht der Dinge zur Geltung zu bringen. Beispielsweise

- dass Risiko zum Leben des Menschen gehört;
- dass es ohne Risikobereitschaft keinen Fortschritt gibt und kein Wandel stattfindet;
- dass unsere Gesellschaft, falls sie kategorisch zugunsten der Sicherheit gegen das Risiko optierte, zum Stillstand verurteilt wäre, der nach dem Naturgesetz des Lebens Rückschritt und Zerfall bedeutet;
- dass Innovation, d. h. das Bewährte bewusst in Frage stellen, durchaus mehr Sicherheit durch bessere Beherrschung der Risiken bedeuten kann;
- dass verantwortungsbewusstes, vorausschauendes Handeln vom Unternehmer verlangt, dass er sich nicht in vermeintlicher Sicherheit wiegt und wartet, bis sich Risiken handfest manifestieren, sondern dass er Risiken bewusst sucht, um einen neuen Stand der Sicherheit zu erreichen;
- dass nicht nur nach den Konsequenzen der Technik für Mensch und Umwelt gefragt werden darf, sondern dass auch nach den Konsequenzen des Nichteinsatzes von Technik gefragt werden muss;
- dass ohne technische Innovation wirksamer Umweltschutz nicht möglich ist, zum Teil auch um technische Fehlentwicklungen der Vergangenheit zu korrigieren.

Kompetenz in der Sache, Glaubwürdigkeit im Verhalten, Offenheit und Dialogbereitschaft sind erforderlich, um gesellschaftliche Akzeptanz auf der Basis von Vertrauen zu erringen und zu bewahren. Gesellschaftliche Akzeptanz nicht als Selbstzweck, sondern als unabdingbare Voraussetzung zur Zukunftssicherung, sowohl für die einzelne Unternehmung als auch für unser freiheitlich-marktwirtschaftliches Wirtschaftssystem als Ganzes. Denn auf Dauer ist im Rahmen unserer Gesellschaftsordnung kein Wirtschaften ohne Akzeptanz denkbar.



Aus DIE ZEIT, 8. Januar 1988, Hans-Georg Rauch: ZEITZEICHEN.

Die Wirtschaft ist Teil der Gesellschaft und will es bleiben. Sie muss daher die Wertvorstellungen der Gesellschaft wahrnehmen und berücksichtigen. Wenn heute viele Menschen «Umweltschutz» vor «materiellen Wohlstand» stellen, so mag dies für manche unverständlich sein, dennoch sind wir gut beraten, solche Forderungen ernst zu nehmen. Sie bedeuten für die Industrie, und ganz besonders für die chemische Industrie, eine doppelte Herausforderung, nämlich «Produkteinnovation und Wirtschaftlichkeit» einerseits und «Umweltschutz und Sicherheit nach dem neuesten Stand der Technik» andererseits als gleichrangige Ziele zu betrachten. Wie jede Herausforderung, so bietet auch diese neben Risiken auch Chancen. Es geht darum, sie zu nutzen.

Das kann freilich nur funktionieren, wenn die Industrie ihre Verantwortung wahrnimmt und Selbstkontrolle ausübt, weil Freiheit und Verantwortung die beiden Seiten ein und derselben Münze darstellen. Es ist zwar unbestritten, dass es staatliche Vorschriften, z. B. für den Arbeits-, Gesundheits- und Umweltschutz braucht. Aber es wäre meines Erachtens der falsche Weg, die Industrie mit einem Netz von bürokratischen, scheinbar perfekten Gesetzen und Erlassen zu überziehen. Sonst kommen wir noch so weit, dass wir vor lauter Gesetzen kein Gewissen mehr brauchen. Auch wird ein System um

so störanfälliger, je mehr man es durch Gesetze, Vorschriften und Kontrollen zu steuern versucht.

Im übrigen ist eine staatlich gelenkte Chemie keineswegs etwa Garant für mehr Sicherheit und besseren Umweltschutz. Das beweisen die zum Teil katastrophalen Zustände in vielen Ländern Osteuropas.

Um jedes Missverständnis von vornherein auszuschliessen: Ich plädiere nicht für ein «entweder – oder» von Eigenverantwortung bzw. behördlicher Kontrolle, sondern für ein «sowohl als auch» und für Augenmass.

Praktizierte Eigenverantwortung hat zur Folge, dass unternehmerisches Handeln – mit seinen Vorteilen, aber eben auch mit seinen Nachteilen – gesellschaftlich akzeptiert wird. Unternehmen sind auf diese Akzeptanz angewiesen. Sie zu erringen, ist eine schwierige Aufgabe. Sie kann nur gemeistert werden, wenn in den Beziehungen zwischen Unternehmen und Öffentlichkeit eine Vertrauensbasis existiert. Gesellschaftliche Akzeptanz auf der Basis von Vertrauen ist daher unser Ziel.

Ich glaube, dass wir auf dem richtigen Weg sind und dass auch aus der Sicht der Bevölkerung die Basler Chemie bleibt, was sie immer war: eine Industrie, die anerkannt ist nicht nur wegen ihrer Innovationskraft und ihrer Rolle als Arbeitgeber, sondern weil sie die Forderungen der Zeit begriffen hat.

# Lebensmittel- technologie im Kreuzfeuer der Meinungen\*\*

Marc R. Bachmann\*

*Die in den Medien immer wieder aufflammende Kritik an Nahrung und Lebensmitteltechnologie hilft einer fruchtbaren Diskussion zwischen Konsumenten und Lebensmittelerzeugern wenig. Warum wächst das Misstrauen, das der Lebensmitteltechnologie entgegengebracht wird, ständig? Warum polarisieren sich die Meinungen immer mehr? Diesen Fragen geht der folgende Artikel nach und sucht nach besseren Voraussetzungen für eine sachliche Diskussion.*

## 1. Einleitung

Seit ungefähr 20 Jahren werden auf der Medienbühne «Schweiz» Stücke aufgeführt, die schwer in eine der klassischen Kategorien der dramatischen Kunst eingereiht werden können. Es sind weder Komödien noch Tragödien, schon gar keine Schwänke, sie verfügen aber eindeutig über dramatische Stärke: Sie betreffen uns. Sie betreffen das Publikum, ja sie betreffen jeden, da sie eine existentielle Frage unseres Lebens behandeln, nämlich das Essen. Da horcht natürlich jeder auf. Die Stücke begnügen sich allerdings nicht mit der Mehrung von Freude am Essen, sondern geben sich modern und vermiesen diese Freude. Im übrigen bedienen sie sich der klassischen dramaturgischen Mittel: Es gibt zwei Parteien und einen Helden. Die eine Partei sind die bösen Schlaumeier, die ein hinterlistiges Spiel mit den gutgläubigen Opfern treiben. Dieses Spiel wird aber vom Helden des Stückes durchschaut und aufgedeckt. Auf der Seite der Bösen stehen in der Regel die Lebensmittelproduzenten und die Lebensmittelindustrie. Auf der Seite der Guten findet man die ahnungslosen Konsumenten oder Fraktionen von ihnen, z. B. Säuglinge, Kinder oder Frauen.

Der Held stammt nicht selten aus Kreisen der Wissenschaft, der Medizin oder ist ganz einfach ein Medienschaffender.

Solche Darbietungen gibt es seit Ende der 60er Jahre. Eine frühe Serie war betitelt mit «Die Drogenwelle im Schweizer Stall», «Giftwelle in der Schweizer Küche» und «Sauber verpackter Selbstmord»<sup>(1)</sup>. Wir laufen keineswegs Gefahr, dass Stücke dieser Art – nennen wir sie einmal «Ess-Dramen» – vom Spielplan der nächsten Jahre verschwinden werden. Sie haben grossen Publikumserfolg, und wenn der «Playwright» sein Handwerk versteht, werden sie zu Kassenschlagern.

Nichts gegen gutes Theater, auch nichts gegen seriösen Journalismus. Anrangern will ich aber Sensationsmache, tendenziöse Berichterstattung und billige Verunsicherung und Verängstigung des Publikums. Vergessen wir nicht, Lebensmittelproduzenten und -verarbeiter sind nur scheinbar Gegenspieler der Konsumenten. Bauern und Lebensmittelfachleute sind selber auch immer Konsumenten. Sie sind sich selbst und ihrer Existenz zuliebe bestrebt, ihre Arbeit nach bestem Wissen und Gewissen zu tun. Warum kommt es trotzdem zwischen Konsumenten und Vertretern der Lebensmittelproduktion und -verarbeitung so oft zu hitzigen, wenn nicht gar giftigen Konflikten? Was sind die Gründe für das virulente Misstrauen? Und was kann man für ein besseres gegenseitiges Verständnis der Parteien und zur Entschärfung der Diskussion tun? Auf der Suche nach Antworten wird hier der Ausdruck «Lebensmitteltechnologie» im brei-



*Marc R. Bachmann: Geboren 1928. Nach Abschluss einer landwirtschaftlichen Berufslehre, der landwirtschaftlichen Schule und mehreren Jahren praktischer Berufsarbeit als Bauer studierte er Landwirtschaft und wurde 1956 als Ingenieur-Agronom diplomiert. 1960 promovierte er an der ETH Zürich mit einer Arbeit über die physiologischen Hintergründe der lipolytischen Fettsäurespaltung in Milch und Käse zum Dr. sc. tech. Bis 1967 arbeitete er als Land- und Milchwirtschaftsexperte für das damalige Eidgenössische Politische Departement in Tunesien, Gaza, Nepal und Indien. 1968 kam er als Oberassistent und Lehrbeauftragter zurück an die ETH Zürich, wo er 1971 zum Professor für Milchwirtschaft und Entwicklungszusammenarbeit gewählt wurde. Die Schwerpunkte von Lehre und Forschung liegen bei hygienischen, chemischen und gärungstechnischen Problemen von Milch und anderen Nahrungsmitteln, bei der gewerblichen Technologie der Lebensmittelbereitung in der Schweiz und in Entwicklungsländern, bei der Erschliessung von alternativen Energien für Gewerbebetriebe in der Schweiz und in Entwicklungsländern und beim Technologietransfer. Neben der Arbeit an der Hochschule ist Prof. Bachmann als Autor und Berater zahlreicher Entwicklungsprojekte in Asien, Afrika und Lateinamerika tätig.*

testen Sinne verwendet; inbegriffen sind nicht nur die Lebensmittelkonservierung und -verarbeitung, sondern auch die Lebensmittelproduktion.

Die Beispiele, welche zur Illustration der Argumentation benutzt werden, sind zufällig aus der neueren Diskussion ausgewählt; ihre Erwähnung bedeutet nicht, dass es sich um besonders schwerwiegende Probleme handelt.

Meine Ausführungen stehen unter den folgenden Titeln:

- Mehr orientieren als reklamieren
- Weniger Differenzen durch Differenzieren
- Wir wissen auch nicht alles, aber wir wissen es

Die unwissenschaftliche Ausdrucksweise ist einem Anlass angepasst, der nicht im Hörsaal einer Universität, sondern auf einer Messe – nämlich der ILMAC – stattfindet, also vornehmlich an einer Stätte für Public Relations. Wenn man sich nicht vom Lokalkolorit der Formulierung täuschen lässt, wird man bald feststellen, dass die Ausführungen unbedingt ernst gemeint sind. Das Problem ist ernst, da viele mit mir vom Kreuzfeuer, in das die Lebensmitteltechnologie seit rund 20 Jahren geraten ist, tief betroffen sind.

## 2. Mehr orientieren als reklamieren

Suchen wir nach Gründen für die Diskussion rund um die Lebensmittel, so stossen wir auf zwei Dinge:

\* *Korrespondenz:* Prof. Dr. M. R. Bachmann  
Institut für Lebensmittelwissenschaft  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich  
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 2  
CH-8092 Zürich

\*\* Nach einem Vortrag bei der Eröffnung der 10. Internationalen Chemie-Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik (ILMAC) am 20. Oktober 1987 in Basel.

- 1) Die Diskussion findet in einer Zeit des Wohlstands und des Überflusses statt.
- 2) Die Kenntnisse über Lebensmittel, besonders auf der Seite der Konsumenten und der Medienschaffenden, sind äusserst gering.

Zum ersten sei nur angemerkt, dass eine Diskussion über die Nahrungsgewinnung oder die Konservierung und Verarbeitung von Nahrungsmitteln in Mangelzeiten kein Thema ist. In den ersten 20 Nachkriegsjahren hat man bei uns kaum über Güte und Gesundheit der Nahrung diskutiert. Man war froh, dass wieder genügend davon da war. Seit den 60er Jahren hat sich diese Situation geändert. Man hat mit Überschüssen zu kämpfen, nicht nur bei Milch und Fleisch, sondern auch bei den höchst eigenen, körperlichen Fettreserven. Man ist unzufrieden mit sich und daher auch mit anderen und aufgelegt, dieser Unzufriedenheit Luft zu machen.

Es besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen kritischen Diskussionen über Lebensmittel und Versorgungslage. Seit 27 Jahren arbeite ich regelmässig in sogenannten Entwicklungsländern. Weder in Asien oder Afrika noch in Lateinamerika habe ich je von einer Diskussion gehört, bei der die Lebensmitteltechnologie angeklagt wurde, den Konsumenten zu schädigen. Der einzige Vorwurf, den man in diesen Ländern etwa hört, ist, dass zu wenig produziert werde und noch zu viel Nahrung schlecht konserviert sei und verderbe. Offenbar ist zu wenig Nahrung und nicht konservierte Nahrung noch schädlicher für die menschliche Gesundheit als das, was unsere Lebensmitteltechnologie liefert. Seien wir uns dieses Hintergrunds bei jeder Diskussion um die Lebensmitteltechnologie bewusst: In einer Überflusssituation ist es immer leicht, eine Branche ins Kreuzfeuer zu nehmen. Prüfen wir uns daher selbst und diskutieren wir ein Problem nur dann, wenn wir überzeugt sind, dass es auch diskussionsfähig wäre in Mangelzeiten.

Nun zum zweiten: Der Konsument ist üblicherweise über Lebensmittelgewinnung, -verarbeitung und -konservierung schlecht orientiert. Er weiss auch in der Regel kaum, wie seine tägliche Diät zusammengesetzt sein sollte. Der Beweis für diese Behauptung ist leicht zu finden, wenn man die rund 300 Schlankheits- und Abmagerungsdiäten studiert, welche von vielen Zeitgenossen praktiziert werden. *Schär*<sup>[2]</sup> hat kürzlich nachgewiesen, dass viele dieser praktizierten Kuren gesundheitsschädlich sind, da sie elementare Ernährungsregeln missachten.

Unter anderem ist die Auffassung populär, dass natürliche Kost gesunde Kost sei. Die Nahrung solle so natürlich wie möglich, d. h. unbehandelt oder lediglich mit den Methoden aus Grossmutterzeiten konserviert, genossen werden. Wie steht es aber mit dieser «Natürlichkeit», wenn man genauer hinsieht? Betrachten wir als Beispiel die Milch. Für viele, meist jüngere



Konsumenten liegt das Heil im Genuss von Rohmilch. Rohmilch, so wie sie der Herrgott erschaffen hat, ist in den Augen und im Mund dieser Leute rein und gut. Das stimmt... aber nur, wenn man die Milch, wie das Kalb oder der Säugling, direkt von der Quelle bezieht und wenn die Milchspenderin und ihre Milchdrüse vollständig gesund sind. Da sich aber ein Direktbezug von Milch nur in den allerwenigsten Fällen realisieren lässt, ist unvermeidbar, dass Milch mit Maschinenteilen, Melkgeschirr, Stallluft, Transportgefässen etc. in Berührung kommt. Alle diese Gegenstände, inklusive die Luft, sind nicht steril. Ja, die Milchtiere selber sind auch nicht steril. Auch bei bester Reinigung können sie geringe Mengen pathogener Keime an die Umgebung abgeben. Da die Milch nicht nur für Säuglinge und Kälber, sondern auch für Bakterien vorzügliche Wachstumsbedingungen bietet, muss vernünftigerweise mit einem – gewiss kleinen, aber doch bestehenden – Risiko gerechnet werden, dass zufällig in die Milch gelangende, krankmachende Keime sich rasch und gut vermehren. Deshalb muss Milch trinkfertig gemacht werden vor dem Konsum. Das Trinkfertigmachen ist nicht etwa eine Erfindung der modernen Lebensmittelindustrie, sondern dürfte nahezu so alt sein wie die milchtrinkende Menschheit. Jedenfalls trifft man in den abgelegenen Winkeln unserer Erde, wo die moderne Zivilisation erst vor wenigen Jahrzehnten zaghafte Einzug hielt, z. B. in den Hochtälern Nepals oder in Nuristan, nirgends Rohmilchtrinker. Die Milch wird nach der Gewinnung immer zuerst erhitzt und erst dann weiterverarbeitet oder getrunken. Die Leute wissen nicht mehr genau, warum sie das machen, sie wissen nur, dass es ihnen besser tut. Zu Grossmutterzeiten konsumierte man bei uns in der Schweiz

auch keine Rohmilch. Die Milch wurde samt und sonders in Form von heissem Milchkaffee oder heisser Milch zum Frühstück oder Nachtessen getrunken. Das Trinken von kuhwarmer Milch im Stall, zu dem gewisse bleichsüchtige Stadtkinder schon damals verurteilt wurden, war eine frühe Entgleisung Naturheißgläubiger und die die Regel bestätigende Ausnahme.

In neuerer Zeit machen im Zusammenhang mit dem Genuss von Rohmilch und ungenügend erhitzten Milchprodukten vor allem Fälle von *Campylobacter* Enteritis, Listeriosis und Yersiniosis von sich reden<sup>[3]</sup>. Die Bakterien, welche diese Krankheiten verursachen, gehören zur Darmflora von Tieren und können daher auch in rohen tierischen Produkten wie Milch und Fleisch, aber auch in Wasser vorkommen. *Campylobacter jejuni* und *Yersinia enterocolitica* verursachen Durchfall, eventuell Brechdurchfall, Bauchschmerzen, Krämpfe und Fieber. *Listeria monocytogenes* kann bei Menschen mit geschwächtem Organismus, aber auch bei Neugeborenen und schwangeren Frauen, Meningitis und Meningoencephalitis verursachen. Alle diese menschenpathogenen Keime werden durch korrektes Erhitzen von Milch ausgeschaltet. Missachtung der Regel des Trinkfertigmachens kann zu Schäden führen, wie das vor ein paar Jahren in der Gegend von Basel offensichtlich wurde. In einer Zeitungsmeldung<sup>[4]</sup> «Sportler-Epidemie» kann man lesen: «... rund 700 von 900 Teilnehmern am 29. Baselbieter Orientierungslauf wurden von Bauchkrämpfen, Fieber, Durchfall und Erbrechenanfällen befallen. Das Kantonale Sportamt Baselland als Organisator hatte den Orientierungsläufers ein Erfrischungsgetränk servieren lassen, das aus Rohmilch zubereitet wurde. In einer pasteurisierten oder uperisierten Milch hätte sich der Krankheitserreger «Campylobacter» niemals festsetzen können».



Ein zweites Beispiel betrifft Konservierungsmethoden aus Grossmutterzeiten oder Heimkonservierung von Lebensmitteln. Die gefürchtetsten Lebensmittelvergiftungen werden durch *Clostridium botulinum* verursacht. Diese Organismen, die in der Natur weit verbreitet sind, besonders im Boden, Wasser, an Pflanzen und im Verdauungstrakt von Tieren, bilden ein Neurotoxin, das bei Aufnahme durch den Menschen sehr oft zum Tode führt. In den Vereinigten Staaten von Amerika wurden zwischen 1899 und 1977 insgesamt 1961 Fälle von Botulismus bekannt. 999 davon verliefen tödlich. 72% dieser Fälle konnten auf Lebensmittel, die zu Hause konserviert und verarbeitet wurden, zurückgeführt werden, und nur 9% auf industriell verarbeitete Nahrung. In den restlichen Fällen war die Herkunft der Nahrung unbekannt<sup>[5]</sup>. Dies zeigt, dass moderne Lebensmitteltechnologie nicht so ungesund ist, wie oft behauptet wird.

Wie gesagt, die Diskussion um Lebensmittel rührt oft von Unkenntnis solcher Zusammenhänge her. Es sollte daher das Bestreben der Lebensmittelhersteller und -verarbeiter, aber auch der Schulen und Medien sein, diese Kenntnisse bei den Konsumenten zu mehren. Das liesse sich mit wohl dosierter, gleichwohl ungeschminkter sachlicher Information erreichen. Es ist aber auch Sache des Konsumenten, sich zu orientieren, bevor er reklamiert. Er muss sich bemühen, den Zusammenhang der Dinge zu erkennen und sich dadurch unvoreingenommen eine eigene Meinung zu bilden. Es ist bedauerlich, dass die Möglichkeiten für eine solche sachliche Orientierung gerade in der heutigen Zeit immer seltener werden. Bewährte Institutionen wie das hauswirtschaftliche Obligatorium werden z. B. im Kanton Zürich schrittweise abgebaut und vermutlich bald ganz aufgegeben. In der Schule werden vielerlei biologische Kenntnisse und Merkwürdigkeiten gelehrt, nur nicht wie, warum und wovon man sich ernähren soll.

### 3. Weniger Differenzen durch Differenzieren

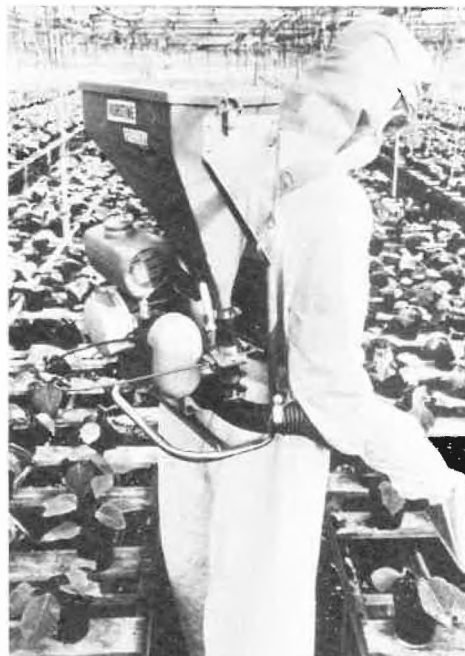
Wenden wir uns nun den Medien zu. Sie könnten eine wichtige Aufgabe wahrnehmen, eben die des objektiven Orientierens der Bevölkerung. Bezüglich Nahrung schaffen sie jedoch vor allem Widerspruch. Warum polarisieren sie die beteiligten Gruppen? Wiederum treffen wir zwei Feststellungen:

- 1) Vielen Medienschaffenden scheint das Schockieren wichtiger zu sein als das Orientieren.
- 2) Vielen Darstellungen der Medien fehlt die nötige Glaubwürdigkeit, weil sie nicht genügend sorgfältig und genau ausgearbeitet sind.

Zum ersten Punkt sei auf die Berufsethik verwiesen, und die hat jemand oder hat sie

eben nicht. Mit dem Mangel an Berufsethik ist es wie mit Mangelernährung, er kommt stellenweise endemisch vor.

Viel ernster ist ein Mangel an journalistischer Sorgfalt. Dieser kommt leider auch hin und wieder bei seriösen Zeitungen und Sendungen vor. Dort ist es besonders bedauerlich, wenn wegen Ungenauigkeiten ein Teil des angesprochenen Publikums in die Opposition getrieben wird. Wie das passieren kann, zeigt folgendes Beispiel. Ich entnehme es absichtlich einer Zeitschrift, die bezüglich Seriosität über jeden Zweifel erhaben ist, nämlich «THEMA – Magazin zur Forschung und Wissenschaft an den Schweizer Hochschulen». Im November 1986 erschien darin ein Artikel<sup>[6]</sup> «Weniger Nitrat im Salat», der vorwiegend sachlich über das Nitratproblem bei Gemüse, vor allem Salat, berichtet und zeigt, wie öffentliche Meinung, Organe der Gesundheitsbehörde und Gemüseproduzenten agieren oder reagieren. Bei diesem Artikel liegt die Ungenauigkeit nicht im Text, sondern – wie so oft – im verwendeten Bild und der Bildlegende. Die Legende unter dem Bild eines Chemonauten in einem Gewächshaus lautet: «Die herkömmlichen, allmählich in Verruf geratenen Methoden der modernen Landwirtschaft». Die Autoren sind bei der Auswahl dieses Bildes zweifellos zu wenig differenziert vorgegangen. Es handelt sich bei der abgebildeten Gestalt nicht um einen Bauern oder Gemüseproduzenten und bei den abgebildeten Pflanzen nicht um Salat. Die Pflanzen, die da bestäubt werden, sind bestimmt nicht für die Küche oder den menschlichen Magen bestimmt, da es junge Poinsetias, d. h. Weihnachtssterne, sind. Diese Ungenauigkeit, dieser Mangel an Differenzieren, führt zu Differenzen zwischen den Autoren/Redaktoren des Artikels und den Bauern sowie zwischen Konsumenten und Bauern. Der eine fühlt sich verunglimpft und der andere gefähr-



det, da scheinbar seine Nahrung mit hochgiftigen Substanzen produziert wird. Hochgiftig deshalb, weil sich der vermeintliche Bauer mit einem Weltraumanzug vor Spuren des angewendeten Giftes schützen muss.

Ein Bild mit wenig differenzierter Legende führt zu Polarisierung und Differenzen, die jede aufbauende Diskussion im Keime ersticken. Glaubwürdigkeit ist ein heikles Pflänzchen, das nur bei sorgfältigster Pflege der Details gedeiht.

### 4. Wir wissen auch nicht alles, aber wir wissen es

Während in den zwei vorangehenden Kapiteln vor allem die Konsumenten und die Medienschaffenden angesprochen wurden, sind es nun die Lebensmittelfachleute. Wie überall, so gibt es auch auf dem Gebiet der Ernährung fortlaufend neue Erkenntnisse. Hauptlieferantin von Erkenntnissen ist die Forschung. Doch immer wieder gibt es auch Entdeckungen ausserhalb der etablierten Forschung. Einzelne Menschen mit guter Beobachtungsgabe können, mehr zufällig oder nach langer Beschäftigung mit einem Problem, ebenfalls Erkenntnisse gewinnen und Zusammenhänge sehen. Wird eine solche Entdeckung bekannt, kann zweierlei passieren: Entweder wird sie von den Fachkreisen in Bausch und Bogen abgelehnt oder sie wird wissenschaftlich geprüft und danach bestätigt oder abgelehnt. Auf dem Gebiet der Ernährung gibt es Beispiele für beide Reaktionen, das Ablehnen in Bausch und Bogen und das wissenschaftliche Prüfen und Beurteilen. Zumeist stösst eine Entdeckung dann auf glatte Ablehnung, wenn sie gegen eine etablierte Lehrmeinung oder die Interessen der Lebensmittelindustrie läuft. Dies ist bedauerlich. Schliesslich weiss man seit *Galileo Galilei*, dass auch etablierte Lehrmeinungen falsch sein können. Natürlich gibt es auch Enten unter den sogenannten «Entdeckungen», die man am geschichtesten rasch mit einer Ladung Schrot abtut. Aber das soll nicht dazu verleiten, ständig so vorzugehen.

Als Beispiel möge hier die Kontroverse über das Nahrungsphosphat dienen. Seit wenigen Jahren ist das Nahrungsphosphat unter Beschuss geraten, da es eine bestimmte Form des «Psychisch-Organischen Sydroms» (POS) bei Kindern, die sogenannte «minimale zerebrale Dysfunktion» (MzD) und/oder die «Hyperaktivität» verursachen soll. Im ersten Moment erscheint eine solche Behauptung für den Lebensmittelfachmann absurd. Er hat gelernt, dass Phosphate sich an lebensnotwendigen Energieumwandlungen in der lebenden Natur, so auch im menschlichen Körper, beteiligen und dass Phosphat ein wichtiger Bestandteil der Knochensubstanz des Körpers ist. Es genügt in diesem Zusammenhang, an das Orthophosphat und Adenosindiphosphat (ADP) zu erinnern, welche das energiereiche Adenosin-



triphosphat (ATP) bilden, das – bei Energiebedarf der Zelle – wiederum enzymatisch in ADP und Orthophosphat zurückverwandelt wird.

Der Mensch nimmt erhebliche Mengen von Phosphat durch seine tägliche Nahrung, besonders durch Getreide, Gemüse, Milch und Eier auf. Für den Lebensmittelfachmann sind Phosphate erwünschte Nahrungsbestandteile. Er erinnert sich übrigens auch, dass er schon in seiner Jugend löffelweise Aufbaupräparate schlucken musste, deren positive Wirkung auf das Hirn und die Lernfähigkeit gewissen Phospholipoiden zugeschrieben wurde. Es ist daher verständlich, dass er Titel wie «Phosphat, die heimliche Droge»<sup>[7]</sup> in den falschen Hals kriegt. Es ist auch verständlich, dass er den Text, der unter einem solchen Titel steht, nicht ernst nimmt. Gleich reagiert er sodann auf «Die heimliche Droge Nahrungsphosphat»<sup>[8]</sup> und immer, wenn jemand auf das Phosphatproblem zu sprechen kommt – wie ein Stier auf ein rotes Tuch und nicht wie ein wissenschaftlich gebildeter Mensch. Ich sage das nicht als unbeteiligter Beobachter, sondern weil es mir selber genau so ergangen ist.

Obwohl die beschriebene Reaktion verständlich ist, ist sie falsch. Man soll solche scheinbaren fachlichen Provokationen gelassen hinnehmen und genau auf ihren Inhalt prüfen. Zu einer solchen Prüfung ist derjenige aber bereit, der von der minimalen zerebralen Dysfunktion aus eigenem Erleben Kenntnis hat. Das heisst, wenn er in irgendeiner Weise betroffen ist. Er stellt dann fest, dass hinter der Anschuldigung der Nahrungsphosphate ein echtes und sehr ernstes Anliegen steckt. Er merkt auch, dass trotz ungeschickten Formulierungen, die Nahrungsphosphate nicht als solche angeklagt werden, sondern nur ein Übermass davon.

Wie steht es denn überhaupt mit der Phosphataufnahme? Ist die Nahrung heute phosphatreicher als früher? Die Zufuhrempfehlung der Deutschen Gesell-

schaft für Ernährung beträgt für Erwachsene 750 mg Phosphor pro Tag<sup>[9]</sup>. Die tatsächliche Zufuhr wird nach *Feldheim*<sup>[10]</sup> auf 1570 mg pro Tag geschätzt. Unverkennbar steigt die Phosphataufnahme mit zunehmendem Konsum von industriell erzeugter Nahrung. Die allgemein anerkannte Unbedenklichkeit der Phosphate führt dazu, dass die Nahrungsmittelindustrie sie vermehrt als technologische Zusätze verwendet. Die vorzüglichen Eigenschaften als Puffer, Emulgatoren, Wasserbindemittel, Inaktivierungsmittel für mehrwertige Kationen etc. haben die Phosphate zu vielseitigen und höchst wirksamen Lebensmittelhilfsstoffen werden lassen. Man findet sie unter anderem als Kuttersalze in der Fleischwarenindustrie, als Richtsalze bei Schmelzkäsen, als Emulgatoren bei Suppen, Saucen, Crêmen und Schokolade, als Mehlerbesserer, als Trennmittel (Flow Conditioners) bei Schüttgütern, als Treibsalze in Backwaren und als Bestandteil modifizierter Stärken<sup>[9]</sup>. Ich betone nochmals: Dies geschieht alles, weil der Lebensmittelfachmann nach dem Stand des heutigen Wissens annehmen kann, dass es sich bei Phosphaten um wünschbare und physiologisch wertvolle Nahrungsbestandteile handelt.

Die Diskussion um das Phosphat stellt nun sehr vieles in Frage. Ist Phosphat wirklich Auslöser für eine Verhaltensstörung? Leider ist hierüber noch sehr wenig Handfestes bekannt. Das, was die Befürworter einer phosphatarmen Kost vorbringen können, sind vor allem Indizien, aber keine Erklärungen für den Zusammenhang zwischen Nahrungsphosphat und MzD. Sie stellen einfach fest, dass bei massiver Reduktion der Phosphataufnahme die mit der minimalen zerebralen Dysfunktion einhergehenden Störungen verschwinden. Sie stellen weiter fest, dass mit erneuten Phosphatgaben die körperlichen und psychischen Störungen wieder da sind. Diese Feststellungen erklären die Zusammenhänge zwischen Phosphat und Syndrom nicht, sie weisen aber auf einen absolut untersuchenswerten Sachverhalt hin. Geben wir doch zu, dass wir nicht alles wissen, und bieten wir Hand für eine wissenschaftlich saubere Klärung des Problems. Summarische Erklärungen, wie sie die Eidgenössische Ernährungskommission im vergangenen Sommer zur Phosphatfrage abgab, helfen den Eltern von MzD-Kindern, Medizinerinnen und Psychiatern wenig. Was gefragt ist, sind genaue Kenntnisse der Störung und Kenntnisse von Korrekturmöglichkeiten. Lebensmittelwissenschaftler sollten sich mit Medizinerinnen, Psychiatern und Eltern zusammen-

tun, um dem Problem mit wissenschaftlichen Mitteln auf den Grund zu gehen. Die Lebensmittelindustrie sollte nicht um den Verlust gewisser technologischer Möglichkeiten bangen, sondern bereit sein, neue Erkenntnisse positiv auszunützen und – wie das in anderen Fällen auch geschehen ist – den empfindlichen Gruppen unter den Konsumenten die ihnen zuträgliche Nahrungsmaßschneidern.

## 5. Schlussfolgerungen

Der Konsument ist im allgemeinen schlecht orientiert über Fragen der Ernährung und über die Notwendigkeit und Technik der Haltbar- und Marktfähigmachung von Lebensmitteln. Er weiss auch wenig über das mit Nahrung in Zusammenhang stehende Gesundheitsrisiko. Der Konsument muss daher besser orientiert werden über alle diese Fragen.

Schulen und Medien sollen bei einer korrekten sachlichen Orientierung mithelfen. Die Glaubwürdigkeit vieler Zeitungsartikel und Radio- oder TV-Sendungen würde mit mehr Sorgfalt und Genauigkeit bei der Berichterstattung steigen. Ungeheure Berichterstattung führt zu Differenzen zwischen den Parteien und zur Polarisierung.

Schliesslich ist auch zu hoffen, dass die Lebensmitteltechnologie, d. h. die Lebensmittelproduzenten und Lebensmittelverarbeiter, offen bleiben für neue Erkenntnisse und alle Möglichkeiten ergreifen, den Konsumenten – oder besonders empfindlichen Gruppen unter ihnen – eine noch bessere, bekömmlichere Nahrung zu verschaffen.

Eingegangen am 27. Oktober 1987 [TR 23]

- [1] M. Jeggi et al., «Annabelle Ess-Report», *Annabelle* 34 (1971), Nr. 21, 22 und 23/24.
- [2] M. Schär, «Schlankheitskuren – Abmagerungsdiäten, Synopsis», *Schriftenr. Schweiz. Ver. Ernährung*, Heft 59 (1987) 5.
- [3] R. B. Gravani, «Food Science Facts for the Sanitarian», *J. Dairy Food Sanit.* 7 (1987) 137.
- [4] N. N., «Sportler-Epidemie», *Basler Zeitung*, 24. November (1981).
- [5] R. B. Gravani, «Food Science Facts for the Sanitarian», *J. Dairy Food Sanit.* 7 (1987) 79.
- [6] P. Knöpfel, W. Zimmermann, «Weniger Nitrat im Salat», *Thema* Nr. 2 (1986) 44.
- [7] G. Plüss, «Phosphat, die heimliche Droge», *Annabelle* 50 (1987) 107.
- [8] H. Hafer: *Die heimliche Droge Nahrungsphosphat*, 4. Aufl., Kriminalistikverlag, Heidelberg (1986).
- [9] E. Brose, «Phosphate als Lebensmittelzusatzstoffe», *Dtsch. Milchwirtsch.* 27 (1984) 1037.
- [10] W. Feldheim (1981), zitiert nach: E. Brose, *Dtsch. Milchwirtsch.* 27 (1984) 1041.

# Iron Hydrolysis and the Biochemistry of Iron – The Interplay of Hydroxide and Biogenic Ligands



Walter Schneider: Born 1928 in Adliswil, Kanton Zürich. Dr. phil. II at the Universität Zürich 1955 with Gerold Schwarzenbach. Habilitation at the ETH Zürich 1963. Associate Professor of Inorganic Chemistry, ETH Zürich 1964. Visiting Professor at Illinois Institute of Technology, Chicago 1966/67. Author of «Einführung in die Koordinationschemie», Springer 1968. Full Professor ETHZ 1969. Research on iron hydrolysis aims at applying the results from multi-method studies on isolated systems to the analysis of phenomena occurring in natural waters and living organisms.

Walter Schneider\*

*The variety of iron hydroxides that are formed in biological systems is considered in terms of prototype products which have been identified in synthetic media. Polynuclear hydroxy-oxo complexes with highly ordered domains are typically obtained in rather acid solutions of ferric ions whereas from strongly alkaline polyalcohol solutions very small polynuclear entities can be isolated. In synthetic solutions, it is practically impossible to prepare iron hydroxides from mononuclear ferric ions. In mammals, however, transferrin releases mononuclear ferric iron into cells. The storage protein, ferritin, is shown to be very selective with regard to the transient species admitted for iron hydroxide deposition. On the other hand, mitochondria are non-selective and use all iron hydroxide complexes for heme synthesis regardless of their nuclearity. Although remote from direct experimental verification, realistic transient iron species can be postulated using the results of studies in synthetic media. Cellular miniaturization via localized iron hydroxide formation in a protein cage is absolutely essential to the kinetic regulation of the iron levels in cells.*

## 1. The Ubiquitous Phenomenon of Iron Hydrolysis

The phenomenon of hydrolysis refers, by definition, to the behaviour of metal salts when they are dissolved in water. Hydrolysis originates in the loss of protons from aqua-metal ions, and it frequently ends in the precipitation of metal hydroxides or hydrous metal oxides. In the range  $5 < \text{pH} < 9$  which is pertinent to biological as well as aquatic systems, ferric salts hydrolyze immediately whereas ferrous salts are sources of ferrous aqua ions  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , provided the solution is kept free from molecular oxygen or other oxidants. The hydrated  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ion is a real species in natural waters and biological fluids whereas the hydrated  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ion is confined to artificial media.

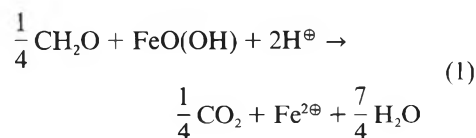
It was shown recently that the hydrolysis products which are found in natural systems can be related to prototypes identified

in synthetic media<sup>[1]</sup>. At moderate temperatures, a variety of sols, gels, amorphous and crystalline precipitates emerges from hydrolysis in synthetic aqueous media<sup>[1,2]</sup>. In fact, there is abundant evidence that ambient temperature products are documents of their prehistory.

### 1.1. Sediments, Natural Waters, and Soils

The principal phases of sedimentary origin are hematite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , and goethite,  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ . Ferrihydrite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ , lepidocrocite,  $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ , and maghemite,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , are moderately widespread whereas akageneite,  $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$ , is rather rare<sup>[3]</sup>. In the photic zone of lakes, particulate and colloidal iron(III) oxides/hydroxides are a source of  $\text{Fe}^{2+}$  through photolysis of inner-sphere complexes of iron(III) with biogenic organic ligands<sup>[4]</sup>. Since the photic zone is aerobic, however, there is a continuous re-oxidation of iron which produces secondary colloidal iron(III) hydroxides. In the deeper layers of a lake, the settling organic products act as reductants in a variety of

processes including (1), where formaldehyde is chosen to represent the reduction capacity of biological debris<sup>[5]</sup>.



Strongly eutrophic lakes have a seasonally or permanently reduced hypolimnion providing rather a high concentration of sulfides. Hence, iron sulfides  $\text{FeS}_x$ ,  $1 < x \leq 2$ , of which pyrite,  $\text{FeS}_2$ , is thermodynamically the most stable phase, are formed. The formation of siderite,  $\text{FeCO}_3$ , requires high carbonate but negligible sulfide activity.

The mineralogy of lake sediments reflects the fundamental transformation  $\text{FeO}(\text{OH}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  taken in conjunction with interactions with sulfide, phosphate, and silicate<sup>[6]</sup>. Although the relative mass fractions of water and inorganic components are reversed, the inorganic and organic components of the soils are the same as those in natural waters. Furthermore, in both systems there may be considerable variations in the local oxygen and carbon dioxide concentrations. That's why the same types of reactions involving iron call for attention in both systems. However, the bioavailability of iron to plants and microorganisms is an additional, particularly important aspect of iron speciation in soils.

The least stable but most reactive iron(III) form is ferrihydrite which can be considered as a group name for amorphous phases with rather high specific surface areas of the order of some hundred  $\text{m}^2/\text{g}$ . Details of the pathways by which ferrihydrite transforms into the thermodynamically more stable  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  have been elucidated by groups in Ger-

\* Correspondence: Prof. Dr. W. Schneider  
Laboratorium für Anorganische Chemie  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich  
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 6  
CH-8092 Zürich

many, Switzerland, and Australia<sup>[7]</sup>. Schwertmann et al. have also investigated the network of transformations linking a ferrous precursor with  $\gamma$ -FeO(OH),  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and FeCO<sub>3</sub><sup>[8]</sup>.

### 1.2. The Internal Iron Cycle in Humans

Once an atom of iron enters the body, it is in a virtually closed system where it cycles repeatedly (Fig. 1). A small quantity of iron escapes each day, about 1–2 mg, and an equal quantity is absorbed from food. This requirement is met by our daily intake of 10 to 20 mg iron<sup>[9]</sup>. Heme iron was found to be the optimum form with regard to bioavailability<sup>[10]</sup>. However, the world's supply of food iron is predominantly in the form of non-heme iron, and with regard to chemical speciation this means Fe<sup>III</sup> embedded in a matrix of carbohydrates and proteins. It is better, in this case, to think of dispersed iron hydroxides rather than well-defined mononuclear complexes, because the fraction of matrix sites which could prevent hydrolysis of iron(III) entities is virtually negligible. From the point of view of chemical reactions, the fate of iron in the gastrointestinal tract (GIT) raises similar problems to those of the iron circulation in lakes<sup>[11]</sup>.

The present understanding of iron transfer through the mucosal epithelium to the blood stream was outlined recently by Forth<sup>[12]</sup> who emphasized that the translocation and regulation mechanisms have not been fully elucidated as yet. Therefore, it is not surprising that the discussion about whether oral iron therapy should be

based on ferrous or ferric preparations continues<sup>[13]</sup>.

It has been pointed out by hematologists that our knowledge of red cell destruction has been derived almost exclusively from the study of cells with a shortened lifespan compared to the normal 120 days<sup>[14]</sup>. Red cell destruction by macrophages is not accessible to experimental investigation in the same way as is red cell formation or, in particular, red cell maturation<sup>[15]</sup>. However, it is known that the spleen and the liver are actively involved in red cell destruction, and that the major parts of the body iron stores are located in cells of the liver and the spleen<sup>[16,17]</sup>.

The storage protein, ferritin<sup>[18-20]</sup> consists of an iron(III) hydroxide core encapsulated by a protein shell composed, as a rule, of 24 subunits. Core diameters are in the range from 70 to 90 Å and contain some 1000 to 2000 iron atoms; the maximum capacity is about 4500 atoms. This mineral core is reminiscent of particles in lakes. Such a comparison is incorrect, however, because it neglects the role of the protein shell which defines the core size. Why the iron deposition in ferritin cannot be compared with the growth of crystalline FeO(OH) occurring in soil and sediments, is discussed in Section 3.

When the protein shell is removed, the mineral cores assemble to form particulate precipitates. The excessive deposition of the particulate iron hydroxide, hemosiderin, indicates severe perturbation of iron homeostasis<sup>[21,22]</sup>. Transfusional overload of thalassemia patients is the most severe disorder of this type<sup>[23]</sup>. In the healthy state, the deposition in ferritin is balanced

by the dissolution of iron hydroxide, which occurs when the stores are mobilized.

The free energy changes related to the iron cycle in Fig. 1 are indicated in Fig. 2.

Thermodynamically, in a neutral aqueous solution, pH 7, and in an atmosphere of oxygen, the ferrous porphyrin is highly unstable with respect to  $\alpha$ -FeO(OH). The readily formed ferric porphyrin is perfectly stable with respect to FeO(OH). It is of interest that oxygen itself prevents a mechanistic route of hydrolysis in hemoglobin because the ferrous porphyrin oxidizes at a fast rate only if it is exposed to an aqueous environment. This stability, of course, is lost when the macrocycle is broken up. In the neutral range, a hydrogen atmosphere would be required to destabilize the ferric forms of iron porphyrins, oxides, or transferrins. Actually, this limit of lower potential  $E_h \approx -0.5$  V is also effective at the sedimentary interface of eutrophic lakes when CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>S are formed from organic material in conjunction with microbial activity. It is worth remembering that the most reducing iron-sulfur protein couples<sup>[27]</sup> have redox potentials in this low range, and that they are part of the respiratory chain enzyme systems.

It is explained in Section 3 why iron hydrolysis in cells is confined to compartments with  $E_h > +0.2$  V. In the blood stream hydrolysis is prevented thermodynamically by complex formation with chelating cavities in transferrin. We are interested here primarily in the function of transferrins as iron carriers which deliver iron to cells<sup>[26,28]</sup>. The stability of the ferric cavity complex breaks down when a car-

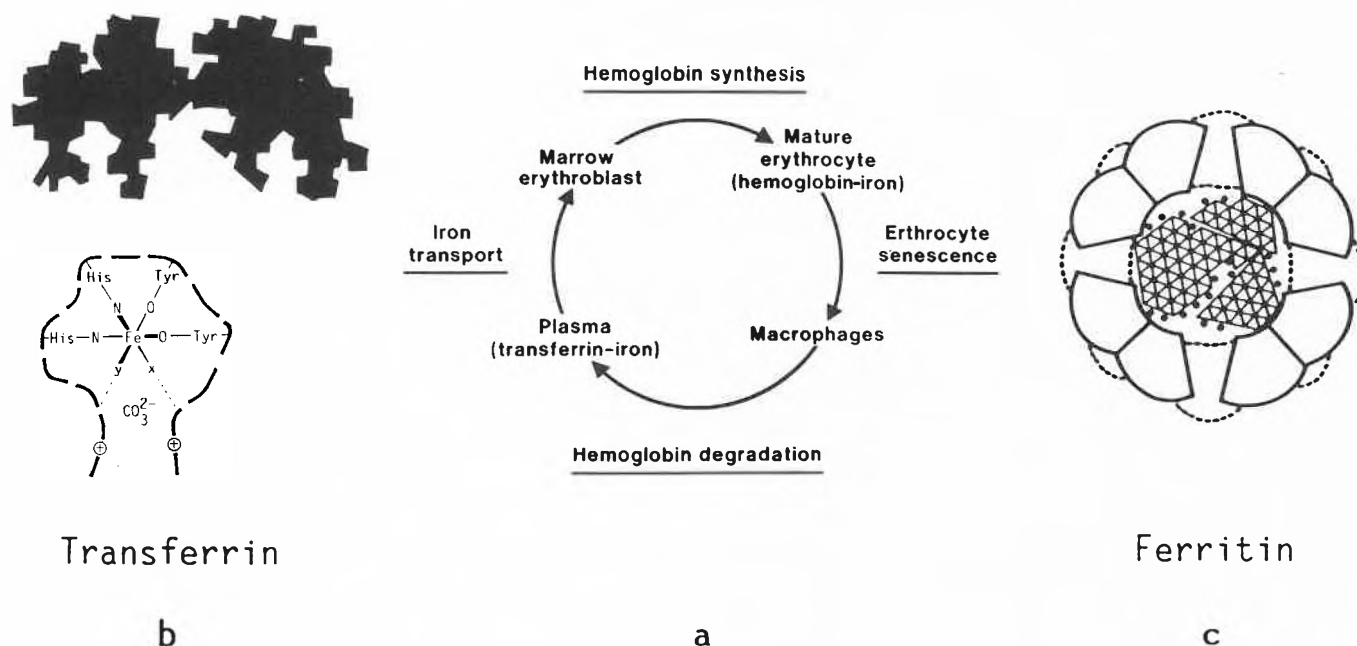


Fig. 1. Internal iron cycle: a) The scheme is copied from Ref. <sup>[9]</sup>. Plasma iron derived by the action of the monocyte/macrophage system is bound to transferrin (b) and is ultimately redistributed. The remainder of the iron derived from hemoglobin degradation enters the storage pool as ferritin (c). – b) Transferrin, the carrier protein for metabolic iron. The sketch represents the morphology of the protein according to low-resolution X-ray diffraction data<sup>[26]</sup>. The exact positions of the Fe<sup>III</sup> sites are not yet known. The model of the Fe<sup>III</sup> site is based on the experimental evidence available to date. – c) Schematic representation of ferritin indicating the subunit structure of the protein shell (diameter about 120 Å) and the encapsulated iron hydroxide core<sup>[18]</sup>.

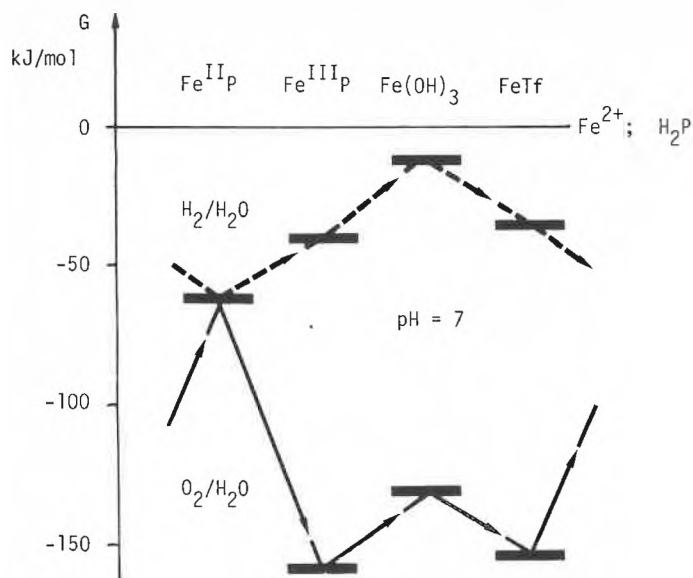
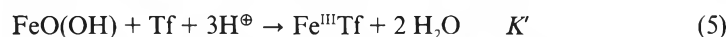
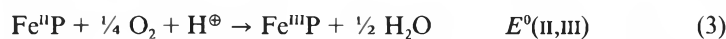


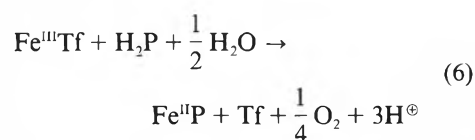
Fig. 2. Free energy profile of the reaction series (2) to (5) involving iron complexes which correspond to those appearing in the internal iron cycle (Fig. 1).



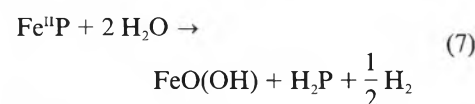
Equilibrium data were taken from Ref. [24-26] for porphyrin complexes, FeO(OH), and FeTf (Tf = transferrin). H<sub>2</sub>P refers to tetra(N-methylpyridyl)porphyrin. lg K\* = -1; E°(II,III) = +0.18 V; lg K<sub>SO</sub> = -39, lg K' = 20 (pH = 7).

bonate ion located in the cavity area is removed. This removal induces the fast expulsion of a Fe<sup>III</sup> ion.

It is seen in Fig. 2 that the non-physiological reaction (6) should be highly endergonic.



Alternatively, the non-physiological reaction (7) represents the highly endergonic component of the top cycle in Fig. 2.



In vivo, the intracellular ferritin iron hydroxide is reduced in conjunction with the mitochondrial heme synthesis discussed in Section 3.6.

**2. Iron Hydrolysis: The Hierarchy of Factors Determining the Variety of Products**

We use the term «iron hydroxide» for any hydrolysis product emerging from hydrolysis in aqueous solution at moderate

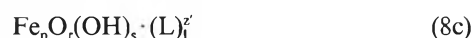
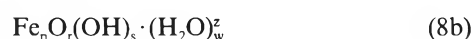
temperature. «Iron hydroxides» may differ widely with regard to chemical composition, structure, particle size, shape of particles, and interfacial properties<sup>[2]</sup>.

We focus attention on products that are formed from mononuclear iron(II,III) sources. The prime variable which determines the product's properties is the pH and its rate of change as a function of space and time<sup>[1,2]</sup>.

It is useful to describe products and their evolution in terms of polynuclear cores which are defined as containing OH<sup>⊖</sup> and O<sup>2⊖</sup> exclusively in bridging positions.

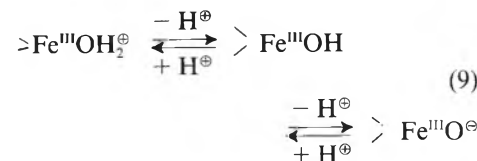


$$\bar{n} = \frac{2r + s}{p}$$



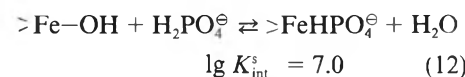
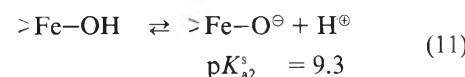
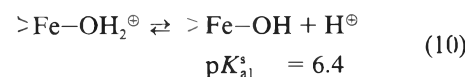
It is rather exceptional to find a precipitate containing cores that have the same composition (p, r, s) within narrow limits. Schwyn<sup>[1]</sup> determined the size and shape of polynuclears in homogeneous chloride solution by laser light scattering methods, and he identified monodisperse systems with p up to 60 000 while  $\bar{n} = 2.7$  was constant over the whole range of p. In this system, hydrolysis was induced from the low pH region.

Peripheral iron(III) sites of polynuclears imply local units FeO<sub>i</sub>(OH)<sub>j</sub> with i + j ≤ 5. Hence, there is at least one H<sub>2</sub>O molecule coordinated to each interfacial Fe<sup>III</sup>. These coordinated water molecules, of course, have characteristic pK values for the proton transfer equilibria (9).



The charges assigned in Equation (9) are a conventional way of indicating correct relative values. For polynuclears in homogeneous solution, neither the intrinsic nor the average pK values are experimentally accessible. The net charge, defined by the difference between positive and negative sites according to (9) is zero at one singular pH value termed the point of zero charge (PZC). Positively charged polynuclears are polyelectrolytes which specifically adsorb anions to the limit of coagulation. Perchlorate is least effective in this interfacial adsorption, hence it is convenient to study polynuclears of type (8b) in perchlorate media. When the pH is raised, coagulation, induced by the deprotonation of peripheral water molecules, prevents the determination of the PZC.

Schindler and Stumm<sup>[29]</sup> showed that the surface chemistry of solid metal oxides and hydroxides is well understood in terms of the coordination chemistry of surface sites. Intrinsic surface acidity constants are used to describe proton transfer equilibria, and the substitution of water by ligands is handled using intrinsic stability constants.



The data in Equations (10)–(12) indicate a PZC of roughly 8 for α-FeO(OH). Phosphate forms quite strong surface complexes involving HPO<sub>4</sub><sup>⊖</sup><sup>[30]</sup>. Actually, the tendency to form surface complexes with acetate, oxalate, salicylate, catecholate, and similar ligands can be correlated with the stability of mononuclear complexes in homogeneous solution<sup>[29,30]</sup>.

As a rule, the equilibria of type (13) are shifted far to the left at around pH = 7 ± 1.



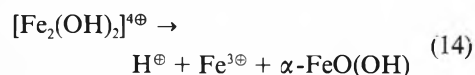
This is particularly true for carboxylic acids, amino acids, and oligopeptides<sup>[31]</sup>.

Prominent exceptions are acethydroxamic acid, tiron (4,5-dihydroxybenzene-1,3-disulfonic acid), and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA); all three compounds contain structural units which are found in the siderophores that microbes synthesize for iron acquisition<sup>[32]</sup>. The surface complexes with ligands of this type are kinetically important intermediates in the dissolution reaction. It is quite clear that polynuclears of type (8c) and with rather low p can have appreciable lifetimes only if the acid HL is unable to dissolve iron hydroxides.

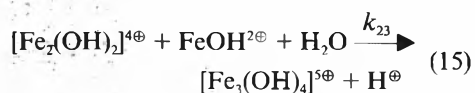
In view of our need to understand the structure of ferritin mineral cores and the pathways of their formation it is important to assess the varieties of polynuclears (8b, c) which are accessible to experimental studies.

2.1 Iron Cores with Low Nuclearity

The data of Schindler<sup>[33,34]</sup> were very important in showing that the dinuclear complex [Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>4⊕</sup> is thermodynamically unstable with respect to the mononuclear Fe<sup>3⊕</sup> and the solid phase FeO(OH) in perchlorate solution.



However, the hydrated dinuclear is kinetically very inert in dilute solutions at pH ≤ 2 when excess Fe<sup>3⊕</sup> is present. Under these conditions precipitation times are of the order of months<sup>[1,34]</sup>; they are rather ill-defined because nucleation is heterogeneous. The barrier to homogeneous nucleation is the activation energy of step (15) and subsequent steps in the growth of polynuclears.



We estimate

$$\Delta G^* = \Delta G_{\text{OS}}^* + \Delta G_{\text{PT}}^* \geq 130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (80) \quad (50) \quad (16)$$

$$k_{23} \leq 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

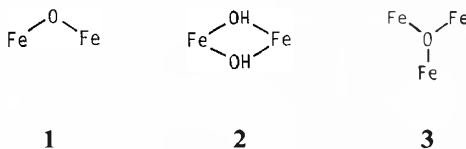
for the reaction (15). The terms on the right hand side of (16) refer to the endergonic encounter and to the proton transfer from the collision pair to the solvent, respectively.

The growth of polynuclears with a β-FeO(OH) structure was induced when macrocrystals of NaCl were added to oversaturated [Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>4⊕</sup> solutions<sup>[1]</sup>, whereas, in dust-free solutions, the equivalent amount of dissolved NaCl had no effect. When polynuclear growth is induced in acid solution, even the simple ions Cl<sup>⊖</sup> and NO<sub>3</sub><sup>⊖</sup> exert specific anion effects as indicated by the data in Table 1.

Table 1. Evidence for specific anion effects associated with the hydrolysis of Fe<sup>III</sup> species in acid solution. Ionic strength I<sub>c</sub>(NaX); 25 °C; f = -lgK<sub>so</sub>/ñ.

X <sup>⊖</sup>	I <sub>c</sub>	Precipitate	ñ	-lgK <sub>so</sub>	f	Ref.
ClO <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	3	amorphous FeO(OH)	3	39	13	[34]
Cl <sup>⊖</sup>	0.5	Fe(OH) <sub>2,7</sub> Cl <sub>0,3</sub>	2.7	35	13	[35]
NO <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>	1	Fe(OH) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	2.0	26	13	[36]

None of the anions in Table 1 form salts which contain the cationic hydrated cores 1-3.



It is easy to understand that 3 is very unstable with respect to the mononuclear species in Equation (17).

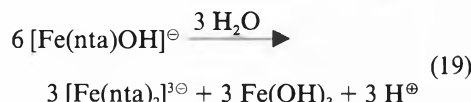
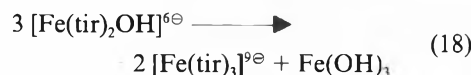


On the other hand, all these cores appear as structural fragments in a variety of complexes obtained from mononuclear precursors (Table 2).

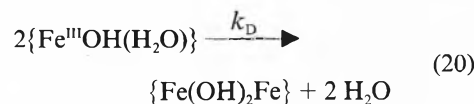
Table 2. Complexes with the cores 1, 2, 3 formed from mononuclear precursors [FeL<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] or [FeL<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)]. phen = 1,10-phenanthroline; Hpic = picolinic acid; TPP = tetraphenylporphyrin; H<sub>2</sub>xyl = xylitol.

Core	Complex	Ref.
1	[(Fe EDTA) <sub>2</sub> O] <sup>4⊕</sup>	[37]
	[(Fe phen) <sub>2</sub> O] <sup>4⊕</sup>	[38]
	[(Fe TPP) <sub>2</sub> O]	[39]
2	[pic <sub>2</sub> Fe(OH)] <sub>2</sub>	[37]
	[xyl <sub>2</sub> Fe(OH)] <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	[46]
3	[Fe <sub>3</sub> O(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>⊕</sup>	[40]

The hydrolytic disproportionation of complexes [FeL<sub>n</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)] is quite often exergonic over the range pH = 7 ± 2.



In such cases the dinuclear species with μ-diol bridges are intermediates in the overall reaction. As a rule, the dinuclears are formed at a fast rate, typical rate constants k<sub>D</sub> are in the range 10<sup>2</sup> to 10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> at room temperature<sup>[41]</sup>.



The compatibility, or the symbiosis, of ligands L with OH<sup>⊖</sup> or O<sup>2⊖</sup> in mononuclear as well as in polynuclear complexes, depends very much on  
a) the activity of OH<sup>⊖</sup> in the solution;—

b) the mole fraction of H<sub>2</sub>O which may be kept low in non-aqueous solvents.

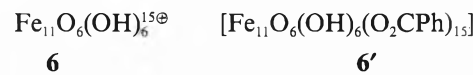
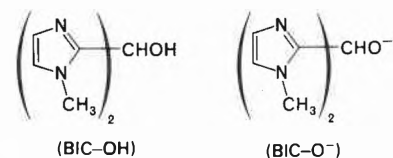
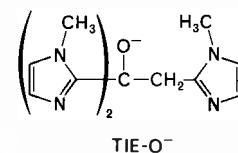
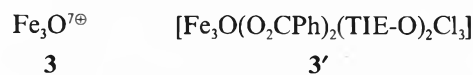
In the solvent systems CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H/CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>⊖</sup>, Na<sup>⊕</sup>/H<sub>2</sub>O, the trinuclear complex 4 with the core 3 prevails at low x<sub>H<sub>2</sub>O</sub> whereas large polynuclears, and finally, hydroxide precipitates are formed when water is added.



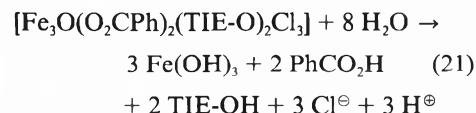
4

In the final product, acetate is just «adsorbed» on the iron(III) hydroxide particles and this means that there are surface complexes Fe<sup>III</sup>O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub> which are decomposed when the pH is raised beyond 6.

Recently, Lippard<sup>[42]</sup> isolated polynuclear complexes 3', 5', 6' containing the cores 3, 5, and 6 from acetonitrile or tetrahydrofuran solutions with low x<sub>H<sub>2</sub>O</sub>. Consequently, these

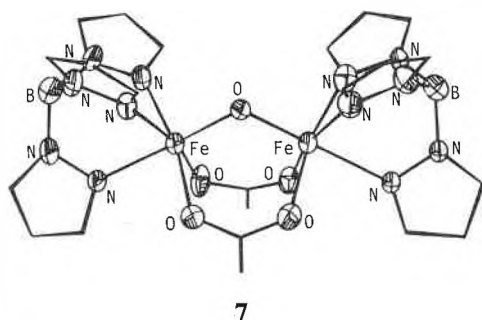


products decompose in water at pH > 3 as illustrated by Equation (21) for compound 3'.



In fact, the polynuclears 5' and 6' are intermediates in the hydrolysis of Fe<sup>3⊕</sup> which had been scavenged by the excess of carboxylate, nitrogen and oxygen ligand groups. In contrast to these complexes

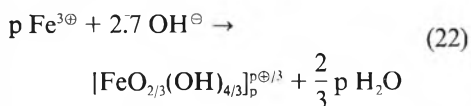
which do not fit into aquatic or biological media, the dinuclear complex 7 is an illuminating model of the iron(III) sites in hemerythrin<sup>[43]</sup>.



The dinuclear 7 is stable around pH 4 in aqueous solution. The self-assembly of this dinuclear shows that the stability of the iron(III) inserted into the protein of hemerythrin is not enforced merely by steric constraints. It is very likely that the protein complex was even more stable than the model complex 7. At any rate, the structure of type 7 inhibits further hydrolysis for thermodynamic reasons.

**2.2 The Growth of Polynuclear Crystallites**

Hydrolysis in chloride solution illustrates a case of crystal growth in solution<sup>[1,2]</sup>. Chloride effects operate at all levels, in nucleation, in growth, and in the ageing processes of polynuclears with  $\beta$ -FeO(OH) structure. The time evolution of the size (p) and the shape was elucidated by a variety of methods and simulated by Monte Carlo procedures<sup>[44]</sup>.



The stoichiometry (22) was found over the entire range of educt solution compositions (23). The Mössbauer data<sup>[45]</sup> (Fig. 3) were important in proving that the average local electronic environment of Fe<sup>III</sup> in the polynuclears persisted a) during progressive base addition and b) upon ageing at constant composition.

Fig. 4 provides a typical record of experimental quantities as a function of time. The pH of the solutions covers the range  $1 \leq \text{pH} \leq 2.5$  where the predominant mononuclear species are Fe<sup>3⊕</sup> and Fe(OH)<sup>2⊕</sup> together with weak chloro complexes FeCl<sup>2⊕</sup> and FeCl(OH)<sup>⊕</sup>. The fact that polynuclears with well defined structures are formed indicates the existence of growth processes, which on the level of local surface site reactions involve one predominant reactant, i.e. Fe(OH)<sup>2⊕</sup><sup>[1]</sup>.

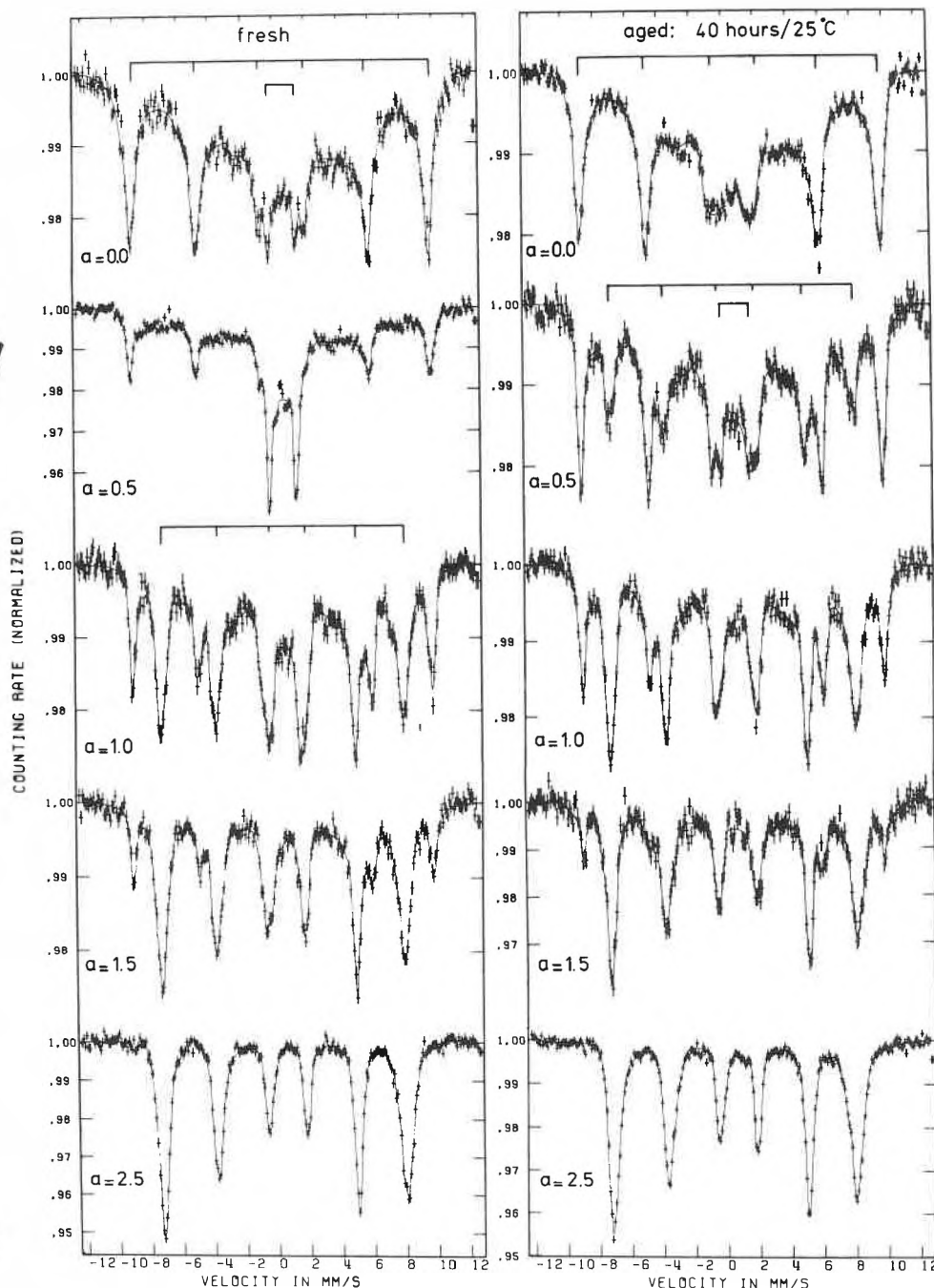


Fig. 3. Mössbauer spectra of frozen solutions of polynuclear species with  $\beta$ -FeO(OH) structure<sup>[45]</sup>. The educt solutions had a chloride concentration of 1.5–2.0 M and various  $\alpha$  values ( $\alpha$  = equivalent of base per iron). Fresh samples were prepared within  $(\alpha + 1)$  hours from strongly acid ferric chloride solutions. The total iron concentration was 0.3–0.5 M. The spectra were taken at ca. 20 K. The two dominant spectra refer to Fe<sup>3⊕</sup>, and to polynuclears with the core  $[\text{FeO}_{2/3}(\text{OH})_{4/3}]_p$ , respectively. The spectral parameters are: magnetic hyperfine field  $H = 580$  (470) kOe; quadrupole splitting  $\epsilon = -0.06$  (–0.06) mm/s; isomer shift  $\delta = +0.52$  (+0.47) mm/s.

In the simulation model, relative rate parameters for the addition of one simple iron atom, i.e. individual steps  $p \rightarrow p + 1$ , and the removal of Fe<sup>III</sup>, i.e. steps  $p \rightarrow p - 1$ , were assigned<sup>[44]</sup>. The structure of the polynuclears as well as rate parameters for well-known substitution reactions were essential features of this assignment. The modelling of the early stages of nucleation covering the range  $2 \leq p \leq 9$  required the set of 61 species some of which are shown in Fig. 5. As an example, one of the polynu-

clears of this set is shown explicitly in Fig. 6.

The same parameters that were successful in reproducing the anisotropic growth of needle-shaped polynuclears were also applied to modelling of the ageing phase. Ageing involves the increase in width and the shrinkage in length of the polynuclears when  $p$  remains essentially constant. In Fig. 7 some experimental data are compared with results from the simulation of ageing.

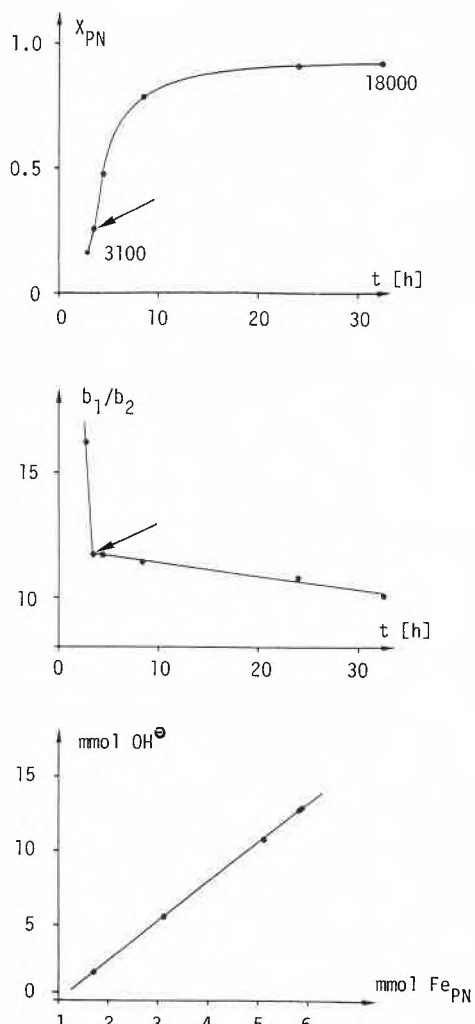


Fig. 4. The growth of polynuclear species with  $\beta$ -FeO(OH) structure in a seeded solution at constant pH = 2 and with Fe<sup>III</sup> 0.06 M; Cl<sup>-</sup> 0.2 M; ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 0.8 M (Na<sup>+</sup>).  $x_{PN}$  = polynuclear iron per total iron. – Top: Polynuclear seeds with  $p = 3100$  correspond to  $x_{PN} = 0.15$  when the pH is adjusted. The arrow refers to the transition point indicated in b). – Middle: The ratio of length to width of the polynuclears in a) according to dynamic light scattering data. The arrow indicates the transition from the strongly anisotropic growth in one preferential direction to a growth phase with nearly equivalent growth in length and in width. – Bottom: The molar ratio of base consumed per Fe<sub>PN</sub> formed in the interval from  $p = 3100$  to  $p = 18000$  (part a);  $\bar{n} = 2.65$ .

2.3. Gel Formation from Cyclic Polynuclears

The fully deprotonated [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, which means [Fe(OH)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, does not exist in aqueous solution even in strongly alkaline solutions. It would be tempting to follow the formation of FeO(OH)<sub>(s)</sub> from the alkaline side (24).

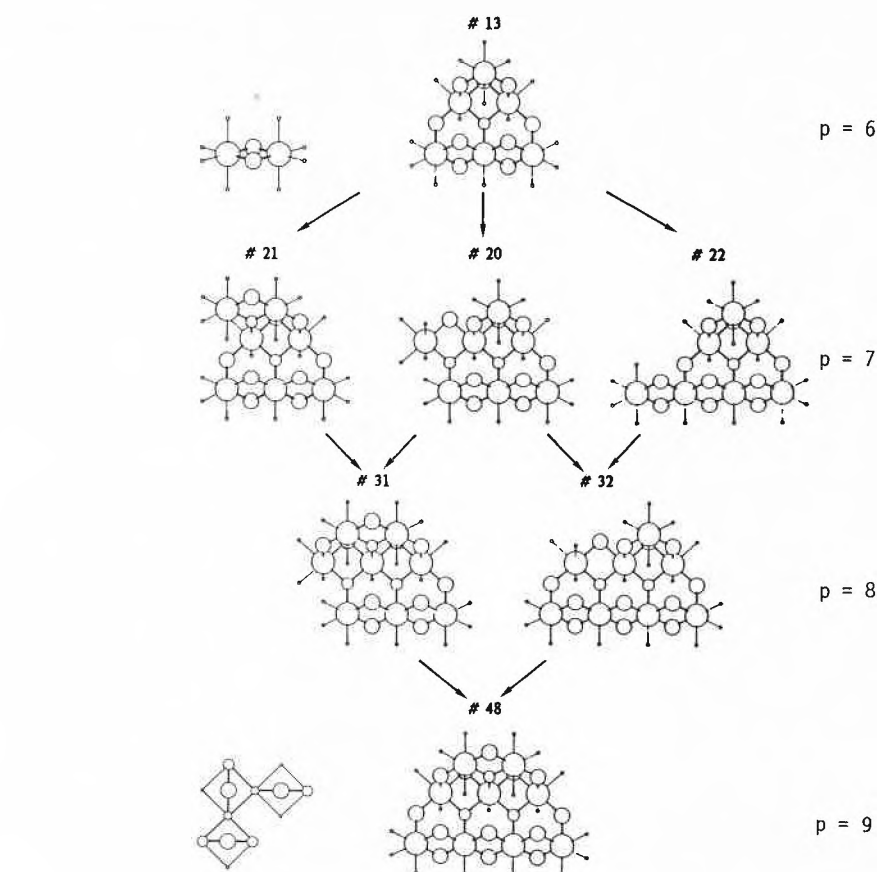
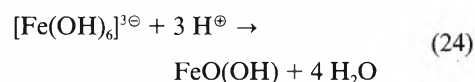


Fig. 5. Some of the 61 polynuclear cores included in the modelling of the early stages of polynuclear growth in the range from  $p = 2$  to  $p = 9$ <sup>[44]</sup>. Arrows indicate the preferential growth steps from core 13 ( $p = 6$ ) to core 48 ( $p = 9$ ) which is built up in preference to 15 other reasonable structures with  $p = 9$ . Circle diameters decrease in the series  $\text{Fe}^{3+} > \text{OH}^- > \text{O}^{2-} > \text{H}_2\text{O}$ .

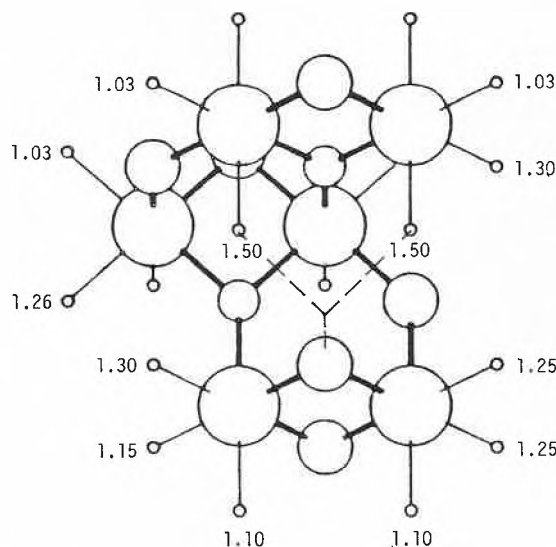
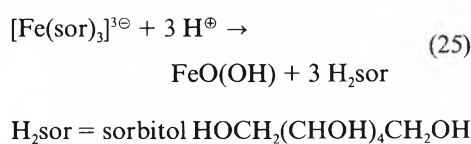


Fig. 6. The idealized structure of the polynuclear core [Fe<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>8+</sup>. The numbers indicate the (–) potential energy of Cl<sup>-</sup> in contact with water molecules. They were calculated from point charge models (DK = 1); the unit is 1390 kJ/mol<sup>[44]</sup>. The regiospecific association of Cl<sup>-</sup> was an important concept in the modelling of polynuclear growth.



In fact, crystalline  $\alpha$ -FeO(OH) is obtained when synthetic ferrihydrite is heated at pH  $\geq 12$  for some hours<sup>[7]</sup>. It is believed that the crystal growth proceeds via the mononuclear [Fe(OH)<sub>4</sub>]<sup>⊖</sup>.

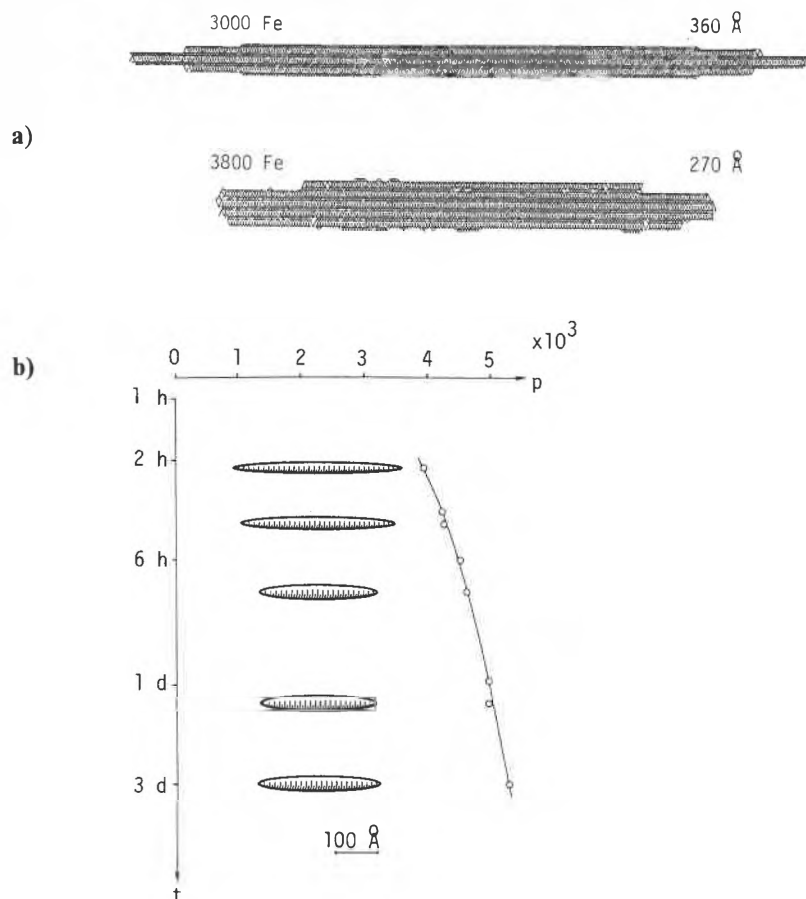
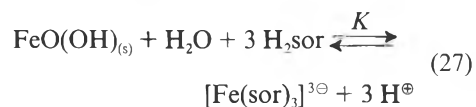


Fig. 7. Ageing of polynuclear species with  $\beta$ -FeO(OH) structure. – a) Modelling of the ageing under near-saturation conditions. The model educt crystallite contains  $p = 3000$  Fe; the ratio of the length to the width is 20. The kinetic parameters were assigned according to the concepts developed in the modelling of the early stages (Fig. 5 and Fig. 6). The product crystallite shown ( $p = 3800$ ) emerged from 50 000 simulation steps involving  $p \rightarrow p \pm 1$  reactions. – b) Experimental data of Schwyn<sup>(2)</sup> on the ageing of polynuclears with  $p = 4000$ . The structure is preserved while the crystallites are shortening and widening. The grating is 6 Å, i. e. twice the height of the tetragonal unit cell of  $\beta$ -FeO(OH).

Mononuclear anionic species  $[\text{Fe}(\text{sor})_3]^{3\ominus}$  have been identified in strongly alkaline sorbitol solutions<sup>[1,46]</sup> at pH beyond 14. It is estimated that the conventional stability constant of these trisbidentate complexes is very high (26)

$$[\text{Fe}(\text{sor})_3]^{3\ominus} ; \lg \beta_3 \geq 45 \quad (26)$$

whereas the conditional equilibrium constant for (26) indicates complete hydrolytic decomposition to precipitates in the range  $5 < \text{pH} < 9$ .



$$K_{\text{cond}} = K \cdot [\text{H}^{\oplus}]^{-3} = \frac{[\text{Fe}(\text{sor})_3]}{[\text{H}_2\text{sor}]^3}$$

pH	5	7	9
$-\lg K_{\text{cond}}$	21	15	9

It is all the more surprising that, if the pH-gradients are kept low in the neutralization procedure<sup>[1,46]</sup>, homogeneous solutions persist from high pH down to pH = 7. In fairly concentrated solutions with total Fe<sup>III</sup> larger than 0.1M, transparent gels which do not change over a period of a few months, appear. This gel formation is reversible, which means that the structural unit is preserved when weaker interactions between these units induce gelation.

The experimental data obtained in homogeneous solution add up to the structure assignments in Fig. 8.

It is useful to postulate that the relevant mononuclear species involved in the strikingly simple scheme in Fig. 8 is  $[\text{Fe}(\text{sor})_2\text{OH}]^{2\ominus}$ . It is instructive to simulate the evolution of polynuclears according to Fig. 9.

The cyclic polynuclear turns out to be a thermodynamic as well as a kinetic sink when physically meaningful kinetic parameters are assigned<sup>[47]</sup>.

2.4. Realistic and Fictitious Mononuclears

It is useful to consider the series of mononuclears (28).

The data in Table 3 refer to experimental data as well as to estimates discussed in Ref. [1,2] and references therein. There is no doubt that the properties change dramatically from left to right in the series (28).

In the present context, it is particularly important to realize that the water in the first sphere of the aqua-hydroxo complexes  $[\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{aq}]$  and  $[\text{Fe}(\text{OH})_4 \cdot \text{aq}]^{\ominus}$  is so labile as to permit virtually diffusion-controlled rates of water substitution.

In the laboratory we can not prepare solutions of the mononuclear iron hydroxide  $\text{mn-Fe}(\text{OH})_3$  which, if it did not react with itself, would prevail in biological and aquatic media. The first step (29) is the

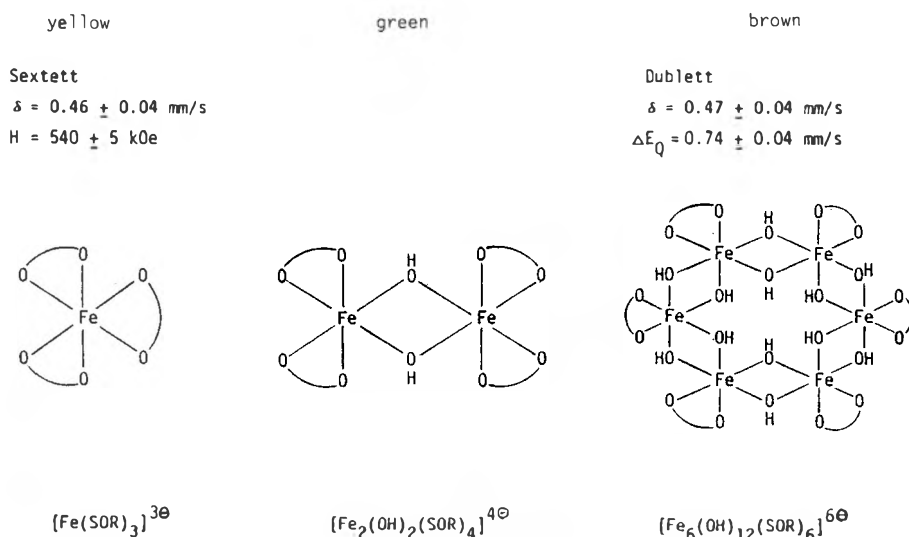


Fig. 8. The structure assigned to iron(III) species in sorbitol solutions. The mononuclear  $[\text{Fe}(\text{sor})_3]^{3\ominus}$  exists at  $\text{pH} > 14$  and is the precursor of the dinuclear, and the hexanuclear obtained by cautious neutralization which, in rather concentrated solutions, leads to gels at  $\text{pH} \leq 9$ <sup>[1,46]</sup>.  $\delta$ : isomer shift;  $E_Q$ : quadrupole splitting;  $H$ : magnetic hyperfine field.

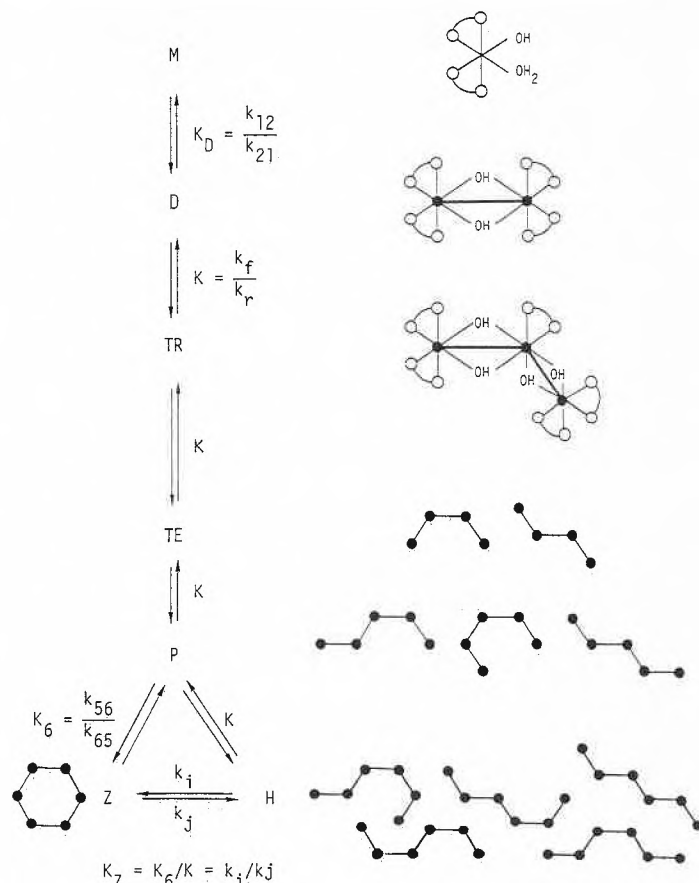


Fig. 9. The hypothetical scheme of reactions leading to the cyclic hexanuclear. The isomerization of open-chain isomers with the same nuclearity  $p = 4, 5, 6$  would proceed at a faster rate than the growth or dissociation in steps  $p \rightarrow p \pm 1$ . The cyclic hexanuclear prevails under conditions where  $[\text{Fe}(\text{sor})_2\text{OH}]^{2\oplus}$  is stable with respect to  $[\text{Fe}(\text{sor})_3]^{3\oplus}$  and  $\text{H}_2\text{sor}$ . This implies that  $K, K_D \gg 1; k_j \ll k, \approx k_{21}; k_i \gg k_{21}$  and consequently  $K_6 \gg 10^{+4}K$ .

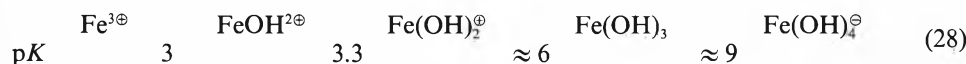
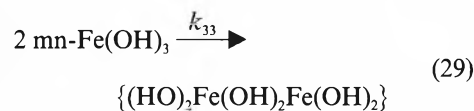


Table 3. Kinetic properties of mononuclear aqua-hydroxo complexes  $\text{Fe}(\text{OH})_3^{-\text{aq}}$ ; 25°C;  $k_{ii}$  refers to the dimerization reaction. Estimated values in the lower part indicate that  $k_{33}$  most likely reaches the diffusion controlled limit.

Mononuclear	$\lg k_{\text{ex}}^{\text{H}_2\text{O}}[\text{s}^{-1}]$	$\lg k_{ii}[\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{3\oplus}]$	2	-
$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2\oplus}$	5	3
$[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{\oplus}$	> 7	> 5
$[\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-aq}]$	> 9	> 7

analogous reaction to (20) but the rate constant  $k_{33} \geq 10^{+7}\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  is much larger than  $k_D$ .



At the level of 0.1 mM  $\text{mn-Fe}(\text{OH})_3$ , the half-time of the dimerization would be in the order of milliseconds. That's why products obtained from base addition to acid solutions of hydrated  $\text{Fe}^{3\oplus}$  reflect the kinetics of the mixing procedure<sup>[1,2]</sup>. In order to check the rate of reaction (29) experimentally, it was necessary to maintain a

controlled supply of  $\text{mn-Fe}(\text{OH})_3$  to a reactor in which the product formation could be monitored. This is a rather fictitious situation on the macroscopic scale but it is very likely that  $\text{mn-Fe}(\text{OH})_3$  is a realistic species in cells (Section 3).

2.5. Oxidatively Induced Hydrolysis

In biological fluids, in soils, and in aquatic systems the ferrous ion  $\text{Fe}^{2\oplus}$  will hardly reach concentrations of 0.01 mM which is a lower limit from the point of view of many laboratory experiments.

At pH 7, the instantaneous oxidation product of hydrated  $\text{Fe}^{2\oplus}$  is  $\text{mn-Fe}(\text{OH})_3$ . In fact, the oxidation by molecular oxygen would be endergonic with regard to the first three one-electron transfer steps if the instantaneous product were  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3\oplus}$  in each step. It is shown in Fig. 10 that the situation is quite different if proton transfer precedes the electron transfer.

The kinetics of oxygenation<sup>[48]</sup> indicate that electron transfer occurs in conjunction with proton transfer from hydrated

$\text{Fe}^{2\oplus}$  to the water medium. This suggests that polynuclear species obtained via oxidation of  $\text{Fe}^{2\oplus}$  should reflect the characteristic properties of  $\text{mn-Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{\ominus}$  or  $\text{Fe}(\text{OH})_4^{\ominus}$  depending on the pH of the solution.

The only way to measure the size of polynuclears, at present, is by laser light scattering methods<sup>[49]</sup>. Small polynuclears with  $p$  in the range 5 to 50 are detectable in solutions where the total iron concentration is at least 0.01 M. On thermodynamic grounds, it seems trivial that the products are precipitates which appear immediately after oxygen consumption. However, the precipitates consist of small, primary polynuclears which coagulate very rapidly. This coagulation can be inhibited by additives which are preferentially adsorbed at the polynuclear/solvent interface. It was found recently that TRIS-buffer components are very effective in scavenging low nuclearity products of oxidatively induced hydrolysis<sup>[50]</sup>. The data in Fig. 11 show that the particles as seen by the light scattering method are larger than those determining the kinetics of acid decay.

This is the experimental basis for the identification of the aggregate structure of iron(III) hydroxide particles. We use the term «particle» here in a morphological sense. The  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}^{\ominus}/\text{O}^{2\ominus}$  bonding within the polynuclear core is far stronger than the interactions between polynuclears which induce aggregation prior to coagulation.

It is quite clear that there is a wealth of interactions including outer- and inner-sphere phenomena at interfacial  $\text{Fe}^{\text{III}}$  sites, and that these effects are enhanced by increasing surface to volume ratios.

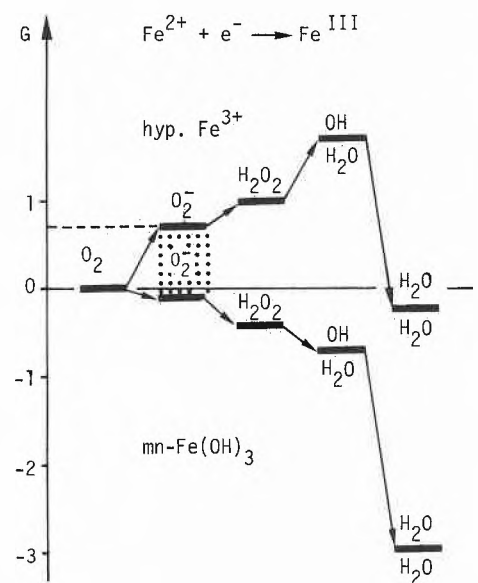


Fig. 10. Free energy profile of the oxygenation of hydrated ferrous ion. The instantaneous product of electron transfer is assumed to be either the hydrated ferric ion (upper part), or the mononuclear  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (lower part). Standard data are used including  $E^{\ominus} = +0.07 \text{V}$  for the couple  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\ominus}$  at pH 7; overall stability constant  $\beta_3$  of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;  $\lg \beta_3 = 30$ ;  $G$  in the unit 96.5 kJ/mol.

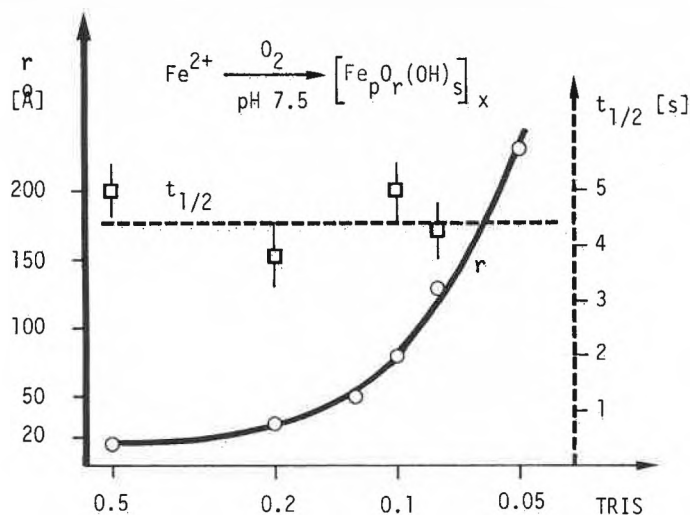


Fig. 11. Products of the oxygenation of 0.01 M iron(II) methanesulfonate in homogeneous solution (TRIS-buffer pH 7.5; room temperature). ○: The hydrodynamic radius  $r$  [Å] of dissolved iron(III) hydroxide particles. □: The half-time  $t_{1/2}$  of the decay in 2M HCl. TRIS =  $H_2NC(CH_2OH)_3$ .

2.6. The Ferrous-Ferric Distribution

In biological systems, or rather in compartments such as cells and subcellular organelles, the ferrous-ferric distribution cannot be determined experimentally. It is all the more important to assess the factors involved in this distribution. With regard to the fundamental chemistry discussed above (Section 2.5), it is useful to consider two limiting cases:

- a) The formation of polynuclears is inhibited, and there is a fast response in the distribution of  $Fe^{2\oplus}$  and  $Fe(OH)_i^{3-i}$  to changes of  $E_h$ .
- b) The system is entirely thermodynamically controlled and  $\alpha$ -FeO(OH) is the most stable solid phase.

It is seen from Fig. 12 that for a fixed total iron concentration the activity of

$Fe^{2\oplus}$  depends very much on the kinetics of hydrolysis, or alternatively, that the  $Fe^{2\oplus}$  activity depends very much on the type of hydrolysis products present at any instant. It has been suggested that  $Fe^{2\oplus}$  could act as a messenger in intracellular iron regulation<sup>[51]</sup>. We do not know the relevant potential  $E_h$  in a cytoplasmic medium. However, if it were around +0.2 V, the mononuclear  $Fe(OH)_3$  could be an alternative to  $Fe^{2\oplus}$  in the messenger role (cf. Sections 3.2 and 3.6).

3. Intracellular Iron Metabolism

By now much genetic information is available about the acquisition of microbial iron including uptake of iron and

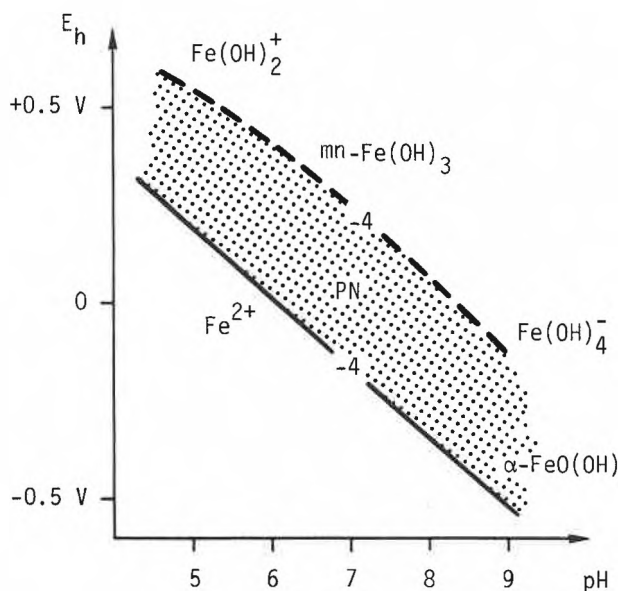


Fig. 12. The  $E_h/pH$  stability relationship between  $Fe^{2\oplus}$  and ferric hydrolysis products at 25°C. Broken line: Equal concentrations,  $10^{-4}$  M, of  $Fe^{2\oplus}$  and the total of mononuclears  $Fe(OH)_i^{3-i}$ . Solid line:  $10^{-4}$  M  $Fe^{2\oplus}$  in equilibrium with  $\alpha$ -FeO(OH). PN: Polynuclears with increasing ( $p; \bar{n}$ ) from the mononuclear to the  $\alpha$ -FeO(OH) limit.

its regulation at the membrane level<sup>[32]</sup>. Chemically speaking, uptake involves either dissolution of iron hydroxides by siderophores («high affinity pathway») or reductive dissolution to ferrous ions («low affinity pathway»). We know neither the type nor the lifetime of the transient iron species occurring between membrane uptake and the insertion of iron at the physiological sites of action. It cannot be ignored that iron hydrolysis may not be such a prime aspect of intracellular chemistry in the microbial world as it is in the multicellular organisms to which we draw attention in this review.

3.1. Phenomena and Interphenomena

There is a wealth of data on the proteins of iron transport and storage<sup>[52]</sup>, in particular the molecular properties of proteins as well as their fate in cultured cells and laboratory animals. With regard to cells, most attention has been given to the iron metabolism of erythroid cells and hepatocytes. Considerable information was obtained when diferric transferrin was twin-labeled with <sup>57</sup>Fe and <sup>125</sup>I, and the intracellular distribution of both, iron and apotransferrin, was followed with powerful separation techniques. Some of the phenomena indicated in Fig. 13 can be inferred unambiguously from experiment.

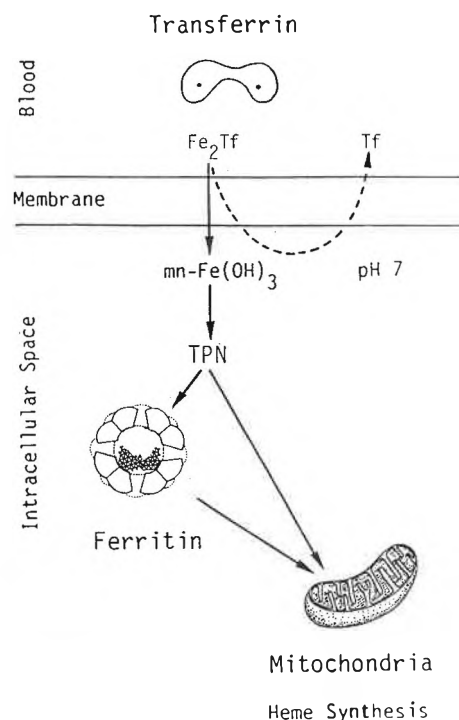


Fig. 13. Intracellular iron transport: Uptake of diferric transferrin,  $Fe_2Tf$ , is followed by the release of iron. The instantaneously formed species at pH 7.5 is  $mn-Fe(OH)_3$ . The transient polynuclears (TPN) are formed from mononuclears depending on the consumption rates by ferritin and mitochondria (Sections 3.5 and 3.6). The sizes of ferritin (diameter 0.012  $\mu m$ ) and mitochondria (length 1  $\mu m$ ) are not to scale.

Diferric transferrin,  $\text{Fe}_2\text{Tf}$ , is recognized and selectively bound by receptors at the cell surface. The iron is transferred from the protein into the intracellular space whereas the iron-free protein (apotransferrin) is recycled from the cell and released into circulation for re-utilization. Whether iron is released at the membrane level as a consequence of interactions with the receptor, or alternatively after internalization of the  $\text{Fe}_2\text{Tf}$ -receptor complex, can hardly ever be decided. There is experimental evidence for both mechanisms<sup>[52-54]</sup>. Labeled iron was found in the ferritin of reticulocytes some minutes after uptake from the extracellular  $\text{Fe}_2\text{Tf}$ , and its consumption by mitochondria for heme synthesis was observed to be the succeeding phenomenon<sup>[54]</sup>.

The most important interphenomenon in the context of hydrolysis refers to the transient iron species which penetrate the protein shell of ferritin. The term *transit iron pool* was introduced to cover the sum of all intracellular species that are more readily available to chelators or react faster with reductants than either ferritin or heme iron<sup>[55]</sup>. We cannot trace either the intermediates that are involved when iron is used by the mitochondria for heme synthesis.

It is attractive, however, to combine results from in vitro studies with the phenomena identified in more holistic types of experiments in order to arrive at a consistent interpretation of the chemistry involved in the interphenomena.

### 3.2. Transient Iron Species in the Cytosol

It is well documented that the rate of iron uptake by erythroid cells is controlled by the number of transferrin receptors, which is of the order of  $10^5$  per cell<sup>[56]</sup>. The concept of an endocytotic cycle has found much support recently<sup>[52]</sup>. If diferric transferrin were internalized in rather acidic endosomes with pH as low as 5, the mechanism of release would be obvious because it has been verified in vitro<sup>[26]</sup>.

In the present context it is irrelevant whether iron were transferred from  $\text{Fe}_2\text{Tf}$  directly to a neutral solution, or whether it proceeds via a slightly acidic region.

It was pointed out earlier<sup>[55]</sup> that the phenomenon of iron deposition in ferritin is not compatible with a thermodynamically controlled level of  $\text{Fe}^{\text{III}}$  species in the cytosol. Hydrolysis could be prevented either by powerful chelator on the one hand, or by reducing conditions,  $E_h < +0.2$  V, on the other hand. However, transient species must be unstable with respect to the iron hydroxide phase as typified by ferritin.

The apparent paradox of localized iron hydroxide deposition in ferritin is removed at once if transient species have a much lower nuclearity than the ferritin core phase. Delayed hydrolysis in synthetic as well as in natural cytosols has been abundantly

verified. It was shown that the cyclic polynuclears described in Section 2.3 persisted in neutral solutions containing high concentrations of groups such as  $-\text{CONH}-$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{ROPO}_3^{2-}$  which in cytosols are provided by proteins, glycoproteins, carbohydrates, and organic phosphates. Moreover, polynuclears with low  $p$  were shown to be formed when  $\text{Fe}^{2+}$  was oxidized with oxygen in albumin solutions<sup>[57]</sup>.

Recently, iron-containing low molecular weight fractions from rat reticulocyte cytosol were analyzed by modern HPLC methods<sup>[58]</sup>. These fractions had an apparent molecular weight of 5500, and contained glycine, cystine, citrate, and similar components but no specific «iron-binding proteins». It can be concluded that for these polynuclear cores  $p$  is well below 50, and that they are equivalent to those described in Sections 2.3 and 2.4. Therefore, it is justified to assume that they originated from  $\text{mn-Fe}(\text{OH})_3$ . It is of interest that in this study, the conditions were chosen so as to inhibit heme synthesis and to uncouple oxidative phosphorylation. Hence, the intracellular concentration of transient iron species had been artificially raised with respect to the normal state.

### 3.3. Iron Deposition in Ferritin

X-ray and electron diffraction evidence have led to the repeated conclusion that the mineral core of ferritin has a structure resembling that of synthetic ferrihydrite. Recently, it was emphasized that the structure depends markedly on the origin of the specimen. Whereas human ferritin (spleen) and hemosiderin particles were found to be single-domain crystals with a ferrihydrite structure, ferritin from limpets contained rather amorphous iron hydroxide<sup>[59]</sup>. The comparison with ferrihydrite is to some extent misleading since natural ferrihydrite differs from the synthetic preparation, and neither material is structurally as well defined as the  $\text{FeO}(\text{OH})$  phases mentioned in Section 1.1.

The present author believes that ferritin cores may consist of rather mobile low-nuclear species, or of fairly tight aggregates of such polynuclears, or even some crystallites. The experimental proof of this view is pending. The key experiment is the reproduction of ferritin cores in the same way that it occurs in vivo.

It is easy to incubate apoferritin with ferrous salts in the presence of molecular oxygen or other oxidants.  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ions and  $\text{O}_2$  molecules can penetrate the protein shell to form iron(III) hydroxide. It is doubtful whether biological pathways of deposition involve Fenton-type reactions between  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{O}_2$  with a total of some 1000 to 2000 electrons transferred from ferrous ions to oxidant molecules or radicals, respectively.

Ferric salts are not useful educts because they hydrolyze during the mixing

procedure in neutral solution, and the polynuclears so formed are unable to penetrate the protein shell.

It was observed recently that even cyclic polynuclears with  $p = 6$  (Section 2.4) are too large for shell penetration<sup>[60]</sup>. It has been concluded that the ideal source of iron is mononuclear  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . In this case there is no barrier to nucleation because the substitution reaction (20) and subsequent growth steps are very fast. Once formed, the primary polynuclears would be expected to aggregate. In this context, the most valuable physical data are Mössbauer spectra<sup>[61]</sup> which indicate that the iron(III) in the ferritin cage is mobile above some «melting temperature» probably related to the melting of ice. This result supports the idea of aggregated primary polynuclears, similar to those identified in synthetic solutions, emerging from  $\text{mn-Fe}(\text{OH})_3$  (Section 2).

Clearly, it is very desirable to assess the possible lifetimes of transient species which depend upon the interplay between the cellular iron uptake, the uptake of transient species by ferritin, and the iron consumption by mitochondria.

### 3.4. Iron Mobilization from Ferritin

This is an intriguing problem because mobilization seems to oppose the storage function in a non-equilibrium system where the iron flux is a vector from ferric transferrin to heme. However, it is customary to separate the questions related to the network of intracellular reactions (Section 3.6) from the questions related to the chemical dissolution of the ferritin core.

As pointed out by Crichton<sup>[52]</sup>, mobilization by chelating ligands can be ruled out because it is far too slow. The alternative is reductive dissolution. The kinetic characteristics of iron release by dithionite, thioglycolate, and dehydroriboflavin-5-phosphate ( $\text{FMNH}_2$ ) have been studied and found to differ widely<sup>[62]</sup> due to specific surface interactions of  $\text{SO}_3^{2-}$  (from  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ),  $^{\ominus}\text{O}_2\text{CCH}_2\text{SH}$ , and  $\text{FMNH}^{\ominus}$  with iron(III) sites. In the present context, it is of prime importance that the reactions occur at the iron hydroxide surface, which means, within the ferritin core. This requirement rules out any «reflux» of small core fragments to the extraprotein space which might have been expected to be the rate-determining step in reduction at the interface protein/cytosolic solution.

Incidentally, this conclusion supports the concept of a non-equilibrium situation between cytosolic iron species and the ferritin core phase.

With regard to the time scale involved, it is obvious from the reduction study<sup>[62]</sup> that reductive mobilization is the realistic pathway. This in turn draws attention to the mitochondrial consumption of iron(III) species for heme synthesis.

### 3.5. Mitochondrial Iron Consumption

It is very difficult to imagine how the intracellular donor of iron to the mitochondria could be unambiguously identified. However, it is challenging to compare well-defined donors in experiments with isolated mitochondria. The methodology required has been developed and successfully applied by Romslo et al.<sup>[63]</sup> who showed that ferritin iron can be reductively mobilized by electrons of the respiratory chain of isolated mitochondria, mediated by exogenous FMN. This iron is then incorporated into deuterioporphyrin IX. This leaves unanswered the question of whether ferritin is an obligatory intermediate in iron utilization for heme synthesis, or whether it is merely a sink for excess iron. As an alternative to ferritin, transit pool species, by definition all species other than ferritin, could be an iron source for heme synthesis.

Recently, a comparative study of iron sources including ferritin and models of transit pool species was carried out<sup>[57]</sup>. Sorbitol, gluconate, and bovine serum albumin were used as scavengers for polynuclears with restricted size. Ferritin was shown to supply iron readily for heme synthesis if the ferritin iron was reductively mobilized by the mitochondrial respiratory chain with succinate as substrate and FMN as mediator. No FMN was required when polynuclear iron(III) complexes were reacted to form deuterioporphyrin. The kinetic data in Table 4 are most revealing with regard to the polynuclear iron(III) sources.

Although the nuclearity changes by a factor of at least two orders of magnitude, the rates of deuterioheme formation do not differ much. Rates of acid decomposition of polynuclears, and of dissolution by chelators, are by no means proportional to the nuclearity *p*, and they differ by a factor of 10000 between the hexanuclear and the polymaltose protected polynuclear (Table 4). The protein shell of ferritin apparently does not delay iron liberation any more than does the polymaltose preparation. Surprisingly, ferritin and transit pool iron species are largely equivalent sources for mitochondrial heme synthesis. This suggests that the protein shell may possibly be broken up by interaction with the mitochondrial membrane.

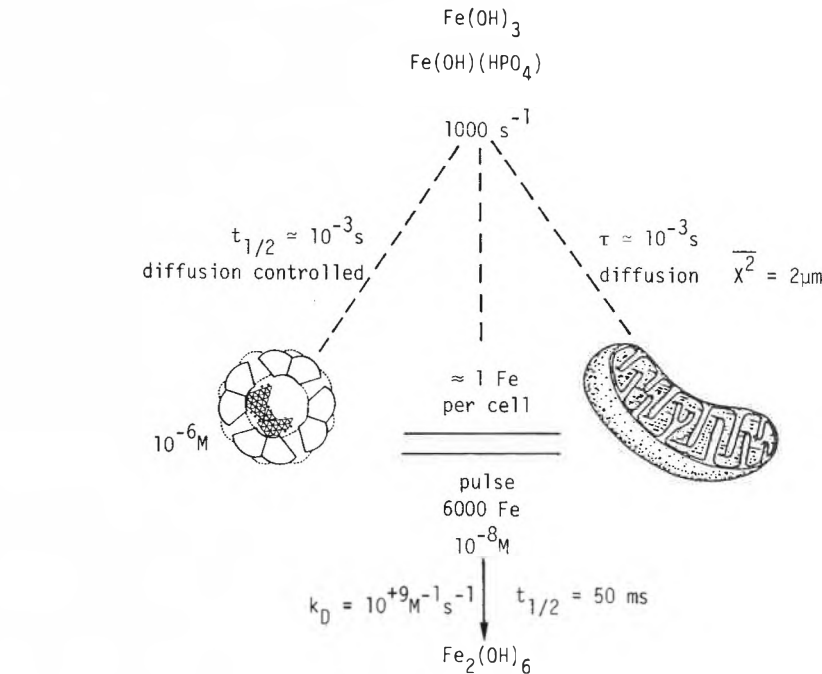


Fig. 14. Competitive processes involving mononuclear transient species  $mn\text{-Fe}(\text{OH})_3$  or  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HPO}_4)$ : iron deposition in ferritin, mitochondrial consumption, and self-reaction.  $\tau = \bar{x}^2/2D$ ;  $D = 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . The numerical examples illustrate that delocalized deposition of iron hydroxide can be avoided kinetically.

The very stable  $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^\ominus$  and Ferrioxamin B are not utilized for heme synthesis. This is an important observation in the context of cytosolic iron binding. Very strong chelators which prevent iron hydrolysis would also rule out ferritin core formation, and in addition, they would inhibit the supply of iron to mitochondria.

### 3.6. Synopsis: How Ferritin is Filled

Intracellular iron metabolism includes a variety of uptake and excretion processes<sup>[52,64]</sup> which we do not consider here since iron donation by transferrin is the major pathway of cellular iron uptake. This pathway is unique in that mononuclear hydroxo species are delivered to the cytoplasm. Some transit pool iron is used for the synthesis of iron-containing enzymes, but this does not affect the evaluation of the fluxes to ferritin, and further to the mitochondria.

The requirement for iron and its utilization for heme synthesis is particularly noticeable in erythropoiesis, the production of red cells from the bone marrow. The first stage (amplification) involves a series of four to six cell divisions. The lifespan of each generation is around 20–24 h. From morphological and analytical data the following average quantities can be estimated<sup>[65]</sup>:

Iron uptake from transferrin:	$10^{-15}$ mol per cell per 20 h
Flux of iron into the cell:	8000 atoms Fe per second
Volume of the cell:	$10^{-12}$ to $10^{-13}$ liter (L)
Increment of iron concentration:	$10^{-3}$ to $10^{-2}$ mol/L per 20 h $10^{-8}$ to $10^{-7}$ mol/L per second

To our knowledge there are no cells requiring higher fluxes of iron than the cells of the erythrocytic series. Consequently, the following conclusions should be generally valid. The numerical values of the entities in Fig. 14 are based on a flux of 1000 atoms Fe per second. We estimate:

- The average time  $\tau$  between collisions of a mononuclear iron species with a mitochondrion. Assuming that the distance from an iron atom released to a mitochondrion is  $2 \mu\text{m}$ , and that the latter is at rest relative to the iron species, the value  $\tau = 10^{-3} \text{ s}$  is estimated from Einstein's equation.
- The half-time of a second order reaction of  $mn\text{-Fe}(\text{OH})_3$  with an apoferritin or (partly filled) ferritin molecule. The ferritin concentration is remarkably high, about  $10^{-6} \text{ mol/L}$ . The  $mn\text{-Fe}(\text{OH})_3$  is equivalent in size to hydrated  $\text{Fe}^{2\oplus}$  but more versatile in the

Table 4. Mitochondrial heme synthesis from different sources of iron. Relative rates of deuterioheme formation in isolated yeast mitochondria; total iron was around 0.5 mM; pH 7.4; 37 °C. Data from Funk<sup>[57]</sup>.

Iron(III) source	Relative rate of deuterioheme formation	Decay of iron complex in 2M HCl $t_{1/2}$ [s]
$[\text{Fe}(\text{EDTA})]^\ominus$	0	
$[\text{Fe}(\text{DFB})]$	0	
$[\text{Fe}(\text{tir})_3]^{9\oplus}$	0	
ferritin (2000)	1	
$[\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{sor})_6]$	3.3	0.11
+ bovine serum albumin	1.3	
PN/sorbitol <sup>a)</sup> gluconate	2.9	0.34
$[\text{FeO}(\text{OH})]_p \approx 1000$	0.4	330
polymaltose <sup>b)</sup>		

a) Prepared from highly alkaline sorbitol/gluconate solution.

b) Commercial preparation.

interactions with the protein. That's why it is expected to penetrate the protein shell even more easily than  $\text{Fe}^{2+}$ . It must be postulated that the «reaction» with ferritin is diffusion-controlled. This implies a second order rate constant  $k_D$  of the order  $10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ , and the half-time  $t_{1/2}$  of the pseudo-first order reaction is about 1 ms.

Clearly, the rates of removal of transient  $\text{mn-Fe(OH)}_3$ , both by ferritin and by mitochondria are comparable with the rate of iron release from transferrin. Consequently, the steady state concentration of transient species is very low indeed. Under these conditions, the rate of formation of polynuclears is very slow compared to the rate of their removal.

A pulse of 6000 mononuclears  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $10^{-8} \text{ mol/L}$ , would form dinuclears within 50 ms; this half-time is much longer than that for the uptake of  $\text{mn-Fe(OH)}_3$  by ferritin.

We arrive at the conclusion that the ferritin core space is acting as a cage for  $\text{mn-Fe(OH)}_3$ . The concentration of  $\text{mn-Fe(OH)}_3$  increases very steeply with  $p$ , reaching values of around 0.1 M for  $p = 15$ , which leads to half-times of dimerization of around 50 ps. Any binding for  $\text{Fe(OH)}_3$  at the inner surface of the protein would greatly enhance the formation of the ferritin core.

#### 4. Perspectives

In organisms, many stages in pathways of iron hydrolysis and the products involved cannot be elucidated experimentally. This limitation particularly concerns the formation and consumption of transient species in cells and in their subcompartments. Any experiment, designed to isolate or identify these species involves a prohibitive perturbation of the system. In such instances the only way to bridge the gap between those phenomena that are amenable to experiment, is to take into consideration all the possible molecular events involved. In this context, the design of experiments which simulate at least some aspects of the biological situation is becoming increasingly important.

Biological pathways of hydrolysis tend to circumvent conditions which favour crystalline phases. On the other hand, it is feasible that the quality of ferritin cores may be an important physiological indicator. Hence, it is important to establish realistic interactions which could induce the «ageing» of ferritin cores, i.e. processes that increase the crystallinity of the core and lower the ratio P/Fe. With regard to the internal iron cycle, there is an enormous gap in our understanding of the pathways by which iron emerges from the destruction of red cells.

*Felix Funk, Martin Glaus, Dieter Hametner, Urs von Guten, Jan Jiskra, Rainer Kündig, Werner Künzi, Eleonore Mathier-Landa, Nik Oswald, Hans W. Rich, Bruno Rüttimann, Bernhard Schwyn, Frank van Steenwijk for their participation in these studies. Research was supported by Kredite für Unterricht und Forschung, ETHZ; Laboratorien Hausmann AG, St. Gallen; Swiss National Science Foundation (Project No. 2.382-0.84); Robert Gnehm Fonds. I thank Dr. Rochelle Cornell for the assistance in the preparation of the manuscript.*

Received: July 20, 1987 [FR 46]

- [1] W. Schneider, B. Schwyn, in W. Stumm (Ed.): *Aquatic Surface Chemistry*, Wiley-Interscience, New York (1987), p. 167.
- [2] W. Schneider, *Comments Inorg. Chem.* 3 (1984) 205.
- [3] K. H. Wedepohl: *Handbook of Geochemistry*, Vol. II-3, Springer, Berlin (1969), p. 26-D-1.
- [4] T. D. Waite, F. M. M. Morel, *J. Colloid Interface Sci.* 102 (1984) 121; R. G. Zepp, N. L. Wolfe, in W. Stumm, *loc. cit.* [1], p. 443.
- [5] W. Stumm, P. Baccini, in A. Lerman (Ed.): *Lakes - Chemistry, Geology, Physics*, Springer, Berlin (1978), p. 65.
- [6] B. F. Jones, C. J. Bowser, in A. Lerman, *loc. cit.* [5], p. 179.
- [7] R. M. Cornell, R. Giovanoli, *Clays Clay Miner.* 33 (1985) 424, and references quoted therein.
- [8] U. Schwertmann, R. M. Taylor, in J. B. Dixon, S. B. Weed (Ed.): *Minerals in Soil Environments*, Soil Sci. Soc. of America, Madison WI (1977), p. 145.
- [9] V. F. Fairbanks, E. Butler, in W. J. Williams, E. Butler, A. J. Erslev, M. A. Lichtman (Ed.): *Hematology*, McGraw-Hill, New York (1983), p. 300.
- [10] C. Kies, L. McEndree, in C. Kies (Ed.): «Nutritional Bioavailability of Iron», *ACS Symp. Ser.* 203 (1982) 183.
- [11] W. Schneider, *Arzneim. Forsch./Drug. Res.* 37(1), 1a (1987) 92.
- [12] W. Forth, *Naturwissenschaften* 74 (1987) 175.
- [13] W. Schneider, W. Forth, *Arzneim. Forsch./Drug. Res.* 37(1), 1a (1987) 89.
- [14] R. A. Cooper, J. H. Jandl, in W. J. Williams et al., *loc. cit.* [9], p. 377.
- [15] M. Bessis, L. S. Lessin, E. Butler, in W. J. Williams et al., *loc. cit.* [9], p. 257.
- [16] A. Erslev, in M. J. Williams et al., *loc. cit.* [9], p. 365.
- [17] E. R. Hughes, in H. Sigel (Ed.): *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 7, Marcel Dekker, New York (1978), p. 301.
- [18] P. Harrison, in E. C. Theil, G. L. Eichhorn, L. G. Marzilli (Ed.): *Advances in Inorganic Biochemistry*, Vol. 5, Elsevier, Amsterdam (1983), p. 39.
- [19] M. Heusterspreute, R. B. Crichton, *FEBS Lett.* 129 (1981) 322.
- [20] E. C. Theil, in E. C. Theil et al., *loc. cit.* [18], p. 1.
- [21] A. Jacobs, in A. Jacobs, M. Worwood (Ed.): *Iron in Biochemistry and Medicine*, Vol. II, Academic Press, New York (1980), p. 427.
- [22] C. A. Finch, in W. J. Williams et al., *loc. cit.* [9], p. 713.
- [23] D. J. Weatherall, in W. J. Williams et al., *loc. cit.* [9], p. 493.
- [24] W. Schneider, in E. D. Goldberg (Ed.): *The Nature of Seawater*, (Dahlem Workshop Report), Dahlem Konferenzen, Berlin (1975), p. 375.
- [25] P. Schindler, W. Michaelis, N. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 444.
- [26] P. Aisen, I. Listowsky, *Annu. Rev. Biochem.* 49 (1980) 357.
- [27] J. M. Berg, R. H. Holm, in T. G. Spiro: *Iron-Sulfur Proteins*, Wiley, New York (1982), p. 33.
- [28] J. H. Brock, in P. Harrison (Ed.): *Metal Proteins with Non-redox Roles*, Verlag Chemie, Weinheim (1985), p. 183.
- [29] P. W. Schindler, W. Stumm, in W. Stumm, *loc. cit.* [1], p. 83.
- [30] W. Stumm, R. Kummert, L. Sigg, *Croat. Chem. Acta* 53 (1980) 291.
- [31] This is easily deduced from stability data. D. D. Perrin: *Stability Constants of Metal Ion Complexes, Part B: Organic Ligands*, Pergamon, Oxford (1979); E. Höglfeldt: *ibid.*, Part A: *Inorganic Ligands* (1982).
- [32] J. B. Neilands, K. Konopka, B. Schwyn, M. Coy, R. T. Francis, B. H. Paw, A. Bagg, in F. van der Helm, J. B. Neilands, G. Winkelmann: *Ion Transport in Microbes, Plants, and Animals*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1987).
- [33] G. Biedermann, P. W. Schindler, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 731.
- [34] W. Feitknecht, W. Michaelis, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 212.
- [35] G. Biedermann, J. T. Chow, *Acta Chem. Scand.* 20 (1966) 1376.
- [36] P. R. Danesi, R. Chiarizia, G. Scibona, P. Riccardi, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2089.
- [37] H. B. Gray, *Recent Chem. Prog.* 29 (1968) 163; H. J. Schugar, G. R. Rossman, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 4564.
- [38] G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1643.
- [39] E. B. Fleischer, T. S. Scrivastara, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2403.
- [40] J. Lewis, B. N. Figgis, A. Earnshaw, *J. Chem. Soc. A* (1966) 1656.
- [41] B. Lutz, H. Wendt, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74 (1970) 372.
- [42] S. J. Lippard, *Chem. Br.* 22 (1986) 222.
- [43] R. G. Wilkins, P. C. Harrington, in E. C. Theil et al., *loc. cit.* [18], p. 51.
- [44] E. Mathier, Dissertation Nr. 8154, ETH Zürich (1986).
- [45] F. van Steenwijk, D. Hametner, W. Schneider, *Proc. Workshop Chem. Appl. Mössbauer Spectrosc.*, Seeheim FRG (1978) 17.
- [46] W. Schneider, I. Erni, D. Hametner, B. Magyar, F. van Steenwijk, *Inorg. Chim. Acta, Bioinorg. Chem.*, in press.
- [47] H. W. Rich, Dissertation Nr. 8231, ETH Zürich (1987).
- [48] W. Sung, J. J. Morgan, *Environ. Sci. Technol.* 14 (1980) 561; W. Stumm, J. J. Morgan: *Aquatic Chemistry*, Wiley, New York (1981), p. 238, 331, 418.
- [49] B. J. Berne, R. Pecora: *Dynamic Light Scattering*, Wiley, New York (1976).
- [50] U. von Gunten, ETH Zürich, unpublished work.
- [51] R. J. P. Williams, *FEBS Lett.* 140 (1982) 3.
- [52] Recent comprehensive review: R. R. Crichton, M. Charlotiaux-Wauters, *Eur. J. Biochem.* 164 (1987) 485.
- [53] C. van der Heul, A. Veldman, M. J. Kroos, H. G. van Eijk, *Int. J. Biochem.* 16 (1984) 383.
- [54] M. T. Nunez, J. Glass, *J. Biol. Chem.* 260 (1985) 14707.
- [55] W. Schneider, I. Erni, in P. Saltman, J. Hegener (Ed.): *The Biochemistry and Physiology of Iron*, Elsevier, New York (1982), p. 121.
- [56] B. J. Iacopetta, E. H. Morgan, G. C. T. Yeoh, *Biochim. Biophys. Acta* 687 (1982) 204.
- [57] F. Funk, C. Lecrenier, E. Lesuisse, R. R. Crichton, W. Schneider, *Eur. J. Biochem.* 157 (1986) 303.
- [58] D. L. Bakkeren, C. M. H. De Jeu-Jaspars, C. van der Heul, H. G. van Eijk, *Int. J. Biochem.* 17 (1985) 925.
- [59] S. Mann, J. V. Bannister, R. J. P. Williams, *J. Mol. Biol.* 188 (1986) 225.
- [60] I. Erni, R. Kündig, W. Schneider, communication to the European Iron Club Meeting, Pavia (1987).
- [61] S. Ofer, E. R. Bauminger, S. G. Cohen, I. Nowik, in I. Urushizaki, P. Aisen, I. Listowsky, J. W. Drysdale (Ed.): *Structure and Function of Iron Storage and Transport Proteins*, Elsevier, Amsterdam (1983), p. 59.
- [62] F. Funk, J. P. Lenders, R. R. Crichton, W. Schneider, *Eur. J. Biochem.* 152 (1985) 167.
- [63] I. Romslo, in A. Jacobs et al., *loc. cit.* [21], p. 325.
- [64] B. R. Bacon, A. S. Tavill, *Semin. Liver Diseases* 4 (1984) 181.
- [65] M. Bessis: *Blood Smears Reinterpreted*, Springer, Berlin (1977), p. 25.

*Acknowledgements: I am very much indebted to Christian Anner, Isidor Erni,*

# Closed-Shell and Chemical Bonding Effects are Almost Negligible in Two-Digit $Z$ Elements\*\*

Christian K. Jørgensen\*

**Abstract:** In an atom, the total binding energy of  $Z$  electrons is close to  $E_{GG} = Z^{2.4}$  rydberg, with observed (available up to  $Z = 17$ ) and calculated non-relativistic values decreasing from 1.036  $E_{GG}$  for  $Z = 5$  to 0.996  $E_{GG}$  for  $Z = 90$ ; and relativistic values going through a shallow minimum 1.022  $E_{GG}$  ( $Z = 26$ ) back to 1.083  $E_{GG}$  ( $Z = 90$ ). Hence, closed-shell effects are about one percent of  $E_{GG}$  for neon ( $Z = 10$ ), below 0.1 percent for krypton ( $Z = 36$ ), and a few times  $10^{-5}$  for radon ( $Z = 86$ ). Typical chemical bonding is 10 to 20 times weaker per atom than the closed-shell effects. The correlation energy (in atoms) is roughly  $-(0.7 \text{ eV})Z^{1.2}$  (proportional to the square-root of  $E_{GG}$ ). It is minute, but may well modify the radial extension (in compounds) and the LCAO model a lot. The virial theorem and spin-pairing energy are shortly reviewed. The feasibility of quantum-chemistry for compounds involving two-digit  $Z$  values is critically reconsidered.

Already in 1913, *Moseley* pointed out that the inner shells of a typical atom (say with two-digit atomic number  $Z$ ) have far higher one-shot ionization energies  $I(nlj)$  than the ionization energy  $I_1$  of the loosest bound electron in an atom. Thus, if the one-shot  $I(2p) = 21.6 \text{ eV}$ ,  $I(2s) = 48.47 \text{ eV}$ , and  $I(1s) = 870.3 \text{ eV}$  of the neon atom are multiplied by the occupation numbers 6, 2, and 2 in the configuration  $1s^2 2s^2 2p^6$ , the sum 1967.4 eV is only 56 percent of the total binding energy 3511.5 eV obtained<sup>[1]</sup> as the sum of the ten consecutive ionization energies  $I_n$  (each time going from the ground state of  $\text{Ne}^{+n-1}$  to the ground state of  $\text{Ne}^{+n}$ ). In eV,  $I_7 = 207.27$ ;  $I_8 = 239.09$ ;  $I_9 = 1195.797$ ; and  $I_{10} = 1362.164$ . The reason why the one-shot ionization energies (except  $I_1$ ) are smaller, is the electrostatic repulsion from the other ( $Z - 1$ ) electrons; this repulsion disappears gradually in direction of  $I_{10}$ .

For (not fully understood) reasons, it is a remarkably good approximation for all atoms (at least for  $Z$  up to 100) that the binding energy of the  $Z$  electrons is close to

$$E_{GG} = Z^{2.4} \text{ rydberg} \quad (1)$$

where 1 rydberg = 13.6058 eV is half of the atomic unit of energy 1 hartree = 27.2116 eV. This fact is mentioned by *Foldy*<sup>[2]</sup> and connected by *Scott*<sup>[3]</sup> to the first-order corrections to the Thomas-Fermi model<sup>[4-6]</sup> where the exponent 2.4 is known asymptotically to be  $7/3 = 2.3\bar{3}$  in the (slightly unrealistic) limit of very large  $Z$  and vanishing reciprocal velocity of light ( $1/c$ ). The binding energy in equation (1) is usually called the Gombas-Gaspar energy<sup>[7,8]</sup> following the explicit discussion by *Gaspar* of a suggestion by *Gombas*. As shown below, the overall agreement would be better if equation (1) was multiplied by a constant 1.03 (or perhaps 1.02 if expressed

as 0.51 hartree). But the introduction of a second parameter is not necessarily an amelioration, and without this factor,  $E_{GG}$  is at present certain to be a lower limit to the binding energy. On the other hand, the exponent 2.40 cannot be chosen strongly different. For instance, if it were 2.41,  $E_{GG}$  for  $Z = 100$  would be 4.616 percent larger. Quite generally, the ratio between  $E_{GG}$  for 10  $Z_0$  and (any positive integer)  $Z_0$  changes by 2.305 percent for any change of the exponent by 0.01. Rather than to use  $E_{GG}$  as a viable approximation, the trend after 1970 has been to construct refinements modifying the Thomas-Fermi model<sup>[5,9]</sup>.

All the  $Z$  consecutive ionization energies  $I_n$  are known<sup>[1]</sup> for the 17 first elements, and their sum  $E_{obs}$  given in Table 1 (in eV and in hartree) and compared with  $E_{GG}$ . Recently, Hartree-Fock binding energies  $E_{HF}$  have been evaluated for  $Z = 5$  to 20 by *Sekiya* and *Tatewaki*<sup>[10]</sup> with a precision between  $10^{-6}$  and  $10^{-7}$ . These values refer to the ( $S, L$ ) ground term of the gaseous atom. We return below to the correlation energy  $-E_{corr}$  defined by *Löwdin* as the energy difference between the Hartree-Fock ground state (with the lowest term of a definite electron configuration) and the non-relativistic wave-function of lowest possible energy compatible with the Schrödinger equation. Though  $E_{corr}$  is, by far, the predominant part of  $E_{obs} - E_{HF}$  in Table 1 for He, Li, Be, and B, the relativistic effects (intrinsically proportional to  $Z^4$ ) grow up with higher  $Z$ , and represent one half of  $E_{obs} - E_{HF}$  for  $Z = 13$ . In order to assure a continuity with the  $Z$  values between 20 and 100 treated in Table 2, it is useful to consider the relativistic energy  $E_R$  (evaluated by *Desclaux*<sup>[11]</sup>). However, in the case of ground states belonging to a configuration containing one (or more) partly filled shells, these  $E_R$  (corresponding to the average energy<sup>[12]</sup> of all the states of the configuration) are not directly comparable to  $E_{HF}$  (the ground state<sup>[10]</sup> if neglecting spin-orbit coupling) as can already be seen from the fact that  $E_R$  is smaller than

Table 1. Observed total energies for gaseous atoms (sum of  $Z$  consecutive ionization energies  $I_n$ ), Gombas-Gaspar total energies, ground state Hartree-Fock energies according to *Sekiya* and *Tatewaki*<sup>[10]</sup>, and relativistic energies according to *Desclaux*<sup>[11]</sup>.

$Z$	$E_{obs}$ [eV]	$E_{obs}$ [hartree]	$E_{GG}$ [hartree]	$E_{obs}/E_{GG}$	$E_{HF}$ [hartree]	$E_{HF}/E_{GG}$	$E_R$ [hartree]	$E_R/E_{GG}$
2 (He)	79.003	2.903284	2.63901	1.10014	2.86167	1.08437	2.86175	1.08440
3 (Li)	203.48	7.47769	6.9833	1.07080	7.43273	1.06436	7.43327	1.06444
4 (Be)	399.14	14.6680	13.9288	1.05307	14.57302	1.04625	14.5752	1.04641
5 (B)	670.97	24.6575	23.7957	1.03622	24.52906	1.03058	24.5350	1.03107
6 (C)	1030.08	37.8544	36.8581	1.02703	37.68862	1.02253	37.6732	1.02211
7 (N)	1486.03	54.610	53.3587	1.02345	54.40093	1.01953	54.3229	1.01807
8 (O)	2043.79	75.108	73.517	1.02027	74.80939	1.01757	74.8172	1.01768
9 (F)	2715.79	99.803	97.533	1.02327	99.40935	1.01923	99.4897	1.01993
10 (Ne)	3511.5	129.044	125.594	1.02747	128.54709	1.02351	128.674	1.02452
11 (Na)	4419.8	162.423	157.875	1.02881	161.8589	1.01890	162.053	1.02013
12 (Mg)	5450.56	200.303	194.538	1.02966	199.6146	1.02610	199.901	1.02757
13 (Al)	6604.36	242.704	235.740	1.02948	241.8767	1.02603	242.286	1.02768
14 (Si)	7887.5	289.86	281.629	1.02922	288.8543	1.02565	289.403	1.02760
15 (P)	9304.61	341.935	332.345	1.02886	340.7188	1.02520	341.420	1.02654
16 (S)	10858.0	399.02	388.024	1.02835	397.5049	1.02443	398.503	1.02701
17 (Cl)	12554.4	461.362	448.794	1.02800	459.4821	1.02381	460.821	1.02680
18 (Ar)	—	—	514.78	—	526.8175	1.02339	528.540	1.02673
19 (K)	—	—	586.11	—	599.1648	1.02227	601.352	1.02600
20 (Ca)	—	—	662.89	—	676.758	1.02092	679.502	1.02506

\* Correspondence: Prof. Dr. C. K. Jørgensen  
Département de Chimie minérale,  
analytique et appliquée  
Université de Genève  
Quai Ernest Ansermet 30  
CH-1211 Genève 4

\*\* Lecture presented at the 23. Symposium für Theoretische Chemie, organized in Wald Fischbach-Burgalben from September 27 to October 1, 1987 by Prof. W. Meyer, Universität Kaiserslautern. — Acknowledgements: I am grateful to *Pekka Pyykkö* (University of Helsinki) for comments on relativistic effects, *Renata Reisfeld* (Hebrew University, Jerusalem) for collaboration on 4f group spectra, and *Claus Schäffer* (University of Copenhagen) for discussions of spin-pairing energy and Racah parameters.

Table 2. Gombas-Gaspar total energies for selected gaseous atoms from  $Z = 20$  to 100, and comparison with non-relativistic ground configuration energies, and with relativistic energies, both according to *Desclaux*<sup>[11]</sup>.

$Z$	$E_{GG}$ [hartree]	$E_{NR}$ [hartree]	$E_{NR}/E_{GG}$	$E_R$ [hartree]	$E_R/E_{GG}$
20 (Ca)	662.89	676.76	1.02092	679.50	1.02506
24 (Cr)	1026.78	1043.14	1.01593	1049.21	1.02185
25 (Mn)	1132.47	1149.63	1.01515	1156.87	1.02154
26 (Fe)	1244.25	1262.29	1.01450	1270.88	1.02140
27 (Co)	1362.21	1381.31	1.01402	1391.42	1.02144
28 (Ni)	1486.45	1506.82	1.01370	1518.64	1.02165
30 (Zn)	1754.13	1777.85	1.01352	1793.78	1.02260
32 (Ge)	2048.00	2075.34	1.01335	2096.42	1.02364
36 (Kr)	2717.40	2752.06	1.01275	2787.28	1.02572
40 (Zr)	3498.76	3538.97	1.01149	3594.81	1.02745
50 (Sn)	5977.20	6022.92	1.00765	6171.21	1.03246
60 (Nd)	9258.34	9283.70	1.00274	9615.86	1.03862
70 (Yb)	13403.10	13391.5	0.99934	14051.9	1.04841
80 (Hg)	18466.6	18409.0	0.99688	19623.5	1.06265
90 (Th)	24449.2	24359.6	0.99634	26471.9	1.08273
100 (Fm)	31547.8	31282.7	0.99172	34806.3	1.10329

$E_{HF}$  for carbon and nitrogen in Table 1. Under equal circumstances<sup>[12]</sup> the ground term of  $p^3$  (N and P atoms) are three times more stabilized by this effect than the  $p^2$  and  $p^4$  atoms C, O, Si, S, agreeing with the trend in  $E_R$ . Taking this situation into account,  $E_{corr}$  is fairly well represented by  $E_{obs} - E_R$  in Table 1, increasing smoothly (but not linearly) from 0.041 hartree for  $Z = 2$  to 0.54 hartree for  $Z = 17$ .

As far as comparison with  $E_{GG}$  goes, the  $E_{obs}$  values in Table 1 show a mild oscillation between 1.03  $E_{GG}$  and 1.02  $E_{GG}$  for all the elements between  $Z = 6$  and 17. If the tiny effect of the ratio between the electron rest-mass and the atomic weight of the nucleus is neglected, equation (1) is exactly valid for  $Z = 1$ , but shows the large  $E_{obs} = 1.10 E_{GG}$  for helium. The effect of the closed shell at  $Z = 10$  is far smaller, when compared to  $E_{GG}$ . Since  $E_{obs} - E_{GG}$  is roughly (0.24 hartree) ( $Z - 0.9$ ) for helium, lithium, and beryllium, this difference cannot be ascribed in a simple manner to the closed shell at  $Z = 2$ . For the chemist, it is far more interesting that the total energies (even in the absence of precise  $E_{obs}$  above  $Z = 17$ ) remain slightly above  $E_{GG}$  for gaseous atoms (and, as we shall see, in all materials of concern to chemists) in the whole Periodic Table.

Table 2 compares  $E_{GG}$  with the non-relativistic ( $E_{NR}$ ) and relativistic ( $E_R$ ) total energies evaluated by *Desclaux*<sup>[11]</sup> for all  $Z$  values from 1 to 120 (here, 16 elements are selected with  $Z$  from 20 to 100). At the scale of percentage adopted here, the  $E_{NR}$  of Table 2 must be quite close to  $E_{HF}$  values; and arguments are given below that the  $E_{obs}$  values probably run 1 to 6 hartree above (as far  $E_{corr}$  goes) from  $Z = 25$  to 100. It is noted that the ratio ( $E_{NR}/E_{GG}$ ) monotonically decreases, crossing unity close to  $Z = 68$ , and still is above 0.99 for  $Z = 100$ . The situation is somewhat different for  $E_R/E_{GG}$  (showing three, probably not particularly significant minima for  $Z = 8, 11, \text{ and } 15$  in Table 1) having a shallow minimum at 1.0214 located at  $Z = 26$  in Table 2, and then smoothly reaching 1.10 for  $Z = 100$  (the same value as  $E_{obs}/E_{GG}$  for  $Z = 2$ ). In other words,  $E_{GG}$

is a better approximation to the non-relativistic  $E_{HF}$  and  $E_{NR}$  than to  $E_R$  (especially for  $Z > 40$ ). Recently, *Loeser*<sup>[13]</sup> applied an ingenious technique for evaluating non-relativistic total energies for gaseous atoms from  $Z = 1$  to 127. The results are compared with «reference energies» that are very close to  $E_{NR}$  of *Desclaux*, though even closer to  $E_{obs}$  of Table 1, at least up to  $Z = 14$ . It turns out that the difference between the values (for  $Z$  at most 120) of *Loeser* and of *Desclaux* are quite close to (0.04 hartree)  $Z$  suggesting that  $E_{corr}$  is assumed to be approximately proportional to  $Z$  (vide infra).

The first question to be answered by Tables 1 and 2 is the numerical importance of closed-shell effects in gaseous atoms. It may be noted that within a factor 1.15, the binding energy of nuclei relative to protons and neutrons<sup>[14]</sup> is proportional to the quantum number  $A$  (an integer close to the atomic weight on the  $^{12}\text{C}$  scale) for  $A > 12$ . The effects of closed protonic (such as  $Z = 2, 8, 20, 28, 50, 82, 114, 126, \dots$ ) or neutronic ( $A - Z$ ) shells in the theory of *Goepfert-Mayer* is to achieve binding energies about 1 percent larger than of adjacent nuclei. The situation is entirely different in the electronic structure of atoms, where nearly all the binding energy is provided by the 1s, and to a smaller extent, 2s and 2p inner shells. Actually, if a binding energy  $2Z^2$  rydberg were ascribed to the two 1s electrons, this would be above half of  $E_{GG}$  for  $Z < 32$ , and still a-third of  $E_{GG}$  for  $Z = 90$ . It is not easy to give a clear-cut quantitative definition of closed-shell effects<sup>[15,16]</sup> for the number of electrons  $K = 2, 10, 18, 28, 36, 46, 54, 68, 78, 80, 86, 100, \dots$  but for  $K = 10$  in gaseous atoms, a plausible suggestion is

$$I_1(\text{F}) + 2 I_1(\text{Ne}) - 2 I_1(\text{Na}) - I_1(\text{Mg}) \quad (2)$$

taking into account six electrons, and attenuating the weighting of elements further removed from neon. This expression is 42.6 eV or 1.57 hartree, that is 1.2 percent of the electronic binding energy in neon. The analogous expression is 29.7 eV for argon, 25.8 eV for krypton, and 21.7 eV (or 0.8 hartree) for xenon. Comparison with

$E_{GG}$  in Tables 1 and 2 show 0.2 percent for argon, below  $6 \cdot 10^{-4}$  for krypton, and  $1.1 \cdot 10^{-4}$  for xenon. Though equation (2) cannot be extended at present to radon, the closed-shell effects can only be a few times  $10^{-5}$  for  $Z = 86$ . These, rapidly vanishing, closed-shell effects for  $K > 10$  are a major reason why equation (1) having  $dE_{GG}/dZ = 2.4 Z^{1.4}$  rydberg is good for both noble-gas and alkali-metal atoms. This forms a most striking contrast with the wildly varying  $dI/dZ$  of one-shot ionization energies of inner shells (excepting 1s) as a function of  $Z$ <sup>[17,18]</sup>. These arguments about almost negligible closed-shell effects in the heavier atoms are not fundamentally modified, even if a quantity twice as large as equation (2) is chosen.

The heat of atomization of metallic elements scatters between 0.64 eV for mercury and 8.8 eV for tungsten. The dissociation energies of compounds to atoms are nearly all below 4 eV per atom concerned. Hence, chemical bonding is usually less than a-tenth of the closed-shell effects expressed in equation (2). The very fact that dissociation energies to (a few) gaseous atoms vary in the compounds of two-digit  $Z$  elements from a few times  $10^{-3}$  to about  $10^{-5} E_{GG}$  going along from  $Z = 11$  to 99 might be taken as argument that chemical bonding is a very weak perturbation on the atoms involved. However, this would be neglecting the enormous difference in stability of external electrons and of typical inner shells. The ionization energy  $I_1$  of gaseous atoms<sup>[11]</sup> oscillates in a characteristic way in the Periodic Table, the two extremes being 24.587 eV for helium and 3.894 eV for caesium. The lowest «vertical» (i.e. following the Franck-Condon principle) ionization energy of gaseous molecules<sup>[19]</sup> varies between 16.46 eV in  $\text{SiF}_4$  and 5.4 eV in  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  (disregarding marginally lower values in similar organometallic molecules). It is rather surprising that the LCAO model is relatively successful for most delocalized molecular orbitals. The decline of other chemical ideas, such as two electrons per «chemical bond», was discussed<sup>[20,21]</sup> in 1984.

The virial theorem has many important consequences for chemistry. Any solution (with a negative eigen-value  $E$ ) to the time-independent Schrödinger equation has the exact relations

$$2E = V = -2T \quad (3)$$

to the potential energy  $V$  and the total kinetic energy  $T$  (which can be evaluated along three orthogonal axes, if so desired). *Ruedenberg*<sup>[22]</sup> discussed how bonding MOs have a decreased local contribution to  $T$  along the internuclear axis, and anti-bonding MOs (as known from «ligand field» theory<sup>[23,24]</sup>) highly increased kinetic energy. In both cases, the virial theorem is restored by minor contractions (increasing  $T$ ) or expansions (not necessarily by a scale factor) of the atomic orbitals (in the case of the LCAO model). It is possible in a mono-

atomic entity to write  $V = Q + C$  where  $Q$  is the nucleus-electron attraction (several authors use the symbol  $L$ , but it may induce confusion with the term quantum number) and  $C$  is the interelectronic repulsion. In most atoms<sup>[5]</sup>,  $C$  is roughly  $(-Q/7)$ . In the Hartree-Fock wave-function for a monoatomic entity with one or more complete shells (subscript c) and one partly filled shell (subscript f) it is possible<sup>[25]</sup> to write

$$E = T_c + T_f + Q_c + Q_f + C_{cc} + C_{cf} + C_{ff} \quad (4)$$

In the Slater-Condon-Shortley treatment of atomic spectra, one assumes identical radial functions for closed and for partially filled shells in the various  $(S, L)$ -terms belonging to the same configuration. Hence, the first six contributions to equation (4) remain constant, and the term distances are ascribed solely to differing interelectronic repulsion  $C_{ff}$ . Actually, this description does not work too badly for d-group gaseous ions, nor for 4f-group gaseous ions and compounds, though there is a tendency<sup>[26]</sup> for the integrals of interelectronic repulsion evaluated from Hartree-Fock 3d radial functions to be  $(z+3)/(z+2)$  times the pragmatic Condon-Shortley parameters (giving the best fit of the observed term energies above the ground state) where  $z$  is the ionic charge. If anything, this discrepancy is a somewhat larger factor in the 4f group. Anyhow, the Condon-Shortley treatment does not satisfy the virial theorem (3) since  $T$  is the same for various terms, but  $V = Q + C$  is less negative in higher terms because of larger  $C$ . Katriel and Pauncz<sup>[27]</sup> analyzed the rather counter-intuitive consequences of modifying radial functions in such a way that  $T$  of a higher term decreases half as much as  $V$  increases. As main example were used the carbon atom and the isoelectronic gaseous ions with  $K = 6$  and the ionic charge  $z = (Z - K)$ .

Since lanthanoid compounds show narrow absorption and emission bands<sup>[18,28]</sup> corresponding to the  $J$ -levels of a partly filled 4f shell, it is very helpful that Vanquickenborne et al.<sup>[25]</sup> performed 4f<sup>n</sup> Hartree-Fock calculations with flexible radial functions for differing  $S$  values of this, total spin quantum number. For our purpose, the eleven gaseous Ln<sup>3+</sup> able to show two or more  $S$  values are all instructive, but the most interesting is the gadolinium ion with its ground state ( $S = 7/2$ ) and the higher terms  $S = 5/2, 3/2, \text{ or } 1/2$ . It is known since 1957<sup>[12,18,26]</sup> that the average energy of all states [each term comprising  $(2S+1)(2L+1)$  states] with a given  $S_0$  is situated  $2DS_0$  below the average energy of all states with  $S = (S_0 - 1)$ , where the spin-pairing energy parameter  $D$  is the Racah parameter  $9E_1/8$  (or another combination of Condon-Shortley parameters in the d-groups). Actually, the calculated distances<sup>[25]</sup> follow closely the ratio 7:5:3, though the calculated  $D$  value 1.09 eV is perceptibly higher than the pragmatic parameter close to 0.8 eV<sup>[18]</sup>. The average

radius  $\langle r \rangle$  of the 4f shell<sup>[25,29]</sup> shrinks as a function of increasing  $S$ , being proportional to  $1 + kS(S+1)$  with  $k = -0.00116$ . All the filled shells expand marginally, the strongest expansion in the 5p shell has  $k = +0.00019$ . At the first glance, these results suggest that the freedom of selecting flexible radial functions (for differing  $S$ ) hardly has any practical importance. However, the relative contributions from the seven  $E$  components in equation (4) produce an almost surrealistic impression<sup>[29]</sup>. The resulting  $D$  receives the contribution  $+3.5 D$  from  $T_c$ ;  $-4.5 D$  from  $T_f$  (and hence  $-D$  from the kinetic energy  $T$ );  $-7D$  from  $Q_c$ ;  $+13 D$  from  $Q_f$  (and hence  $+6 D$  from the nucleus-electron attraction  $Q$ );  $+3.5 D$  from  $C_{cc}$  (almost identical to the  $T_c$  contribution); nearly  $-8 D$  from  $C_{cf}$ ; and finally  $+0.4 D$  from  $C_{ff}$ . One baffling conclusion is that the contribution of interelectronic repulsion  $C$  is approximately  $-4$  times the calculated  $D$ , and is ten times larger (with opposite sign) than the Condon-Shortley result (ascribing  $D$  exclusively to  $C_{ff}$ ). It has previously been emphasized<sup>[19,23]</sup> that the angular part of the kinetic energy  $6 \langle r^{-2} \rangle$  hartree/bohr<sup>2</sup> is huge for a gadolinium 4f electron (and plays a role in the tiny «ligand field» effects<sup>[24]</sup>); it turns out<sup>[25,29]</sup> to be 535.4 eV  $+ (0.56 \text{ eV})S(S+1)$  out of all proportion with  $I_4 = 44 \text{ eV}$  of the gaseous ions, and  $I(4f)$  between 11 and 15 eV found by photo-electron spectra of solids.

The techniques of computer chemistry, and their judicious evaluation, have made such progress possible<sup>[25]</sup> as illustrated by equation (4). It is particularly fortunate that these results have been obtained for a cation with  $K = 54 + 7 = 61$  electrons, allowing for flexible radial functions. They disclose a quite unexpected physical mechanism behind the spin-pairing energy, a concept that has been elaborated further by Schäffer and Brorson along the lines of thought of Racah, both in d-group gaseous ions<sup>[30]</sup> and compounds, related to the re-diagonalization of «ligand field» determinants<sup>[31]</sup>.

The two major effects not taken into account in Hartree-Fock wave-functions are relativistic effects (of which the oldest known is spin-orbit coupling) and correlation effects. Though the difference ( $E_R - E_{NR}$ ) taken from the tables by Desclaux<sup>[11]</sup> increases dramatically with higher  $Z$ , and is 1 percent of  $E_{NR}$  for  $Z = 32$  and 10 percent for  $Z = 96$ , the conspicuous effects on chemistry are concentrated (for  $Z$  below 100) on rather specific topics<sup>[32-35]</sup> such as the difficulty of oxidizing the ( $K = 80$ ) systems thallium(I), lead(II), and bismuth(III). The impact on chemical behaviour is essentially due to the relativistic contraction of *all* (not only 1s and 2p) *ns* and *np* ( $j = 1/2$ ) radial functions. Desclaux<sup>[11]</sup> gives for each (*nlj*) combination the average values  $\langle r^k \rangle$  in the unit bohr<sup>k</sup> for  $k = 6, 4, 2, 1$  (the «average» radius),  $-1$  (this value, when multiplied by  $Z$ , gives the contribution of each electron to  $Q$ ),  $-2$  (deter-

mining the angular part of the kinetic energy when multiplied by 1, 3, or 6 for p, d, or f electrons) and  $-3$  (except the divergent values for  $j = 1/2$ ). Indirectly, Desclaux also gives  $\langle r^k \rangle$  for non-relativistic Hartree-Fock *nl* (electron configuration to which the ground state of the gaseous atom belongs) since the ratio between relativistic and non-relativistic values is tabulated. The spectroscopic properties of the uranyl ion<sup>[35,36]</sup> are also strongly modified by relativistic effects.

The correlation effects are far less spectacular on the total energy. In the Condon-Shortley treatment, they are due to non-diagonal elements of interelectronic repulsion between the Hartree-Fock configuration and the (infinite number of) higher-lying configurations. Löwdin<sup>[37]</sup> pointed out that most of the significant admixed configurations are two-electron substitutions to a suitably optimized continuum orbital (with positive one-electron energy). Nearly all the  $-E_{\text{corr}} = 0.041$  hartree of the helium atom (slowly increasing to 0.046 hartree in the isoelectronic series Li<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, ...) is due to two such configurations situated in the continuum, one s<sup>2</sup> with an additional radial node, and one p<sup>2</sup> with node-plane, and both having  $\langle r \rangle$  similar to 1s. Such continuum orbitals are quite analogous to the polarization orbitals used in one-electron substitutions for describing electric dipolar polarizability. The lithium atom has only a marginally stronger correlation, but  $-E_{\text{corr}} = 0.09$  hartree of the beryllium atom has a major contribution<sup>[24]</sup> of 1s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup> (a more «classical» configuration<sup>[12]</sup> known from atomic spectra). Since  $-E_{\text{corr}} = 0.13$  hartree for the boron atom, 1s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup> is likely to be important too. On the other hand,  $-E_{\text{corr}} = 0.40$  hartree (10 times larger than in helium) for the neon atom is almost exclusively due to continuum two-electron substitutions.

All neutral atoms having  $Z$  at least 11 (sodium) have  $-E_{\text{corr}}$  larger than the ionization energy  $I_1$ . This is not the most pernicious aspect for a chemist, but it takes out the backbone of the variational principle. For  $Z$  above 10, there is an infinite number of levels with identical symmetry situated in the closed interval from the actual ground state to the Hartree-Fock eigen-value (though the open interval is supposed empty in textbooks). Hence, we have no guarantee that a nice looking stepwise amelioration starting with the Hartree-Fock wave-function does not converge to the seventeenth excited state. A much more serious problem for the chemist is the squared amplitude of the Hartree-Fock function in the total wave-function (assumed non-relativistic). This «squamp» is 0.99 for the helium atom<sup>[37]</sup> and ions with  $K = 2$ , and mildly oscillates between 0.88 and 0.93 for  $Z = 4$  to 10. Because of the numerical aspects of the two-electron substitutions, there is no universal biunique relation between  $-E_{\text{corr}}$  and the squamp. Good reasons can be found<sup>[18]</sup> for the approximate expression

$$-E_{\text{corr}} = (0.7 \text{ eV})Z^{1.2} \quad (5)$$

proportional to the square-root of  $E_{\text{GG}}$  and corresponding to 38 eV for  $Z = 30$ , 90 eV for  $Z = 60$ , and 133 eV for  $Z = 80$ . Since 4d and 4f orbitals have rather comparable average radii<sup>[11]</sup> between  $Z = 59$  and  $Z = 68$ , it is likely that the substitution of  $4d^{10}4f^0$  to  $4d^84f^{n+2}$  contributes significantly to  $E_{\text{corr}}$ . An (admittedly quite rough) second-order perturbation model<sup>[18]</sup> suggests the squamp to have the order of magnitude 0.7 for  $Z = 30$  (zinc) and 0.4 for  $Z = 60$  (neodymium). It is conceivable that the higher-order 4-, 6-, 8-, ... electron substitutions diverge for  $Z$  above 80, and that the squamp then rapidly vanishes. This may not have very dramatic physical consequences. The total Schrödinger wavefunction for  $K$  electrons has  $3K$  spatial variables, but so far we know, all observable quantities can be described in a six-dimensional second-order density matrix (but unfortunately, there seems at present little hope to find a variational principle, or a substitute condition for it). The electronic density in our three-dimensional space seems well represented by Hartree-Fock functions (as well as the diamagnetism indicating  $\langle r^2 \rangle$ ) and the dilemma culminating in equations (4) and (5) must be hidden in some aspect of the interelectronic distances.

Until now, we have mainly discussed monatomic systems containing one tiny nucleus (characterized by  $Z$ ) and  $K$  electrons. Every problem we have mentioned, will be inherent in quantum chemistry treating  $K$  electrons surrounding two or more nuclei, in addition to any further problems. Now, when subject is 60 years old, it is clear that the major successes have been obtained by extension of what was the triumph of the time-independent Schrödinger equation, the rationalization of line spectra, X-ray spectra (and later photo-electron spectra) of essentially unperturbed monoatomic entities. All these processes are so rapid in compounds that the nuclei retain their spatial distribution in the ground state (or the excited state prior to luminescence). This Franck-Condon quantum chemistry is not without difficulties, but is in a reasonably satisfactory shape, and can be assisted by pseudo-potentials representing inner shells. On the other hand, chemical reactions take place in a  $(3N - 5)$ -dimensional space (energy as a function of the mutual positions of  $N$  nuclei, assuming the Born-Oppenheimer approximation of translational, rotational, vibrational, and electronic factors). Though chemistry intrinsically modifies nuclear positions, it is clear that a deductive treatment for three or more nuclei is tedious, and only can be applied to gaseous systems at low pressure (and not to solutions). It should be remembered that «ab initio» is not an unconditional label of quality, but only indicates an ascetic reluctance to include empirical facts (such as atomic energy differences). This restraint

may be conceptually satisfactory, but one should not forget that experimental quantities (within their limits of precision) agree with any perfectly valid theoretical treatments (if such are feasible).

The main conclusion of this paper is the formidable problems expected for compounds involving elements with two-digit  $Z$  values. The typical effects of chemical bonding (per atom involved) are about a-tenth of the closed-shell effects, and show a trend roughly like  $Z^{-0.2}$ . Hence, their order of magnitude decreases from  $10^{-3} E_{\text{GG}}$  (at  $Z = 11$ ) to  $10^{-5} E_{\text{GG}}$  for gadolinium ( $Z = 64$ ). Not only is this a small proportion of the total energy but it also decreases from 30 to 3 percent of the correlation energy of the isolated atoms according to equation (5). Disregarding any effects of the correlation on the extent of delocalization in the LCAO model of covalent bonding, it is imperative to look for pragmatic regularities in the correlation energy, such as the quaint observation<sup>[15]</sup> that *intra*-atomic relaxation effects decrease one-shot ionization energies  $I$  of inner shells (relative to Hartree-Fock results retaining ground state radial functions) to the extent 0.8 eV times the square-root of  $I$  (in eV). There is strong evidence from photo-electron spectra<sup>[19]</sup> that interatomic relaxation effects also can be quite large, a clear-cut example being  $I$  of inner shells of gaseous magnesium, calcium, strontium, and barium atoms<sup>[38]</sup> decreasing 5 to 7 eV by condensation to the metallic elements. It is highly likely that correlation effects systematically are larger in molecules (especially for long internuclear distances) and in 15 selected molecules<sup>[39]</sup> of one-digit  $Z$  elements, it is argued that correlation energy is proportional to exchange energy with a constant 1.6 times that for atoms. If we exclusively consider quantum chemistry as an adaptation to the variational principle, we tend to concentrate attention on the 10 inner-most electrons in the two-digit  $Z$  elements, and it would seem that (excluding innovating breakthroughs) quantum chemistry (in the strictly deductive sense) is not a particularly appropriate tool in this field. On the other hand, recent computers (and human ingenuity) may help in the numerous H, C, N, O-containing molecules. A particularly fertile area is helium chemistry<sup>[40,41]</sup>: molecules such as HeLiH and HeBeO are calculated to be stable relative to bond-breaking in the gaseous state; HeH<sup>+</sup>, He<sub>2</sub><sup>+</sup>, HeNe<sup>+</sup>, HeCN<sup>+</sup>, HeW<sup>2+</sup>, HePt<sup>2+</sup>, and He<sub>2</sub>Pt<sup>2+</sup> are known from mass spectra; HeC<sup>2+</sup> (having the dissociation energy 0.8 eV to He and C<sup>2+</sup>, like all HeLn<sup>3+</sup><sup>[18]</sup>) are stable relative to helium atoms and lanthanoide(III) ions, here excepting HeEu<sup>3+</sup> and HeYb<sup>3+</sup> dissociating to He<sup>+</sup> and Ln<sup>2+</sup> because the coordinated base helium is too strongly reducing), HeCCH<sup>+</sup> (not linear as the isoelectronic HCCH), He<sub>2</sub>C<sup>2+</sup> (singlet ground state, in contrast to the triplet ground state of HCH). Further on HeF<sup>+</sup> is known to be repulsive, what is neither the case for calcu-

lated ArF<sup>+</sup> nor for KrF<sup>+</sup> and XeF<sup>+</sup> forming stable salts, which are colourless, in contrast to dark green Xe<sub>2</sub><sup>+</sup>. Chemistry is exuberant, and novel phenomena are largely unpredictable.

Received: August 18, 1987 [FC 122]

- [1] C. E. Moore: *Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra, NSRDS-NBS 34*, National Bureau of Standards, Washington DC (1970).
- [2] L. L. Foldy, *Phys. Rev.* 83 (1951) 397.
- [3] J. M. C. Scott, *Philos. Mag.* 43 (1952) 859.
- [4] P. Gombas, *Statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen*, Springer, Berlin (1949).
- [5] P. Politzer, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 4258.
- [6] J. Katriel, C. K. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 315.
- [7] R. Gaspar, *Fiz. Sz.* 16 (1966) 203 [*Chem. Abstr.* 65 (1966) 12865].
- [8] R. Gaspar, *Int. J. Quantum Chem.* 1 (1967) 139.
- [9] P. Gombas, *Phys. Lett.* 35A (1971) 389.
- [10] M. Sekiya, H. Tatewaki, *Theor. Chim. Acta* 71 (1987) 149.
- [11] J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* 12 (1973) 311.
- [12] C. K. Jørgensen: *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer, Berlin (1969).
- [13] J. G. Loeser, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 5635.
- [14] C. K. Jørgensen, *Struct. Bonding (Berlin)* 43 (1981) 1.
- [15] C. K. Jørgensen, *Adv. Quantum Chem.* 8 (1974) 137; 11 (1978) 51.
- [16] C. K. Jørgensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 540 (1986) 91.
- [17] C. K. Jørgensen, *Chimia* 28 (1974) 6.
- [18] C. K. Jørgensen, in K. Gschneidner, Le Roy Eyring (Ed.): *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 11, chapter 75, North-Holland, Amsterdam (1988).
- [19] C. K. Jørgensen, *Struct. Bonding (Berlin)* 24 (1975) 1; 30 (1976) 141.
- [20] C. K. Jørgensen, *Chimia* 38 (1984) 75.
- [21] C. K. Jørgensen, *Top. Curr. Chem.* 124 (1984) 1.
- [22] K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* 34 (1962) 326.
- [23] C. K. Jørgensen: *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland, Amsterdam (1971).
- [24] C. K. Jørgensen, M. Faucher, D. Garcia, *Chem. Phys. Lett* 128 (1986) 250.
- [25] L. G. Vanquickenborne, K. Pierloot, C. Görlner-Walrand, *Inorg. Chim. Acta* 120 (1986) 209.
- [26] C. K. Jørgensen, *Solid State Phys.* 13 (1962) 375.
- [27] J. Katriel, R. Pauncz, *Adv. Quantum Chem.* 10 (1977) 143.
- [28] R. Reisfeld, C. K. Jørgensen: *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Springer, Berlin (1977).
- [29] C. K. Jørgensen, *Quim. Nov. (São Paulo)*, in press.
- [30] M. Brorson, C. E. Schäffer, *Inorg. Chem.* 27 (1988), in press.
- [31] M. Brorson, G. S. Jensen, C. E. Schäffer, *J. Chem. Educ.* 63 (1986) 387.
- [32] P. Pykkö, *Adv. Quantum Chem.* 11 (1978) 353.
- [33] P. Pykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 276.
- [34] K. Balasubramanian, K. S. Pitzer, *Adv. Chem. Phys.* 67 (1987) 287.
- [35] P. Pykkö, *Chem. Rev.* 88 (1988), in press.
- [36] C. K. Jørgensen, R. Reisfeld, *Struct. Bonding (Berlin)* 50 (1982) 121.
- [37] P. O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* 2 (1959) 207.
- [38] J. S. H. Q. Perera, D. C. Frost, C. A. McDowell, C. S. Ewig, R. J. Key, M. S. Banna, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3308.
- [39] J. Robles, G. Kemister, *Chem. Phys. Lett.* 134 (1987) 27.
- [40] W. Koch, G. Frenking, J. Gauss, D. Cremer, J. R. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5917.
- [41] G. Frenking, D. Cremer, C. K. Jørgensen, *Struct. Bonding (Berlin)*, in press.

# Bildung eines Azacyclols durch transannulare Ringkontraktion\*\*\*

Marlise Schläpfer-Dähler, Roland Prewo, Jost H. Bieri, Gabriel Germain\*\* und Heinz Heimgartner\*

**Abstract:** Reaction of 3-dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirine (**1**) with phthalimide (**8**) in polar solvents yields the (1:1)-adduct 2-dimethylamino-9b-hydroxy-3,3-dimethyl-5,9b-dihydro-3H-imidazo[2,1-a]isoindol-5-one (**10**). The structure of this azacyclol has been established by X-ray crystallography. A reaction mechanism via ring expansion to an eight-membered heterocycle followed by transannular ring contraction explains the formation of **10**.

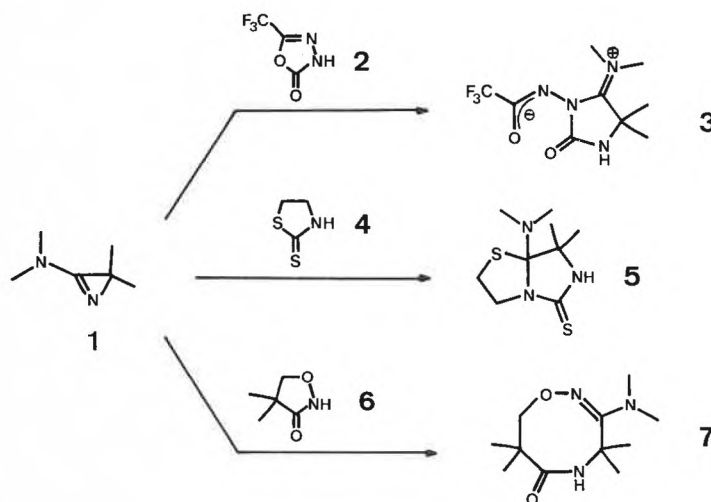
3-Amino-2H-azirine reagieren mit zahlreichen NH-aciden Heterocyclen zu (1:1)-Addukten verschiedenster Struktur<sup>[1]</sup>. So führt z. B. die Umsetzung von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin (**1**) mit 5-Trifluormethyl-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on (**2**) zum zwitterionischen Addukt **3**<sup>[2]</sup>, mit 1,3-Thiazolidin-2-thion (**4**) zum Heterobicyclus **5**<sup>[3]</sup> und mit 4,4-Dimethyl-3-isoxazolidinon (**6**) zum achthgliedrigen Heterocyclus **7**<sup>[4]</sup> (Schema 1).

In analoger Weise wie mit **6** setzt sich **1** auch mit Malonimiden, Saccharin und 3-Oxo-3,4-dihydro-2H-1,2,4-benzothiadiazin-1,1-dioxiden unter Ringerweiterung zu sieben-<sup>[5]</sup>, acht-<sup>[6]</sup> bzw. neungliedrigen<sup>[7]</sup> Heterocyclen um, deren Strukturen mittels Röntgen-Kristallstrukturanalysen bestimmt worden sind. Dabei wird die aus dem Azirin stammende Struktureinheit N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> jeweils in die Bindung NH-CO des NH-aciden Heterocyclus eingeschoben.

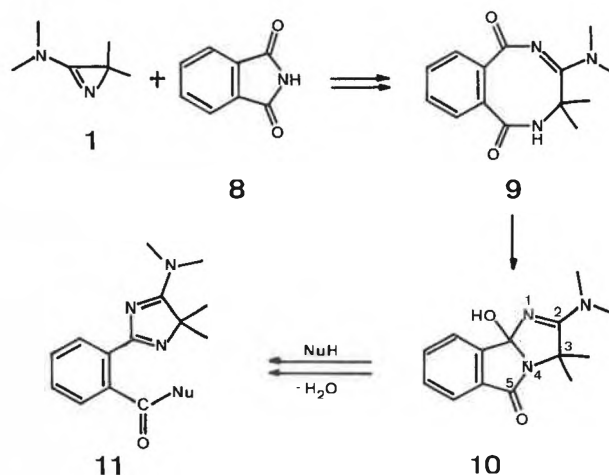
Wie schon berichtet<sup>[6]</sup>, bildet sich aus **1** und Phthalimid (**8**) ebenfalls ein (1:1)-Addukt, dem aufgrund der spektralen Daten und in Analogie zur Reaktion mit Saccharin die Struktur des «4-Dimethylamino-3,3-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydro-2,5-benzodiazocin-1,6-dions» (**9**) zugeschrieben wurde<sup>[6]</sup> (Schema 2). Die Behandlung des Addukts mit Wasser, Alkoholen oder Aminen führt zu 2-(4H-Imidazol-2-

yl)benzoesäure-Derivaten vom Typ **11**. Als Reaktionsmechanismus für die Bildung von **11** postulierten wir unter anderem eine transannulare Ringverengung zu **10**, gefolgt von nucleophilem Angriff an der Carbonylgruppe und Ringöffnung.

Schema 1



Schema 2



Das rohe (1:1)-Addukt aus der Umsetzung von **1** und **8** in Acetonitril oder Trichlormethan konnte nicht in reiner Form isoliert werden; die spektralen Daten des Rohprodukts lieferten Hinweise auf die Struktur **9**. Die anschließende Umkristallisation aus Dimethylformamid ergab stabile, farblose Kristalle, *m.p.* 165–166 °C, die im IR-Spektrum (KBr) breite Banden bei 3330 (sh) und 3250 cm<sup>-1</sup>, Carbonylbanden bei 1680 und 1668, sowie eine intensive Bande bei 1600 cm<sup>-1</sup> aufwiesen (dasselbe Produkt wurde bei der Umsetzung von **1** und **8** in Dimethylformamid direkt erhalten). Besonders charakteristisch war das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum, das neben den Signalen für Aromat-C-Atome und Methylgruppen auch Absorptionen bei δ = 171.3, 167.7 (C=O, Amidin), 109.0 und 63.9 zeigte. Das Signal bei δ = 63.9 lässt sich C-3, dasjenige bei δ = 109.0 (typisch für C-Atome von Azacyclolen<sup>[8]</sup>, vgl. z. B. <sup>[9]</sup>) C-9b in Verbindung **10** zuordnen, deren Struktur durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse bewiesen wurde.

Kristalldaten von **10**: orthorhombisch, Raumgruppe Pbc<sub>a</sub>; *a* = 12.437(1), *b* = 14.910(2), *c* = 14.662(2) Å, *V* = 2718.9 Å<sup>3</sup>; *Z* = 8<sup>[10]</sup>. Die Intensitäten von 2391 unabhängigen Reflexen wurden mit einem Nicolet-R3-Vierkreisdiffraktometer mit Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung (Graphitmonochromator) im «ω-Scan» bestimmt (2θ<sub>max</sub> = 50°).

\* Korrespondenz: Prof. Dr. H. Heimgartner  
Organisch-chemisches Institut  
Universität Zürich  
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

\*\*Unité de Chimie Physique Moléculaire et Cristallographie, Université Catholique de Louvain, Bâtiment Lavoisier, B-1348 Louvain-la-Neuve.

\*\*\*Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, unterstützt.

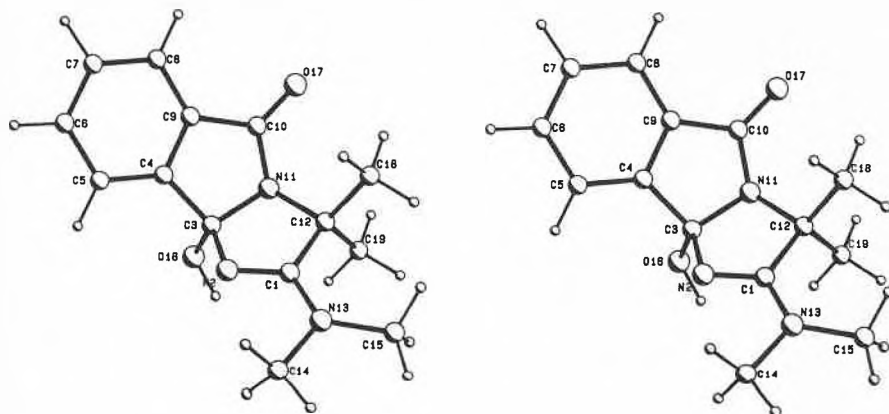


Fig. 1. Stereoprojektion von **10** (gezeichnet mit PLUTO<sup>[14]</sup>).

Von den gemessenen Reflexen wurden 1578 mit  $I > 2.5\sigma(I)$  als beobachtet angenommen. Die Intensitäten wurden den üblichen Korrekturen unterworfen; auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Strukturauflösung erfolgte mit direkten Methoden (MULTAN 80<sup>[11]</sup>), die «kleinste-Quadrate-Verfeinerung» mit dem Programmsystem SHELX<sup>[12]</sup>. Die schweren Atome wurden anisotrop verfeinert, während die H-Atome mit einem verfeinerten, gemeinsamen, isotropen Temperaturfaktor in berechneten Positionen (Bindung 1.08 Å) mitgeführt wurden (riding model), ausgenommen das Hydroxy-H(16), dessen Ortskoordinaten frei verfeinert wurden;  $R = 0.046$ ,  $w = k/[\sigma^2(F) + 0.00055 F^2]$ <sup>[13]</sup>.

Eine Stereoprojektion des Azacyclols **10** mit der für die Strukturbestimmung verwendeten Numerierung der Atome ist in Fig. 1 wiedergegeben. Der Isoindolteil des Moleküls [C(3), C(4)–C(9), C(10), N(11)] ist nahezu planar, O(17) der Carbonylgruppe liegt ebenfalls in dieser Ebene. Der Imidazolring [C(1), N(2), C(3), N(11), C(12)] hat eine verzerrte Envelope-Konformation (Torsionswinkel: C(3)–N(2)–C(1)–C(12) 9.1; C(1)–C(12)–N(11)–C(3) –13.1; C(1)–N(2)–C(3)–N(11) –16.9; N(2)–C(3)–N(11)–C(12) 19.2; N(2)–C(1)–C(12)–N(11) 2.8°). Die beiden besten Ebenen durch die fünfgliedrigen Ringe C(1), N(2), C(3), N(11), C(12) und C(3), C(4), C(9), C(10), N(11) sind um 43.7° gegeneinander geneigt. Die planare Dimethylamino-Gruppe (Winkelsumme 360.0°) ist fast coplanar mit der C(1),N(2)-Doppelbindung (Torsionswinkel N(2)–C(1)–N(13)–C(14)

0.0°; C(12)–C(1)–N(13)–C(15) –3.4°). Die ausgeprägte Konjugation zwischen N(13) und C(1)=N(2) ist auch aus den Bindungslängen ersichtlich: Die C(1),N(13)-Einfachbindung ist kurz (1.344 Å), die C(1),N(2)-Doppelbindung relativ lang (1.295 Å). Die C(3),N(11)-Bindung (1.487 Å) ist geringfügig länger als gewöhnliche Kohlenstoff-Stickstoff-Einfachbindungen, während die C(3),O(16)-Bindung der Hydroxygruppe mit 1.404 Å etwas verkürzt ist. Dieser letztere Befund kann damit erklärt werden, dass es sich bei **10** im Sinne von Bürgi et al.<sup>[15]</sup> um eine frühe Stufe auf dem Wege zu **9** handelt. Der Torsionswinkel N(11)–C(3)–O(16)–H(16) von 83° erlaubt auch, die Änderung der Bindungslängen mit dem anomeren Effekt zu erklären.

Die ersten isolierten Cyclole, d. h. bicyclische Verbindungen mit einer OH-Gruppe an dem beiden Ringen gemeinsamen, mit zwei weiteren Heteroatomen substituierten, tetraedrischen C-Atom, waren Naturstoffe. Die bekanntesten Beispiele sind wohl in der Reihe der Mutterkornalkaloide zu finden (siehe z. B.<sup>[16]</sup>). Von den relativ wenigen übrigen Beispielen sei Rhetsinin<sup>[17]</sup> erwähnt, das eine Azacyclol-Struktur besitzt.

In neuerer Zeit sind einige stabile Cyclole synthetisiert und ihre Strukturen z. T. mittels Röntgen-Kristallstrukturanalyse bestimmt worden (siehe z. B.<sup>[8, 18–21]</sup>). Spezielles Interesse kommt peptidischen Azacyclolen zu, da sie als Zwischenprodukte bei Cyclisierungen von Peptiden auftreten<sup>[9, 19, 21]</sup>.

Eingegangen am 12. November 1987 [FC 123]

- [1] H. Heimgartner, *Isr. J. Chem.* 21 (1981) 151.
- [2] R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Chimia* 39 (1985) 354.
- [3] S. M. Ametamey, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, J. P. Obrecht, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 2013.
- [4] B. Hostettler, J. P. Obrecht, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 298.
- [5] B. Scholl, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 3050.
- [6] S. Chaloupka, P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, K. Bernauer, W. E. Oberhänsli, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 2476.
- [7] M. Schläpfer-Dähler, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Heterocycles* 22 (1984) 1667.
- [8] M. Dähler, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 1456.
- [9] G. Lucente, F. Pinnen, G. Zanotti, S. Cerrini, W. Fedeli, E. Gavuzzo, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3671.
- [10] Zur Bestimmung der Gitterparameter wurden 63 automatisch zentrierte Reflexe mit  $36^\circ < 2\theta < 40^\circ$  verwendet.
- [11] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson: MULTAN 80, Universitäten York, England, und Louvain-la-Neuve, Belgien.
- [12] G. M. Sheldrick: SHELX 76, University of Cambridge, England.
- [13] Die kristallographischen Daten wurden dem Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England, eingereicht.
- [14] W. D. S. Motherwell, W. Clegg: PLUTO 78, University of Cambridge, England.
- [15] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 1517.
- [16] H. G. Floss, *Tetrahedron* 32 (1976) 837; J. Rutschmann, P. A. Stadler, in B. Berde, H. O. Schild (Ed.): *Ergot Alkaloids and Related Compounds*, Springer, Berlin (1978), p. 29.
- [17] A. Chatterjee, S. Bose, C. Gosh, *Tetrahedron* 7 (1959) 257; siehe auch M. M. Shemyakin, V. K. Antonov, A. M. Shkrob, V. I. Shchelokov, Z. E. Agadzhanian, *Tetrahedron* 21 (1963) 3537.
- [18] A. B. Tomchin, *J. Org. Chem. USSR* 17 (1980) 504.
- [19] F. Pinnen, G. Zanotti, G. Lucente, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5201; G. Zanotti, F. Pinnen, G. Lucente, *ibid.* 26 (1985) 5481; G. Lucente, F. Pinnen, A. Romeo, G. Zanotti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* (1983) 1127.
- [20] G. Zanotti, F. Pinnen, G. Lucente, S. Cerrini, W. Fedeli, F. Mazza, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* (1984) 1153.
- [21] M. Rothe, M. Fahnle, 7th American Peptide Symposium, University of Wisconsin, Madison (1981); 29th IUPAC Congress, Köln (1983); M. Rothe, M. Fahnle, S. Wermuth, *Proc. 18th Eur. Peptide Symp.* (1984) 573; K.-L. Roser, M. Rothe, 11th Int. Congress on Heterocyclic Chemistry, Heidelberg (1987).

# Synthesis and Circular Dichroism of 5- and 6-Halogenobicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ones; Tests for the Dekkers' Quantitative Chirality Rule

Antonella Lettieri, Pierre-Alain Carrupt, and Pierre Vogel\*

In memoriam Professor Pierre Crabbé\*\*

**Abstract:** Stereoselective syntheses of (+)-(1*R*,4*R*)-5-chloro-, -5-bromo-, -6-chloro-, and -6-bromobicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ones ((+)-2-(+)-5) are presented. The chiroptical properties (CD spectra) of these halogenated derivatives are compared with those of the non-substituted (+)-(1*R*,4*R*)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-one ((+)-1) and analyzed in the light of the General Octant Rule and the Dekkers' Quantitative Chirality Rule for the highest wavelength Cotton Effects of  $\beta,\gamma$ -enones.

Moscowitz et al.<sup>[1]</sup> proposed for rigid  $\beta,\gamma$ -enones that the sign of the highest wavelength Cotton effects (CE) in their circular dichroism (CD) spectra is given by the generalized octant rule (GOR). Due to  $n(\text{CO})-\pi(\text{C}=\text{C})$  overlap<sup>[2]</sup> contribution of the  $\text{C}=\text{C}$  chromophore to the  $n \rightarrow \pi_{\text{CO}}$  CE is consignate with the ketone octant rule<sup>[3]</sup>. Kuritani et al.<sup>[4]</sup> found for (5*R*)-spiro[4.4]non-6-en-1-one and (1*R*,5*S*)-8-methylidenebicyclo[3.3.0]octan-2-one<sup>[5]</sup> a dissignate behaviour in their CD spectra. They also showed that the sign of the  $\text{CE}(n \rightarrow \pi_{\text{CO}}) = (\text{sign of octant of the double bond}) \times (\text{sign of } \cos\theta)$ , where  $\theta$  is the angle between  $\text{C} \rightarrow \text{O}$  and  $\text{C}_\gamma \rightarrow \text{C}_\beta$  vectors. More recently, Schippers and Dekkers<sup>[6]</sup> put that rule on a more quantitative basis:

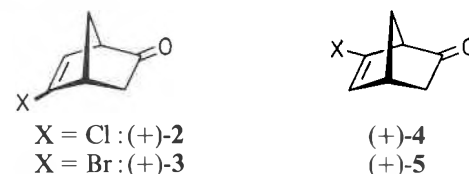
$$R = D^{1/2} |\bar{\mu}| \cos\theta \quad (1)$$

where  $R$  is the electronic rotational strength,  $D$  the electric dipole strength given by  $D = |\bar{r}|^2$  ( $\bar{r}$  being the electric dipole moment), and  $\bar{\mu}$  the magnetic dipole moment of the  $n \rightarrow \pi_{\text{CO}}$  transition of  $\beta,\gamma$ -enones with  $\text{C}_\beta$  situated in a positive octant as shown for (1*R*,4*R*)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-one<sup>[7]</sup> in Fig. 1.

In order to test this useful analytical tool, we prepared (1*R*,4*R*)-5- and (1*R*,4*R*)-6-halogenobicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ones ((+)-2-(+)-5) and recorded their CD spectra.

\*Correspondence: Prof. Dr. P. Vogel  
Institut de Chimie Organique  
Université de Lausanne  
Rue de la Barre 2  
CH-1005 Lausanne

\*\*General Secretary of the International Organization for Chemical Sciences in Development (IOCD); deceased on August 6, 1987.



The optically active enones (+)-2-(+)-5 were derived from the racemic Diels-Alder adducts 6 of cyclopentadiene and 1-cyano-vinyl acetate<sup>[8]</sup> in the following way. Saponification (MeONa/MeOH, 20°C, 4 h) of 6 gave a mixture of cyanohydrins 7. When dissolved in methanol with one equivalent of brucine<sup>[9]</sup>, a 24% yield of a crystalline 1:1 complex of brucine and 7 was obtained, which, on treatment with MeONa/MeOH and 40% aq. H<sub>2</sub>CO, afforded (+)-1 with 50% ee. Recrystallization of the above complex from MeOH led to (+)-1 with 64% ee in 10% yield. On treating the latter complex with Ac<sub>2</sub>O/pyridine (3 equiv., CHCl<sub>3</sub>, 20°C, 24 h), (+)-6 ( $\alpha_D^{20} = 87.6^\circ$ ,  $c = 1.5$ , CHCl<sub>3</sub>) was isolated in 55–60% yield and 64% optical purity (after saponification to (+)-1). (+)-6 added one equivalent of PhSeCl (CHCl<sub>3</sub>, 60°C, 2 d) yielding 8 (81%) stereo- and regioselectively<sup>[10,11]</sup>. Saponification (MeONa/MeOH), followed by treatment with 40% aq. H<sub>2</sub>CO gave ketone 9 (63%). Oxidative elimination of the PhSe moiety (*m*-chloroperbenzoic acid, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -70°C) afforded (+)-2 in 52% yield with 64% ee. The same sequence of reactions using PhSeBr and (+)-6 gave successively 10 (48%), 11 (60%), and (+)-3 (58%) with 64% ee.

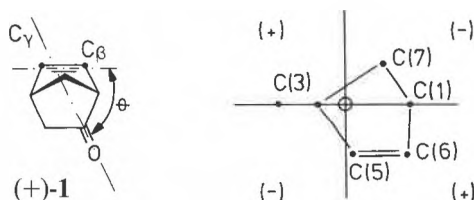


Fig. 1. Octant rule representation of (1*R*,4*R*)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-one ((+)-1).

Since the halogen substituents in (+)-2 and (+)-3 are situated in an octant with opposite sign than that in derivatives (+)-4 and (+)-5 (see Fig. 2), and since the Cl and Br atoms are expected to perturb significantly the electronic properties of the olefinic chromophores, we were intrigued to establish whether they would, or not, affect the rotational strength of the  $n \rightarrow \pi_{\text{CO}}$  transitions in these rigid  $\beta,\gamma$ -enones. We report results that demonstrate validity of rule (1) for the longest wavelength CE's in (+)-2-(+)-5.

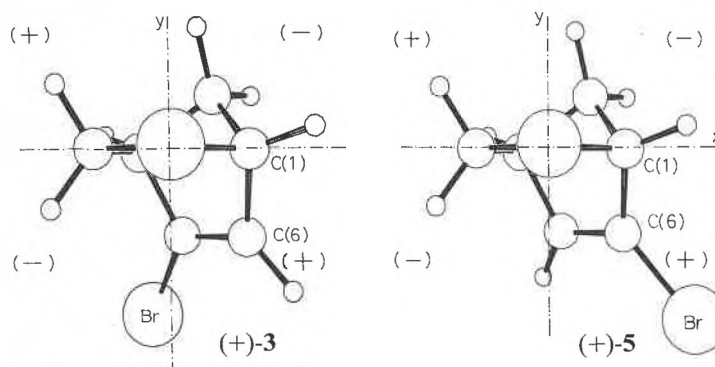


Fig. 2. Representation of (+)-3 and (+)-5 as calculated by the MMPII method<sup>[13]</sup>. The geometries are projected in a plane perpendicular to the  $\text{C}=\text{O}$  direction.

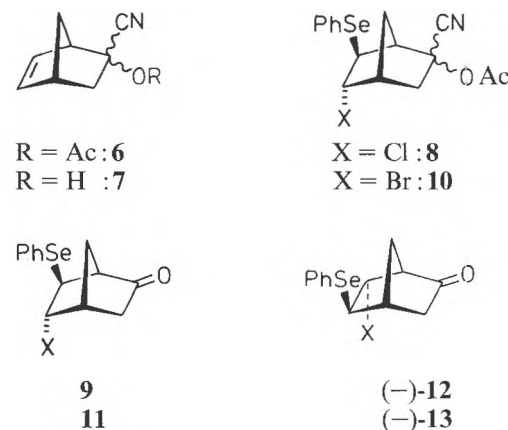


Table 1. Optical rotations, UV and CD characteristics of enones (+)-1-(+)-5<sup>a</sup>.

	$\alpha_D^{20b}$	UV (isooctane) <sup>c</sup> $\epsilon$ (at $\lambda_{\max}$ , nm)	CD (isooctane) <sup>b,c</sup> $\Delta\epsilon$ (at $\lambda$ , nm)	$\Delta\epsilon/\epsilon^{1/2d}$ for $\lambda_{\max}$
(+)-1	+1150.0 ( $c = 2$ , CHCl <sub>3</sub> )	277 (308)	+18.8 (306) <sup>e</sup>	1.13
(+)2	+1225.0 ( $c = 2$ , CHCl <sub>3</sub> )	242 (320)	+20.4 (318)	1.61
		368 (306)	+30.8 (306)	
		340 (296)	+25.8 (295)	
		231 (287)	+17.2 (286)	
(+)3	+998.0 ( $c = 1.3$ , CHCl <sub>3</sub> )	3520 (222)	-5.6 (220)	1.67
		272 (320)	+23.3 (320)	
		423 (307)	+34.4 (308)	
		382 (296)	+28.3 (297)	
		281 (286)	+17.2 (288)	
(+)4	+1576.0 ( $c = 1.8$ , CHCl <sub>3</sub> )	3710 (220)	-7.2 (220)	1.91
		144 (322)	+18.6 (320)	
		227 (309)	+28.8 (308)	
		205 (298)	+23.2 (297)	
		151 (288)	+15.0 (288)	
(+)5	+1212.0 ( $c = 1.3$ , CHCl <sub>3</sub> )	2930 (220)	-6.6 (232) <sup>f</sup>	2.08
		174 (324)	+23.4 (320)	
		267 (310)	+34.0 (308)	
		234 (300)	+28.4 (297)	
		158 (288)	+18.8 (286)	
		3375 (222)	-6.6 (232) <sup>f</sup>	

<sup>a</sup>) Other spectral data of (+)-2-(+)-5, see Ref. [10b].

<sup>b</sup>) Corrected to 100% ee.

<sup>c</sup>) Similar spectra were observed in 95% EtOH and in the gas phase for the  $n \rightarrow \pi_{CO}$  transitions.

<sup>d</sup>) The Franck-Condon contour of the UV and CD spectra being all very similar, they allow one to consider  $\Delta\epsilon/\epsilon^{1/2}$  proportional with  $R/D^{1/2}$  of Equation (1).

<sup>e</sup>) In heptane, see Ref. [6].

<sup>f</sup>) Visible only in 95% EtOH or gas phase.

The syntheses of the 6-halogeno derivatives (+)-4 and (+)-5 exploited the electron-donating ability of the carbonyl function<sup>[12]</sup> which is believed to be responsible of the reversal of regioselectivity of the electrophilic additions of the olefinic moiety in **1** compared with those of precursor **6**<sup>[10,11]</sup>. (+)-1 (50% ee) added to PhSeCl and PhSeBr (CHCl<sub>3</sub>, 20°C)<sup>[10]</sup> giving adducts (-)-12 (63%, *m.p.* 78–80°C,  $\alpha_D^{20} = -12.1^\circ$  ( $c = 2$ , CHCl<sub>3</sub>)) and (-)-13 (58%, *m.p.* 80–82°C,  $\alpha_D^{20} = -9.8^\circ$  ( $c = 2$ , CHCl<sub>3</sub>)), respectively. Oxidation of (-)-12 and (-)-13 with *m*-chloroperbenzoic acid (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -70°C) afforded (+)-4 (42%, *b.p.* 100°C/14 Torr) and (+)-5 (45%, *b.p.*

120°C/14 Torr), respectively. The chiroptical properties of the new enones (+)-2-(+)-5 are reported in Table 1.

Comparison of the UV absorption spectra of 2–5 with that of **1** shows that substitution at C-5 or C-6 by an halogen atom does not affect significantly the  $n \rightarrow \pi_{CO}$  transition of the  $\beta,\gamma$ -enone. Comparison of the CD spectra of (+)-2-(+)-5 with that of (+)-1 shows a slight increase of the rotational strength (as given by  $\Delta\epsilon$  values, see Table 1) due to halogen substitution. However, the most striking observation is that there is no differential effect on  $\Delta\epsilon$  values between 5- and 6-halogenobicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ones although the

halides are expected to have dissignate and consignate behaviours in the former and latter derivatives, respectively (Fig. 2), according to the GOR<sup>[1]</sup>. Our results, thus, confirm the interpretation that the chiroptical properties of the  $n \rightarrow \pi_{CO}$  transition in  $\beta,\gamma$ -enones are to a large extent determined by admixture of olefinic transitions ( $\pi \rightarrow \pi_{CC}$ ) polarized along the C <sub>$\gamma$</sub> -C <sub>$\beta$</sub>  direction<sup>[5,6]</sup>.

Received: September 21, 1987 [FC 121]

- [1] A. Moscovitz, K. Mislow, M. A. W. Glass, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 1945; A. Moscovitz, A. E. Hansen, L. S. Förster, K. Rosenbeck, *Biopolym. Symp.* 1 (1964) 75; P. Crabbé: *Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry*, Holden-Day, San Francisco (1965); P. Crabbé: *Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Chemistry and Biochemistry*, Academic Press, New York (1977).
- [2] H. Labhart, G. Wagnière, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 2219.
- [3] K. N. Houk, *Chem. Rev.* 76 (1976) 1; D. N. Kirk, *Tetrahedron* 42 (1986) 777.
- [4] H. Kuritani, F. Iwata, M. Sumiyashi, K. Shingu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun* (1977) 542.
- [5] H. Kuritani, K. Shingu, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 529.
- [6] P. H. Schippers, H. P. J. M. Dekkers, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 79.
- [7] D. A. Lightner, W. A. Beavers, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2677; P.-A. Carrupt, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4721.
- [8] W. L. Dilling, R. D. Koenig, J. C. Little, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 928.
- [9] K. A. Black, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1612.
- [10] a) P.-A. Carrupt, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2563; b) *ibid.*, submitted.
- [11] K. A. Black, P. Vogel, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 5341.
- [12] P.-A. Carrupt, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2879.
- [13] We thank Molecular Design Ltd. for an Academic Grant with COMPDS programs.

## COLUMNA ANALYTICA



In dieser Kolumne schreibt  
Prof. Dr. H. M. Widmer  
Analytische Forschung und Koordination  
Ciba-Geigy AG, FO 3.2  
CH-4002 Basel

regelmässig eigene Meinungsartikel oder lädt Gäste ein, allgemein interessierende Angelegenheiten der modernen Analytik zu kommentieren. Einwendungen aus dem Leserpublikum sind nicht unerwünscht (Adresse: siehe oben) und werden in angemessener Weise berücksichtigt.

# Eine vielversprechende Kopplungstechnik: LC/MS

den heute überwiegend durch flüssigchromatographische Methoden untersucht. So lag es nahe, Entwicklungen voranzutreiben, die sich mit der Kopplung von Flüssigchromatographie (LC) mit MS befassen. Die zu überwindenden technischen Schwierigkeiten waren aber weitaus grösser als bei der GC/MS, und noch vor wenigen Jahren zweifelten selbst viele Spezialisten am allgemeinen Durchbruch der LC/MS, wengleich einzelne Fortschritte seit 1973 verbucht werden konnten.

In der Entwicklung der modernen Instrumentalanalytik sind schon ab und zu durch eine Vielzahl von kleinen Schritten wissenschaftliche Errungenschaften zustande gekommen, die in der Gesamtheit schier Unglaubliches möglich machten. Das hat sich im Falle der LC/MS wiederum bestätigt, und wir stehen heute an der Schwelle zum praktischen Erfolg dieser Kombinationstechnik. Wofür die GC/MS einen Anlauf von 20 Jahren brauchte, das erreichte trotz viel grösserer Gegensätzlichkeiten die LC/MS später in nur etwa 15 Jahren.

Es gibt in der LC/MS die überlegene Standardlösung nicht, man muss bei ihrer Anwendung problemorientiert einen individuellen Lösungsweg suchen. Zur Wahl steht eine Vielfalt von jetzt auch kommerzialisierten Kopplungstechniken, die trotz oder vielleicht gerade wegen der verzwickten Patentsituation entwickelt wurden. Daher kennt man heute kaum noch eine LC-zugängliche Substanzklasse, welche nicht durch Online-LC/MS-Kopplung analysierbar ist.

Das Herzstück der LC/MS-Kopplung ist das «Interface», wo die aus den Gegensätzen der Einzeltechniken herrührenden Probleme überwunden werden. Die wesentlichen Gegensätze ergeben sich aus den unterschiedlichen Drücken, Temperaturen, Flussraten und Transportmedien. Das Ziel einer Interface-Entwicklung ist ein minimaler Kompromiss, damit möglichst geringe Effizienzeinbussen sowohl bei der einen als auch der andern Teiltechnik eingehandelt werden müssen und möglichst viele Vorteile der Kopplungstechnik zur Geltung kommen. Diese sind bei der LC/MS die hohe Nachweispfindlichkeit, die molekulare Spezifität, die kleine Substanzmenge sowie der Zeitgewinn. Mit dem Interface muss in der LC/MS die Druckadaptation durch Ventile, Restriktoren oder Schleusen vollzogen und das überschüssige Trägermaterial abgezweigt werden; gleichzeitig gilt es, eine Balance der Flüsse zu

erreichen und das Totvolumen des Interfaces möglichst klein zu halten.

Wohl das schwierigste Problem rührte wie schon erwähnt vom unterschiedlichen Arbeitsdruck her. Damit ein kollisionsfreier Transport der Ionen im Analysator des Massenspektrometers gewährleistet ist, muss ein Vakuum von mindestens  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  Torr erreicht werden. Die modernen Massenspektrometer arbeiten generell mit einem Vakuum von etwa  $10^{-6}$  Torr. Bei den heute üblichen Dimensionen eines Massenspektrometers werden somit Gas-mengen der Grössenordnung mL/min abgepumpt. Für die konventionelle LC, wo mit Flüssen von mehreren mL/min gearbeitet wird, ergibt sich daraus eine Schwierigkeit, da bekanntlich beim Verdampfen einer flüssigen Phase eine Volumenvergrösserung um das Tausendfache stattfindet. Durch Verbesserungen in der Pumpentechnologie konnten in den letzten 10 Jahren die Pumpleistungen um etwa das Zehnfache gesteigert werden, so dass der Engpass für die Flussrate am Interface ein geringeres Hemmnis wurde.

Da sich bei der Chromatographie die zu analysierende Probe in einer mobilen Phase befindet, wird sie beim Übergang ins Vakuumsystem des Massenspektrometers stark verdünnt. Schon frühe Bemühungen in der Entwicklung der LC/MS setzten sich zum Ziel, durch selektive Abtrennung des Trägergases eine Stoffanreicherung zu bewirken, da man ja die Empfindlichkeit der MS voll ausnutzen möchte. Diese liegt absolut im Bereich von wenigen pg ( $10^{-12}$  g), wenn nicht gar fg ( $10^{-15}$  g), so dass Spurenkomponenten analysiert werden können. Beim heutigen Stand der LC/MS-Technik sollten somit Substanzen im mittleren und oberen ppm-Bereich ( $10^{-5}$  bis  $10^{-3}$  g/g) erfasst werden können. Es besteht aber kein Zweifel, dass dieser Konzentrationsbereich durch laufende und zukünftige Entwicklungen nach unten ausgedehnt werden kann. Damit eröffnet sich in der Industrie für die moderne LC/MS-Technik neben anderen aussichtsreichen Anwendungsgebieten schon heute eine wichtige Applikation zur Erarbeitung von Registrierungsunterlagen und dürfte hier eine Kostensenkung herbeiführen.

Ein anderes Problem liegt in der Ionisierung. Die Bildung von Ionen ist für den massenspektrometrischen Nachweis eine Voraussetzung. Will man eine Aussage über das Molekulargewicht erhalten (Molekülpeak), so ist eine zerstörungsfreie («soft») Ionisation erwünscht; will man

Die erfolgreiche Kopplung von Gaschromatographie (GC) mit Massenspektrometrie (MS) – erstmals 1956 durch Charles M. Drew realisiert – bewirkte eine Revolution in der chemischen Analyse und verhalf ihr zu ungeahnter Leistungsfähigkeit.

Bei der GC/MS handelt es sich um eine Kombinationstechnik, die an sich unvereinbare Instrumentalprinzipien verbindet. So arbeitet die GC bei Überdruck und am Kolonnenausgang bei Atmosphärendruck, die MS hingegen im Hochvakuum. In den drei Jahrzehnten der GC/MS-Entwicklung bis zum heutigen Stand der Technik sind aber viele der ursprünglichen Gegensätze abgebaut worden, und seit mehr als 10 Jahren kann GC/MS als Routinemethode zur Untersuchung von komplizierten Stoffgemischen benutzt werden. Durch die Online-Kopplung ist die GC/MS nicht nur eine rasche Analysenmethode, sondern auch geeignet, Spurenkomponenten effizient zu bestimmen. Voraussetzung ist jedoch immer, dass die Probe der gaschromatographischen Untersuchung zugänglich ist und keine thermolabilen Komponenten erfasst werden müssen.

Der Erfolg der GC/MS spornte zu Anstrengungen an, auch für die Substanzen, für die GC untauglich ist, eine analoge Untersuchungstechnik zu entwickeln. Von den für die industrielle Spezialitätenchemie relevanten Verbindungen ist nur etwa ein Drittel GC-zugänglich, die anderen wer-

aber die Struktur einer Verbindung ermitteln, so ist eine die Moleküle aufspaltende («hard») Ionisation erwünscht, weil dann charakteristische Molekülfragmente beobachtet werden können. In der konventionellen MS benutzt man als sanfte die chemische Ionisation (CI), als harte die Elektronenstoß-Ionisation (EI). Bei der ersten Art wird zunächst ein Trägermolekül, z. B. Methan ( $\text{CH}_4$ ), ionisiert, welches dann ein Proton auf das eigentliche Substrat (M) überträgt, so dass dieses als  $\text{MH}^+$  (mit der Masse  $M + 1$ ) im Massenspektrometer nachgewiesen werden kann. Als Ladungsvermittler kommen verschiedene Reagentien in Frage, die zu Kationen (positive CI) oder Anionen (negative CI) führen. Bei der EI werden die zu ionisierenden Moleküle selbst mit Elektronen bombardiert, wobei zur Relaxation der aufgenommenen Kollisionsenergie chemische Bindungen gebrochen werden und die Moleküle in Fragmente zerfallen.

Nun ist es sehr viel einfacher, ein Gasmolekül zu ionisieren als ein Molekül aus einer kondensierten Matrix, obschon hierbei enorme Fortschritte gemacht worden sind. Methoden wie die Felddesorption (FD), Laserdesorption (LD), «Fast Atom Bombardment» (FAB) und «Secondary Ion Mass Spectrometry» (SIMS), entwickelt zur Desorption von Ionen von einer Festkörperoberfläche für Zwecke der Oberflächenanalytik und fortwährend verfeinert, werden nun auch in der LC/MS benutzt. Herkömmliche Verfahren des Verdampfens sind für thermolabile Stoffe nicht die Methode der Wahl, doch oft bietet sich «Flash Evaporation» als ein wertvoller Kompromiss an.

Im Vergleich zu GC/MS hat man bei LC/MS nur eingeschränkte Möglichkeiten, beliebig zwischen harter und sanfter Ionisation zu wählen. Die Verbesserung der Ionisierungseffizienz ist in der LC/MS immer noch ein Ziel der Entwicklungen. Daher kommt es in der LC/MS besonders darauf an, verschiedene Interface-Systeme zur Verfügung zu haben.

Von Anfang an gab es zwei Kopplungskonzepte: *Direkteinlass* der Proben und Einführung über ein *Transportsystem*. Sie schufen besondere Rahmenbedingungen für die weitere Entwicklung der entsprechenden Interface-Typen. Die wichtigsten Aspekte betreffen:

- Normale LC (mL-Bereich) versus «Microbore Column»-LC ( $\mu\text{L}$ -Bereich);
- Quadrupol-MS (niedrige Spannung) versus Sektorfeld-MS (hohe Spannung);
- Split- versus splitlose Einführung der Probe in das Massenspektrometer;
- flüchtige versus nichtflüchtige Pufferchemikalien in der mobilen Phase der LC;
- einschränkende, zum Teil durch das Interface gegebene Ionisationsart: EI, CI, SIMS, FAB etc.

Obschon die Idee der Stoffanreicherung heute keine überragende Rolle mehr spielt, hat sie doch die Anfänge der LC/MS-Entwicklung geprägt. Es wurde versucht, die

in der GC/MS bewährten Systeme so gut wie möglich auf die LC/MS zu übertragen. Dazu gehören die 1964 von *J. T. Watson* und *K. Biemann* (Massachusetts Institute of Technology) entwickelten Glasfritten-Separatoren (Effusions-Separator), durch die beweglichere, kleine Moleküle bevorzugt abgepumpt werden können, der 1963 von *V. H. Reis* und *J. B. Fenn* (Princeton University) sowie 1964 von *R. Ryhage* (Karolinska Institute, Stockholm) eingeführte Jet-Separator, der auf dem schon 1955 von *E. W. Becker*, Universität Marburg, erwähnten Molekularstrahlprinzip basiert, und der 1966 von *P. M. Llewellyn* und *D. P. Littlejohn* (Varian Associates, Walnut Creek) beschriebene Membranseparator.

Die ersten LC/MS-Interface auf dem Prinzip des «Direct Liquid Inlet» (DLI) wurden 1968 von *V. L. Talroze* und *G. V. Karpov* (Academy of Science UdSSR) beschrieben. Als eigentliche Pioniere erwiesen sich *P. Arpino*, *M. A. Baldwin* und *F. W. McLafferty* (Cornell University) sowie *R. E. Lovins*, *S. R. Ellis*, *G. D. Tolbert* und *C. R. McKinney* (University of Geor-

gia in Athens), die ihre Arbeiten 1973 veröffentlichten. *J. D. Henion* (Cornell University) berichtete in der Folge über eine Vielzahl von Applikationen mit dem DLI-Interface. Bei dem in Fig. 1 skizzierten System handelt es sich um ein Splitverfahren, bei dem nur ein kleiner Teil des LC-Eluats (etwa 1%) in die Ionenquelle des Massenspektrometers eingeführt wurde. Versuche, das DLI-Prinzip mit Anreicherungsverfahren zu kombinieren, beschreiben *M. P. T. Bradley* und *J. Scheu* (1974), *M. L. Vestal* (1977), *I. Takeuchi* et al. sowie *J. H. Futrell* (1978).

Alternativen zum Splitverfahren suchte man über die «Microbore Column»- und Kapillar-LC. Bereits 1981 beschrieben *K. H. Schäfer* und *K. Levsen* (Universität Bonn) sowie auch *A. P. Bruins* (State University in Groningen) ein LC/MS-Kopplungssystem, das auf «Microbore»-Technik basierte, und *P. Hirter*, *H. J. Walther* und *P. Dätwyler* (Ciba-Geigy, Basel) entwickelten 1985 ein vielseitig verwendbares «Microbore Column»-Interface (Fig. 2), das sich unter anderem auch zur Kopplung mit «Supercritical Fluid Chromatogra-

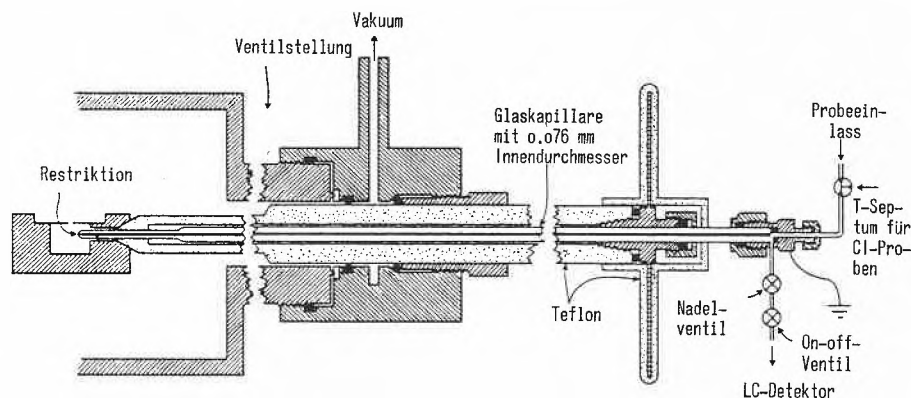


Fig. 1. Einlass-System für die kontinuierliche Einführung eines LC-Eluats in ein Massenspektrometer (nach *P. Arpino*, *M. A. Baldwin*, *F. W. McLafferty*, *Biomed. Mass Spectrom.* 1 (1974) 80).

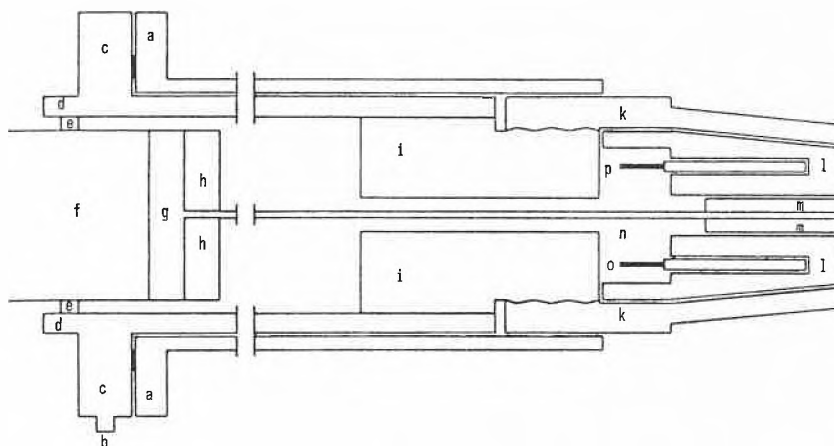


Fig. 2. LC/MS-Interface für «Microbore Column»-LC (nach *P. Hirter*, *H. J. Walther*, *P. Dätwyler*, *J. Chromatogr.* 323 (1985) 89). a: Äussere Ummantelung; b: elektrischer Anschluss; c: Halterung; d: Swagelok-Dichtung; e: Ring; f: Microbore-Säule; g: Kolonnenende mit Fritte; h: Valco-Verbindungsstück; i: Spitzenhalterung; k: Vespel-Hülse; l: Kupferschale; m: Messingstange; n: Quarzkapillare ( $25 \mu\text{m}$  i. D.); o: Heizung; p: Temperaturfühler.

phy» (SFC) eignet. Durch Einschluss einer Entladungsröhre in der «Desolvation Chamber» gelang es ihnen, für viele Substanzklassen eine hohe Ionisationsausbeute zu erreichen.

Unter den Arbeiten zur Kopplung von Kapillar-LC mit MS möchte ich die von *D. Ishii* (Nagoya University, 1977) sowie von *H. Alborn und G. Stenhagen* (Universität Göteborg, 1985) hervorheben.

Auch den «Nebulizer» im DLI-Interface suchte man zu verbessern, je deutlicher es wurde, wie die komplizierten Vorgänge bei der Verdampfung und gleichzeitigen Ionisation beeinflusst werden konnten. Untersuchungen wie die von *J. V. Iribane und B. A. Thomson* (University of Toronto) sowie von *A. P. Bruins und B. F. H. Drenth* (University of Groningen) über die Verdampfung von Ionen aus kleinen Flüssigkeitstropfen führten bald zu Systemen, die heute unter den Begriffen Thermospray, Elektrospray, Plasmaspray und MAGIC bekannt sind.

*M. L. Vestal* beschrieb 1978 das Thermospray-Prinzip (TSP) und entwickelte danach ein Interface, das grosse kommerzielle Bedeutung erlangt hat. In diesem Interface wird dem LC-Eluat ein wässriger Elektrolyt (üblicherweise Ammoniumacetat) zugemischt, bevor es aus einer geheizten Kapillare direkt in die Ionenquelle gesprüht wird. Beim Thermospray-Verfahren kann das ganze Eluat einer konventionellen LC-Säule direkt eingeführt werden; es können aber keine nicht-flüchtigen Elektrolyte zugesetzt werden. Als Ionisationsmethode wird CI bevorzugt, wobei durch Zusatz von Ammoniumacetat Molekülpeaks  $\text{MNH}_4^+$  beobachtet werden.

In der Folge wurden die Elektrospray- und Plasmaspray-Verfahren entwickelt, deren Anfänge ebenfalls bis in die späten sechziger Jahre zurückgehen. So beschrieben *M. Dole, L. L. Mack und R. L. Hines* (Northwestern University in Evanston) zusammen mit *R. C. Mobley, L. D. Ferguson und M. B. Alice* (Bendix Research Laboratories in Southfield, Michigan) 1968 einen Vorläufer des heutigen Elektrospray-Interfaces. Beim Elektrospray-Verfahren wird das LC-Eluat in einer Metallkapillare, an deren Spitze eine Spannung von 3–10 kV angelegt ist, in das Massenspektrometer überführt. Die austretende Flüssigkeit wird dabei in feine, geladene Tröpfchen versprüht, aus denen analog zur Felddesorption die Substratmoleküle desorbiert und ionisiert werden (Fig. 3).

Das Plasmaspray-Verfahren unterscheidet sich prinzipiell nicht vom Thermospray und Elektrospray. An der Kapillarspitze wird wie beim letzteren eine Spannung (–1 kV) angelegt, was eine Glühentladung bewirkt, in der die Probemoleküle ähnlich wie bei der CI mit der mobilen Phase als Reaktand ionisiert werden, allerdings unter merklich mehr Fragmentierungen.

Bedeutungsvoll könnte auch das 1984 von *R. C. Willoughby und R. F. Browner* (Georgia Institute of Technology in Atlanta) beschriebene «Monodisperse

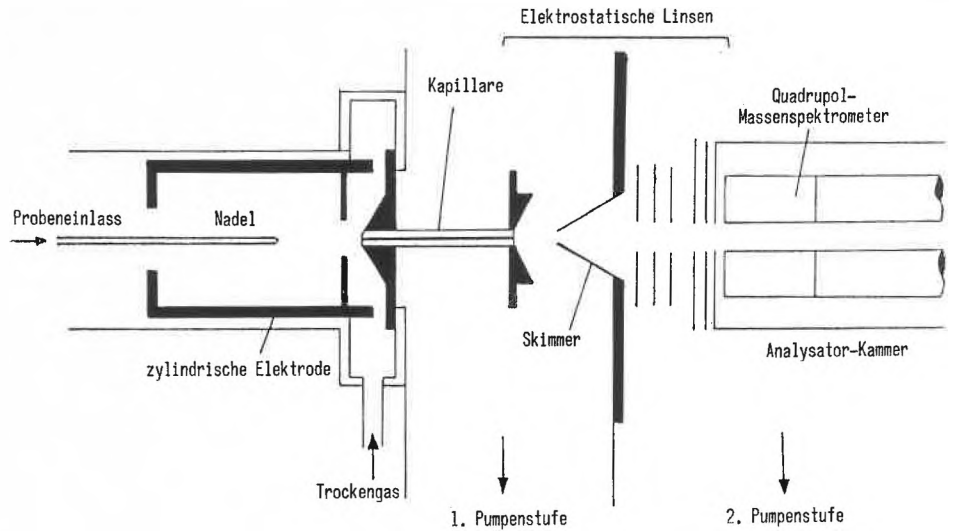


Fig. 3. Schema eines Electro spray-Interfaces (nach *J. B. Fenn et al., Anal. Chem.* 57 (1985) 675).

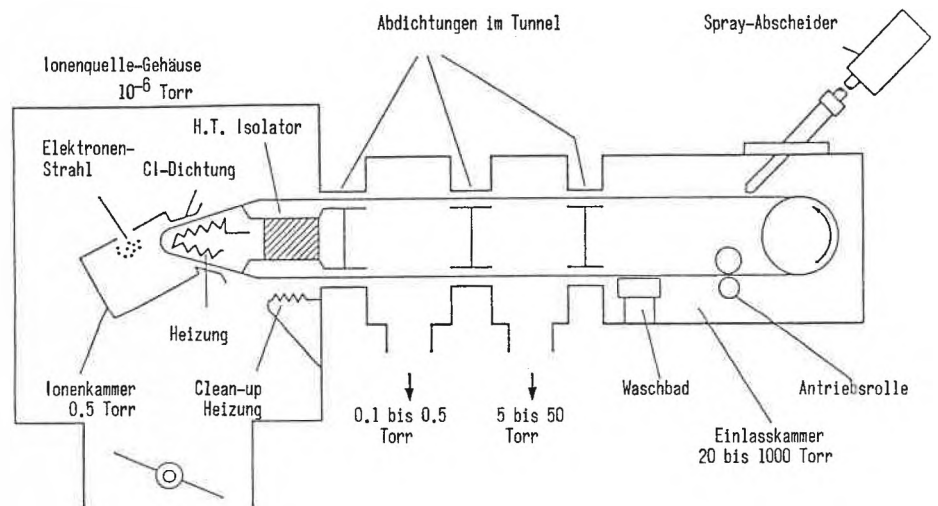


Fig. 4. Schema eines «Moving Belt» Interfaces.

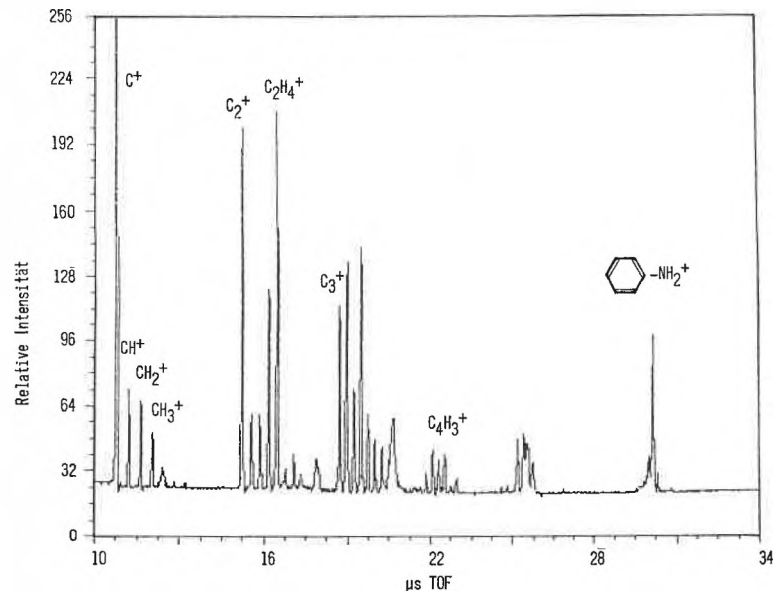


Fig. 5. Resultat einer Laser-induzierten Ionisation von Anilin in einem «Time of Flight»-Massenspektrometer (*Martin Ochsner*). Beschleunigerspannung: 1031.72 V (1.02 mA); Reflektorspannung: 357.8, 558.8 V; Ablenkungsspannung: –33 V; Detektor: 1.46 kV; Digitizer: 10 mV, 20 ns; Verzögerung: 10 µs.

Aerosol Generation Interface for Combining LC with MS» (MAGIC LC/MS) werden, wenn es einmal kommerzialisiert wird. Bei diesem Verfahren wird ein durch Zusammenprall des LC-Eluats mit einem Gasstrahl erzeugtes Aerosol bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck verdampft; zur Substratanreicherung dient ein «Aerosol Beam Separator». Bereits 1974 hatte *E. C. Horning* die «Atmospheric Pressure Ionization» beschrieben, ein Verfahren, das aber stets im Schatten der anderen Entwicklungen geblieben ist.

Mit einem ganz anderen Konzept, dem mechanischen Transport einer kontinuierlich verdampfenden Probe mittels «Moving Wire» oder «Moving Belt», versuchte man die Schwachstellen des DLI-Prinzips zu umgehen, indem die mobile Phase des

chromatographischen Systems entfernt wurde, bevor die Probe, jetzt als Festkörper auf dem Transportsystem sitzend, in das Massenspektrometer gelangt. Schon 1973 wurden von *R. E. Lovins* (University of Georgia) und 1974 von *R. C. W. Scott* (Hoffmann-La Roche, Nutley) solche «Moving Wire»-Systeme beschrieben. Die Weiterentwicklungen von *W. H. McFadden* (Finnigan Corporation in Sunnyvale, 1976), *D. E. Games* und *E. D. Ramsey* (University College in Cardiff, 1977) sowie *B. L. Karger* und *P. Vorous* (Northeastern University in Boston, 1983) führten zum «Moving Belt»-System (Fig. 4), das heute neben Thermospray das erfolgreichste LC/MS-Interface sein dürfte.

Trotz erfolgreicher Anwendung der LC/MS-Techniken im ganzen Gebiet der Spe-

zialitätenchemie – pharmazeutische Produkte (*F. Erni*, Sandoz, Basel 1982), Agrochemikalien, Farbstoffe, Nahrungsmittel etc. – sind noch nicht alle Probleme gelöst. Weitere Fortschritte sind durch Einbeziehung von Überschallmolekularstrahlen in Verbindung mit laser-induzierter Ionisation zu erwarten. Wie das Beispiel einer Molekularstrahl-Untersuchung von Anilin (Fig. 5) zeigen soll, lassen sich durch die Wahl der Laserintensität nahezu beliebige Fragmentierungen vornehmen. Verbesserungen in der Ionisationstechnologie werden die Aussagekraft von LC/MS-Untersuchungen steigern.

*H. Michael Widmer*

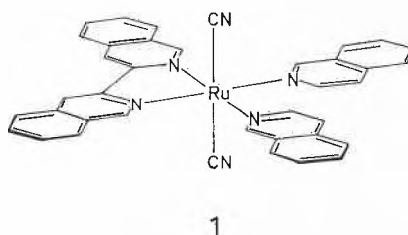
### Reports from Conferences:

## Photochemistry

Vom 14. bis 16. September 1987 trafen sich rund 100 (Photo-)Chemiker im Centro di Cultura Scientifica Alessandro Volta, der Villa Olmo in Como. Der wunderschöne neoklassizistische Bau, direkt am Comersee gelegen, bot einen besonderen Rahmen für die erste gemeinsame Tagung der Gruppo Italiano di Fotochimica und der Schweizerischen Gesellschaft für Photochemie und Photophysik. Die lokale Organisation lag in den Händen von *A. Albini* (Università di Pavia) und *T. Caronna* (Università di Milano), die unaufdringlich Regie führten. Auf dem Programm standen 4 Hauptvorträge und rund 20 Kurzvorträge. Ein Höhepunkt war die Überreichung des diesjährigen «Prix Grammatikakis-Neumann» an *Martin Demuth* (Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim a. d. Ruhr) für seine hervorragenden photochemischen Arbeiten.

In einer Serie von Vorträgen und auch Posters wurden Resultate der italienisch-schweizerischen Zusammenarbeit zwischen den Gruppen *Balzani* in Bologna und *von Zelewsky* in Fribourg präsentiert. Am ersten Tag stellte *A. von Zelewsky* (Universität de Fribourg) eine neue Klasse von Arylpalladium- und Arylplatin-Komplexen vor. Die Platinkomplexe reagieren photochemisch bemerkenswert glatt unter oxidativer Insertion in Kohlenstoff-Halogen-Bindungen (vgl. Schema 1). Über die spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften dieser Komplexe berichtete am zweiten Tag *M. Maestri* (Università di

Bologna). Die Bedeutung des Lösungsmittels für das Emissionsverhalten von Metallkomplexen demonstrierte *A. Juris* (Università di Bologna) am Beispiel des Rutheniumkomplexes **1**, bei dem die Reihenfolge der angeregten Zustände durch Abkühlen umgekehrt wird.



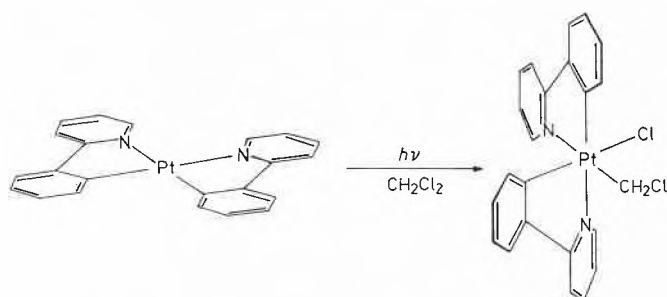
*P. Suppan* (Universität de Fribourg) hatte schon zuvor auf den Einfluss des Lösungsmittels auf die Eigenschaften von angeregten Molekülen hingewiesen. An Elektronentransfer-Reaktionen konnte er zeigen, dass der unmittelbare Kontakt – also ohne dazwischenliegende Lösungsmittelmoleküle – eine wichtige Voraussetzung für erfolgreiche intermolekulare Elektro-

nenübertragung ist. Die Interpretation der gemessenen Daten anhand verschiedener Modelle führte dann zu einer interessanten Diskussion über den Anwendungsbereich und die Grenzen von Modellvorstellungen.

*H. Fischer* (Universität Zürich) und *E. Haselbach* (Universität de Fribourg) behandelten zwei unterschiedliche Aspekte des gleichen Grundthemas: Radikale und Photochemie. Zum einen lässt sich die Photochemie benutzen, um Radikale zu erzeugen, deren Verhalten beispielsweise NMR-spektrometrisch untersucht wurde. Im anderen Vortrag wurde über die photochemischen Umwandlungen von Radikalkationen in festen Matrizen berichtet.

Zwei Beiträge von Doktoranden beschäftigten sich mit Triphenylmethanfarbstoffen. *P. Murasecco-Suardi* aus der Arbeitsgruppe *Braun* (ETH Lausanne) fand, dass Bengalrosa, der «klassische» Sensibilisator für die Bildung von Singulettauerstoff, daneben auch noch Superoxid liefert. Die Bedeutung dieses Befundes ist besonders darin zu sehen, dass trotz zunehmender Anwendung der photodynamischen Therapie zur Krebsbekämpfung

Schema 1

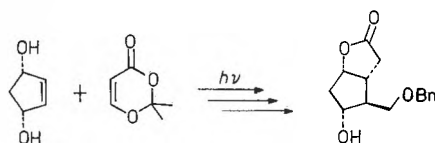


heute immer noch umstritten ist, wie die Schädigung der Krebszellen zustande kommt. *K. Hädener* aus der Gruppe *Calzaferrri* (Universität Bern) hatte Rhodamin 6G ausgewählt, um die Möglichkeiten der Doppelstrahl-MFPF (Multiple Frequency Phase Fluorimetry) auszuloten. Dabei stellte sich heraus, dass der Emissionszerfall durch die Summe von mindestens zwei Zerfallskurven beschrieben werden muss. Konformationsänderungen könnten die Ursache dafür sein.

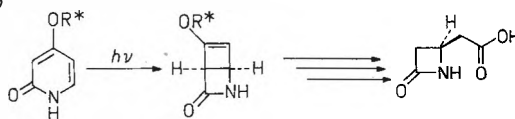
Der neue Preisträger des «Prix Grammatikakis-Neumann», *M. Demuth*, machte in seiner farbige (sowohl im übertragenen als auch im wörtlichen Sinne) vorgelegten Übersicht das synthetische Potential deutlich, das in leicht zugänglichen Photoprodukten liegen kann. Ausgehend von den tricyclischen Produkten einer oft äusserst sauber verlaufenden Oxa-di- $\pi$ -methanumlagerung (Schema 2) sind vielseitige Naturstoffsynthesen möglich (Loganin, Iridodial, Coriolin, Oxosilphiperfolen, Pentalenolacton, Steroidderivate, Carbamycin etc. (Schema 3).

*C. Kaneko* (Sendai University) zeigte am Beispiel des Corey-Lactons, dass auch eine so bekannte Photoreaktion wie die [2 + 2]-Cycloaddition immer wieder Überraschungen beschere kann (Schema 4). Beindruckend, welcher Wert auf die Praktikabilität der Synthese und auch der Trenoperationen gelegt wurde. Für Europäer stellt sich die Frage, ob in Japan schon bei der «reinen» Hochschulforschung an eine technische Verwertung gedacht wird? Im zweiten Teil seines Vortrags ging *Kaneko* auf die Synthese von  $\beta$ -Lactamen ein. Auch hier bestachen die Verwendung von einfach zugänglichen Edukten (2-Pyridonen) und die Effizienz, mit der in wenigen

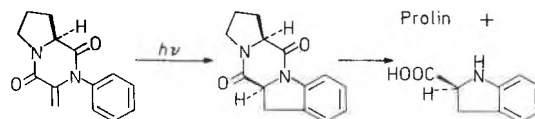
Schema 4



Schema 5



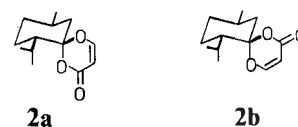
Schema 6



Schritten eine komplizierte, biologisch aktive Substanz enantiomerenrein aufgebaut wird (Schema 5).

Überhaupt scheint nun, nachdem jahrelang nur geringe Fortschritte gemacht worden waren, der Durchbruch zur Anwendung photochemischer Reaktionen für die Synthese von enantiomerenreinen Produkten gelungen. Dabei werden oft bewährte Hilfsstoffe aus der thermischen Chemie übernommen, oder es werden für die Photochemie «massgeschneiderte» Verfahren entwickelt. Beide Wege wurden in Como vorgestellt. *Kaneko* verwendete Menthol als chiralen Hilfsstoff für den electrocyclischen Ringschluss des 2-Pyridons. *D. Döpp* (Universität Duisburg) konnte die photochemische Diels-Alder-Reaktion substituierter Naphthaline mit captodativen Olefinen so modifizieren, dass sie nach Abspaltung einer chiralen Hilfsgruppe (dem Endersschen SAMP oder RAMP) zu praktisch enantiomerenreinen Produkten führt. In die Kategorie der massgeschneiderten Verfahren gehören auch die von *A. Palomer-Benet* aus der Gruppe *Demuth* vorgestellten Arbeiten. Der Chromophor einer  $\beta$ -Ketocarbonsäure, die in ihrer Enolform vorliegt, wird spirocyclisch an den chiralen Hilfsstoff gebunden. Bei der Herstellung des Spirocyclus entstehen zwei Diaste-

reomere (**2a** und **2b**), die leicht chromatographisch getrennt werden können. Am

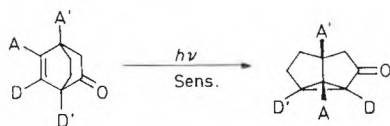


Beispiel der Synthese von (+)-Grandisol und der Herstellung eines Vorläufers von Brefeldin A durch die Mülheimer Gruppe konnte die Nützlichkeit dieser Spirocyclen demonstriert werden. Die Attraktivität des geschilderten Konzepts wurde noch dadurch unterstrichen, dass auch die Gruppe an der Sendai University die spirocyclisch verknüpften Chromophore mit Erfolg zur Synthese von Corey-Lacton verwendet hatte.

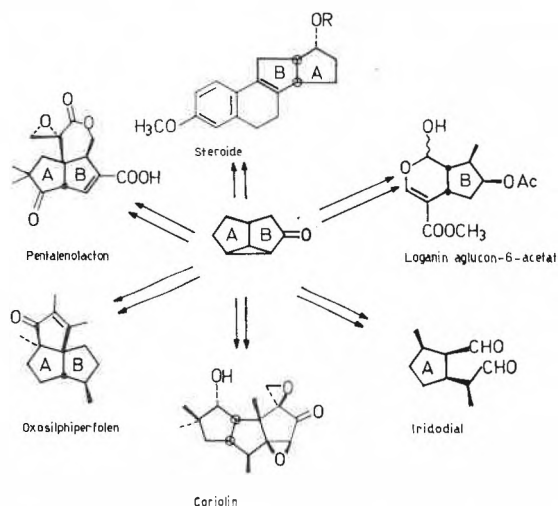
Über eine ganz andere Photoreaktion und deren Anwendung zur Herstellung von enantiomerenreinen Produkten berichtete *A. Roloff* (Ciba-Geigy, Basel). Indolin-2-carbonsäure ist in guten Ausbeuten enantiomerenrein erhältlich, falls zur Enamid-Photocyclisierung ein Diketopiperazin eingesetzt wird (Schema 6). In einer ersten Serie von Versuchen mit natürlich vorkommenden Aminosäuren erwies sich (wieder einmal) Prolin als besonders geeignet, um gute Diastereoselektivitäten zu erreichen. In einem zweiten Schritt wurde dann optisch aktive Indolin-2-carbonsäure als Hilfsstoff benutzt, und auch hierbei konnten ausgezeichnete Diastereoselektivitäten erreicht werden. Somit war eine «chirale Proliferation» (aus eins mach zwei) gelungen. Auch wenn die Gesamtausbeuten noch zu wünschen übrig lassen, das Konzept ist sehr schön.

Als zweiter Vertreter der Industrie berichtete *T. Oppenländer* (Hoffmann-La Roche, Basel) über umfassende photochemische Untersuchungen von Heilmitteln. Zuerst führte er an einer Reihe von Pharmazeutika vor, mit welchen lichtinduzierten Reaktionen man rechnen muss. Dann erläuterte er In-vitro-Testverfahren, die schon frühzeitig, ohne Einsatz von Ver-

Schema 2



Schema 3



suchstieren, auf eventuelle Phototoxizitäten hinweisen. Schliesslich zeigte er, dass diese Testverfahren sogar zur Entdeckung von neuen Phototransformationen führen können.

V. Balzani (Università di Bologna) machte an vielen Beispielen deutlich, dass wir zunehmend komplexere Systeme untersuchen müssen, wenn wir in Zukunft wesentliche Eigenschaften natürlicher Systeme imitieren wollen.

Von allen Teilnehmern wurde das Ambiente der Konferenz und vor allem die Möglichkeit zur Kontaktaufnahme über die Landesgrenzen hinweg sehr gelobt. Es bleibt zu hoffen, dass Como der Auftakt für eine Reihe weiterer gemeinsamer Tagungen der Photochemiker aus europäischen Ländern gewesen ist.

Reinhard Neier

### TWI-Nachdiplomkurs Gentechnik:

## Biotechnologie in Schulen und Industrie der Schweiz

Winterthur, 25. März 1988

Eine Vortragstagung mit Gastreferenten wird im Rahmen des Nachdiplomkurses Gentechnik an der Abteilung für Chemie des Technikums Winterthur Ingenieurschule am 25. März 1988, 13–17 Uhr, im Hörsaal L 200 stattfinden.

#### Programm:

Prof. Dr. W. Arber, Biozentrum der Universität Basel: «Mechanismen biologischer Evolution»

Prof. Dr. A. Fiechter, Institut für Biotechnologie der ETH Zürich: «Verfahrensentwicklung und Applikation von Biotechnologie auf der Stufe Hochschule»

Prof. Dr. J. Nüesch, Ciba-Geigy AG, Basel: «Die Bedeutung der Biotechnologie in der angewandten Forschung»

PD Dr. A. Einsle, Sandoz AG, Basel: «Aspekte der Entwicklung und Produktion eines biotechnologischen Wirkstoffs in der Industrie»

#### Schlussdiskussion

- Kontakt: Prof. Dr. G. Wolf  
Abteilung für Chemie TWI  
Postfach  
CH-8401 Winterthur  
Tel.: (052) 82 63 23

## Personalia

### Ernennungen

Rudolf Frei, Dr. Ing., Leiter der Sicherheitsdienste der Mettler Instrumente AG, wurde vom Regierungsrat des Kantons Basel-Stadt auf den 1. April 1988 zum Leiter der neuen Abteilung «Chemiesicherheit, Gift und Umwelt» des Kantonalen Laboratoriums gewählt.

Roland H. Gisler, Dr. phil., Privatdozent für Zellbiologie an der Universität Basel und Mitglied des Basel Institute for Immunology, wurde zum ausserordentlichen Professor gewählt.

Howard Riezman, Ph. D., Leiter einer Forschungsgruppe am Schweizerischen Institut für Experimentelle Krebsforschung in Epalinges, wurde zum persönlichen Ordinarius für Biochemie am Biozentrum der Universität Basel gewählt.

### Beförderungen in der Industrie

«Wissenschaftlicher Experte» und «Experte» sind als firmeninterne Titel (Ciba-Geigy, Hoffmann-La Roche) Auszeichnungen für wissenschaftliche bzw. andere Leistungen, deren Bedeutung einer Beförderung in den Direktorenrang entspricht.

Vom Verwaltungsrat und der Konzernleitung der Ciba-Geigy AG, Basel, wurden auf den 1. Januar 1988 ernannt:

- zu Wissenschaftlichen Experten  
Dr. Jean-Marie Adam  
Dr. Gillian R. Bullock  
PD Dr. Edith Ebert  
Dr. Bruno Kamber  
Dr. Dieter Lohmann  
Dr. Johann Rody  
Dr. Peter Waldmeier  
Dr. Gert Witthaus
- zu Technischen Experten  
Walter Badertscher, Chem. HTL  
Dr. Jean-René Barman  
Dr. Peter Flatt  
Dr. Ernst Neuenschwander  
Dr. Josef Pfeifer
- zum Experten für Informatik  
Dr. Hans-Jürgen Rieche
- zum Experten für Arbeitsmedizin  
Dr. Erich Schnurrenberger

Vom Verwaltungsrat und der Konzernleitung der F. Hoffmann-La Roche & Cie. AG, Basel, wurden auf den 1. Januar 1988 ernannt:

- zu Wissenschaftlichen Experten  
Dr. Richard Barner  
Prof. Dr. Hanns Möhler  
Dr. Horst Pauling  
Dr. Albert Pfiffner  
Dr. Karlheinz Pfoertner  
Dr. Richard Salkeld

Vom Verwaltungsrat und der Konzernleitung der Sandoz AG, Basel, wurden auf den 1. Januar 1988 ernannt:

- zu Abteilungsdirektoren  
Dr. Anton R. Hupfau (PH)  
Dr. Victor Sanahuja (CHEM)  
Dr. Gottlieb Zwimpfer (STHV)
- zu stellvertretenden Direktoren  
Dr. Christoph Buxtorf (AGR)  
Prof. Dr. Pierre Krupp (PH)  
Dr. Janos Pless (PH)  
Dr. Rolf Soiron (AGR)

### Habilitationen

Daniel Schümperli, Dr., Lehrbeauftragter an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich, erhielt die *venia legendi* für das Gebiet «Molekularbiologie».

### Geburtstage

Marc R. Bachmann, Dr., Prof. für Lebensmittelwissenschaft an der ETH Zürich, feiert am 01.03.88 den 60. Geburtstag.

Henri Gut, Chemiker HTL, Hettlingen, Mitglied des SchV, feiert am 04.03.88 den 65. Geburtstag.

Fritz Schneider, Dr. Ing. Chem., Magden, Mitglied des SchV, feiert am 14.02.88 den 65. Geburtstag.

Winfried Sturm, Dr. rer. nat., Goldach, Mitglied des SchV, feiert am 10.02.88 den 60. Geburtstag.

## Mitteilungen der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (SCG)

### Frühjahrsversammlung 1988 in Genève

Am Freitag, den 18. März dieses Jahres, wird die SCG-Frühjahrsversammlung im Grand Auditorio des Centre Interprofessionel (CIP), 98, rue de St. Jean stattfinden.

#### Symposium «Stereoselectivity in Organic Synthesis»

- 10.15 Geschäftlicher Teil
- 10.45 G. Quinkert, Universität Frankfurt am Main: «Stereoselectivity in Natural Product Synthesis»
- 11.45 Übergabe der Preise der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft 1988  
Werner-Preis: Dr. E. Roduner, Universität Zürich  
Paracelsus-Preis: Prof. F. H. Westheimer, Harvard University, Cambridge, MA  
F. H. Westheimer:  
«Bio-Organic Chemistry in Retrospect»
- 12.45 Mittagspause
- 14.30 S. Masamune, MIT, Cambridge, MA:  
«Asymmetric Synthesis and its Applications»
- 15.30 W. Oppolzer, Université de Genève:  
«Metal-Directed Stereoselective Functionalizations and Cyclizations of Alkenes in Organic Synthesis»
- 16.30 R. Noyori, Nagoya University;  
«Homogenous Asymmetric Hydrogenation»
- 17.30 Schluss der Versammlung

#### Information/Kontakte:

- Dr. E. Sundt, Sekretär der SCG  
Firmenich S.A.  
Case Postale 239  
CH-1211 Genève 8

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SchV)

### Neue Mitglieder

Bucher Urs, stud. chem. (ETH Zürich), Tramstrasse 121a, 5034 Suhr.

Melzer Horst, Dr. rer. nat. (Technische Universität München), Steintalstrasse 3, 9400 Rorschach.

Pietzonka Thomas, Chemiker HTL/stud. ETH (Technikum Winterthur, ETH Zürich), Hulfteggstrasse 13, 8400 Winterthur.

Previdoli Felix, Dr. sc. nat. (ETH Zürich), Rhonensandstrasse 24, 3900 Brig.

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des SchV zu richten.

# Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

## Hydrophobe Katalysatoren für Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktionen in industriellen Prozessen

Nach einem Vertrag mit der Atomic Energy of Canada Ltd. erwirbt Sulzer, Winterthur, die Lizenz für die kommerzielle Anwendung eines hydrophoben (wasserfesten) Katalysators für Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktionen. Bereits früher war über die Verwendung von wasserbeständigen Katalysatoren zum Trennen von Wasserstoffisotopen ein Kontrakt zwischen diesen Partnern geschlossen worden.

Die Technologie basiert auf einem Verfahren, mit dem Edelmetallkatalysatoren «wasserfest» gemacht werden. Entdeckung und Entwicklung des Verfahrens stammen aus den Chalk River Nuclear Laboratories von AECL. Im Gegensatz zu den bis heute üblichen Edelmetallkatalysatoren verlieren die hydrophoben Katalysatoren auch in feuchter Atmosphäre oder in Wasser ihre Wirkung nicht. Dies führt zu folgenden Vorteilen:

- niedrige Betriebstemperatur (40–80 °C);
  - feuchte Gase können ohne Vorwärmung behandelt werden;
  - Gasströme mit hohen Wirkstoffkonzentrationen können ohne Zugabe von Inertgas behandelt werden;
  - Wasserstoff kann selektiv aus jedem beliebigen Kohlenwasserstoff-Gemisch verbrannt werden.
- Die erste kommerzielle Anwendung ist die Rekombination von Wasserstoff und Sauerstoff in Kernkraftwerken. Weitere Anwendungsgebiete sind die Gasreinigung und die Entfernung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Gasgemischen.

► Gebrüder Sulzer AG, CH-8401 Winterthur, Tel.: (052) 81 40 70.

Leserdienst 52

## Erfahrungsaustausch im Streben nach sicherer Chemie und optimierten Prozessen

Am 19. und 20. Oktober 1987 fand in Appenzell ein internationales Treffen von Anwendern der Reaktionskalorimetrie statt. Mehr als 50 Chemiker und Chemie-Ingenieure aus Europa und den USA waren der Einladung von Mettler Instrumente AG gefolgt, hier zum ersten Mal ihre Erfahrungen bei der Anwendung des Reaktionskalorimeters Mettler RCI auszutauschen. Dieser computergesteuerte Laborreaktor, eine gemeinsame Entwicklung von Ciba-Geigy und Mettler, dient der Erarbeitung und Optimierung von chemischen Prozessen in bezug auf Wirtschaftlichkeit und Sicherheit. Dass in diesen Gebieten die Hauptanwendung liegt, bestätigten auch die Themen der Vorträge, die von den Teilnehmern gehalten wurden. Die anwesenden Benutzer kamen aus der chemischen Prozessentwicklung, aus Forschungs- und Sicherheitslaboratorien (staatlich und privat) sowie von Universitäten und Fachhochschulen.

Geschätzt wurde vor allem das breite Spektrum der präsentierten Applikationen und die damit aufgezeigten weiteren Einsatzmöglichkeiten des RCI-Systems.

Aus verschiedenen Präsentationen ging hervor, dass sich die Anschaffungskosten für das Reaktionskalorimeter nach kurzer Zeit amortisieren. Dies dank Einsparungen aus optimierten Prozessen oder indem Versuchsreihen zur Lösung von Problemen stark reduziert werden konnten. Andere Vorträge zeigten auf, wie anhand der ermittelten Detailkenntnisse Risikofaktoren erkannt und bei weiteren Versuchen im repräsentativen Maßstab minimiert werden konnten.

► Mettler Instrumente (Schweiz) AG, Greifensee-Strasse 25, CH-8604 Volketswil, Tel.: (01) 945 16 16, Telex: 828 844 mech ch

Leserdienst 59

## Tragbares Trübungsmessgerät

Die Novasina-Trübungsmessgeräte NTM eignen sich für die Bestimmung von Trübung durch Suspensionen oder Emulsionen. Mit zwei Modulen wird der Trübungsbereich von 0,2 bis 20 000 NTU erfasst. Somit erübrigt sich die Verdünnung von Messproben mit hoher Trübung. Die Trübungsmessgeräte NTM dienen der Bestimmung von Trübungen in Wasser, Abwässern, Bier und Wein, Käseausfällung, Suspensionen in Hydraulik- und Schmieröl etc. Die robuste Ausführung des Geräts ermöglicht den Einsatz im Laboratorium, in der Fabrikation und im Felde.

**Messprinzip:** Von der eingetauchten Sonde und der darin enthaltenen, besonders angeordneten Faseroptik tritt ein modulierter Infrarotlichtstrahl in die Flüssigkeit und wird von den Suspensionen reflektiert. Als Mess-Signal wird die im Winkel von 180° reflektierte Lichtmenge von einer Photodiode empfangen und verstärkt. Der Messwert auf dem LC-Display wird direkt in der Trübungseinheit NTU angezeigt. Dieses Verfahren hat wesentliche Vorteile gegenüber den herkömmlichen Messmethoden, so zum Beispiel:

- Die Ausnutzung der Streulichtreflexion von 180° eliminiert eine Lichtdämpfung durch die Flüssigkeit;
- unempfindlich gegen Tages- bzw. Fremdlicht;
- breiter Linearbereich;
- sehr grosser Messbereich.

Der Trübungsmessgerät inklusive Netzadapter (Ladegerät) und Eichstandard wird in einem handlichen Tragkoffer geliefert.

► Novasina AG, Talstrasse 35–37, CH-8808 Pfäfers, Tel.: (055) 47 65 65, Telex 876 245 sina ch.

Leserdienst 54

## Pyrojektor

Der sogenannte Pyrojektor besteht aus einem digital gesteuerten, isothermen Ofen, der die Pyrolyse von Substanzen bis zu einer maximalen Temperatur von 900 °C ermöglicht. Durch die Pyrolysekammer fließt das Trägergas mit konstantem Druck. Dadurch ist die Reproduzierbarkeit der Pyrolysebedingungen gewährleistet. Der Pyrojektor kann problemlos an die meisten Gaschromatographen angeschlossen werden. Das Besondere am Pyrojektor ist, dass die Probe durch ein Septum direkt in den Ofen eingespritzt und nach der Pyrolyse zusammen mit dem Trägergas – ohne Kontamination oder Verlust – auf die Säule geschickt wird.

► Infochroma AG, Baarerstrasse 57, CH-6300 Zug, Tel.: (042) 21 22 88, Telex: 86 87 01 info ch.

Leserdienst 56

## Der schnellste magnetisch-induktive Durchflussmesser

Bisher nicht gekannte Möglichkeiten in der Durchflusstechnik bietet der neue magnetisch-induktive SPEEDMAG von Endress + Hauser AG. Der in seinem Namen enthaltene Begriff «Geschwindigkeit» ist berechtigt, denn der SPEEDMAG verfügt über die bislang unerreichte Abtastfrequenz von bis zu 250 Hz. Er ist damit rund 5mal schneller als vergleichbare MID's. Er ist die ideale Messeinrichtung für das Abfüllen kleiner Flüssigkeitsmengen, für schnelle Regelungen sowie für die korrekte Erfassung auch unstabiler Durchflüsse. Typische Anwendungen ergeben sich in der Lebensmittel- sowie in der chemischen und pharmazeutischen Industrie. Auch Anwendungen im Ex-Bereich sind möglich.

Die komplette Messeinrichtung besteht aus dem verschleiss- und wartungsfreien, CIP-reinigungsfähigen Messaufnehmer mit mikroprozessorgesteuerter Vor-Ort-Elektronik und dem ebenfalls mikroprozessorgesteuerten Auswertegerät für Wartenmontage, das bis zu 1000 m vom Messaufnehmer entfernt montiert werden kann.

Der Messaufnehmer kann mit Schlauchanschluss, Schweißstutzen, Innen- oder Aussengewinde oder als flanschlose Ausführung den örtlichen Gegebenheiten optimal angepasst werden.



► Endress + Hauser AG, Sternenhofstrasse 21, CH-4153 Reinach, Tel.: (061) 76 15 00.

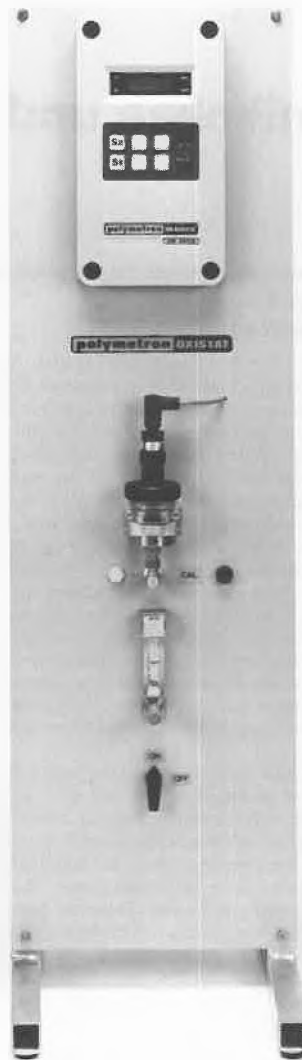
Leserdienst 60



## Messung von Sauerstoff und Hydrazin in Kesselspeisewasser

Die kontinuierliche Messung von gelöstem Sauerstoff im Wasser/Dampf-Kreislauf mit dem neuen OXISTAT (im Bild links) zeichnet sich besonders durch die Betriebssicherheit und Einfachheit aus. Das eingebaute Eichsystem, bestehend aus einer Faraday-Zelle, ermöglicht die Eichung direkt im ppb-Messbereich. Die Messung mit dem OXISTAT beruht auf dem Prinzip einer membranbedeckten elektrochemischen Zelle. Bei der Konstruktion der Messzelle wurde besonders auf eine lange Lebensdauer der Membran und ihren einfachen Austausch Wert gelegt. Kurze Ansprechzeiten auf Änderungen des Sauerstoffgehalts sind besonders wichtig zur Erkennung von Lufteinbruch in den Wasser/Dampf-Kreislauf. Einstellbare Messbereiche von 0–20 ppb bis 0–2000 ppb erfüllen die Anforderungen der Anwender. Temperaturkompensierte Messwerte werden durch ein LCD digital angezeigt. Das galvanisch getrennte Ausgangssignal kann direkt einem Computer zur Datenverarbeitung zugeführt werden. Zwei einstellbare Grenzwerte ermöglichen die Signalisation von minimalen und maximalen Konzentrationen. Die kompakte Bauweise erleichtert die Montage, sei es direkt im Probenahmesystem oder einem Geräte rack.

Für die Messung und Überwachung von Hydrazin im Wasser/Dampf-Kreislauf empfiehlt sich das neue Analysengerät HYDRASTAT (im Bild rechts). Die hierbei angewendete Dreielektroden-Amperometrie ergibt einen äusserst stabilen Nullpunkt und eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit. Probenförderung und -konditionierung ohne Pumpen reduzieren den Wartungsaufwand und ermöglichen eine kostengünstige Konstruktion. Die kompakte Messzelle ist so konstruiert, dass durch die Probenströmung Teflon-Kugeln stets in Bewegung gehalten werden. Durch die Rotationsbewegung erfolgt eine stetige Selbstreinigung und Aktivierung der Messelektroden-Oberfläche. Messwertverfälschungen durch Ablagerung von Magnetit werden dadurch vermieden. Der Analysen- und Elektronikteil ist auf einer montagefreundlichen Platte befestigt. Eine Digitalanzeige gibt den jeweiligen Messwert in ppb an. Dieser steht auch als galvanisch getrenntes Ausgangssignal zur Verfügung. Zwei über den Messbereich von 0–200 ppb/0–2000 ppb einstellbare Grenzwerte dienen zur Signalisation bei Über- und Unterschreiten einer geforderten Konzentration.



► Polymetron AG, Chemische Mess- und Analysetechnik, CH-8617 Mönchaltorf, Tel.: (01) 949 11 11, Telex: 828 538.

Leserdienst 53

## 10. Internationales Brown-Boveri-Symposium über «Process Technologies for Water Treatment»

Am 21. und 22. September 1987 fand im Brown-Boveri-Forschungszentrum in Baden ein wissenschaftliches Symposium über neue Technologien in der Wasseraufbereitung statt, an welchem 110 Wissenschaftler und Ingenieure aus 13 Ländern teilnahmen. Es war das Ziel des Symposiums, die Fortschritte bei den Grundlagen und der Anwendung physikalisch-chemischer Wasserbehandlung zu diskutieren und neue Impulse für die interdisziplinäre Forschung auf diesem Gebiet zu vermitteln.

Die intensive Nutzung von Trinkwasserreserven führt besonders in niederschlagsarmen Regionen dazu, dass die Qualität des Grund- und Oberflächenwassers abnimmt und zusätzliche Verfahrensstufen sowohl bei der Trinkwasseraufbereitung als auch bei der Abwasserbehandlung notwendig werden. Moderne Membranverfahren bieten eine wirtschaftliche Lösung zur Entsalzung von brackigem Wasser und zur Reduzierung des Nitratgehalts von Trinkwasser. Sie werden auch zunehmend für die Entfernung organischer Stoffe aus Abwässern benutzt. Elektrochemische Verfahren eignen sich zur selektiven Entfernung von Schwermetallen und zur oxidativen Behandlung hochbelasteter Abwasser. Ozon, in modernen, leistungsfähigen Ozongeneratoren produziert, spielt eine wichtige Rolle in der Wasseraufbereitung als umweltverträgliches Oxidationsmittel und Desinfektionsmittel. Neue Verfahren werden verfügbar, um die Qualitätsanforderungen an

ultrareines Wasser für die Elektronik- und Pharmaindustrie und für Kesselspeisewasser in Kraftwerken zu erfüllen. Die Vorträge des Symposiums vermittelten einen Überblick über den Stand der Technik und über noch in Entwicklung stehende Innovationen.

Das wissenschaftliche Programm der Tagung umfasste 12 Themen:

- Water Treatment;
- Reverse Osmosis for the Separation of Inorganic and Organic Components from Solutions;
- Electrodialysis;
- Reactor Design for Electrochemical Water Treatment;
- Advanced Ozone Generation;
- The Chemistry of Ozone in Water;
- Disinfection with UV-Radiation;
- Ozone in Water Treatment Process;
- Ultrapure Water Systems for Semiconductor Manufacturing;
- Application of Electrochemical Ozone Generators in Ultrapure Water;
- Wastewater Problems in the Chemical Industry;
- Water Management in Power Stations.

Die Vorträge und Diskussionsbeiträge werden als Buch veröffentlicht: S. Stucki (Ed.): *Process Technologies for Water Treatment*, Plenum Press, New York (1988).

► Asea Brown Boveri AG, CH-5401 Baden, Tel.: (056) 75 53 08.

Leserdienst 55

### Erfolgreicher Verkaufsleiter sucht Zusammenarbeit mit Chem. Labor, evtl. Chemiker

welche im Haar- und Körperpflege-Bereich spezialisiert sind. Evtl. finanz. Beteiligung.

Erste Kontaktnahme unter  
Chiffre US 1039 ofa  
Orell Füssli Werbe AG,  
Postfach 8610 Uster

Leserdienst Nr. 13

### Software-Entwicklung

in:

C, Pascal, Modula-2  
UNIFY, ZIM  
UNIX, QNX, MS-DOS

(lic. phil. II)  
Tel. 041/55 93 29

Leserdienst Nr. 14



### «Lumicon», das neue Konzept in der Luminometrie

Das Luminometer «Lumicon» ist sowohl für Untersuchungen der Biolumineszenz, bakteriellen Lumineszenz wie auch Chemilumineszenz und Phagozytose geeignet.

Optimale Kombination von moderner Hard- und Software erlaubt neben der üblichen Repeat- und Peak-Messung durch spezielle Software auch jeglichen Einsatz in der Routine.

Für den Forscher besonders interessant sind die Anwenderprogramme für Peak-Messungen, kontinuierliche Messungen, Kinetik- und Integral-Berechnungen, Kurvengrafik etc.

Programme für Phagozytose-Lumineszenz, «Luminescence Immuno Assays» (LIA), ATP- und CK-Messungen vereinfachen die Routinearbeit.

Anwender können laufende Erweiterungen der Software erwarten.

► Exklusivvertretung für die Schweiz: Kontron Instruments AG, Bernerstrasse Süd 169, CH-8010 Zürich, Tel.: (01) 435 41 11.

Leserdienst 58

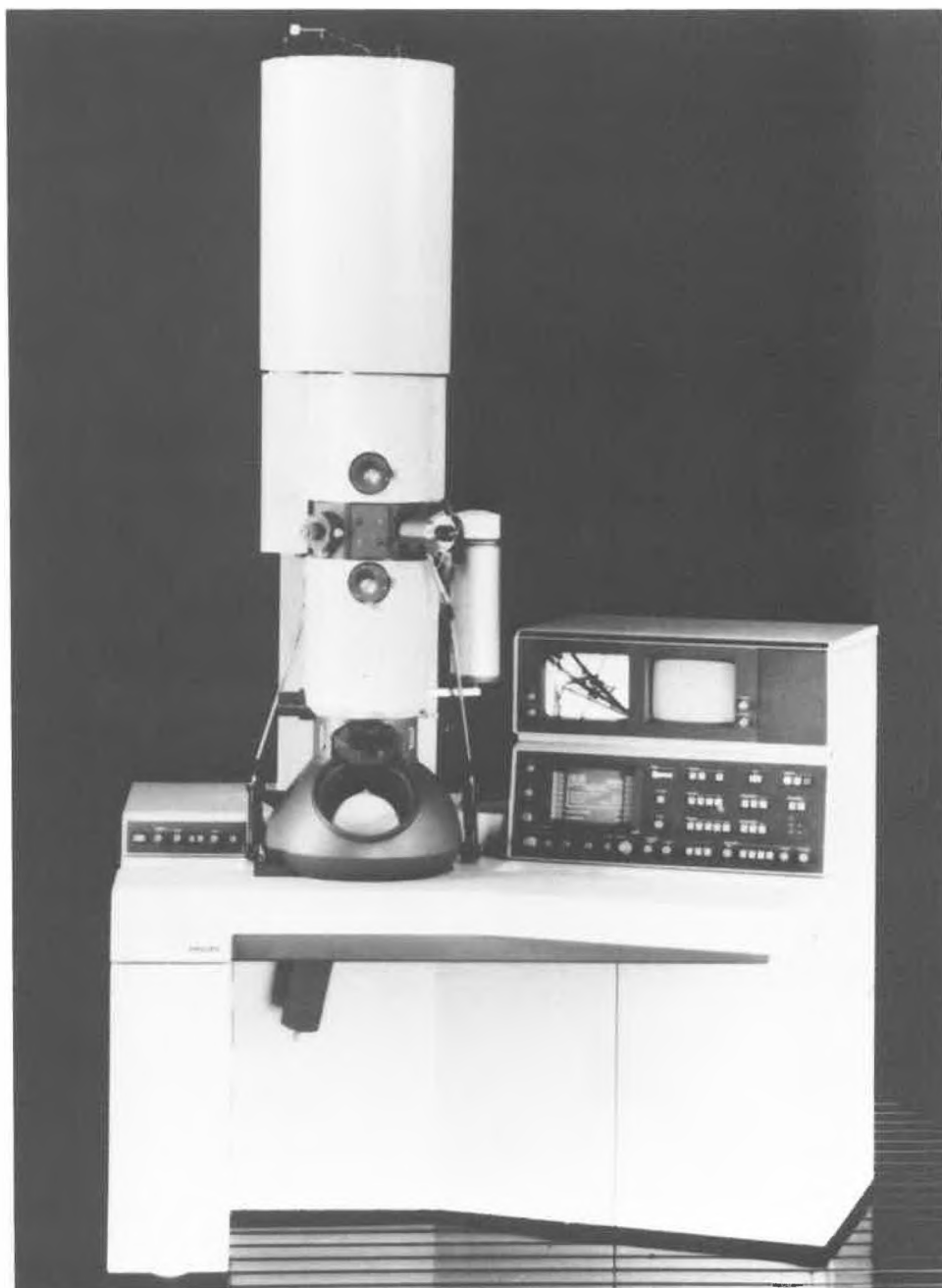
### Ein neues 300 kV-Elektronenmikroskop für Höchstauflösung und Analyse

Mit dem Elektronenmikroskop CM 30 ergänzt Philips seine neue Generation der TEM/STEM-Geräte. Herausragendes Merkmal dieses Transmissionsmikroskops ist neben der hohen Beschleunigungsspannung von 300 kV und einer erstklassigen Elektronenoptik ein völlig neu entwickeltes Bedienungskonzept. Die hohe Beschleunigungsspannung ermöglicht es dem Elektronenmikroskopiker, dickere Schichten zu durchdringen und eine höhere Auflösung zu erzielen. Auch in der hochauflösenden Abbildung von Strukturen – eine Punktauflösung von 0.23 nm ist erreichbar – können die analytischen Möglichkeiten des CM 30 voll genutzt werden.

Die abbildenden und analytischen Möglichkeiten des CM 30 werden allen Anforderungen der Grundlagenforschung und angewandten Forschung gerecht. Das umfasst z. B. hochauflösende Abbildung, kleinen Strahldurchmesser, Beugung mit konvergentem Strahl und grossem Projektionswinkel oder Rastertransmissionsbetrieb (STEM) mit Hell- und Dunkelfeldabbildung. Bei Bedarf kann das Gerät mit Zusätzen zur Röntgenmikroanalyse (EDX), mit einem Energieverlustspektrometer (EELS) oder durch Software zum hybriden TEM-SCAN-Betrieb ergänzt werden. Trotz dieser Erweiterungsmöglichkeiten bleibt der kompakte Aufbau des Gerätes erhalten.

Die Bedienung des Mikroskops ist durch die klare und übersichtliche Gliederung des Bedienungspultes sowie eine weitgehende Reduzierung der Bedienelemente sehr einfach. Neben den vertrauten Bedienelementen wird im CM 30 ein neu entwickelter, interaktiver Kontrollschirm verwendet, der den schnellen Zugriff auf alle Geräteparameter und Betriebsarten ermöglicht. Verwirklicht werden konnte dieses Bedienungskonzept durch den Einsatz eines intelligenten Microcontrollers. So wird zum Beispiel für die Scharfstellung in allen Betriebsarten der «focus»-Knopf benutzt; Abbildungskorrektur und Justierung des Mikroskops werden in allen Betriebsarten über zwei Multifunktionsknöpfe immer logisch-richtig vorgenommen. Mit dem Microcontroller ist ein neues Meßsystem integriert worden, das die Online-Bestimmung von Partikelgrößen oder Gitterabständen aus Beugungsdiagrammen ermöglicht.

Das Zentrum des elektronenoptischen Systems bildet die für Philips patentierte TWIN-Linse. Dieses Linsenkonzept ermöglicht grosse Kippwinkel und kleinste Strahldurchmesser und garantiert durch den geringen chromatischen Linsenfehler ein sehr hohes Auflösungsvermögen. Das chromatisch korrigierte Vergrößerungssystem überträgt die primäre Abbildung der TWIN-Linse mit geringstem Verlust auf den Beobachtungsschirm. Diese Abbildungseigenschaften und die hohe Beschleunigungsspannung gewährleisten, dass auch dicke Proben mit höchster Schärfe abgebildet werden.



► Philips AG, Allmendstrasse 140, Postfach, CH- 8027 Zürich, Tel. (01)488 22 11.

Leserdienst 51

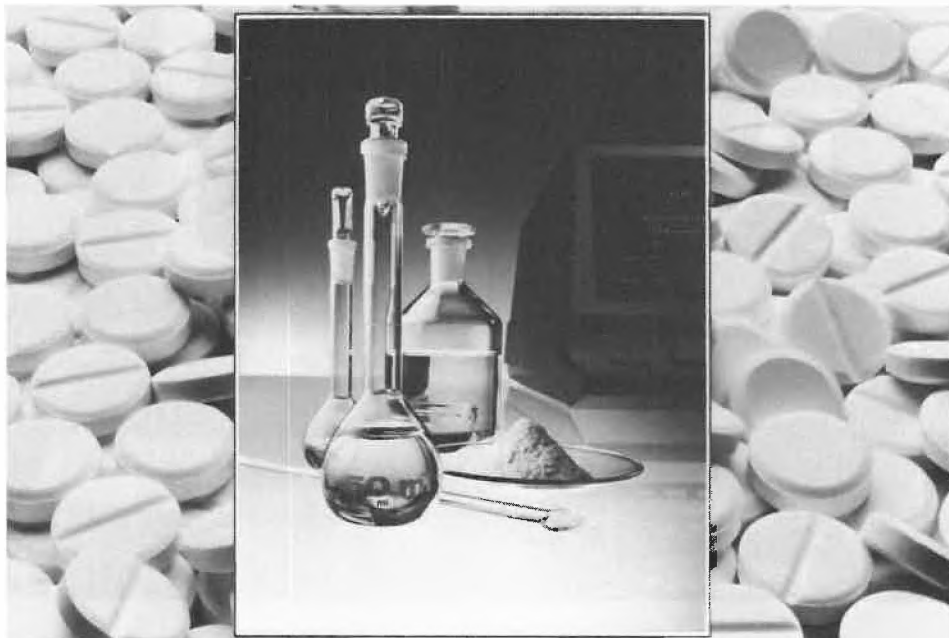
### Kostenlose Applikations-Schriften für Pharma-Analysen

Radiometer hat eine neue Applikationssammlung für die pharmazeutische und anverwandte Industrie herausgegeben. Alle Analysenanleitungen sind als Komplettsammlung oder einzeln kostenlos erhältlich. Einige typische Beispiele: Lipase- und Esterase-Aktivität, Analyse von stickstoffhaltigen Pharmazeutika, Schwermetallabgabe aus Kunststoffgefässen, Neutralisierungsaktivität von Antacida, Kaliumbestimmung in Tabletten, Sulfonamide in Pharmazeutika, Chlorid in Infusionslösungen, Wasser in Lotion, Vitamin C, Protease-Aktivität, Fluorid in Zahnpasta, Ammonium in salzhaltigen Injektionslösungen.

Die verschiedenen Analysen basieren auf potentiometrischen Methoden wie Direkt-Potentiometrie, Titration, pH-STAT oder potentiometrische Strippinganalyse. Radiometer bietet ein grosses Spektrum an Analysengeräten von höchster Präzision an sowie vielfältiges Zubehör, Elektroden und Kalibrierlösungen, die auch für die beschriebenen Applikationen verwendet werden können.

► IG Instrumenten-Gesellschaft AG, Räfifelstrasse 32, CH-8045 Zürich, Tel.: (01) 461 33 11.

Leserdienst 61



### Die neue Mettler AE240 – ein Klassiker unter den Analysenwaagen

Die neue vollelektronische Analysenwaage AE240 von Mettler ist eine klassische Zweibereichswaage, basierend auf modernster Wägetechnologie. Der Semimikrobereich umfasst 0...41 g mit einer Ablesbarkeit von 0.01 mg, der Makrobereich 0...205 g mit einer Ablesbarkeit von 0.1 mg.

Wie alle übrigen Analysenwaagen von Mettler verfügt auch die AE240 über eine einzige Bedienungstaste zum Ein- und Ausschalten, Nullstellen und Tарieren. Das Einwägen wird durch den DeltaDisplay wirkungsvoll erleichtert: beim raschen Zudosieren werden die zwei letzten Nachkommastellen unterdrückt, damit nur das wahrgenommen wird, was wirklich interessiert.

Der Wägeraum ist seitlich und von oben leicht zugänglich, so dass das Zudosieren, sei es von der Seite oder mit der Pipette von oben, auch bei grösseren Serien-Einwägungen praktisch ermüdungsfrei durchgeführt werden kann.

Für die Integration der Waage in ein Laborautomations-Konzept sind die notwendigen Vorkehrungen bei der AE240 getroffen. Sie lässt sich problemlos für die uni- oder bidirektionale Datenkommunikation mit einer RS232C-Schnittstelle, einer CL-Linienstrom-Schnittstelle oder einer IEEE488-Schnittstelle (alle als Option erhältlich) nachrüsten.



► Mettler Instrumente (Schweiz) AG, Greifensee-strasse 25, CH-8604 Volketswil, Tel.: (01) 945 16 16.

Leserdienst 57

WIR  
ZERSCHLAGEN  
KEIN  
PORZELLAN.  
WIR LIEFERN ES.



Porzellan spielt auch heute noch – im Zeitalter modernster Technologien – genauso wie vor zweihundert Jahren eine wichtige Rolle im Laboratorium. Darum sind wir stolz darauf, das Laborsortiment der weltbekannten Porzellan-Manufakturen (Haldenwangen und Staatlich Berlin) in der Schweiz exklusiv führen zu können. Wobei wir das Porzellan nicht zerschlagen. Sondern schnell und zuverlässig liefern.

Das ABS-Verkaufsprogramm orientiert sich an den Grundsätzen von Qualität und Wirtschaftlichkeit. Es wird ergänzt durch grosszügige Serviceleistungen, prompte Lieferbereitschaft und anwendungsbezogene Kundenberatung.

8953 Dietikon Postfach, Rüchligstrasse 20, Telefon 01 741 14 44, Telex 825 254, Telefax 01 740 66 42.  
4002 Basel Postfach, Munchensteinerstr. 87, Telefon 061 50 50 80, Telex 963 073, Telefax 061 50 57 45.  
1227 Carouge-Geneve, 16 rue des Moraines, Tel. 022 42 32 00, Téléfax 022 42 80 75.

ABS AUER BITTMANN SOULIÉ AG

**ABS**  
Bringt Qualität ins Labor

**ERWEITERTES  
EDITORIAL**

**TOPICAL  
COMMENTARY**

# Chemie und Umwelt – Wissen schafft Sicherheit

Andres F. Leuenberger\*



*Andres F. Leuenberger: Geboren 1938 in Basel. Volkswirtschaftliche Studien an der Universität Basel; Lizentiat der Hochschule St. Gallen für Wirtschafts- und Sozialwissenschaften; Dr. oec. Université de Neuchâtel. – 1968 Eintritt bei Hoffmann-La Roche, Abteilung für Internationale Koordination Pharma Marketing; 1970 Leiter des pharmazeutischen Marketings der Nippon Roche, 1973 President und Chief Executive Officer der Nippon Roche K. K., Tokyo; 1980 Mitglied der Konzernleitung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, 1981 Übernahme der Leitung der Pharma-Sparte, 1982 Stellvertretender Vorsitzender der Konzernleitung, 1983 Verwaltungsrat und Delegierter. – Derzeit Vizepräsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI).*

Die schweizerische chemische Industrie ist:

- ein Industriezweig mit gut 65 000 Beschäftigten, der zu den schweizerischen Exporten einen guten Fünftel beiträgt;
- ein Kosmos von mehreren hundert Unternehmen vom Kleinbetrieb bis zum international tätigen Konzern, dessen beste Auslandskunden die eigenen Betriebsstätten in aller Welt sind;
- ein Industriezweig auch, der von Arzneimitteln, Farben, Industriechemikalien, Bauchemikalien, Lebensmittelzusätzen bis zu Parfums und Aromen eine ungeheure Vielzahl von Produkten von zu meist hoher Wertschöpfung herstellt;
- ein Industriezweig endlich, der aus ganz

ursprünglichen menschlichen Bedürfnissen nach Gesundheit, Nahrung und Kleidung und aus dem Willen zum Schutz der Kulturpflanzen entstanden ist, und der sich heute dennoch in vielen Kreisen als einer der grossen Schädlinge der menschlichen Gesundheit und der Natur angeklagt sieht.

Es ist nicht ganz leicht, als Vertreter der gesamten chemischen Industrie für «die chemische Industrie» zu sprechen, weil es diese Industrie als monolithischen Block mit einheitlicher Meinung, Gesinnung und einheitlichen Interessen ganz einfach nicht gibt.

Es gibt aber doch einheitliche Züge, gemeinsame Probleme vor allem, und es gibt in dieser Industrie ohne wesentliche Ausnahme den festen Willen, die bestehenden Probleme zu lösen. Dieser Wille schliesst vor allem Lösungen ein, die in Zusammenarbeit mit allen, die den Fortschritt anstreben, entworfen *und auch realisiert* werden.

Zu den gemeinsamen Zügen der chemischen Industrie unseres Landes gehört die enge Verbindung zu den Naturwissenschaften und zur Medizin. Dieser Industriezweig ist ja ein direkter Abkömmling wissenschaftlicher Forschung und nicht etwa handwerklichen Ursprungs. Im Laufe der Zeit hat sich freilich das Spektrum weit über die Chemie hinaus geöffnet und ist interdisziplinär geworden: heute nennt man das gerne «ganzheitlich». Und diese Verbindung zwischen Industrie und Wissenschaft, wo immer sie betrieben wird, und sei sie den Grundlagen oder deren Anwendung verpflichtet, ist zu einer unlösbaren Schicksalsgemeinschaft geworden. Die Dualität Industrie/Hochschule bringt Früchte und erzeugt dauernde Spannung. Sie stellt beiden Partnern Aufgaben und setzt sie gegenseitiger Kritik und Kontrolle aus. Die Industrie kann ihre ökonomischen Ziele nicht unangefochten anstreben und die institutionelle Forschung ihr Wissen nicht im Elfenbeinturm mehr. Das gereicht beiden zum Vorteil.

Das zweite verbindende Element ist das Wissen um das Gefahrenpotential chemischer Prozesse und Produkte, welches auch dann existiert, wenn man nur die Natur analysiert, ihre Vielfalt zu verstehen und nachzuvollziehen sucht und täglich von ihr

lernt. Und daraus leitet sich wiederum ein ökonomischer Aspekt ab, der für uns alle gilt: Nur einwandfreie Verfahren, durchgeführt in verantwortungsbewusst geplanten, gebauten und unterhaltenen Anlagen durch geschulte und zuverlässige Mitarbeiter, sind sicher und ökonomisch. Dies gilt schon im unmittelbar betriebswirtschaftlichen Sinne, noch viel mehr aber, wenn wir die physische und die soziale Umwelt einbeziehen. Schäden, die aus unzureichender Beherrschung unserer Materie entstehen, reichen weit über materielle Verluste hinaus; sie erfassen alle Bereiche des menschlichen Lebens und des Zusammenlebens.

So ist es dann auch nicht verwunderlich, dass sich die chemische Industrie, insbesondere auch bei uns, in einem dauernden Lernprozess befindet – und dies in jeder Hinsicht. Selbstverständlich hat dieser Lernprozess geholfen, immer bessere und wirksamere Produkte auf den Markt zu bringen. Er hat aber auch ermöglicht, diese Produkte immer sicherer zu machen. Der Lernprozess hat auch im Bereich der Verfahrenstechnik, der Produktionssicherheit und des Umweltschutzes stattgefunden. Dies lässt sich sogar am Negativbeispiel nachweisen: Hätte es ihn nicht gegeben, wäre unsere Generation nicht mit Altlasten konfrontiert, die uns frühere Generationen wohl weniger aus Gleichgültigkeit, sondern schlicht aus mangelndem Wissen heraus hinterlassen haben.

Es ist unsere Aufgabe – und wir wissen das –, unseren Nachfolgern derartige Erfahrungen nach Möglichkeit zu ersparen. Aus diesem Grunde sind das geschärfte Umweltbewusstsein und die zunehmende Beachtung komplexer biologischer und ökologischer Zusammenhänge auch aus der Sicht der chemischen Industrie eindeutig als Fortschritt zu bewerten. Wir betrachten dies nicht als Belästigung, sondern als Herausforderung. Mühsam wird die Sache erst dann, wenn fundierte Sorge in lähmende Angst und Verantwortungsbewusstsein in Negativismus umschlägt, oder wenn ernsthafte, aber lösbare Sachprobleme zu politischen und ideologischen Zwecken missbraucht werden.

Zwischen dem wachsenden gesellschaftlichen Risikobewusstsein und der Sensibilisierung der Verbraucher für umweltver-

\* Korrespondenz: Dr. A. F. Leuenberger  
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG  
Grenzacherstrasse  
CH-4002 Basel

trägliche und gesundheitsbewahrende Produkte einerseits und der Politik chemischer Unternehmen andererseits muss und darf es keinen grundsätzlichen Zielkonflikt geben. Schliesslich wollen wir Produkte entwickeln und verkaufen, die dem Verbraucher nützen, und die von ihm akzeptiert werden. Dies erfordert auch die ständige Beobachtung der ausgesprochenen und noch latenten Bedürfnisse der Verbraucher. Nicht nur die Verfahrenstechnik und die Produktentwicklung, die Sicherheitstechnik und die Ökologie haben neue Parameter in ihre Arbeit einzubringen, sondern auch die Marktforschung und das Marketing. Täten wir das nicht, produzierten wir an den Bedürfnissen und damit am Markt vorbei.

Wir alle, vornehmlich

- die Verantwortlichen in der chemischen Industrie,
- die chemisch-technischen Fachleute, repräsentiert durch die Expertenkommission für Sicherheit in der Chemischen Industrie der Schweiz (ESCIS) und den Schweizerischen Chemiker-Verband (SchV),

wollen uns bewusst bleiben, dass unsere Tätigkeit nicht Selbstzweck ist, sondern dass sie im Dienste des Menschen und seiner Gesundheit stehen muss. Das hat zwar auch in früheren Zeiten niemand ernsthaft bestritten, aber wir haben gelernt, dass wir das Spektrum erweitern und den Zeithorizont weiter spannen müssen. Und wenn wir als Menschen für den Menschen wir-

ken wollen, so muss uns ebenso bewusst bleiben, dass es ein Risiko Null niemals geben kann.

Sicherheit ist überall im menschlichen Leben und ganz besonders im Bereich industriellen Wirkens eben streng genommen nicht ein Zustand, sondern ein Prozess: ein dauerndes Streben nach Vervollkommnung, das nur erfolgreich sein kann, wenn wir gegenüber Neuem offen bleiben und Ideen anderer aufnehmen. Zu diesen ändern gehören – ich nenne nur Beispiele –

- die staatlichen Behörden, deren Vertreter uns sowohl als Gesprächspartner als auch in Kontrollfunktionen begegnen, und die wir anerkennen als Vertreter des demokratischen Gemeinwesens, zu dem wir stehen und in dessen Auftrag sie handeln;
- Kunden, Konsumenten und letztlich die gesamte Öffentlichkeit, die wir direkt und durch ihre Vertreter in den Medien sachgerecht und offen informieren wollen;
- die Kritiker, welche in ehrlichem Bemühen um verbesserte Sicherheit und Gesundheit ihre Sorgen äussern, indem wir sie ernst nehmen und den Dialog suchen;
- die Konkurrenten im In- und Ausland, deren Tätigkeit uns dauernd Ansporn zu besseren Leistungen sein muss, denn diese werden letztlich allen zugutekommen.

Die zuletzt genannte Gruppe scheint mir gerade auch im Bereich der Sicherheit und

des Umweltschutzes von Bedeutung. Es ist gut, wenn sich auch hier ein Wettbewerb und ein freier Markt entwickelt, sichert dieser doch den Fortschritt weit wirksamer als dies alle staatlichen Vorschriften tun können, weil Vorschriften immer limitieren, die Konkurrenz jedoch nach allen Seiten offen bleibt.

Keine der genannten Gruppen kann uns aber letztlich die Eigenverantwortung abnehmen. Und wenn in letzter Zeit vermehrt die Meinung zu hören war, die Eigenverantwortung der chemischen Industrie habe in diesem oder jenem Falle versagt, so führt diese Feststellung zu nichts, selbst wenn sie im Einzelfall zutreffen mag – es sei denn, sie sei Ansporn zu grösserer Umsicht. Und dies führt mich an den Anfang meiner Ausführungen zurück, wo ich festgestellt habe, die schweizerische chemische Industrie sei eben kein monolithischer Block. Dasselbe gilt für das einzelne Unternehmen. 65 000 Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter im ganzen Land und mehrere tausend in einem grossen Unternehmen können ja gar nicht über einen Leisten geschlagen sein. Sie haben ihre eigene Meinung, ihre Fachkenntnisse und ihr Verantwortungsbewusstsein. Und die Hemmschwellen, diese Meinung auch zu äussern, sind keineswegs so hoch, dass innerhalb eines Unternehmens und eines Betriebs unterschiedliche Kräfte nicht zum Zuge kommen. Gerade darauf, nämlich auf die Qualifikation und die Integrität unserer Mitarbeiter, gründet sich meine Zuversicht.

## Veranstaltungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

• Kontakt: B. Köchli, Institut für Organische Chemie der Universität, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, Tel.: (031) 654311

### SchV-Wintertagung:

#### Waschen und Reinigen – gestern und heute

Pratteln, 25. März 1988

Mitglieder und Gäste sind zu einem Besuch bei Henkel & Cie AG, Hardstrasse 55, 4133 Pratteln, eingeladen. Die Firma begeht in diesem Jahr das Jubiläum «75 Jahre Henkel».

#### Programm

- 10.00 Begrüssung durch  
Prof. H. Pfander, Vizepräsident des SchV  
Dr. H. Gadiant, Direktor der Henkel & Cie AG
- Vorträge und Diskussionen:
- 10.15 «Wasch- und Reinigungsmittelmarkt Schweiz»  
Dr. H. Gadiant, Henkel & Cie AG, Pratteln
- 10.45 «Moderne Trends in der Waschmitteltechnologie»  
Dr. P. Krings, Henkel KGaA, Düsseldorf
- 11.15 «Neue Aspekte bei den Geschirrspülmitteln»  
Dr. H. Andree, Henkel KGaA, Düsseldorf
- 11.45 «Wasch- und Reinigungsmittelproduktion bei Henkel»  
H. Eugster, Betriebsleiter Henkel & Cie AG, Pratteln
- 12.15 Generalversammlung des SchV  
Verleihung des Preises des Schweizerischen Chemiker-Verbandes  
Verleihung des Max-Lüthi-Preises

13.15 Mittagessen im Personalrestaurant der Henkel & Cie AG

14.30 Fabrikbesichtigung

### SchV-Symposium:

#### Redesigning Life

Interlaken, 4–6 May 1988

Recent advances in methods for synthesizing and manipulating the structure of biological macromolecules have made it possible to study, control, and even recreate biological behaviors using rational design and «chemical» synthesis. In a field set to explode with new discoveries, it is appropriate to gather together researchers from several areas where progress is being made.

#### Programme

##### Wednesday

- 09.15 Opening of the Symposium (Chairman: S.A. Benner)
- 09.30 R. M. Kellog, University of Groningen  
«Small molecules as mimics of biological catalysts»
- 11.30 U. P. Fringeli, ETH Zürich  
«In situ infrared spectroscopy of specific sites of macromolecules»

- 14.00 E. T. Kaiser, Rockefeller University, New York  
«Design of proteins: From peptides to enzymes»
- 16.00 J. Jentsch, Universität Hamburg  
«Some physico-chemical properties of the cytotoxic polypeptide melittin»
- 16.30 M. Mutter, Universität Basel  
«Synthetic proteins with a new three-dimensional architecture»

##### Thursday

- 09.15 S. A. Benner, ETH Zürich  
«Reconstructing the evolution of proteins»
- 11.15 L. Tamm, Universität Basel  
«Protein-lipid interactions: From signal peptides to monoclonal antibodies»
- 14.00 J. W. Szostak, Massachusetts General Hospital, Boston  
«Genetic analysis of catalytic RNA»
- 16.00 J. A. Piccirilli, ETH Zürich  
«New base pairs for nucleic acids»
- 16.30 B. Erni, Universität Basel  
«Fusion of foreign epitope between two interacting domains: Redesigning a transport protein into a protein expression vector»

##### Friday

- 09.15 M. Grütter, Ciba-Geigy AG, Basel  
«New inhibitory properties of eglin C after specific mutagenesis»
- 10.15 A. R. Fersht, Imperial College of Science and Technology, London  
«Altering the structure of proteins by site-directed mutagenesis»
- 11.45 Closing Remarks

# Stickstoff und Stickstoffverbindungen in der Luft und ihre ökophysiologische Bedeutung\*\*

Walter Flückiger\*

*In the past, nitrogen was an element which was mostly in short supply in agriculture and in forest ecosystems. Today, it is imminent to get abundant worldwide. The growing N emissions are not only causing an increasing impact of the troposphere with photooxidants but also are suggested to be involved in the degradation of the protecting ozone layer in the middle and higher stratosphere. The increasing N fertilization of terrestrial ecosystems by means of NO<sub>x</sub> from burning processes and of NH<sub>3</sub> from agriculture may result in an eutrophication with consequences on the richness of our flora. In addition, the physiology, biochemistry, and morphology of plants may be changed towards an increased susceptibility to climatic stress such as drought and frost as well as to infestation by pests and pathogens.*

## 1. Einleitung

Im Zusammenhang mit der Waldschadensdiskussion rücken innerhalb der Immissionshypothese mehr und mehr die Stickstoffimmissionen als eine direkte oder indirekte Schadensursache im weitesten Sinne in den Vordergrund. Deshalb soll hier der Versuch unternommen werden, wesentliche Aspekte immissionsbedingter, potentiell pflanzenverfügbarer Stickstoffverbindungen anthropogener Herkunft und ihre ökophysiologische Bedeutung zu beleuchten. Dabei werden auch Problemkreise angeschnitten, die bei der Suche nach den Ursachen von Pflanzenschäden noch wenig beachtet worden sind und zur Zeit als mehr oder minder spekulativ gelten mögen, jedoch in ihrer Bedeutung für die Zukunft nicht unterschätzt werden sollten.

\*Korrespondenz: Privatdozent Dr. W. Flückiger  
Institut für Angewandte Pflanzenbiologie  
Sandgrubenstrasse 25  
CH-4124 Schönenbuch

\*\* Nach einem Vortrag beim Jubiläumsfest 100 Jahre Schweizerische Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie (SGAAC) am 23. Oktober 1987 in Basel, dessen Generalthema «Biosphäre und Mensch: Neue Erkenntnisse am Beispiel Stickstoff» war (vgl. *Chimia* 41 (1987) 368–396).

## 2. Emission von Stickstoffverbindungen

Die Emission der potentiell pflanzenverfügbaren Stickstoffverbindungen NO<sub>x</sub> und NH<sub>3</sub> hat in der Schweiz während 35 Jahren um mehr als 130% zugenommen, von 46 500 Tonnen N im Jahre 1950 auf 107 500 Tonnen N im Jahre 1985<sup>[1]</sup>. In Europa finden sich von Land zu Land qualitativ und quantitativ sehr unterschiedliche N-Emissionsverhältnisse. So wurden beispielsweise in der Schweiz 1984 ca. 16 kg NO<sub>x</sub>-N/ha (NO + NO<sub>2</sub>) emittiert, in der Bundesrepublik Deutschland 1982 ca. 38 kg NO<sub>x</sub>-N/ha. Als Hauptemittent gilt in beiden Ländern der Motorfahrzeugverkehr mit etwa 74% (CH) bzw. 55% (BRD) Anteil<sup>[2,3]</sup> (Fig. 1). Auch für Ammoniak sind die Emissionsverhältnisse sehr unterschiedlich (Fig. 2). Während nordische Länder wie Schweden von 1950 bis 1980 geringe und nahezu konstante Emissionsmengen von ca. 1 kg/ha · a aufweisen, zeigt sich in den meisten übrigen europäischen Staaten in dieser Zeitspanne ein deutlicher Anstieg der NH<sub>3</sub>-Emissionen. An der Spitze steht Holland mit 11 kg NH<sub>3</sub>-N im Jahre 1950 und 26 kg NH<sub>3</sub>-N im Jahre 1980. In der BRD haben in der gleichen Zeitspanne die NH<sub>3</sub>-Emissionen von 8 auf 12 kg NH<sub>3</sub>-N/ha · a zugenommen, während die Schweiz 6 bzw. 9 und im Jahre 1984 bereits 12 kg NH<sub>3</sub>-N/ha · a emittierte. Gesamteuropä-



Walter Flückiger: Geboren 1942 in Basel. 1964–1973 Studium der Botanik an der Universität Basel und Promotion bei Dr. Dr. h. c. Theo Keller, Eidgenössische Anstalt für das Forstliche Versuchswesen (EAFV). 1974–1978 Forschungsarbeiten über den Einfluss verkehrsbedingter Belastungen auf die Vegetation. 1978–1979 Research Fellowship am Imperial College, University of London, bei Prof. A. Jack Rutter. 1980 Habilitation an der Universität Basel und Gründung eines privaten Forschungsinstituts. Seit 1983 Haupttätigkeit in der Wald-, Allee- und Obstbaumschadensforschung.

isch stieg die NH<sub>3</sub>-Emission von 1950 bis 1980 um 50% an<sup>[1,4]</sup>. Die grösste NH<sub>3</sub>-Emission geht in der Schweiz mit 78% von der Nutztierhaltung aus (Tabelle 1), gefolgt von der Minereraldüngung sowie Menschen und Haustieren mit je 8% (Fig. 3)<sup>[1]</sup>.

Die zunehmenden NH<sub>3</sub>-Emissionen widerspiegeln sich in der zunehmenden Anwendung von Düngemitteln seit den fünf-

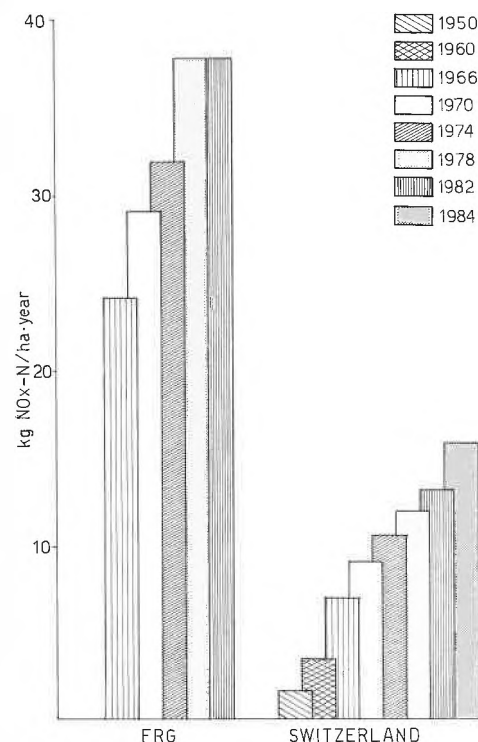


Fig. 1. Stickstoffemissionen als Stickoxide in der Bundesrepublik Deutschland und in der Schweiz von 1950 bis 1982 bzw. 1984 pro Hektar und Jahr (nach<sup>[2,3]</sup>).

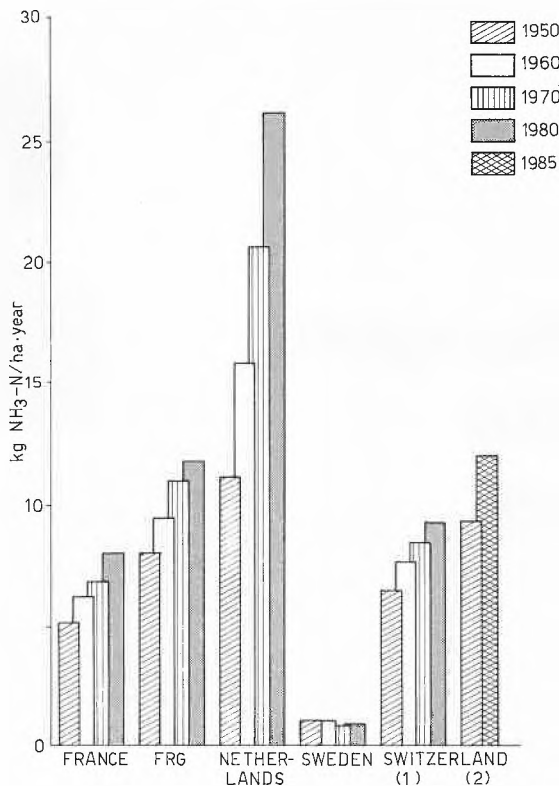


Fig. 2. Stickstoffemissionen als Ammoniak aus der Tierhaltung (1) in fünf europäischen Ländern und aus den gesamten anthropogenen Quellen in der Schweiz (2) (Schätzung) pro Hektar und Jahr (nach [1,4]).

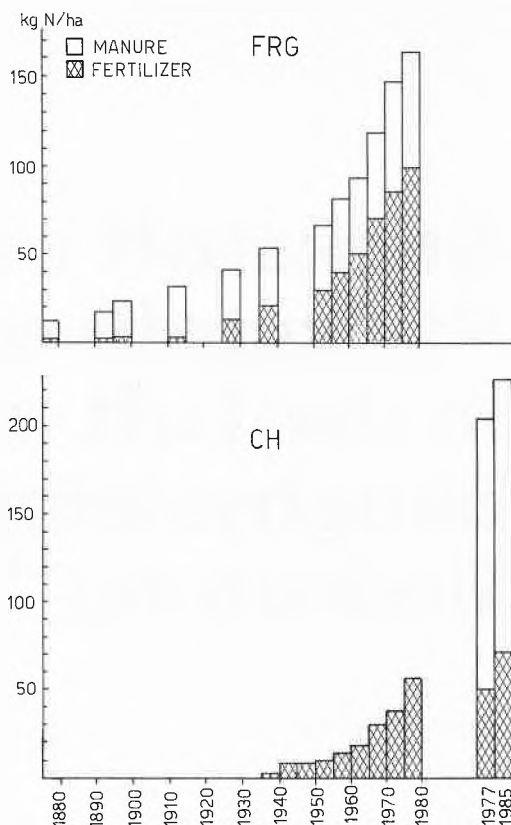


Fig. 4. Verbrauch von N-Handelsdüngern und Hofdüngern pro Hektar landwirtschaftlicher Nutzfläche und Jahr in der Bundesrepublik Deutschland und in der Schweiz (nach [5,6]).

ziger Jahren (Fig. 4). In der Bundesrepublik Deutschland hat in drei Jahrzehnten die Anwendung von N-Handelsdüngern um mehr als das Dreifache zugenommen, von ca. 30 kg N/ha 1950 auf 100 kg N/ha 1980, während die Anwendung von Hof-

düngern in der gleichen Zeit von ca. 38 kg N/ha·a auf 68 kg N/ha·a zugenommen hat. In der Schweiz betrug anfangs der fünfziger Jahre der Verbrauch von N-Handelsdüngern 9 kg N pro Hektar landwirtschaftliche Nutzfläche (LN) und Jahr, 1980 schon 65 kg N/ha·a und 1985 sogar 72 kg N/ha·a. Absolut ist der Verbrauch von 9000 Tonnen (1950) auf 72000 Tonnen (1985) gestiegen, also um das Achtfache, obwohl die landwirtschaftliche Nutzfläche unterdessen abgenommen hat. Von Hofdünger wurden 1985 in der Schweiz 155–160 kg N/ha LN ausgebracht, was zusammen mit dem Handelsdünger insgesamt 230 kg Reinstickstoff pro Hektar Nutzfläche und Jahr ergibt [5b]. Die Verluste können bei der Stickstoffdüngung je nach Art der Kultur, Boden- und Witterungsverhältnissen gross sein. Bei Weiden werden im Mittel nur 10–20% der N-Zufuhr genutzt, der Rest geht über das Sickerwasser oder die Luft verloren [67].

Tabelle 1. Tierartenspezifische N-Ausscheidung und NH<sub>3</sub>-Emission (nach [83]).

Species	N in excreta kg N/year	NH <sub>3</sub> -emission kg N/year	% of excreted N
cattle	64	18	28
horse	34	9.4	28
pig	13	2.8	22
sheep, goat, donkey	12	3.1	26
poultry	0.48	0.26	54

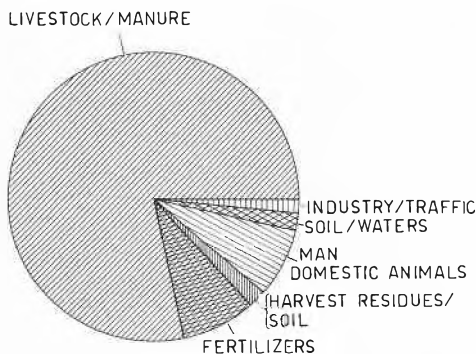


Fig. 3. Prozentualer Anteil verschiedener Quellen an der NH<sub>3</sub>-Emission in der Schweiz (nach [1]).

3. Immission von Stickstoffverbindungen

Die hohen NO<sub>x</sub>-Emissionen führen erwartungsgemäss zu hohen NO<sub>x</sub>-Immissionen. In städtischen Agglomerationen können so beträchtliche NO<sub>x</sub>-Konzentrationen entstehen. Nach EDI-Statistik [7] liegen die typischen Schadstoffkonzentrationen in unterschiedlich belasteten Gebieten der Schweiz (Jahresmittelwerte) in folgenden Grössenordnungen:

	NO <sub>2</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	O <sub>3</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]
Alpine Gebiete (> 2000 m ü. M.)	2– 3	60–90
Ländliche Gebiete	20– 30	40–70
Agglomerationen	30– 50	30–50
Stadtzentren	60–140	20–30

Messungen in der Stadt Basel an Stichproben aus der Höhe von Alleebaumkronen zeigen, dass die NO<sub>2</sub>-Konzentrationen teilweise den Grenzwert der Luftreinhalteverordnung (LRV) [82] von 80 µg/m<sup>3</sup> (24 h-Mittel) weitaus überschreiten (Fig. 5), während im ländlichen Schönenbuch die NO<sub>2</sub>-Konzentrationen nur selten den Grenzwert erreichen. Sobald jedoch eine stark befahrene Strasse oder Autobahn durch ländliches Gebiet führt, können in ihrem Nahbereich städtischen Verhältnissen entsprechende hohe NO<sub>x</sub>-Werte gemessen werden (Fig. 6).

Stickstoffoxide und Ammoniak werden entweder als Trockendeposition abgelagert oder wandeln sich in Aerosolen zu Nitrat (über Salpetersäure) bzw. Ammonium um, welche schliesslich auch als Deposition auf die Vegetation gelangen:



Untersuchungen von Grönlandeis zeigen, dass mit dem stürmischen Aufkommen des motorisierten Verkehrs seit den

fünfziger Jahren die Nitratkonzentration im Eis von ca. 60 µg/kg im Jahre 1950 auf ca. 120 µg/kg im Jahre 1980 anstieg (Fig. 7). Entsprechend der früher einsetzenden Industrialisierung beobachtet man für die Sulfatkonzentration schon zu Beginn dieses Jahrhunderts erhöhte Werte.

Analog zur steigenden Nitratkonzentration im Grönlandeis lässt sich auch in der Niederschlagsdeposition eine deutliche N-Zunahme feststellen. Sowohl die Nassdeposition von NO<sub>3</sub>-N als auch die von NH<sub>4</sub>-N weisen zum Beispiel in Askov (Süddäne-

mark) zwischen Mitte der fünfziger und Mitte der siebziger Jahre eine Zunahme von 150% auf (Fig. 8). Messungen der Nass- und Trockendeposition in der Nordwestschweiz haben ergeben, dass entgegen der Erwartung nicht am Stadtrand mit seiner hohen NO<sub>x</sub>-Belastung (Lange Erlen) oder in Gebieten mit intensiver Landwirtschaft (Möhlin, Schönenbuch) die grösste N-Deposition auftritt, sondern im abgelegenen Himmelried als höchstem Standort (Tabelle 2). Diese Unterschiede werden vor allem durch die unterschiedlichen Nieder-

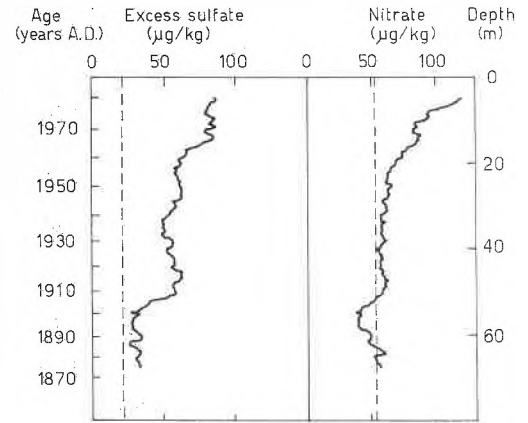


Fig. 7. Verlauf der Sulfat- und Nitrat-Konzentrationen in Eisproben aus dem Süden Grönlands während der letzten 100 Jahre (nach [8]).

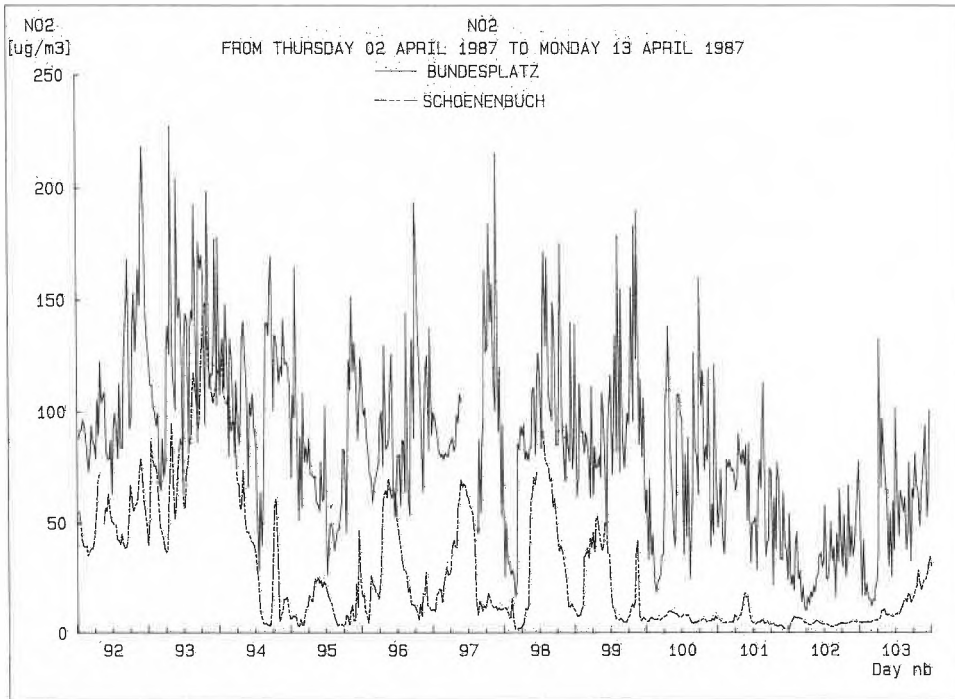


Fig. 5. Vergleich der NO<sub>2</sub>-Konzentrationen in einer städtischen (Basel, Bundesplatz) und ländlichen (Schönenbuch) Umgebung. LRV-Kurzzeitgrenzwert für NO<sub>2</sub>: 80 µg/m<sup>3</sup> (24h-Mittel).

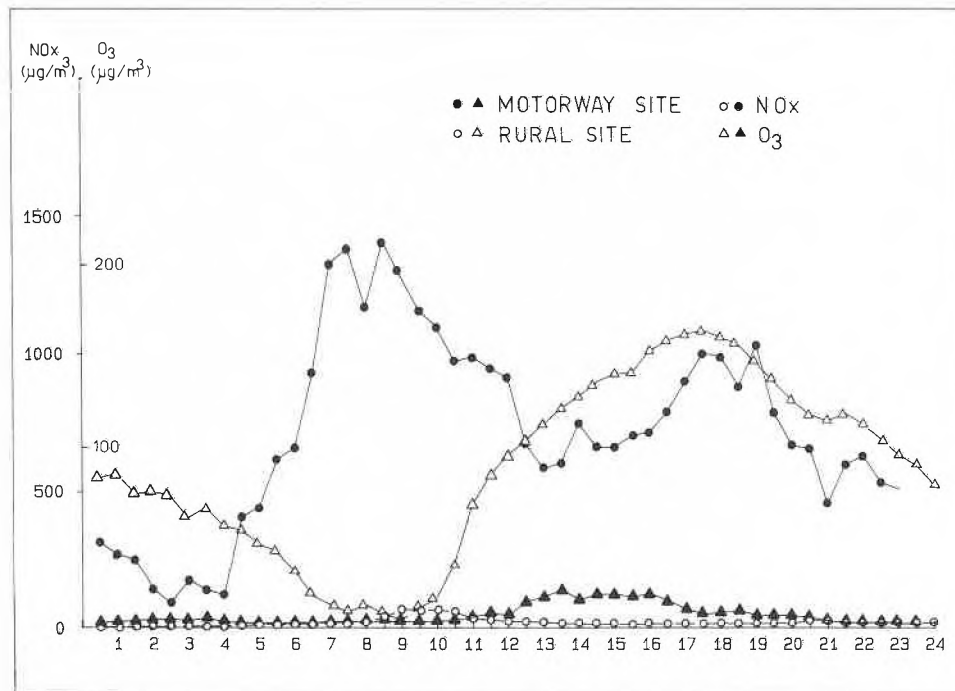


Fig. 6. Vergleich der NO<sub>x</sub>- und O<sub>3</sub>-Konzentrationen in einem ländlichen Gebiet (Schönenbuch) und entlang einer Überlandautobahn (Giebenach).

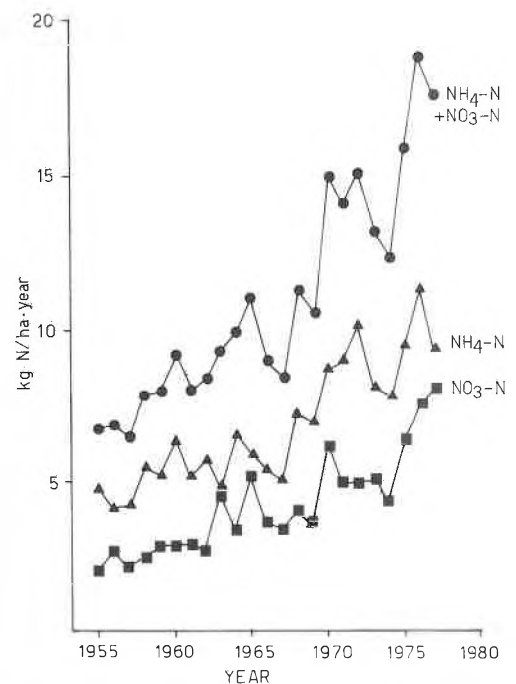


Fig. 8. Nitrat- und Ammonium-Nassdeposition in Askov (DK) von 1955 bis 1977 (nach [9, 10]).

schlagsmengen bestimmt und weniger durch unterschiedliche Konzentrationen von Stickstoffverbindungen im Regen selbst. Auch tritt in den höheren Lagen vermehrt Nebel auf, der wesentlich höhere Stickstoffkonzentrationen aufweist. Gegenüber dem Regen werden im Nebel Nitrat und Ammonium stark angereichert, nach Stumm et al. [13] um das 10-, gelegentlich um das 20fache und mehr (Fig. 9).

Die hier für die Nordwestschweiz angegebenen N-Depositionen dürften für das Freiland im allgemeinen dem schweizerischen Mittel entsprechen, fanden doch Fuhrer [11] im Kanton Bern und Hertz et al. [12a] im Kanton Zürich ähnliche Freiland-Stickstoffdepositionen. Anders sieht es im Wald aus: Infolge der Interzeption kann hier die Stickstoffbelastung rund doppelt so gross sein wie im Freiland, nach Hertz [12b] gar das Vierfache betragen.

Je nachdem, ob es sich um einen Waldbestand mit immergrünen oder laubwerfenden Arten handelt, ist der Bestandesniederschlag bzw. das «Auffangverhalten» entsprechend unterschiedlich (Fig. 10). Bei Messungen von Bestandesniederschlägen muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Nährstoffkonzentration im Kronentraufwasser nicht nur durch Interzeption von gas- oder partikelförmigen Luft-

komponenten, sondern auch durch andere Prozesse wie «Leaching» aus den Blattorganen verändert werden kann.

Waldökosysteme vermögen nur beschränkt Nährstoffe aufzunehmen. Durch die im Vergleich zur Landwirtschaft extensive Nutzung ist der Nährstoffbedarf unserer Waldbäume gering, der Nährstoffkreislauf im Wald fast geschlossen. Der zunehmende Stickstoffeintrag droht nun diese

Tabelle 2. Nass- und Trockendeposition von Stickstoff an verschiedenen Standorten der Nordwestschweiz.

Site		N Deposition in kg/ha · a				Wet + Dry	Total
		Wet Deposition		Dry Deposition			
		NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N		
Schönenbuch (400 m) (rural)	winter	1.1	1.1	1.1	0.8	3.1	9.3
	summer	2.4	2.2	0.1	0.4	5.1	
Lange Erlen (260 m) (verge of Basle)	winter	0.8	1.2	0.6	0.4	3.0	8.2
	summer	2.3	2.5	0.1	0.3	5.2	
Möhlin (340 m) (rural, industry)	winter	1.1	1.8	1.2	1.0	5.1	11.0
	summer	2.9	2.4	0.2	0.4	5.9	
Himmelried (680 m) (rural)	winter	1.9	1.9	0.8	0.4	5.0	12.0
	summer	3.4	3.0	0.1	0.4	6.9	

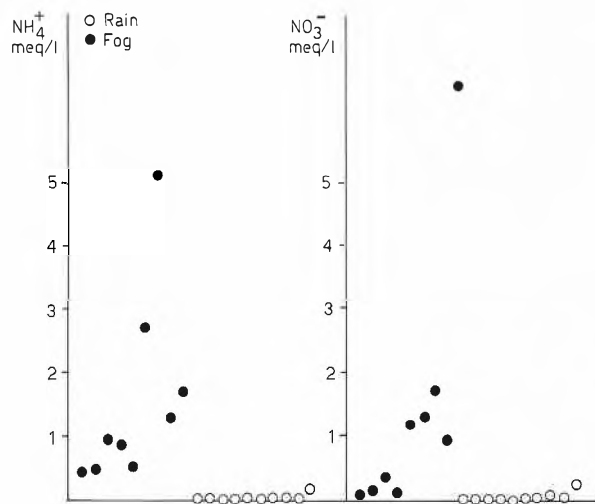


Fig. 9. Nitrat- und Ammonium-Konzentrationen in Nebel und Regen an verschiedenen Standorten im Kanton Zürich (nach [13]).

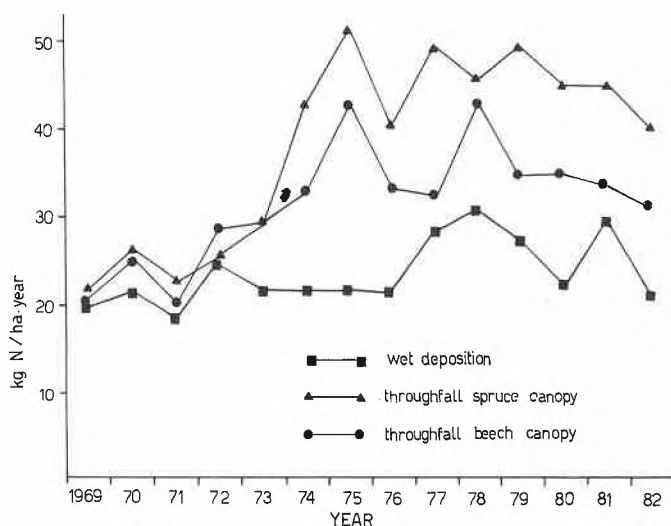


Fig. 10. Nitrat- und Ammonium-Konzentrationen in der Freiland-Deposition und im Bestandesniederschlag eines Buchen- und eines Fichtenbestandes im Solling (BRD) (nach [14]).

Tabelle 3. Stickstoffeintrag in Waldökosysteme in Europa (nach [15]).

Region	kg N/ha · a
Northern Sweden	3
Southern Sweden	20–25
FRG	40
Netherlands	60–80
Switzerland	20–30*

\*S. Leonardi, W. Flückiger, unpublished results.

Nährstoffbalance nachhaltig zu stören. Nach Mohr [16] liegt von Natur aus, also ohne anthropogene Emissionen, der N-Eintrag bei ungefähr 1 kg N/ha · a. Nils-son [15] schätzt die kritische Eintragsmenge für Wälder auf 10–20 kg N/ha · a, während die WHO [92] angibt, dass bei N-Einträgen von über 30 kg N/ha · a ganz allgemein empfindliche Ökosysteme gefährdet sind. Dieser Wert wird zur Zeit für Waldökosysteme in Europa teilweise weit überschritten (Tabelle 3). Gegenwärtig werden stellenweise Depositionsmengen erreicht, die einer landwirtschaftlichen N-Voll-düngung entsprechen. Zur Abwendung von nachhaltigen Veränderungen wäre daher in Zentraleuropa eine Verminderung der N-Deposition um durchschnittlich 50–80% erforderlich.

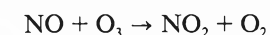
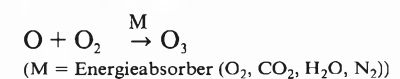
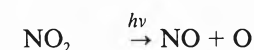
Im Falle andauernd hoher Ammonium-einträge, wie dies teilweise in Holland geschieht, muss für basenarme Böden allein aufgrund der Nitrifikation von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> aus Immissionen mit einer zunehmenden Bodenversauerung gerechnet werden:



Einen solchen Versauerungsprozess veranschaulicht ein im letzten Jahrhundert begonnener Langzeitversuch mit NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Düngung der englischen Versuchsstation Rothamsted, wo in wenigen Dekaden infolge der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Düngung der pH-Wert im Boden um 1.5 Einheiten gesunken ist (Fig. 11).

#### 4. Stickstoffoxide und ihre Bedeutung für luftchemische Reaktionen

Im Zusammenhang mit den erhöhten NO<sub>x</sub>-Immissionen muss auch die erhöhte Bildung von Photooxidantien, insbesondere von Ozon, erörtert werden, die nach folgendem Reaktionsschema abläuft:



wobei die Ozonbildung durch Peroxyl-Radikale, welche bei der troposphärischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen entstehen, verstärkt wird:

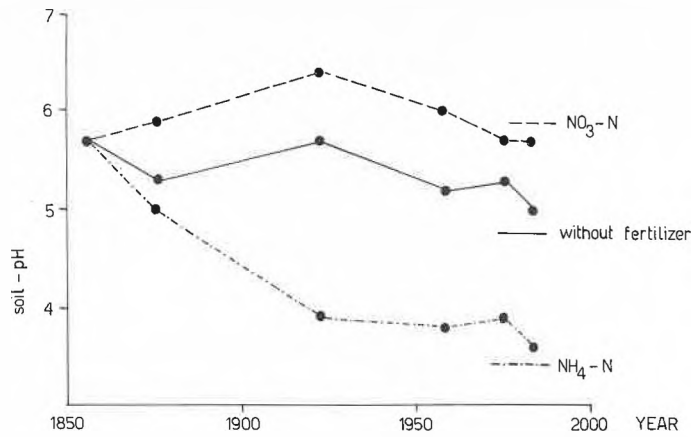


Fig. 11. Versauerung eines kalkarmen Bodens als Folge von Ammoniumdüngung (96 kg NH<sub>4</sub>-N/ha · a); Versuch der Rothamsted Experimental Station (GB) (nach [17]).

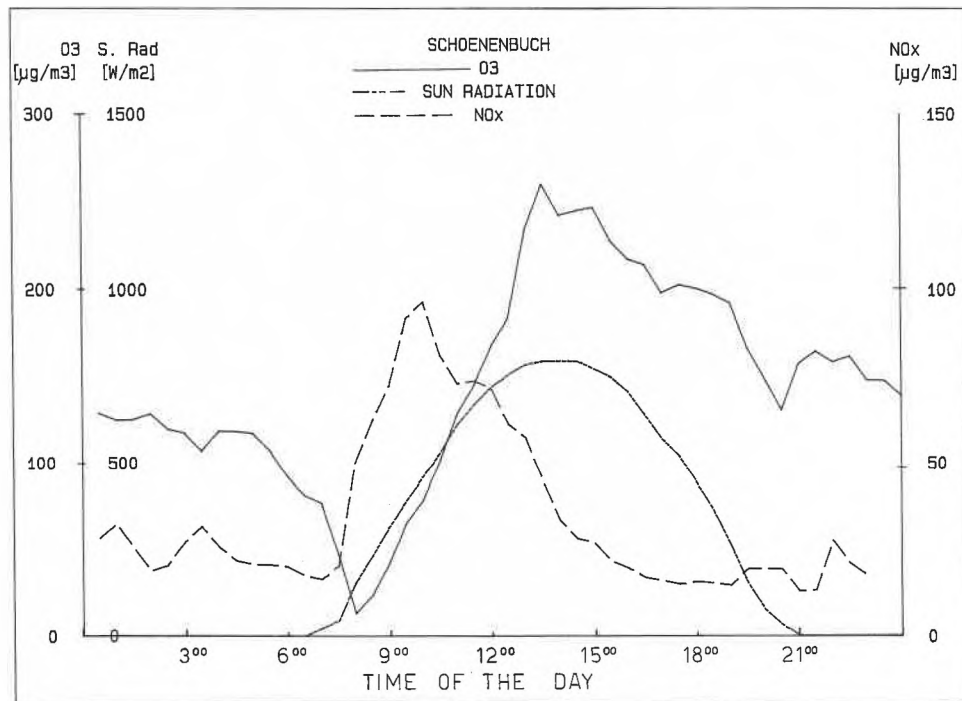


Fig. 12. Verlauf der Stickstoffdioxid- und Ozon-Konzentrationen während einer Schönwetterlage im Sommer in Schoenenbuch, im Nahbereich der Stadt Basel.

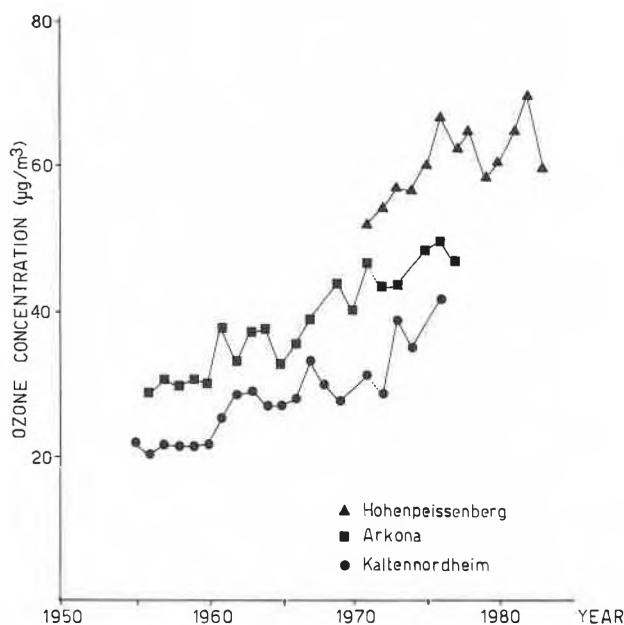


Fig. 13. Trend der mittleren jährlichen Ozonkonzentration in drei ländlichen Gebieten – Arkona und Kaltennordheim (DDR) und Hohenpeissenberg (BRD) – in den letzten Jahren (nach [18, 19] aus [20]).

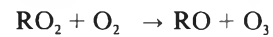
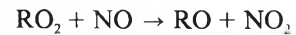


Fig. 12 zeigt tageszeitliche Konzentrationsprofile dieser Luftverunreinigungen, wie sie in Schoenenbuch bei schönem Wetter mit Ostwind (von Basel her) registriert werden. Morgens wird von der Stadt her NO<sub>2</sub> nach Westen verfrachtet, wahrscheinlich infolge Auflösung der nächtlichen Bodeninversion und des Transports durch Hangwinde. Mit zunehmender Sonneneinstrahlung steigt nun in dieser ländlichen Gegend der Ozonpegel rasch an und sinkt gegen Abend allmählich wieder ab. Im Jahre 1985 wurde in Schoenenbuch an 104 Tagen während insgesamt 769 Stunden eine Überschreitung des LRV-Grenzwertes von 120 µg O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> in der Vegetationszeit registriert.

Messungen in ländlichen Gebieten der BRD und DDR machen deutlich, dass seit den fünfziger Jahren – also mit dem Anwachsen der NO<sub>x</sub>-Emission – auch die Ozonbelastung kontinuierlich zugenommen hat (Fig. 13). In Arkona (DDR) stieg die mittlere Jahreskonzentration von O<sub>3</sub> zwischen 1956 und 1982 von 30 µg/m<sup>3</sup> um 65% auf 50 µg/m<sup>3</sup> an [21]. Allein in der Zeitspanne von 1958 bis 1975 nahm die O<sub>3</sub>-Konzentration während der Sommermonate in Arkona um 70% (26 µg/m<sup>3</sup>) zu, während in Arosa (Schweiz) gleichzeitig eine Zunahme um 35% (20 µg/m<sup>3</sup>) registriert wurde [18, 85].

Augenfällig ist der unterschiedliche Jahresverlauf der Ozonkonzentrationen im Agglomerationsbereich Paris von 1876/77 und im Agglomerationsbereich von Basel 1986 (Fig. 14): Während vor einem Jahrhundert schwache O<sub>3</sub>-Maxima infolge vermehrter vertikaler O<sub>3</sub>-Einmischungen aus der Stratosphäre im Winter und Frühling zu verzeichnen waren, treten heute die höchsten O<sub>3</sub>-Konzentrationen im Sommerhalbjahr auf infolge der strahlungsbedingt vermehrten photochemischen Umsetzungen immissionsbedingter Vorläufer (NO<sub>x</sub>, Kohlenwasserstoffe). Im Jahresmittel sind jetzt die O<sub>3</sub>-Konzentrationen 2–3mal höher, während der Vegetationsperiode etwa 4–6mal höher als vor hundert Jahren.

Wie aus Photooxidationsversuchen und Smogkammerexperimenten hervorgeht, vermögen Stickstoffoxide mit Monoaromaten wie Benzol und Toluol, die in erheblichen Mengen von Motorfahrzeugen emittiert werden [23], sowie mit Methylphenolen nitrierte Phenole zu bilden [24–27]. Leuenberger et al. [28] fanden in Regenwasserproben sowohl Vorläufer wie Toluol, Phenol und Methylphenole als auch Nitrophenole wie 2,4-Dinitrophenol (DNP) und 4,6-Dinitro-*o*-kresol (DNOC). Giger [29] vermutet, dass DNOC, ein Herbizid, nicht nur aus landwirtschaftlichen Quellen stammt, sondern auch durch atmosphärische Hydroxylierung und Nitrierung von Monoaromaten gebildet wird, da es unabhängig von der Jahreszeit in erhöhten

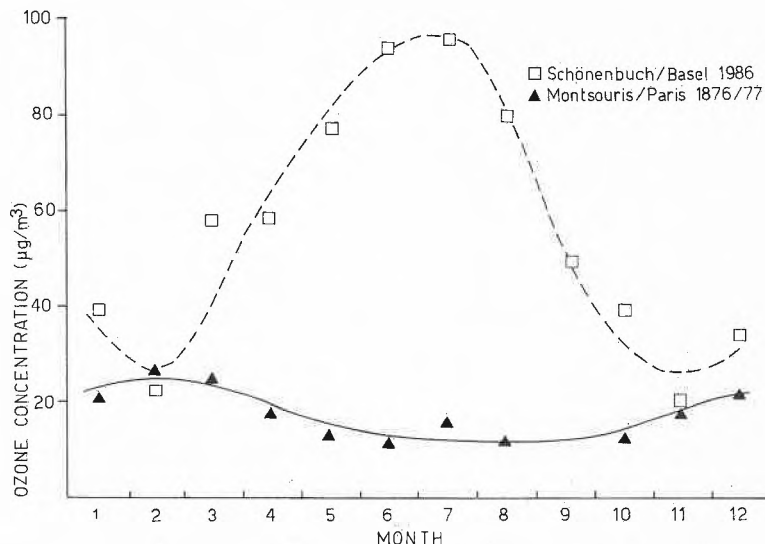


Fig. 14. Jahresverlauf der Ozonkonzentration in den Agglomerationen Paris 1876/77 (gemessen am Observatoire Montsouris südlich von Paris, mit der KI-Methode) (nach [22]) und Basel 1986 (gemessen in Schönenbuch) (nach [49]).

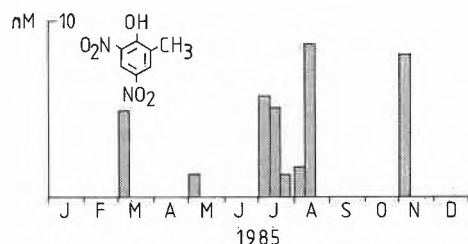


Fig. 15. Konzentration von 4,6-Dinitro-o-cresol (DNOC) in Regenwasserproben in der Schweiz zu verschiedenen Jahreszeiten (nach [28]).

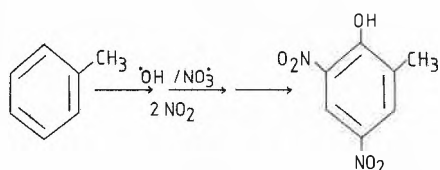


Fig. 16. Mögliche Bildung von 4,6-Dinitro-o-cresol (DNOC) in der Atmosphäre (nach [29]).

Konzentrationen im Regenwasser gefunden wurde (Fig. 15 und 16).

Dinitrophenole sind biologisch hochaktive Substanzen, die bereits bei Konzentrationen im Mikromol-Bereich ( $0.6 \mu\text{M}$ ) den pflanzlichen Zellmetabolismus beeinträchtigen [79], unter anderem als Entkoppler der oxidativen Phosphorylierung. Bei einer mittleren Menge von  $0.9 \mu\text{g DNOC/L}$ , wie sie von Leuenberger et al. [28] im Regenwasser gefunden wurde, und einer mittleren Niederschlagsmenge von 1000 mm im Messgebiet (Kanton Zürich) können die jährlichen Depositionsmengen von DNOC auf etwa  $5\text{--}10 \text{ g/ha} \cdot \text{a}$  geschätzt werden. Diese Menge erscheint unbedeutend im Vergleich mit einer Anwendungsmenge zur Unkrautbekämpfung von  $2\text{--}3 \text{ kg DNOC-Wirkstoff pro ha}$  [84], dennoch kann die bio-

logische Relevanz von gleichmässig über das Jahr verteilten niederen Konzentrationen gegenüber einer einmaligen lokalen Applikation von hohen Konzentrationen nicht beurteilt werden. Es ist auch anzunehmen, dass wie bei  $\text{NO}_x$  und  $\text{NH}_3$  im Wald durch Interzeption eine «Anreicherung» dieser Schadstoffe stattfindet. Auch wurden im Nebel weit höhere Konzentrationen von Kohlenwasserstoffen gemessen als im Regen [29]. Da neben DNOC auch andere nitrierte Phenole im Regenwasser vorkommen [29], können additive oder sogar synergistische Effekte nicht ausgeschlossen werden.

**5. Distickstoffoxid und der Abbau der stratosphärischen Ozonschicht**

Während in der Troposphäre die Ozonkonzentration kontinuierlich zunimmt, wurde in der Stratosphäre weltweit eine Abnahme der vor UV-Strahlung schützenden Ozonschicht während der letzten acht Jahre um 2 bis 5% beobachtet [58, 93]. Auch über unseren Breitengraden wurde insbesondere in einer Höhe von 20 bis 22 km ein Ozonschwund festgestellt [30, 91a] (Fig. 17). Die in den Jahren 1970–1987 gemessene  $\text{O}_3$ -Reduktion über Payerne in 18–22 km

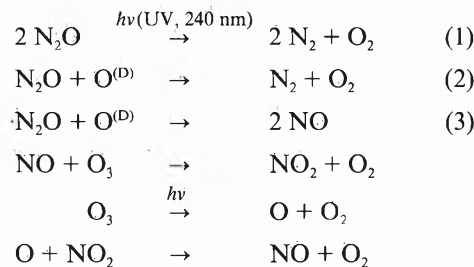
Tabelle 4. Einfluss von Bodendüngung mit Nitrat auf die Denitrifikationsrate und die relative Freisetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  (nach [35]).

Nitrate Application [ $\mu\text{g/g soil}$ ]	Denitrification Rate [ $\mu\text{g N/g} \cdot \text{h}$ ]	$\text{N}_2\text{O}$ -Release [%]	$\text{N}_2$ -Release [%]
0	-	4.8	95.2
0.5	0.54	6.1	93.9
2.0	0.73	10.2	89.8
20.0	1.15	14.6	85.4

Höhe betrug sogar mehr als 10% [91]. Die Ozonkonzentration in dieser Schicht, welche in unseren Breiten am ozonreichsten ist, wird vor allem durch den Transport aus den Tropen, dem hauptsächlichlichen Quellgebiet des stratosphärischen Ozons, bestimmt [91b].

Als Hauptursache der in den 70er und 80er Jahren beobachteten Reduktion des stratosphärischen Ozons wird eine komplexe Reaktionsfolge, an der vor allem der Abbau von Chlorfluormethanen (CFM) beteiligt ist, diskutiert. Auch Stickoxid (Lachgas,  $\text{N}_2\text{O}$ ) kann sich an der Zerstörung der Ozonschicht beteiligen [31]. Eine Zunahme von  $\text{N}_2\text{O}$  in der Atmosphäre führt zu einer erhöhten Konzentration von  $\text{NO}_x$  in der Stratosphäre und dadurch zu beschleunigtem katalytischem Abbau des Ozons [34, 86].

Die Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  in der Stratosphäre und die Bildung der ozonabbauenden  $\text{NO}$ -Radikale verlaufen nach folgendem Reaktionsschema [31, 33, 34]



$\text{N}_2\text{O}$  wird in grossen Mengen bei der natürlichen Denitrifikation ( $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ ) durch Mikroorganismen gebildet, wobei Stickstoffzufuhr eine Förderung bewirken kann (Tabelle 4) [35]. Die weltweite Zunahme der Stickstoffdüngung seit den fünfziger Jahren dürfte deshalb an der steigenden Lachgaskonzentration in der Atmosphäre beteiligt sein, neben den  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionen aus der Verbrennung fossiler Stoffe, die um ca. 3.5% pro Jahr zu-

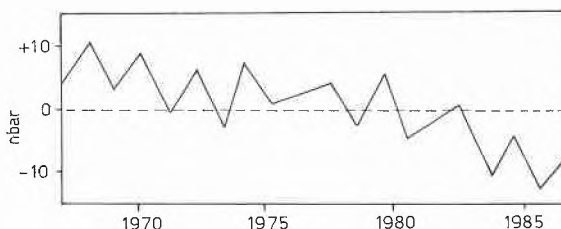
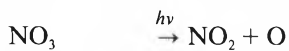
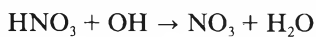


Fig. 17. Veränderung der Ozonkonzentration in der Stratosphäre in einer Höhe von 20–22 km über der Schweiz (nach [32, 91]).

nehmen<sup>[36]</sup>. Gegenwärtig beträgt die jährliche Zunahme der N<sub>2</sub>O-Konzentration in der Atmosphäre global 0.2–0.3%. In der Zeit von 1960 bis 1980 stieg sie insgesamt um 3.4% an, von 292 ppb auf 302 ppb N<sub>2</sub>O<sup>[86]</sup>.

Nach heutigem Kenntnisstand dürfte der Anteil von N<sub>2</sub>O am Ozonabbau gering sein. *Crutzen* und *Ehhalt*<sup>[31]</sup> schätzen eine durch Lachgas verursachte O<sub>3</sub>-Reduktion auf wenige Prozente zu Beginn und auf 10% bis zum Ende des nächsten Jahrhunderts. Nach *Nicolet* und *Peetermans*<sup>[33]</sup> sollen nur 10% des in die Stratosphäre gelangenden N<sub>2</sub>O durch Reaktion (3) zersetzt werden; 90% wandeln sich in N<sub>2</sub> um (Reaktionen (1) und (2)).

Dennoch darf nicht übersehen werden, dass eine Verdoppelung der N<sub>2</sub>O-Konzentration in der Atmosphäre eine Abnahme der O<sub>3</sub>-Konzentration um 10–12% bewirken kann, und dass durch N<sub>2</sub>O vornehmlich ein Schwund im Höhenbereich zwischen 20–30 km ausgelöst wird<sup>[37,86]</sup>. Eine Ozonabnahme um 1% in der Stratosphäre induziert ihrerseits eine um 2% erhöhte UV-Einstrahlung in der Troposphäre, was wiederum zu einer um 0.7–0.9% vermehrten Ozonbildung in der Troposphäre führt. Die zur Zeit in der Stratosphäre auf 2–5% geschätzte O<sub>3</sub>-Reduktion<sup>[58]</sup> kommt einer potentiellen Erhöhung der biologisch aktiven UV-B-Einstrahlung ( $\lambda = 280–320$  nm) um 4–10% gleich<sup>[38]</sup>. Der Grund, warum bis anhin in der Biosphäre keine erhöhte UV-Strahlung registriert wurde, ist unter anderem darin zu sehen, dass die NO<sub>x</sub>-Immissionen in der unteren Stratosphäre und oberen Troposphäre sich schützend auf die Ozonschicht auswirken oder gar zu einem Ozonzuwachs führen, und zwar infolge Bildung von HNO<sub>3</sub> aus NO<sub>x</sub>, welches ozonabbauende Radikale bindet und neues O<sub>3</sub> bildet gemäss<sup>[88]</sup>:



Dennoch kann langfristig nicht ausgeschlossen werden, dass sich die Strahlungsverhältnisse ändern und die Vegetation dadurch in Mitleidenschaft gezogen wird. Über die Wirkung einer verstärkten UV-Einstrahlung auf Pflanzen ist allerdings noch wenig bekannt. Untersuchungen von

Tabelle 5. Ertragsverlust bei Sojabohne, Sorte Essex, infolge Bestrahlung mit 5.1 kJ UV-B/m<sup>2</sup> während der ganzen Vegetationsperiode in sechs aufeinanderfolgenden Jahren (Feldexperimente nach<sup>[39]</sup>).

Year	Crop Loss [%]	Weather Conditions
1981	-25*	moist
1982	-23*	moist
1983	+ 6	hot and dry
1984	- 7	hot and dry
1985	-20*	moist
1986	-19	moist

\* Statistische Wahrscheinlichkeit  $p < 0.05$

*Teramura*<sup>[39]</sup> ergaben z. B. bei einer im Feld künstlich herbeigeführten UV-Bestrahlung (5.1 kJ UV-B/m<sup>2</sup>), entsprechend einem 25%igen Ozonabbau in der Stratosphäre, je nach Witterungsverhältnissen signifikante Ertragsseinbussen bei Sojabohnen (Tabelle 5). Auch konnten biochemische und physiologische Veränderungen bei den Pflanzen festgestellt werden<sup>[39]</sup>. Die Bedeutung solcher Veränderungen lässt sich jedoch zur Zeit nicht abschätzen.

### 6. Immissionen von Stickstoffverbindungen und Photooxidantien – ihr Einfluss auf Pflanzen und Wirtspflanzen-Parasiten-Beziehungen

Pflanzen können auf ein verändertes Stickstoffangebot sehr unterschiedlich reagieren. Während stickstoffliebende Arten in der Konkurrenz um den Lebens-

raum durch ein zunehmendes Stickstoffangebot bevorteilt werden, drohen stickstoffgenügsame, meist lichtbedürftige Arten unterdrückt zu werden. Es gibt bereits mehrere Hinweise darauf, dass solche floristischen Veränderungen in unserer Umwelt stattfinden. Bei pflanzensoziologischen Untersuchungen an 19 Waldbeobachtungsflächen, 10 in der Nordschweiz und 9 im Genfer Becken, konnten *Kuhn* et al.<sup>[42]</sup> beispielsweise feststellen, dass die Artenzusammensetzung bei 18 der 19 Flächen sich in den letzten 40–45 Jahren signifikant zugunsten eines vermehrten Auftretens stickstoffliebender Arten verschoben hat (Fig. 18). Nach Studien von *Ellenberg*<sup>[40,41]</sup> gehören in Deutschland etwa vier Fünftel der gefährdeten Pflanzenarten zu den N-genügsamen, lichtbedürftigen Arten.

Stickstoff kann neben der Beeinflussung der Konkurrenz aber auch direkt das Wachstum von Pflanzen hemmen. Diesbezüglich aufschlussreiche Untersuchungen

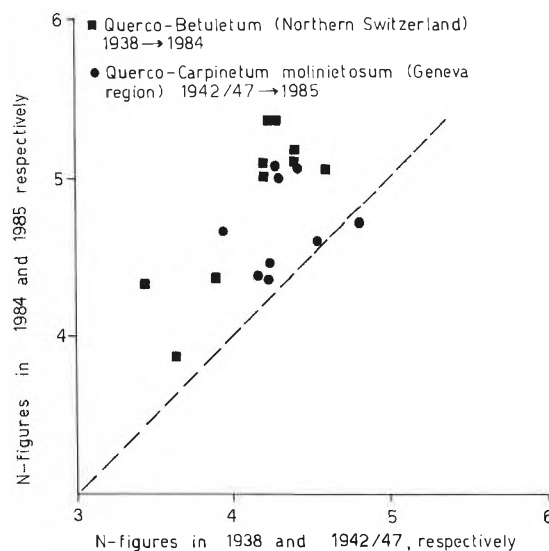


Fig. 18. Veränderung der Waldvegetation an 10 Standorten der Nordschweiz zwischen 1938 und 1984 und 9 Standorten des Genfer Beckens zwischen 1942/47 und 1945 (nach<sup>[42]</sup>). Bei der Zweiterhebung ist die N-Zahl fast durchwegs höher (Zunahme stickstoffliebender Arten).

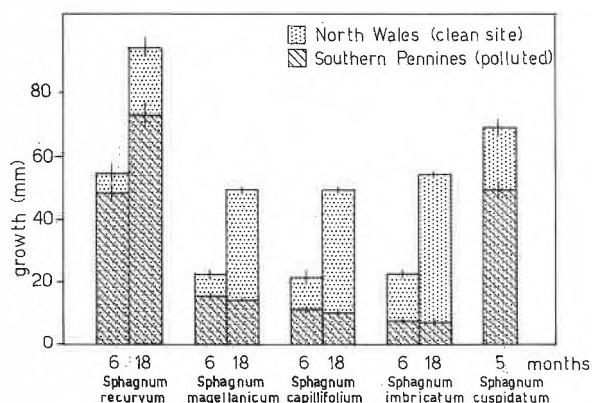


Fig. 19. Längenwachstum nach 5 bzw. 6 und 12 Monaten von fünf Sphagnumarten an einem Standort mit hoher N-Deposition (Holme Moss, Southern Pennines: 32.1 kg N/ha·a) und einem Standort mit geringer N-Deposition (Berwyn Mountains, North Wales: 14.4 kg N/ha·a) (nach<sup>[43]</sup>).

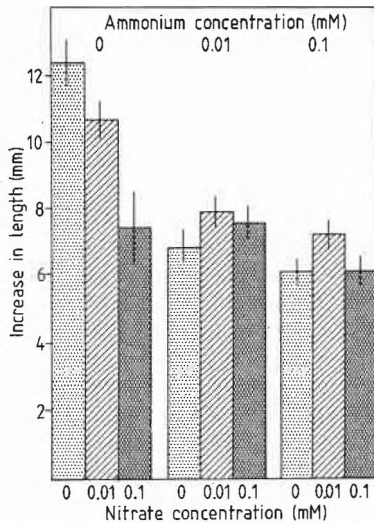


Fig. 20. Längenzuwachs von *Sphagnum cuspidatum* in Abhängigkeit von verschiedenen, der Freilanddeposition an einem belasteten Standort entsprechenden Nitrat- und/oder Ammonium-Konzentrationen (Lösungen) nach 24 Tagen (nach [44]).

über den Einfluss von N-Deposition auf N-empfindliche Moose in Mooren publizierten vor kurzem Woodin et al. [43]. Sie konnten in Feldexpositionen zeigen, dass ombrotrophe (sich von Regenwasser ernährende) Sphagnumarten auf erhöhte N-Depositionen in unterschiedlich belasteten Gebieten von England und Wales sehr empfindlich mit Wachstumsdepressionen reagieren (Fig. 19). Künstliche Behandlung der Sphagnumarten im Laboratorium mit Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen, wie sie im Regenwasser des mit Stickstoffdepositionen belasteten Standorts gemessen worden waren (0.01–0.1 mM), resultierte in einer signifikanten Wachstums- hemmung (Fig. 20). Die Gefahr also einer zunehmenden Veränderung und Verarmung unserer Flora aufgrund verschobener Konkurrenzverhältnisse oder direkter Entwicklungshemmung infolge erhöhter N-Einträge muss im Hinblick auf die vorliegenden Untersuchungsergebnisse ernst genommen werden.

Pflanzen vermögen Stickstoffoxide rasch über die Spaltöffnungen aufzunehmen (Fig. 21), und zwar sowohl NO<sub>2</sub> als auch NO [46]. Somit bilden nicht nur N-Depositionen in Form von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> oder NH<sub>4</sub><sup>+</sup> Stickstoffquellen, sondern auch die gasförmigen Stickstoffoxide sind für die Pflanzen direkt verfügbar. Dies konnte auch in Ex-

perimenten entlang der Autobahn N2 beobachtet werden, bei denen Pflanzen in Kammern mit gefilterter und ungefilterter Luft gehalten wurden (sogenannte Negativbegasungsexperimente). Pflanzen, die der Autobahnluft ausgesetzt wurden, wiesen schon nach kurzer Zeit signifikant erhöhte Stickstoffgehalte im Blattgut auf (Tabelle 6). Bei Bohnen, die in N-Mangelösung gehalten worden waren, konnte bereits nach 15 Tagen Exposition in der Autobahnluft ein um 41 % höherer N-Gehalt im Blattgut gemessen werden als in der Filterluft [47].

Die erhöhte Verfügbarkeit von Stickstoff hat Folgen für das Nährstoffgleichgewicht von Pflanzen. So ergaben Untersuchungen an 146 ausgewachsenen Linden in verschiedenen Strassenzügen der Stadt Basel, dass (ohne vorausgegangene Ernährungsmaßnahmen) 9 % eine dürftige, 55 % eine gute und 36 % eine übermässige Stickstoffernährung aufwiesen (Fig. 22).

Ähnliche Ergebnisse lieferten auch 51 Buchenbeobachtungsflächen in der Nordwestschweiz sowie den Kantonen Zürich und Zug. Stickstoff galt bis in die fünfziger Jahre im allgemeinen als Mangel- element. In keinem der 51 untersuchten Buchenbestände konnte jedoch eine Unterversorgung mit Stickstoff festgestellt werden. Die N-Gehalte der meisten Flächen waren innerhalb des für Buchen angegebenen «Optimalbereiches», 10 Bestände wiesen gar eine Überversorgung auf. Dieser Befund weist wie die Veränderungen der Waldvegetation ebenfalls auf eine übermässige Stickstoffzufuhr hin (Fig. 23).

Stickstoff greift vielfältig in den Metabolismus der Pflanze und damit auch in ihre generative und vegetative Entwicklung ein. Mit erhöhtem Stickstoffgehalt im Laub zeigte sich z. B. bei den Buchen auch eine zunehmende Fruktifikation (Fig. 24). Nach Winter et al. [51] wird durch steigende N-Gaben der Fruchtansatz auch bei Obst-

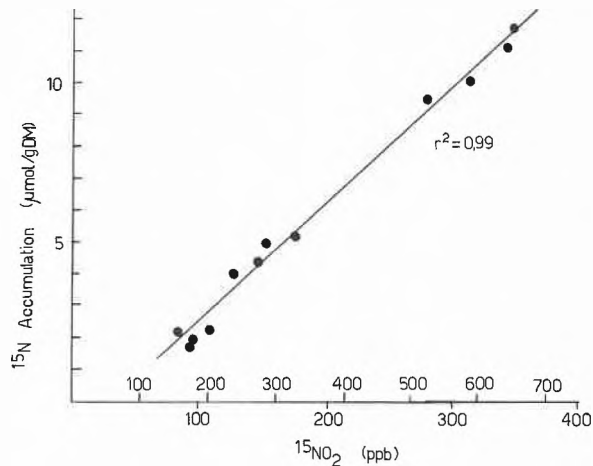


Fig. 21. <sup>15</sup>N-Akkumulation bei *Phaseolus vulgaris* (Buschbohne) in Abhängigkeit von der Begasungskonzentration mit radioaktiv markiertem <sup>15</sup>NO<sub>2</sub> (nach [45]).

Tabelle 6. Gesamtstickstoffgehalt (% in TS) im Laub von vertopften, gut mit Nährstoffen versorgten Pflanzen in gefilterter und ungefilterter Luft an einer stark befahrenen Autobahn (30000–40000 Fahrzeuge/Tag) nach 2–3monatiger Exposition (nach [47, 71]).

	Filtered Air % N	Ambient Air % N
<i>Crataegus spec.</i>	1.95	2.27*
<i>Viburnum opulus</i>	1.41	1.86*
<i>Phaseolus vulgaris</i>	2.98	3.27

\*p < 0.05

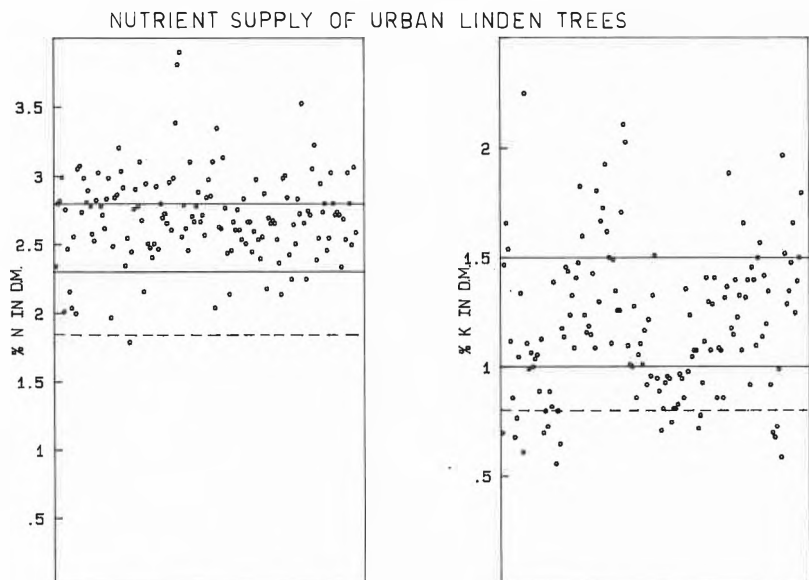


Fig. 22. Stickstoff- und Kaliumgehalt in Lindenblättern (% in TS) von 146 Alleebäumen der Stadt Basel. Die durchgezogenen Linien geben den ausreichenden Ernährungsbereich [48] an, die gestrichelten Linien den noch tolerierbaren.

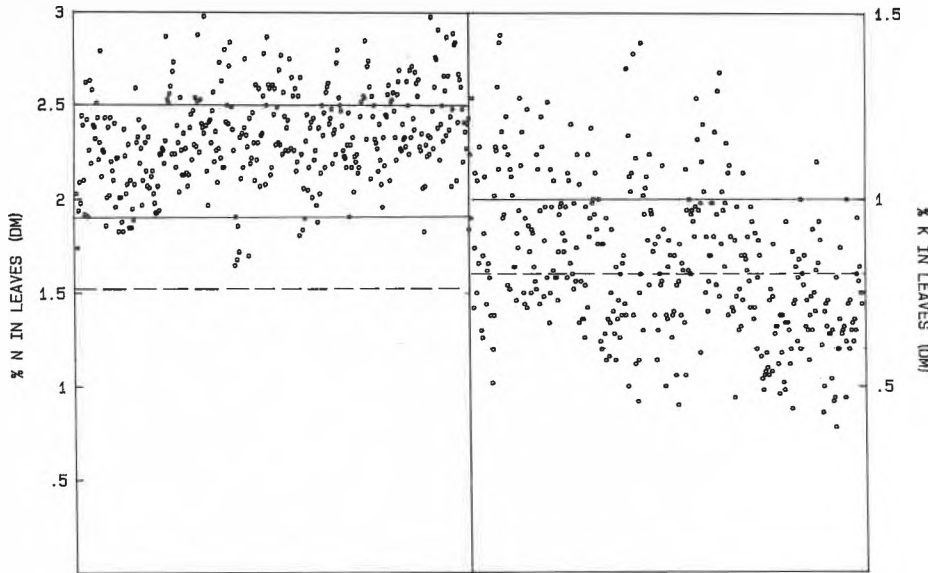


Fig. 23. Stickstoff- und Kaliumgehalt in Buchenblättern (% in TS) von 371 Waldbäumen aus 51 Beständen der Nordwestschweiz und der Kantone Zürich und Zug. Signaturen vgl. Fig. 22 (nach [49]).

che der Unterversorgung mit Kalium ist wahrscheinlich die Auswaschung dieses Nährelements aus den Blattoorganen sowie aus dem Boden. Im Stammabflusswasser wurden jeweils im Vergleich zu simultan aufgefangenen Regenproben im Mittel bis 14mal höhere Kaliumkonzentrationen gemessen (Fig. 25).

Saure Depositionen wie HNO<sub>3</sub> oder NH<sub>4</sub><sup>+</sup> können auf der Blattoberfläche positiv geladene Nährelementionen austauschen: Während durch Protonen der Säure bevorzugt Calcium und Magnesium freigesetzt werden, wird durch NH<sub>4</sub><sup>+</sup> vorzugsweise Kalium ausgetauscht (Fig. 26). Diese Nährstoffverluste versucht die Pflanze durch eine beschleunigte Aufnahme über die Wurzeln auszugleichen. Aus Elektroneutralitätsgründen muss sie Protonen ausscheiden, um diese Kationen aufzunehmen, was bei einem beschleunigten Nährstoffumsatz zu einer erhöhten Rhizosphärenversauerung führt. Für die Pflanze kann daraus ein Vorteil resultieren, falls es ihr an Spurenelementen mangelt, die im sauren Bereich besser pflanzenverfügbar sind wie z. B. Zink und Eisen (Fig. 27), jedoch werden im allgemeinen die Nachteile grösser sein. Je saurer die Rhizosphäre ist, desto mehr toxisches Aluminium und toxische Schwermetalle wie Cadmium werden im Boden pflanzenverfügbar, was wiederum zu Wurzelschäden führen kann [54]. Solange vom Boden her genügend Kationen nachgeliefert werden, kann die Pflanze

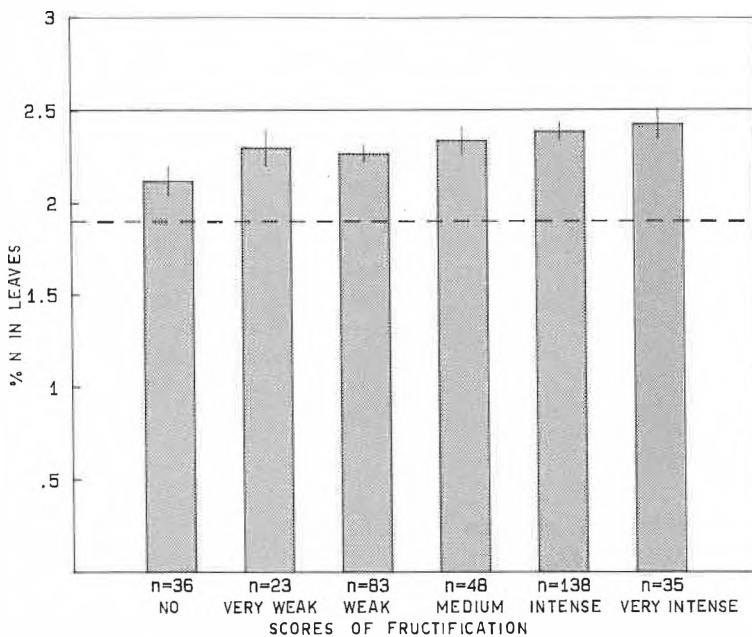


Fig. 24. Verschiedene Stufen der Fruktifikation an Buchengipfeltrieben und Stickstoffgehalt im Laub (% in TS). Dargestellt sind die arithmetischen Mittel des N-Gehalts mit Angabe des 95%-Vertrauensbereiches ( $p < 0.001$ ; Spearman-Korrelation) (nach [50]).

bäumen gefördert. Allerdings wird durch die Fruktifikation auch ein beträchtlicher Teil des Jahresreingewinns der Photosynthese beansprucht. So dürften im Falle eines üblichen Fruchtbehanges beim Apfelbaum ca. 35% und bei der Buche ca. 20% der potentiellen Reserven verbraucht werden [52]. Beim Apfelbaum entspricht vom Energieaufwand her 1 kg Früchte einem Triebzuwachs von 80–90 cm [51]. Es muss deshalb bei Waldbäumen, die nicht die gleiche Pflege erhalten wie Obstbäume, in Betracht gezogen werden, dass durch einen einseitigen N-Eintrag eine häufigere und erhöhte Fruktifikation induziert werden kann, mit der möglichen Folge einer zunehmenden Schwächung.

Die Stickstoffverbindungen in der Luft beeinflussen das Nährstoffgleichgewicht der Pflanzen aber nicht nur über den Eintrag von Stickstoff, sondern auch durch Auswaschungsprozesse [94]. Im Gegensatz zum Stickstoffüberangebot zeigte sich sowohl bei den Allee- als auch bei den Waldbaumuntersuchungen oft eine ungenügende bis mangelhafte Kaliumversorgung der Bäume (Fig. 22). Bei den Linden wurden 11% als unterversorgt, 20% als mässig und 69% als gut mit Kalium versorgt eingestuft. Ähnliche Verhältnisse sind bei den Buchen zu verzeichnen: nur 6 von 51 Flächen wiesen eine gute Kaliumversorgung auf, 22 Flächen eine mässige und 23 Flächen (45%) eine mangelhafte. Eine Ursache

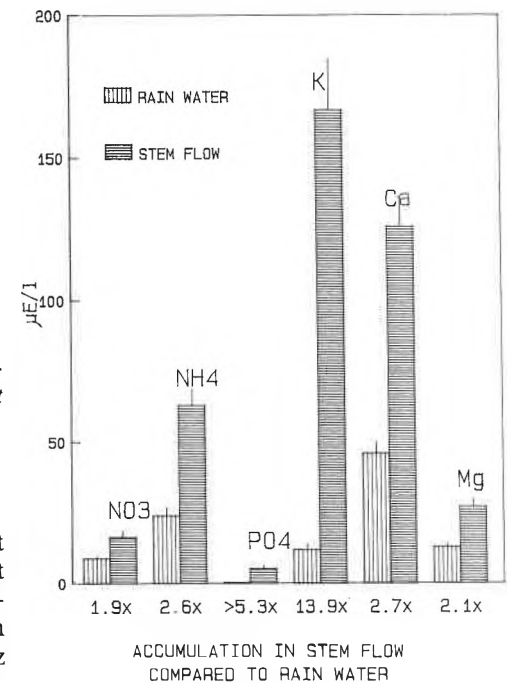


Fig. 25. Nährstoffkonzentrationen im Stammabfluss- und im Regenwasser (simultan gesammelte Ereignisproben von 37 Buchenbeobachtungsflächen in der Nordwestschweiz). Die Proben wurden erst nach 4 mm Niederschlag entnommen, um den Einfluss der Trockendeposition gering zu halten. Die Zahlen sind Mittelwerte aus 264 Stammabfluss- und 33 Regenwasserproben. Die Balken geben die Standardabweichung des Mittelwertes an (nach [89]).

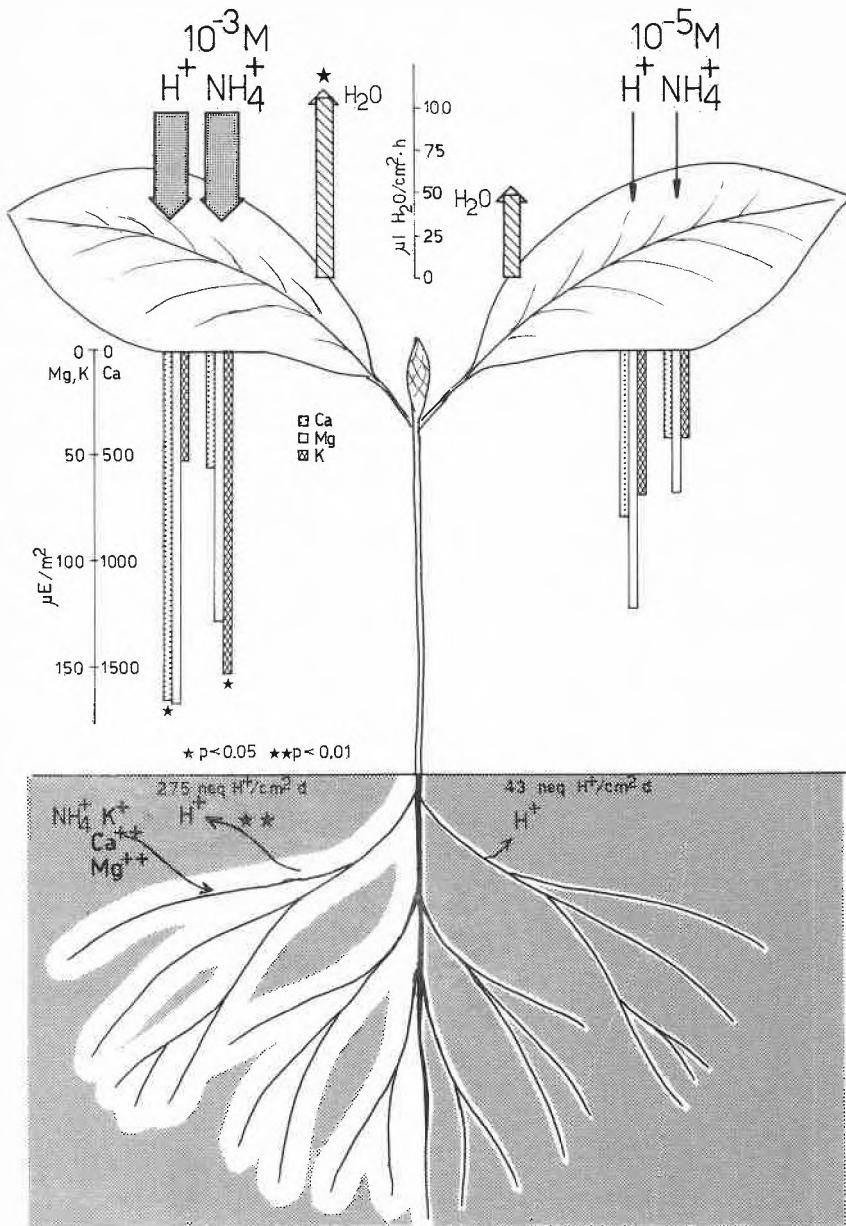


Fig. 26. Verschiedene Effekte einer sauren Benebelung von Buchenkeimlingen mit  $H^+$  oder  $NH_4^+$ . Dargestellt sind die Nährstoffauswaschung, die Rhizosphärenversauerung infolge Kationenaufnahme durch die Wurzeln und die erhöhte Transpiration. Die Daten der Transpiration und der Rhizosphärenversauerung wurden einem Versuch mit Benebelungen von pH 4.6 (Kontrolle) bzw. 3.6 entnommen, Angaben auf Blattflächeneinheit ( $cm^2$ ,  $m^2$ ) und Zeit (h, d) bezogen (nach [81]). Signifikante Unterschiede zwischen den beiden Bedingungen sind mit Sternen markiert (\*  $p < 0.05$ ; \*\*  $p < 0.01$ ; Tukey's Test,  $n = 5$ ).

den Nährstoffverlust noch ausgleichen, sind im Boden die verlorengegangenen Nährstoffe jedoch knapp, gerät sie bald in eine Mangelsituation. Neben den Störungen des Ionenhaushalts im Blattgut hat die saure Benebelung aber auch eine erhöhte Transpiration zur Folge, was in Trockenperioden den Wasserstress verstärkt (Fig. 26).

Eine übermäßige Stickstoffdüngung vermindert nach Bergmann [48] die Frostresistenz von perennierenden Pflanzen wie Obst- und Forstgehölzen. Im Frühjahr 1987 ergab eine Feldbeobachtung von Frostschäden in einer Baumschule bei Basel ebenfalls entsprechende Hinweise. In zwei nebeneinanderliegenden, aber in unterschiedlichem Masse gedüngten Parzel-

len mit jungen Fichten, die ein bis einhalb Jahre zuvor verschult worden waren, erwies sich das Schadensausmass deutlich verschieden. Eine Parzelle, die vor der Verschulung landwirtschaftlich genutzt worden war, hatte in der vorhergehenden Vegetationsperiode insgesamt ca. 200 kg N/ha erhalten, auf der anderen Fläche waren hingegen vor der Verschulung ca. 70 kg N/ha ausgebracht worden. Die Fichten zeigten auf den beiden Parzellen ein sehr unterschiedlich starkes Wachstum: Auf der N-reichen Parzelle waren die Pflanzen etwa doppelt so gross. Der Anteil frostgeschädigter Bäumchen war aber auf der reichlich stickstoffgedüngten Fläche mit 87% dreimal höher als auf der weniger gedüngten Nachbarparzelle mit 28%.

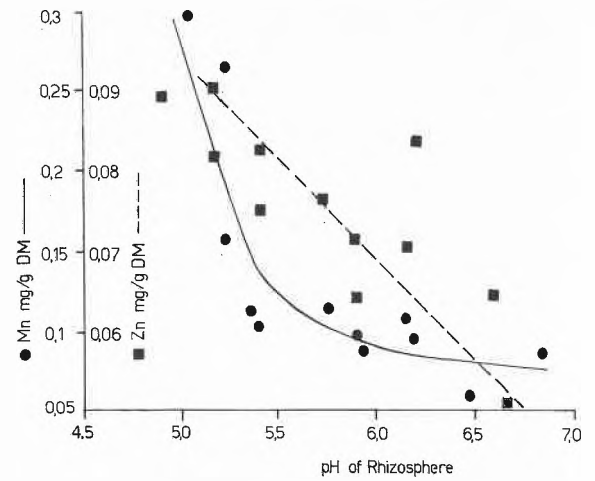


Fig. 27. Einfluss des pH-Werts in der Rhizosphäre auf die Spurenelementaufnahme durch Buschbohne (*Phaseolus vulgaris*). Sowohl für Mangan als auch für Zink nimmt der Gehalt im Spross bei sinkendem pH der Rhizosphäre zu (nach [72]).

$NO_2$ -Konzentrationen wie sie in städtischen Gegenden gemessen werden bewirken direkt eine Steigerung der Transpiration [54]. Kammerexperimente an der Autobahn, wo hohe  $NO_x$ -Konzentrationen zu verzeichnen sind (Fig. 6), ergaben, dass Kräutpflanzen und Gehölze in der Umluft während der heissen Mittagszeit ihre Spaltöffnungen nicht zu schliessen vermögen, während die Pflanzen in der Filterluft die Transpiration durch Schliessen der Spaltöffnungen stark einschränkten und somit den Wasserhaushalt regulierten (Fig. 28). Dieser Umstand bedeutet besonders auch für unsere Alleeabäume einen Stressfaktor.

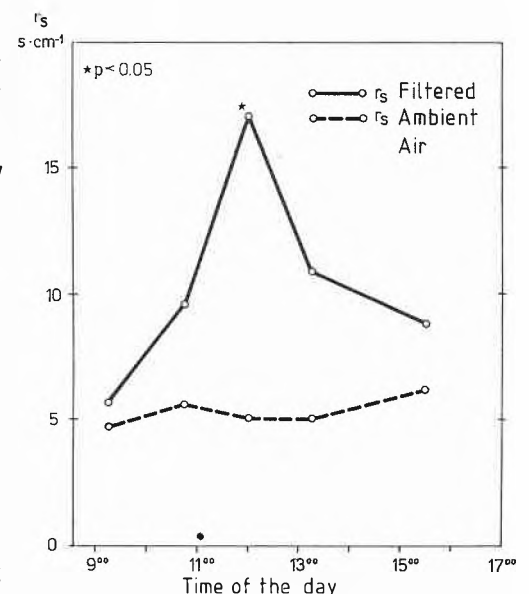


Fig. 28. Stomatärer Diffusionswiderstand von Gemeinem Schneeball (*Viburnum opulus*) an der Autobahn in Kammern mit Umluft und gefilterter Luft ( $n = 8$ ; \*  $p < 0.05$ ) [70]. Man beachte den grossen Widerstand (Verschluss der Spaltöffnungen) bei den Filterluftpflanzen über die heisse Mittagszeit.

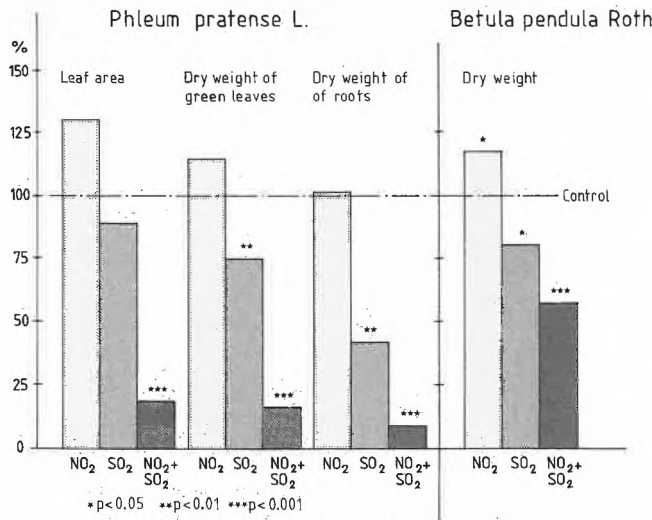


Fig. 29. Einfluss von NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> allein und in Kombination auf Wachstumsparameter bei Timotheegras (*Phleum pratense*) (nach [55]) und bei Hängerbirke (*Betula pendula*) (nach [56]). Versuchsbedingungen: 126 µg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> und 176 µg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> während 140 Tagen bei *Phleum pratense*, 119 µg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> und 165 µg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> während 150 Tagen bei *Betula pendula*.

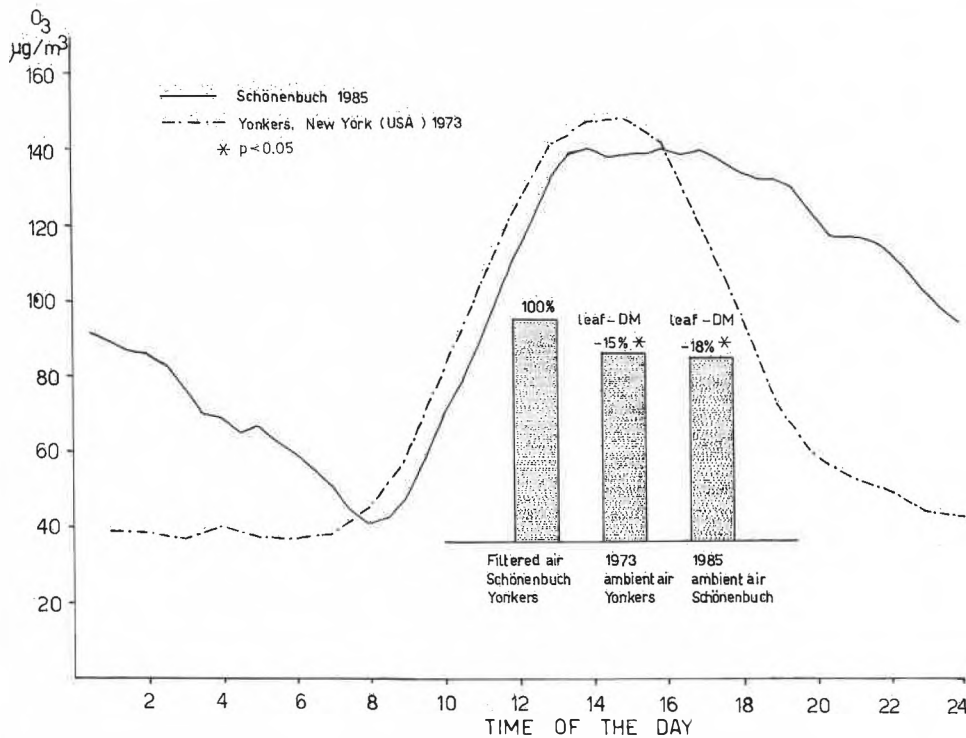


Fig. 30. Einfluss von Umluft- und Filterluftbedingungen in Schönenbuch (nach [70]) und Yonkers, New York (nach [60]) auf die Bildung von Blatttrockensubstanz bei Buschbohnen (*Phaseolus vulgaris*). Die Ozonkonzentration an den beiden Standorten ist angegeben durch den mittleren Tagesverlauf während der Versuchsperioden.

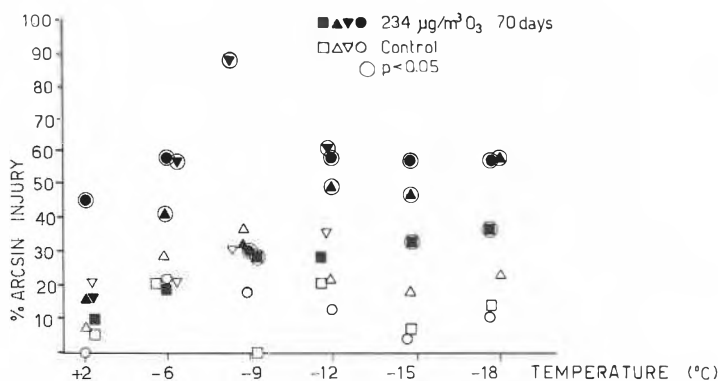


Fig. 31. Mittlere Nadelschädigung (% arcsin-transformiert) von vier Fichtenklonen (*Picea abies*; dargestellt durch verschiedene Symbole) nach Ozonbegasung (234 µg O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> während 70 Tagen) und anschliessender Frosteinwirkung bei verschiedenen Temperaturen (nach [62]).

Untersuchungen über den Einfluss von NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> ergaben, dass diese beiden Noxen einen synergistischen Effekt auf Pflanzen ausüben. Während NO<sub>2</sub> allein oftmals das Pflanzenwachstum stimuliert, hemmt SO<sub>2</sub> allein dieses meistens. Wirken nun beide Gase simultan auf die Pflanze, so wird nicht eine Kompensation der Effekte beobachtet, sondern eine Steigerung des Hemmeffekts um ein Mehrfaches (Fig. 29).

Im Zusammenhang mit dem Einfluss von NO<sub>x</sub> auf Pflanzen sei auch der Einfluss von Ozon als «Folgeprodukt» von NO<sub>2</sub> erwähnt. Wachstumsstörungen und Ertragseinbussen infolge erhöhter Ozonkonzentrationen sind vor allem aus den USA schon seit langem bekannt [57]. Aber auch in Europa mehren sich die Berichte über die schädigende Wirkung von Ozon [20, 59]. So bestätigen Kammerexperimente, wie sie in vergleichbarer Weise anfangs der siebziger Jahre in den USA durchgeführt wurden, dass bei Buschbohnen, die als O<sub>3</sub>-empfindliche Pflanzen gelten, unter Umluftbedingungen mit erhöhten Ozonkonzentrationen eine signifikante Verminderung der Phytomassebildung (Fig. 30) und des Ertrags marktfähiger Bohnen im dargestellten Versuch (1985) um 19% (1984: 27%, 1986: 15%) hingenommen werden muss. Diese Ergebnisse stimmen auch mit Befunden von Fuhrer [61] überein, der bei Getreide, welches als weniger O<sub>3</sub>-empfindlich gilt, im schweizerischen Mittelland eine Ertragseinbusse um 9% beobachtete.

Ein besonderes Problem im Zusammenhang mit der Ozonbelastung stellt eine veränderte Resistenz perennierender Pflanzen gegenüber Frost dar. Davison et al. [62] fanden bei Experimenten mit Fichtenklonen nach O<sub>3</sub>-Begasung eine signifikant erhöhte Frostempfindlichkeit (Fig. 31). Beobachtungen erhöhter Frostempfindlichkeit, vermutlich als Folge der Luftschadstoffbelastung, konnten auch in eigenen Negativbegasungsversuchen auf dem Zugerberg (1000 m) in der Zentralschweiz gemacht werden, wo im Sommer 1985 während einer Messkampagne im Mittel 130 µg O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> und Spitzenwerte bis zu 250 µg O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> gemessen wurden (bis zu 240 µg O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> im Sommer 1986). Buchenkeimlinge, die während der Vegetationszeit 1986 unter Umluft- und Filterluftbedingungen gezogen worden waren, zeigten, vermutlich als Folge der hohen O<sub>3</sub>-Belastung, eine Wachstumshemmung in der Umluft. Im Frühjahr 1987 fanden wir, unerwartet, auch ein sehr unterschiedliches Ausmass von Frostschädigung in den beiden Begasungssystemen: In der Umluft waren 1987 rund 61% der Pflanzen abgestorben oder hatten abgestorbene Knospen, während in der Filterluft nur rund 24% abgestorben bzw. geschädigt waren (Fig. 32). Frostschäden an Waldbäumen wurden gleichzeitig auch in der Zentral- und Ostschweiz nach einem Winter mit starken Temperaturschwankungen flächenhaft beobachtet.

Ozon greift die Zellmembranen der Pflanzen an und ruft schon in geringer

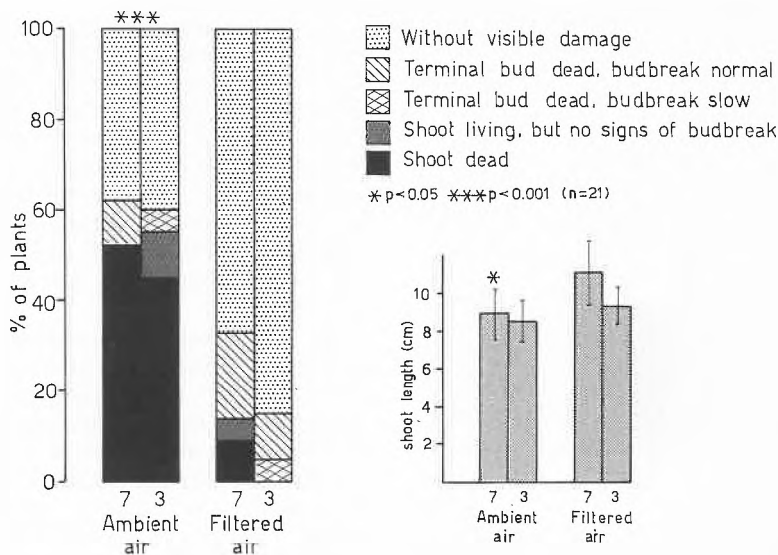


Fig. 32. Rechts: Triebwachstum von Buchenkeimlingen in Komposterde (pH 6.8; mit 7 bezeichnet) und Walderde (pH 3.0; mit 3 bezeichnet) in gefilterter und ungefilterter Luft auf dem Zugerberg (1000 m ü. M.) im Herbst 1986<sup>[49]</sup>. – Links: Schädigung der gleichen Keimlinge durch Winterfrost (Aufnahme im Frühjahr 1987).

Konzentration Veränderungen des Metabolismus hervor<sup>[63]</sup>. So induziert O<sub>3</sub> (wie auch NO<sub>x</sub>) eine erhöhte Ethylenproduktion in Pflanzen und löst eine vorzeitige Seneszenz aus (Tabelle 7). Untersuchungen von Keller<sup>[65]</sup> und Mooi<sup>[66]</sup> an ozonempfindlichen Pappeln ergaben, dass durch verhältnismässig geringe Konzentrationen von O<sub>3</sub> oder von O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> ein signifikant vorzeitiger Blattfall ausgelöst wird (Tabelle 8 und 9). Ein sich wiederholender vorzeitiger Verlust der Assimilationsorgane kann langfristig wiederum eine Schwächung des pflanzlichen Organismus verursachen.

Im latenten Wirkungsbereich von Immissionen mag die Bedeutung von veränderten Wirtspflanzen-Parasiten-Beziehungen als Folge immissionsbedingter physiologisch-biochemischer Veränderungen der Pflanzen von übergeordneter Bedeutung sein. Durch steigende Stickstoffgaben können saugende Insekten wie Blattläuse erheblich begünstigt werden, wie Untersuchungen an Getreideblattläusen ergaben (Fig. 33). Ein gleicher Effekt kann aber auch allein durch erhöhte NO<sub>x</sub>-Belastung erzeugt werden. Dohmen et al.<sup>[68]</sup> beobach-

teten, dass auf mit NO<sub>2</sub>-begasteten Futterbohnen die Schwarze Bohnenlaus eine signifikant erhöhte Wachstumsrate aufweist (Tabelle 10). Am jährlich wiederkehrenden starken Blattlausbefall unserer Allee-bäume wie Linden, Robinien etc. dürfte nicht zuletzt die hohe NO<sub>x</sub>-Belastung mitschuldig sein. Untersuchungen am Begleit-

Tabelle 9. Blattfall bei Schwarzpappeln (*Populus nigra* var. *Wolterson*) nach 6wöchiger Begasung mit verschiedenen Luftschadstoffen (nach<sup>[66]</sup>): SO<sub>2</sub> 60 µg/m<sup>3</sup> (24 h/d); NO<sub>2</sub> 23 µg/m<sup>3</sup> (17 h/d) und 56 µg/m<sup>3</sup> (7 h/d); O<sub>3</sub> 58 µg/m<sup>3</sup> (12 h/d).

Fumigation	% Leaf Drop
control	1
SO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	9
O <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	30
O <sub>3</sub> + SO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	31

Tabelle 10. Mittlere relative Wachstumsrate (MRGR) von Schwarzen Bohnenblattläusen (*Aphis fabae*) nach vorhergehender Begasung ihrer Wirtspflanzen (*Vicia faba*) mit 400 µg/m<sup>3</sup> NO<sub>2</sub> während 7 Tagen oder bei direkter Begasung der Läuse (nach<sup>[68]</sup>).

	Vicia faba <sup>a)</sup>		Artificial Diet <sup>b)</sup>	
	NO <sub>2</sub> fumigated	control	NO <sub>2</sub> fumigation	control
MRGR <sup>c)</sup> [µg/µg·d]	0.575*	0.530	0.369	0.370

\* p < 0.01.  
a) Mean of 4 experiments with 15 replicates; b) one experiment with 15 replicates; c) ln(final weight) – ln(initial weight)/number of days.

Tabelle 8. Ozonkonzentration am Versuchsstandort (µg/m<sup>3</sup>) und Blattfall von begasteten Zitterpappeln (*Populus tremuloides* Michx.) an den untersten 50 cm jeden Triebes (nach<sup>[65]</sup>).

	Filtered Air	Ambient Air Birmensdorf monthly mean	max. ½ h	Ozone Fumigation monthly mean	max. ½ h
June 1985		60	140	25	100
July 1985		70	182	28	100
August 1985		59	271	27	100
% Leaf drop (x̄ ± s)	23 ± 17	67 ± 27*		77 ± 13**	

\* p < 0.05; \*\* p < 0.01

Tabelle 7. Einfluss einer Begasung mit NO<sub>x</sub> und O<sub>3</sub> auf die Ethylenproduktion sowie die Blattschädigung bei Erbsen (*Pisum sativum*) (nach<sup>[64]</sup>).

Fumigation Concentration	Ethylene Production			% Leaf Injury
NO <sub>2</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	NO [µg/m <sup>3</sup> ]	O <sub>3</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	[nmol/g DM h]	
0	0	0	2.6 ± 2	–
0	182	0	6.5 ± 1.4	–
279	0	0	8.2 ± 1.3	–
0	0	100	4.7 ± 0.2	0–10
0	0	200	7.0 ± 0.4	10–35
0	182	100	3.3 ± 0.3	20*
0	121	200	3.9 ± 0.2	60*
186	0	200	3.4 ± 0.2	50*

\* p < 0.05

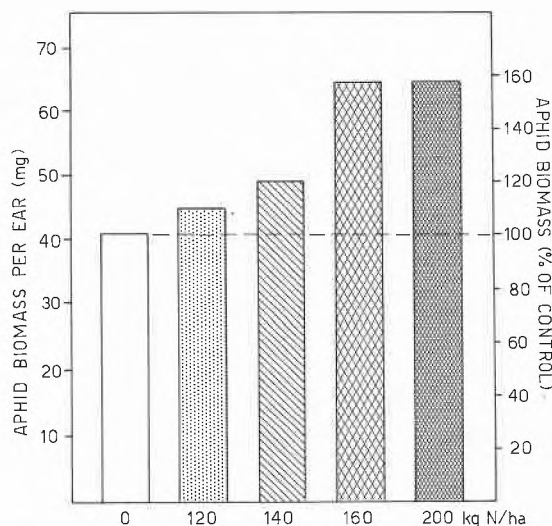


Fig. 33. Zunehmende Vermehrung der Grossen Getreideblattlaus (*Sitobion avenae*) durch gesteigerte N-Düngung auf einem Standort mit hohem Gehalt an mineralischem Stickstoff im Boden (nach<sup>[67]</sup>).

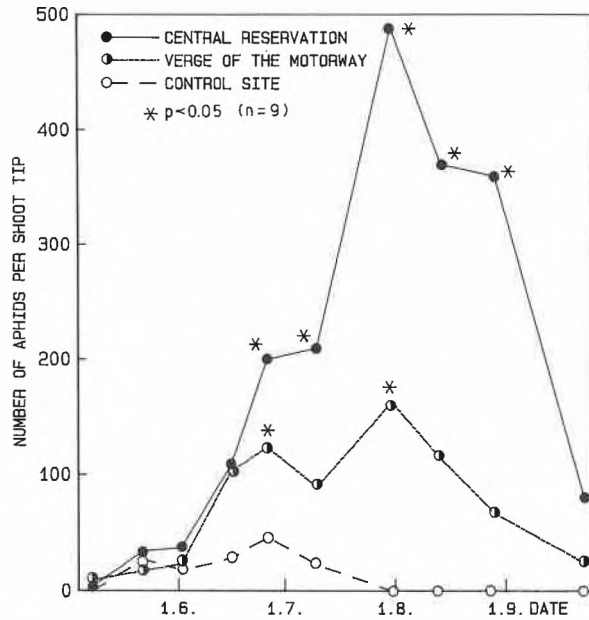


Fig. 34. Populationsentwicklung der Grünen Apfelblattlaus (*Aphis pomi*) auf Weissdorn an Standorten mit unterschiedlicher Entfernung zu einer stark befahrenen Autobahn (nach<sup>[169]</sup>).

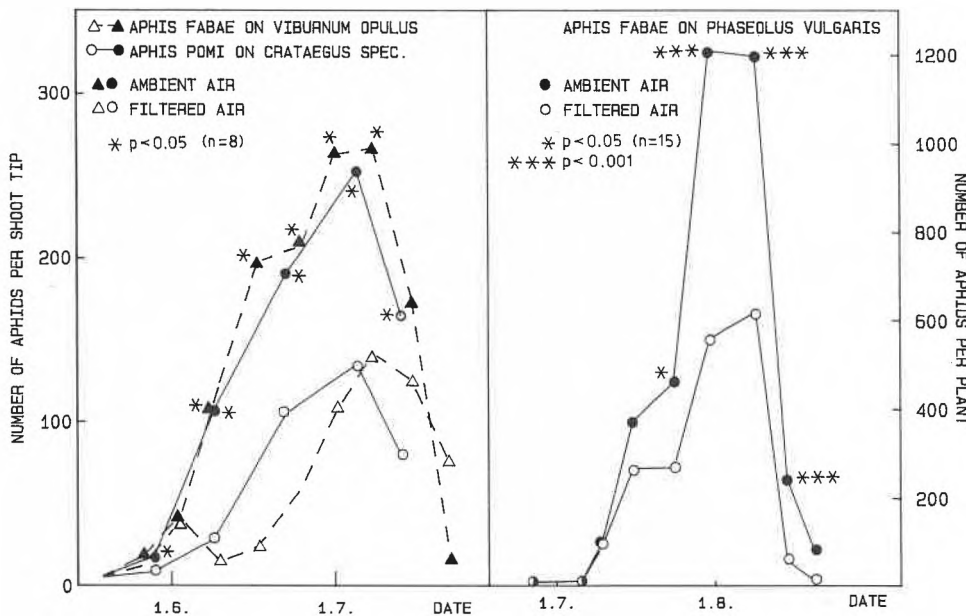


Fig. 35. Entwicklung der Schwarzen Bohnenblattlaus (*Aphis fabae*) und der Grünen Apfelblattlaus (*Aphis pomi*) auf ihren Wirtspflanzen in gefilterter und ungefilterter Luft an der Autobahn (nach<sup>[47, 71, 90]</sup>).

Tabelle 11. Freie Aminosäuren und Säureamide im Phloemexudat von verschiedenen Wirtspflanzen in ungefilterter Luft verglichen mit gefilterter Luft (+ signifikante Erhöhung mit  $p < 0.05$ , ++ mit  $p < 0.01$ , +++ mit  $p < 0.001$ ) (nach<sup>[71, 73, 74]</sup>).

Host Plant	Motorway Site			Rural Site (Schönenbuch)	
	<i>Crataegus spec.</i>	<i>Viburnum opulus</i>	<i>Phaseolus vulgaris</i>	<i>Phaseolus vulgaris</i>	<i>Fagus sylvatica</i>
alanine	0	++	0	0	0
arginine	0	0	+	0	0
$\gamma$ -aminobutyric acid	0	++	+	0	+
asparagine	0	0	0	0	+
aspartic acid	0	0	0	0	0
glutamine	+	+	+	0	+
glutamic acid	0	+	0	0	0
glycine	0	++	+	0	0
leucine	0	0	++	0	0
lysine	0	++	+++	0	0
ornithine		+	++		
phenylalanine	0	0	++	0	0
proline	0	0	0	0	0
serine	0	+	0	0	0
valine	0	0	++	0	0
Total-N	+	+	0	0	0

wie bei Freilandexpositionen von Wirtspflanzen an der Autobahn unmittelbar nach der künstlichen Infektion der Triebspitzen mit Blattläusen in der Umluft eine signifikant schnellere Populationsentwicklung ein (Fig. 35) als in der Filterluft. Ein direkter Einfluss der Luftschadstoffe auf die Blattläuse konnte im Falle der Autobahn nicht beobachtet werden. Wurden die Blattläuse auf künstlichen Nährböden den unterschiedlichen Luftqualitäten in den Kammern ausgesetzt, zeigte sich kein Einfluss auf ihre Entwicklung. Je nach Art der Immissionsbelastung und des Wirtspflanzen-Parasiten-Systems kann auch ein gegenteiliges Verhalten beobachtet werden. Wiederholt man die Kammerexperimente an der Autobahn mit Buschbohnen und der Bohnenlaus, wo wie bei den Gehölzen eine schnellere Entwicklung der Blattläuse in der Umluft zu beobachten war, in einem ländlichen Gebiet mit erhöhter O<sub>3</sub>-Belastung (vgl. Fig. 6), so entwickeln sich hier im Gegensatz zur Autobahn die Blattläuse in der Filterluft signifikant besser (Fig. 36). Hingegen zeigt die Buchenblattlaus auf Buchenkeimlingen gerade ein gegenteiliges Verhalten. Eine Ursache für diese unterschiedliche Entwicklung liegt in der unterschiedlichen Reaktion der Wirtspflanze auf die Immissionen, das heisst im qualitativ und quantitativ verschiedenen Gehalt an den für die Blattläuse wichtigen Aminosäuren im Phloemsaft (Siebröhrensaft). In allen Experimenten konnte nur dann eine Zunahme der Blattlausentwicklung festgestellt werden, wenn im Phloemsaft der Gehalt an freien Aminosäuren entsprechend erhöht war (Tabelle 11). Eine Überprüfung mittels künstlicher Nährmedien mit den entsprechenden Aminosäuremustern des Phloemsaftes von Umluft- und Filterluftpflanzen, auf denen die Blattläuse gezogen wurden, bestätigte weitgehend die Vermutung, dass die gefundenen biochemischen Veränderungen ausschlaggebend für die erhöhte Vermehrung unter lufthygienischer Belastung sind. Auf «Umluftmedien» zeigten die Blattläuse nicht nur eine grössere Wachstumsrate, sondern ihre Larvenentwicklung war auch signifikant beschleunigt (Fig. 37).

Wie bei den Pflanzen-Insekten-Beziehungen lässt sich auch bei pilzlichen Krankheiten eine erhöhte Anfälligkeit von Pflanzen als Folge eines einseitigen N-Angebots beobachten. Eine «unharmonische» Steigerung der N-Düngung soll die Entwicklung vornehmlich der obligat biotrophen Erreger von Rostkrankheiten wie *Puccinia striiformis* und *tritricina* sowie des Blatt- und Ährenmehltaus (*Erysiphe graminis*) fördern<sup>[48, 75]</sup>. Durch überhöhte N-Zufuhr wird in den Pflanzen oft das Gleichgewicht zwischen Kohlenhydraten und Stickstoffverbindungen gestört, was sich in einer verminderten Festigkeit äussert. Pflanzen bilden bei üppiger Stickstoffernährung grosslumige Zellen, wobei Parenchymgewebe auf Kosten von Sklerenchymgewebe entsteht. Dadurch entsteht ein schwammiges Gewebe, das für

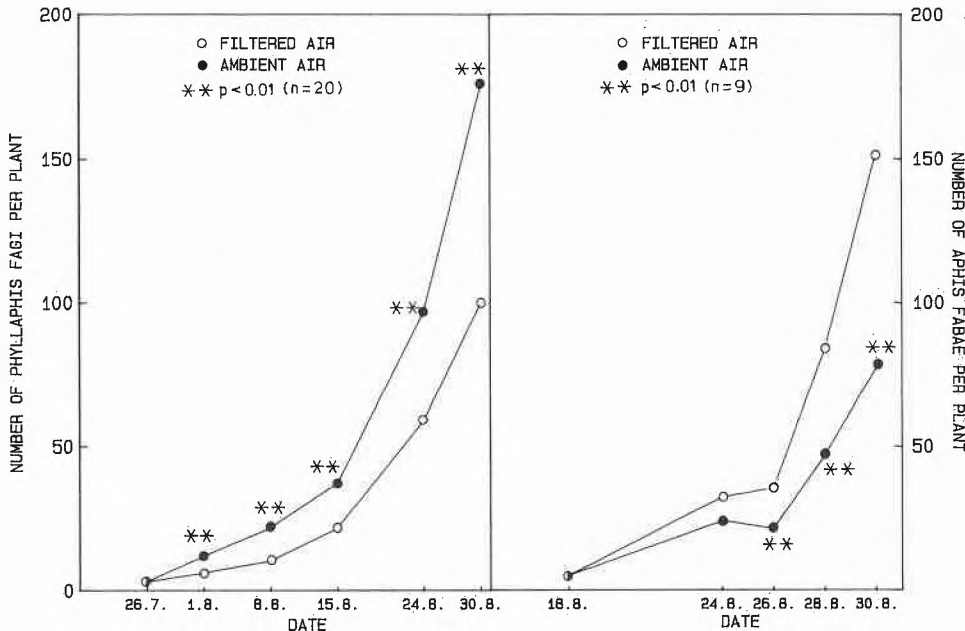


Fig. 36. Entwicklung der Schwarzen Bohnenblattlaus (*Aphis fabae*) und der Buchenblattbaumlaus (*Phyllaphis fagi*) auf ihren Wirtspflanzen (*Phaseolus vulgaris* und *Fagus sylvatica*) in gefilterter und ungefilterter Luft an einem ländlichen Standort (Schönenbuch) [73].

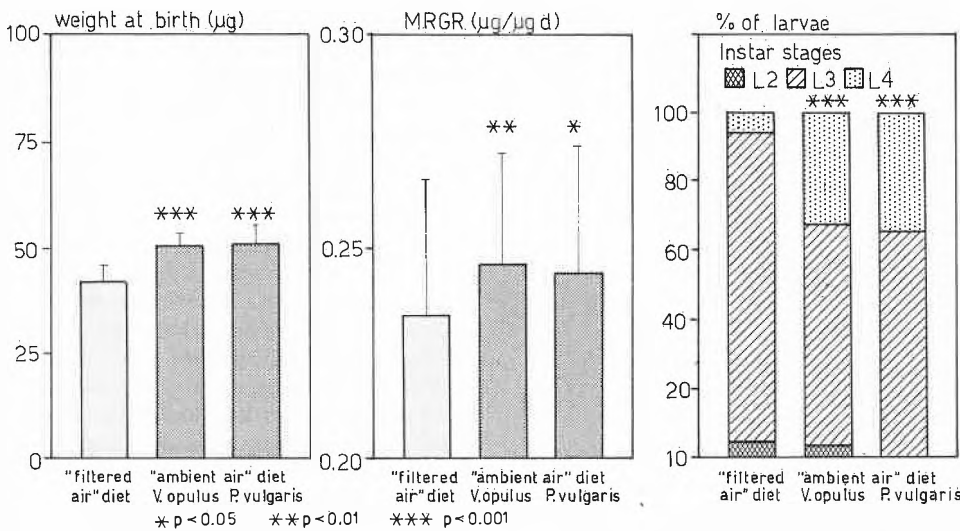


Fig. 37. Entwicklung der Schwarzen Bohnenblattlaus (*Aphis fabae*) auf künstlichen Nährmedien, deren Zusammensetzung die im Begasungsversuch an der Autobahn gefundenen Unterschiede der Aminosäurezusammensetzung im Phloem ihrer Wirtspflanzen simulierte. Sowohl das Geburtsgewicht als auch die Wachstumsrate und die Entwicklungsgeschwindigkeit der Larven wurden durch das den «Umluftpflanzen» entsprechende Aminosäuremuster signifikant erhöht (nach [74]).

Anfälligkeit gegenüber Infektionskrankheiten prädisponierend sein kann [48]. Nach Baule [76] wird bei Forstpflanzen durch einseitige N-Ernährung die Bildung von Phenolen, welche als «Infektionsschutz» dienen, negativ beeinflusst. Roelofs et al. [77] fanden bei der Schwarzföhre einen Zusammenhang zwischen dem Stickstoffgehalt in den Nadeln und dem Befall mit Nadelpilzen (Tabelle 12). Nach Trolldenier [78] soll vor allem ein N-Überschuss in Kombination mit einer K-Unterversorgung, also ein verschobenes N/K-Verhältnis, die Krankheitsresistenz der Pflanzen vermindern. Bei

Untersuchungen an Buchen-Gipfeltrieben wurde festgestellt, dass Triebe, die von Parasiten befallen waren, ein höheres N/K-Verhältnis aufwiesen als nicht befallene. Im Falle des Buchenkrebses (*Nectria ditissima*) war der Unterschied signifikant (Fig. 38); die Schädlinge Buchenspringrüssler (*Rhynchaenus fagi*) und Buchenblattbaumlaus (*Phyllaphis fagi*) zeigten immerhin eine deutliche Tendenz zu stärkerem Befall.

Ähnlich wie bei den Blattläusen kann eine erhöhte Luftverunreinigung mit O<sub>3</sub> und/oder NO<sub>2</sub> auch die Entwicklung von

Tabelle 12. Stickstoffgehalt in einjährigen Föhrennadeln (*Pinus nigra*) (nach [77]). Man beachte, dass nur die Nadeln mit erhöhtem N-Gehalt von Pathogenen befallen sind.

	Trees without Infection	Trees with Infection by <i>Brunchorstia pineae</i> and/or <i>Diplodia pinea</i>
$\bar{x}$	13.4 mg/g	19.0 mg/g
min	11.2 mg/g	16.6 mg/g
max	15.6 mg/g	21.2 mg/g
n =	17	11

Pilzen fördern, wie aus Untersuchungen in Negativbegasungskammern am Stadtrand von Basel zu entnehmen ist. Gewisse Krankheitserreger, die in letzter Zeit häufig in der Region Basel auftreten, wie *Gnomonia platani*, der Astdürrepilz der Platane (Fig. 39), und *Monilia laxa*, ein Fruchtfäule und Zweigdürre bei Kirschen verursachender Pilz (Fig. 40), entwickelten sich unter Umluftbedingungen signifikant besser (Fig. 41).

Allerdings sei gleichfalls vermerkt, dass es auch zahlreiche Befunde gibt, die eine Hemmung gewisser Pathogene durch Luftverunreinigungen demonstrieren.

Aufgrund der bisher gewonnenen Erkenntnisse muss dennoch angenommen werden, dass bestimmte Gruppen von Schädlingen und Pathogenen infolge der Einwirkung von Immissionen – insbesondere von N-Immissionen und deren Folgeprodukten – begünstigt werden und eine Zunahme solcher Parasiten in Zukunft wahrscheinlich ist.

### 7. Schlussfolgerungen

Die Stickstoffemissionen nehmen seit den fünfziger Jahren sowohl in Form von NO<sub>x</sub> aus Verbrennungsprozessen als auch von NH<sub>3</sub> aus der Landwirtschaft in bedrohlicher Weise zu. Da NO<sub>x</sub> an der Ozonbildung beteiligt ist, hat auch diese während der letzten 30–40 Jahre in der Troposphäre signifikant zugenommen und führt heute in unseren Breitengraden zu O<sub>3</sub>-Konzentrationen, welche zumindest für die Vegetation als schädigend bezeichnet werden müssen. Andererseits kann ein zunehmender Ozonabbau in der Stratosphäre beobachtet werden, an dem ebenfalls Stickstoffemissionen (N<sub>2</sub>O), allerdings nur in geringem Masse, beteiligt sein dürften.

Als noch weitgehend unbekanntes Risiko erscheinen allenfalls in der Atmosphäre photochemisch gebildete Noxen aus emittierten Kohlenwasserstoffen und Stickstoffoxiden.

Im Hinblick auf unsere Wälder und «natürlichen» Ökosysteme ganz allgemein steht ausser Zweifel, dass die Fortdauer einseitiger Stickstoffzufuhr eine Verarmung der floristischen Artenvielfalt und damit eine Verminderung unserer Lebens-

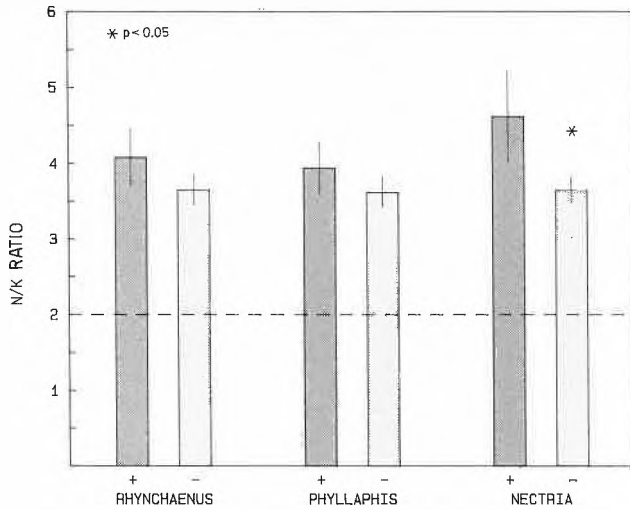


Fig. 38. N/K-Verhältnis im Laub von Buchengipfeltrieben, die zum Zeitpunkt der Ernte einen starken Befall mit dem Buchenspringgrüssler (*Rhynchaenus fagi*) oder mit der Buchenblattbaumlaus (*Phyllaphis fagi*) aufwiesen oder mit dem Buchenkrebs (*Nectria ditissima*) infiziert waren (jeweils linke, dunkle Säule), im Vergleich zu Gipfeltrieben ohne Befall (rechte, helle Säule). Die Balken geben den 95%-Vertrauensbereich an, die gestrichelte Linie das «optimale» N/K-Verhältnis<sup>[48]</sup> (nach<sup>[50]</sup>).

Schädlinge und Krankheitserreger. Ein vermehrtes Auftreten von Schädlingen und pilzlichen Erkrankungen bei unseren Kulturpflanzen und Wäldern ist zu erwarten.

Aufgrund des heutigen Kenntnisstandes ist eine Reduktion der N-Emissionen bzw. des N-Eintrags um 50–80% in Zentraleuropa erforderlich, wenn wir eine zunehmende terrestrische Eutrophierung und Schädigung unserer Natur abwenden und damit das köstlichste Gut, von dem wir alle abhängen, bewahren wollen.

qualität nach sich zieht. Ein Nährstoffungleichgewicht – zuviel (eingetragenes) N, zuwenig (durch saure Niederschläge ausgewaschenes) K – lässt sich bereits mannigfaltig an Waldbäumen nachweisen.

Die gegenwärtige Belastung durch Photoxidantien wie Ozon kann zu Ertragseinbußen in der Landwirtschaft und latenten sowie chronischen Schädigungen der Wälder führen. Die während der Vegetationsperiode festzustellenden O<sub>3</sub>-Konzentrationen

machen zusammen mit dem erwähnten Nährstoffungleichgewicht die Waldbäume sowohl gegen Trockenis und Frost empfindlicher als auch anfälliger für

Für die Zurverfügungstellung von Manuskripten und fachliche Auskünfte möchte ich Dr. B. Achermann (BUS, Bern), Dr. W. Giger (EAWAG, Dübendorf), Dr. K. Isermann (BASF, Ludwigshafen), Dr. F. X. Stadelmann (FAC, Liebefeld), Dr. J. Staehelin (Ciba-Geigy, Basel) und Dr. P. Wiederkehr (BUS, Bern) herzlich danken. Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Sabine Braun und meiner Frau, die mich bei den Arbeiten aktiv unterstützten, insbesondere bei der Darstellung der Graphiken.

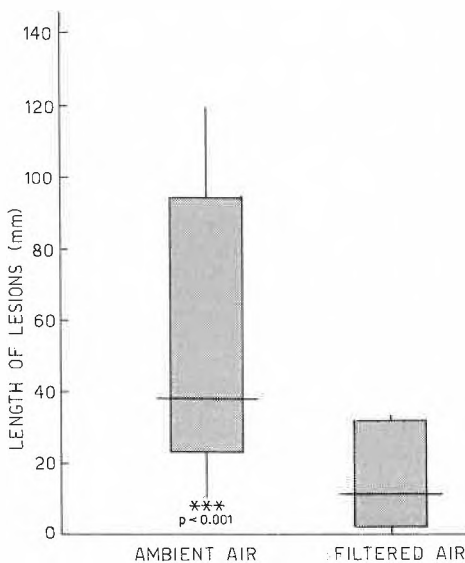


Fig. 39. Grösse der durch den Pilz *Gnomonia platani* verursachten Läsionen nach künstlicher Infektion von Platanenzweigen (*Platanus acerifolia*) in gefilterter und nicht gefilterter Luft. Die dicken Balken geben den Bereich von 60% aller Werte an, die Querstriche die Lage des Medians. Der grösste und der kleinste Wert sind ebenfalls eingezeichnet. Der Versuch wurde am Stadtrand von Basel, in den Langen Erlen, durchgeführt<sup>[80]</sup>.

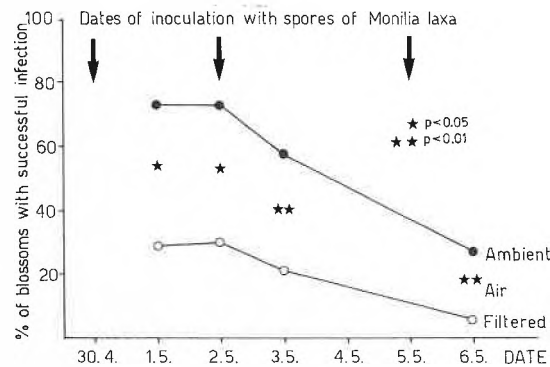


Fig. 40. Blüteninfektion durch den Pilz *Monilia laxa* bei Apfelbäumen in Umluft und Filterluft in der Negativbegasungsanlage Lange Erlen (vgl. Fig. 39) nach künstlicher Inokulation mit Sporen.

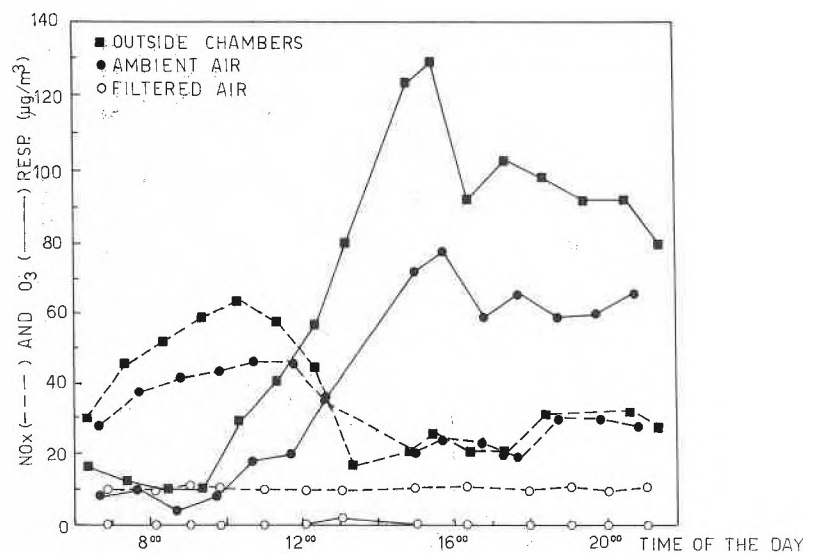


Fig. 41. Tagesverlauf der Konzentration von NO<sub>x</sub> und O<sub>3</sub> in den Langen Erlen in den Versuchskammern und in der Aussenluft (Stichprobenmessung; vgl. Fig. 39 und 40)<sup>[80]</sup>.

Eingegangen am 28. Januar 1988 [FR 47]

- [1] F. X. Stadelmann, J. Fuhrer: *Landwirtschaftsbedingte Ammoniakbelastung der Luft und mögliche Folgen für die Vegetation*, Interner Bericht der Forschungsanstalt für Agrilkulturchemie und Umwelthygiene in Liebefeld, Bern (1986), p. 17.
- [2] Bundesamt für Umweltschutz: *Bericht über das Luftreinhalte-Konzept des Schweizerischen Bundesrates*, Bern, 10. September (1986).
- [3] Umweltbundesamt Berlin: *Daten zur Umwelt* (1984).
- [4] H. M. ApSimon, M. Krause, J. N. B. Bell, *Atmos. Environ.* 21 (1987) 1939.
- [5] a) F. X. Stadelmann, «Der Einfluss von Stickstoffmobilisierung, Nitrifikation und Düngung auf die Nitratauswaschung ins Grundwasser», in: *Nitrat in Gemüsebau und Landwirtschaft*, Gottlieb-Duttweiler-Institut Rüschlikon, Zürich (1981), p. 49; b) F. X. Stadelmann, persönliche Mitteilung.
- [6] Statistische Jahrbücher des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Bonn (1880–1980).
- [7] Eidgenössisches Departement des Innern: *Waldsterben und Luftverschmutzung*, Bern (1984), p. 120.
- [8] P. A. Mayewski, W. B. Lyons, M. J. Spencer, M. Twickler, W. Dansgaard, B. Koci, C. I. Davidson, R. E. Honrath, *Science* 232 (1986) 975.
- [9] S. Odén, *Water Air Soil Pollut.* 6 (1976) 137.
- [10] P. Jørgensen (1979), zit. in K. Isermann, «Die Rolle des Stickstoffs bei den "neuartigen Waldschäden"», 3. Symp. Waldschäden, Biol. Inst. II, Universität Freiburg i. Br., 19. Dezember (1986).
- [11] J. Fuhrer, *Environ. Pollut. B* 12 (1986) 111.
- [12] a) J. Hertz, P. Bucher, G. Furrer, L. Keller, O. Daniel, L. Thöni, *Chimia* 42 (1988) 57; b) J. Hertz, persönliche Mitteilung.
- [13] W. Stumm, L. Sigg, J. Zobrist, A. Johnson, «Der Nebel als Träger konzentrierter Schadstoffe», *Neue Zürcher Zeitung* 206 (1985) Nr. 12, 7; L. Sigg, W. Stumm, J. Zobrist, F. Zürcher, *Chimia* 41 (1987) 159.
- [14] E. Matzner, *Ber. Forschungszentrum Waldökosysteme/Waldsterben* 2 (1984) 61.
- [15] J. Nilsson, «Critical load for nitrogen and sulphur», Symp. Commission of the European Communities, Grenoble, 18.–22. Mai (1987).
- [16] H. Mohr, *Wirtschaftspolit. Mitt.* 43 (1987) Nr. 1/2, 1.
- [17] A. E. Johnston, K. W. T. Goulding, P. R. Poulton, *Soil Use Manage.* 2 (1986) 3.
- [18] W. Warmbt, *Z. Meteorol.* 29 (1979) 24.
- [19] Umweltbundesamt Berlin: *Luftqualitätskriterien für photochemische Oxidantien*, Bericht 5/83 (1983).
- [20] M. Ashmore, N. Bell, J. Rutter, *Ambio* 14 (1985) 81.
- [21] A. P. Altshuller, *JAPCA* 37 (1987) 1409.
- [22] A. Volz, H. G. I. Smit, D. Kley; «Klimatologie und Chemie des troposphärischen Ozons: "natürliche" Bilanz und anthropogener Einfluss», in: *Wege und Wirkungen von Umweltchemikalien*, Arbeitsgemeinschaft der Grossforschungseinrichtungen, Bonn (1985), p. 5.
- [23] W. Dulson, *Schriftenr. Ver. Wasser Boden Luft-hyg. Berlin-Dahlem* 47 (1978) 128.
- [24] R. Atkinson et al., *Int. J. Chem. Kinet.* 12 (1980) 779.
- [25] J. A. Leone, J. H. Seinfeld, *Int. J. Chem. Kinet.* 16 (1984) 159.
- [26] D. Grosjean, *Environ. Sci. Technol.* 19 (1985) 968.
- [27] M. W. Gery, *Int. J. Chem. Kin.* 17 (1985) 931.
- [28] C. Leuenberger, J. Czuczwa, J. Tremp, W. Giger, *Chemosphere*, in press.
- [29] W. Giger, *Tech. Rundsch.* 39 (1986) 78.
- [30] J. A. Logan, *J. Geophys. Res.* 90 (1985) 10463.
- [31] P. J. Crutzen, D. H. Ehhalt, *Ambio* 6 (1977) 112.
- [32] Schweizerische Kommission für Klima- und Atmosphärenforschung (CCA): *Klima – unsere Zukunft?*, Kümmerly & Frey, Bern (1987), p. 165.
- [33] M. Nicolet, W. Peetermans, *Ann. Geophys.* 28 (1972) 751.
- [34] P. J. Crutzen, «Ozonloch und Spurengase – Menschliche Einflüsse auf Klima und Chemie der Atmosphäre», in: *Jahrbuch der Max-Planck-Gesellschaft 1987*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen (1987), p. 27.
- [35] M. K. Firestone, M. S. Smith, R. B. Firestone, J. M. Tiedje, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 43 (1979) 1140.
- [36] R. F. Weiss, *J. Geophys. Res.* 86 (1981) 7185.
- [37] P. J. Crutzen, «Atmospheric interactions – homogeneous gas reactions of C, N, and S containing compounds», in B. Bolin, R. B. Cook (Ed.): *The Major Biogeochemical Cycles and Their Interactions*, Wiley, New York (1983), p. 67.
- [38] N. S. Murali, A. H. Teramura, *Environ. Exp. Bot.* 26 (1986) 233.
- [39] A. H. Teramura, «UV effects on soybean yield and quality», Int. Conf. Assessment of Crop Loss from Air Pollutants, Raleigh NC, 25.–29. October (1987).
- [40] H. Ellenberg, *Schweiz. Z. Forstwes.* 136 (1985) 19.
- [41] H. Ellenberg, *Allg. Forstz.* 41 (1986) 466.
- [42] N. Kuhn, R. Amiet, N. Hufschmid, *Allg. Forst Jagdztg.* 158 (1987) 77.
- [43] S. J. Woodin, C. U. Studholme, J. A. Lee, «Effect of acid deposition on peatlands», in R. Perry et al. (Ed.): *Acid Rain: Scientific and Technical Advances*, Selver, London (1987), p. 554.
- [44] M. C. Press, S. J. Woodin, J. A. Lee, *New Phytol.* 103 (1986) 45.
- [45] H. H. Rogers, J. C. Campbell, *Science* 206 (1979) 333.
- [46] T. M. Capron, T. A. Mansfield, *J. Exp. Bot.* 27 (1976) 1181.
- [47] M. Bolsinger, W. Flückiger, *Entomol. Exp. Appl.* 45 (1987) 237.
- [48] W. Bergmann: *Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen*, Gustav Fischer, Stuttgart (1983), p. 614.
- [49] W. Flückiger, S. Braun, H. Flückiger-Keller, S. Leonardi, N. Asche, U. Bühler, M. Lier, *Schweiz. Z. Forstwes.* 137 (1986) 917.
- [50] S. Braun, W. Flückiger, *Bot. Helv.* 97 (1987) 61.
- [51] F. Winter, H. Janssen, W. Kennel, H. Link, R. Silbereisen, *Lucas' Anleitung zum Obstbau*, Ulmer, Stuttgart (1974), p. 522.
- [52] W. Larcher: *Ökologie der Pflanzen*, Ulmer, Stuttgart (1973), p. 320.
- [53] B. Metzler, F. Oberwinkler, *Allg. Forstz.* 41 (1986) 649.
- [54] T. W. Ashenden, *Environ. Pollut.* 18 (1979) 45.
- [55] T. W. Ashenden, I. A. D. Williams, *Environ. Pollut. A* 21 (1980) 131.
- [56] M. E. Whitmore, P. H. Freer-Smith, *Nature (London)* 300 (1982) 55.
- [57] W. W. Heck, U. Blum, R. A. Reinert, A. S. Heagle, «Effects of air pollution on crop production», in W. Merdt (Ed.): *Strategies of Plant Reproduction* (Beltsville Symp. Agricult. Res.), Wiley, New York (1983), p. 333.
- [58] National Academy of Science: *Causes and Effects of Changes in Stratospheric Ozone: Update 1983*, National Academy Press, Washington (1984).
- [59] B. Prinz, G. H. M. Krause, *Staub Reinhalt. Luft* 47 (1987) 84.
- [60] D. C. MacLean, R. E. Schneider, *J. Environ. Qual.* 5 (1976) 75.
- [61] J. Fuhrer, A. Grandjean, B. Lehnerr, A. Egger, W. Tschannen, «Effects of ozone in ambient air on growth, yield, and physiological parameters of spring wheat», Symp. Commission of the European Communities, Grenoble, 18.–22. Mai (1987).
- [62] A. Davison, J. D. Barnes, C. J. Renner, «Interactions between air pollutants and cold stress», 2nd Int. Symp. Air Pollution and Plant Metabolism, Neuherberg bei München, 6.–9. April (1987).
- [63] B. Hock, E. F. Elstner: *Pflanzentoxikologie*, Bibliographisches Institut, Mannheim (1984), p. 346.
- [64] H. Mehlhorn, A. R. Wellburn, *Nature (London)* 327 (1987) 417.
- [65] T. Keller, *Allg. Forstz.* 41 (1986) 73.
- [66] J. Mooi, «Effects of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub> on Populus», 18th IUFRO World Congress, Ljubljana, 7.–13. September (1986).
- [67] G. M. Hoffmann, H. Schmutterer: *Parasitäre Krankheiten und Schädlinge an landwirtschaftlichen Kulturpflanzen*, Ulmer, Stuttgart (1983).
- [68] G. P. Dohmen, S. McNeill, J. N. B. Bell, *Nature (London)* 307 (1984) 52.
- [69] S. Braun, W. Flückiger, *Environ. Pollut. A* 33 (1984) 107.
- [70] W. Flückiger, S. Braun, H. Flückiger-Keller, *Schweiz. Z. Forstwes.* 135 (1984) 389.
- [71] S. Braun, W. Flückiger, *Environ. Pollut. A* 39 (1985) 183.
- [72] A. N. Sarkar, R. G. WynJones, *Plant Soil* 6 (1972) 361.
- [73] S. Braun, W. Flückiger, «Effect of ambient ozone and acid mist on aphid development», *Environ. Pollut.*, submitted.
- [74] M. Bolsinger, W. Flückiger, «Ambient air pollution induced changes in amino acid pattern of phloem sap in host-plant – relevance to aphid infestation», *Environ. Pollut.*, submitted.
- [75] E. Schlösser: *Allgemeine Phytopathologie*, Verlag Thieme, Stuttgart (1983), p. 280.
- [76] H. Baule, *Forstpl. Forsts.* 15 (1975) 2.
- [77] J. G. M. Roelofs, A. J. Kempers, A. L. F. M. Houdik, J. Jansen, *Plant Soil* 84 (1985) 45.
- [78] G. Trollenier, *Kali-Briefe* 23 (1969) 1.
- [79] J. S. C. Wessels, *Biochem. Biophys. Acta* 26 (1959) 264.
- [80] R. von Sury, W. Flückiger; «Zum Einfluss von Luftschadstoffen auf die Blattbräune-Krankheit der Platane (*Gleospodium platani Oudem*)», Jahresversammlung SNG (Schweiz. Bot. Ges.) Luzern, 8.–11. Oktober (1987).
- [81] S. Leonardi, W. Flückiger, *Forstwiss. Centralbl.*, in press.
- [82] Eidgenössisches Departement des Innern: *Luftreinhalte-Verordnung (LRV) vom 16. Dezember 1985*, Bern (1985), p. 66.
- [83] E. Buijsman, J. F. M. Maas, W. A. H. Asman: *Ammonia Emission in Europe*, Institute for Meteorology and Oceanography, State University Utrecht, IMOU report R-85-2 (1985), p. 28.
- [84] H. Maier-Bode: *Herbizide und ihre Rückstände*, Ulmer, Stuttgart (1971), p. 479.
- [85] U. Feister, «Long-term surface ozone increase at Arkona», in C. S. Zerefos, A. Ghazu (Ed.): *Atmospheric Ozone*, Reidel, Dordrecht (1985), p. 782.
- [86] World Meteorological Organization (WMO): *The Stratosphere 1981, Theory and Measurements*, WMO Global Ozone Research and Monitoring Project Report Null, Genève (1982).
- [87] K. Isermann, persönliche Mitteilung.
- [88] P. Fabian: *Atmosphäre und Umwelt*, Springer, Berlin (1987), p. 133.
- [89] W. Flückiger, S. Braun, S. Leonardi, N. Asche, H. Flückiger-Keller, *Tree Physiol.* 1 (1986) 177.
- [90] M. Bolsinger, W. Flückiger, *Eur. J. For. Pathol.* 14 (1984) 256.
- [91] a) H. U. Dütsch, persönliche Mitteilung; b) J. Staehelin, persönliche Mitteilung.
- [92] World Health Organization: *Air Quality Guidelines for Europe*, WHO Regional Publications, Eur. Ser. 23 (1987).
- [93] K. P. Bowman, *Science* 239 (1988) 48.
- [94] S. Leonardi, W. Flückiger, *Tree Physiol.* 3 (1987) 137.

# Chemische Untersuchungen der atmosphärischen Deposition

(diskutiert anhand von Messungen im Kanton Zürich)

Jürg Hertz\*, Peter Bucher, Geri Furrer, Leo Keller, Otto Daniel und Lotti Thöni

*Can immission measurements help us to understand forest decline? Detailed analysis of deposition and airborne particulate matter from a study in the region of Zürich shows that contaminants are evenly spread over a relatively large area. The acidity of rain is certainly affected by ammonia emissions from agricultural activities, and these have to be taken into account when discussing acid input into a forest ecosystem. Two important factors influencing the input include interception and gaseous dry deposition, both of which should be measured in future studies.*

## 1. Einleitung

Aus dem 14. Jahrhundert wurde erstmals schriftlich überliefert, dass Abgase der Industrie den Wald schädigen können, indem eine Steinkohlefeuerung für das Baumsterben schuldig erklärt wurde. 1850 gelang es, Schwefeldioxid als Schadgas zu identifizieren. Bis Anfang der siebziger Jahre unseres Jahrhunderts wurden in einzelnen Fällen Waldschäden einzelnen Emittenten zugeordnet und als unumgänglicher Preis für den industriellen Fortschritt akzeptiert.

Mitte der siebziger Jahre traten plötzlich fern von Ballungszentren und lokalen Schadstoffquellen Waldschäden bisher nicht bekannten Ausmasses auf, deren Schadensbilder mit den früheren nur bedingt vergleichbar sind. Anfänglich glaubte man, dieses «Waldsterben» sei auf Regionen mit eher sauren Böden beschränkt. In der Schweiz wähnte man sich aufgrund kalkhaltiger Böden davor sicher. Verschiedene Faktoren haben aber bewirkt, dass das Waldsterben in der Schweiz in den achtziger Jahren stark fortgeschritten ist.

Heute gilt in der Wissenschaft unbestritten «die Luftverschmutzung» als eine Ursache für das Waldsterben. Man weiss jedoch inzwischen auch, dass die Waldkrankheit eine komplexe Krankheit ist, verursacht durch vielfältiges Zusammenwirken verschiedener Schadstoffe und anderer Faktoren. Mit einfachen, monokausalen Fragestellungen und entsprechenden Antworten kann man dem Phänomen nicht auf den Grund kommen. Die Diskussion über die Gewichtung der möglichen Schadstoffe ist nicht abgeschlossen. Die Situation wird zusätzlich dadurch kompliziert, dass nicht nur die emittierten Stoffe, sondern ebenso deren Umwandlungsprodukte beteiligt zu sein scheinen. Die Luftverunreinigungen wirken nicht nur auf Blatt und Rinde, sondern auch indirekt auf Boden, Bodenleben und Wurzelsystem. Somit sind einerseits akute Wirkungen zu erwarten, andererseits aber auch chronische, die erst in Jahrzehnten eindeutig manifest werden.

In den letzten Jahren sind viele Arbeiten zu einzelnen Aspekten des grossen Komplexes «Waldsterben» durchgeführt und diskutiert worden. Dabei haben sich drei, einander nicht widersprechende Haupthypothesen herauskristallisiert:

– die direkte Wirkung von primären Luftschadstoffen ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  etc.) auf die Assimilationsorgane;

*Jürg Hertz: Geboren 1949. Studium der Chemie an der Universität Zürich, Abschluss 1976 mit dem Diplom; 1980 Promotion am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich mit einem Thema zur Elektrochemie von Feststoffelektroden; seit 1980 als Oberassistent zuständig für Forschung und Unterricht in quantitativer und instrumenteller Analytik. Ab 1982 Aufbau einer Forschungsgruppe, die sich mit umweltanalytischen Fragestellungen beschäftigt.*

*Peter Bucher: Geboren 1958. Studium der Naturwissenschaften an der ETH Zürich, Abschluss 1984 als Dipl. Natw. auf toxikologisch-chemischem Gebiet; 1985–1987 Mitarbeit am Projekt «Immissionsökologische Untersuchungen im Wald des Kantons Zürich»; 1987 Beginn einer Dissertation bei J. Hertz am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich.*

*Geri Furrer: Geboren 1954. Studium der Chemie an der Université de Fribourg, Abschluss 1978 mit dem Diplom; Dissertation an der EAWAG bei Prof. Werner Stumm bis 1985; 1984–1985 Mitarbeit am Projekt «Immissionsökologische Untersuchungen im Wald des Kantons Zürich»; 1986–1987 Forschungsaufenthalt an der Oregon State University, Corvallis OR, USA; seit 1987 Postdoktorand am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Bern bei Prof. Paul Schindler.*

*Leo Keller: Geboren 1948. Ausbildung als Dipl. Natw. an der ETH Zürich, Abschluss 1975 auf dem Gebiet der Theoretischen Chemie; Assistent an der EAWAG, Dübendorf, bis 1979. Mitglied der Geschäftsleitung von «Ökoscience, Institut für praxisorientierte Ökologie», Zürich; Mitglied der Projektleitung «Immissionsökologische Untersuchungen im Wald des Kantons Zürich».*

*Otto Daniel: Geboren 1958. Studium der Biologie an der ETH Zürich, Abschluss 1982; 1984–1985 Mitarbeit am Projekt «Immissionsökologische Untersuchungen im Wald des Kantons Zürich»; 1986 Beginn einer Dissertation am Institut für Pflanzenwissenschaften, Gruppe Phytomedizin, der ETH Zürich.*

*Lotti Thöni: Geboren 1955. Studium der Biologie an der Universität Zürich, Abschluss 1984 mit einer Arbeit über Schwermetallkartierung anhand von Moosen als Biomonitoren; 1984–1986 Mitarbeiterin am Projekt «Immissionsökologische Untersuchungen im Wald des Kantons Zürich»; Beginn einer Dissertation bei J. Hertz am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich; 1987 Mitarbeit am Projekt «Ökologische Planung am Beispiel des Bündner Rheimalts».*

– die direkte Wirkung von sekundären Luftschadstoffen ( $\text{O}_3$ , organische Oxidantien) auf die Assimilationsorgane;

– die Veränderung des Bodens und des Wurzelbereichs durch die Wirkung von Säuren und anderen Schadstoffen in Niederschlägen.

Es gibt auch immer mehr Argumente dafür, dass neben den grossräumigen Verfrachtungen die lokalen und regionalen Besonderheiten von ausschlaggebender Bedeutung sind. Deshalb sind die Resultate ausländischer Studien nicht vorbehaltlos auf die Schweiz übertragbar. Gesamtschweizerische Projekte bilden wohl eine umfassende wissenschaftliche Grundlage für die Situation im Lande, vermögen aber kleinräumige Differenzen nicht aufzuzeigen.

Der Regierungsrat des Kantons Zürich beschloss am 1. Februar 1984, das Projekt «Immissionsökologische Untersuchungen an Dauerbeobachtungsflächen im Wald des Kantons Zürich» durchführen zu lassen. Hiermit wurden erstmals Waldschadenzustandserfassungen, forstökologische Studien und Untersuchungen der Immissionsituation durch ein interdisziplinäres Team aus sieben Institutionen in Angriff genommen. Die auf insgesamt 14 Testflächen im Kanton Zürich durchgeführten

\* Korrespondenz: Dr. J. Hertz  
Analytisches Laboratorium  
Anorganisch-chemisches Institut der  
Universität Zürich  
Winterthurerstrasse 190  
CH-8057 Zürich

Untersuchungen schliessen phänologische Beobachtungen an Buchen und Fichten, die Erfassung der Nährstoffsituation in Buchenbeständen, Messungen des Wasserhaushalts und der Schadstoffgehalte (inklusive pH) im Boden, das Verfolgen der Schadgaskonzentrationen in der Luft sowie die Erfassung der Schadstoffdeposition ein.

Unter atmosphärischer Deposition als Überbegriff versteht man jeden luftgetragenen Stoffeintrag in das betreffende Ökosystem. Die Deposition von im Niederschlag gelösten oder suspendierten Stoffen (nasse Deposition) und die Sedimentation von Stäuben (trockene Deposition) können unter dem Begriff der Gravitationsdeposition zusammengefasst werden. Sie sind sowohl im Freiland wie im Bestand annähernd gleich gross und liefern einen wesentlichen Anteil der Deposition.

Einen nicht zu vernachlässigenden Anteil am Stoffeintrag in ein Waldökosystem liefert jedoch auch die schwierig zu bestimmende Interzeption<sup>[1]</sup>. Sie umfasst Einträge durch Trägheitsabscheidung von feuchten und trockenen Aerosolen (Nebel bzw. Schwebstaub) an der Pflanzenoberfläche. Ein Mass für die mögliche Interzeption von an Schwebstaub gebundenen Stoffen lässt sich durch die Bestimmung der Konzentration entsprechender Stoffe in der Atmosphäre herleiten. Auf diese Weise kann man einen Standort belastungsmässig einstufen, wie das auch mit Schadgasmessungen ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) möglich ist. Allerdings sind die Depositionsgeschwindigkeiten, d. h. die Stoffmengen, die im Vergleich zu den Konzentrationen im Gebiet abgeschieden werden, von standortabhängigen Grössen wie Exposition, Art und Dichte des Bestandes, lokale Windverhältnisse etc. beeinflusst. Sie müssten für jeden Bestand aus Stoffbilanzierungen aufwendig evaluiert werden<sup>[2]</sup>. Ebenso wie die Interzeption liefert auch die Adsorption von Gasen an der Pflanzenoberfläche einen Stoffeintrag, der nur schwer quantifizierbar ist. Zur Beschreibung der Immissions-situation eines Standortes werden daher die Freilanddeposition (Gravitationsdeposition) ausserhalb der Bestände sowie die Konzentration der staub- und gasförmigen Stoffe in der Luft herangezogen. (Die Schadgasmessungen werden hier nicht behandelt.) Der absolute Stoffeintrag in den Wald kann aus diesen Daten jedoch nur geschätzt werden.

Betrachtet man das Ökosystem als Stoffpool mit Ein- und Austrag, so stellen die nasse und die trockene Deposition wichtige standortspezifische Grössen des Eintrags dar. Im Vordergrund des Interesses sind *Frachten*, d. h. Stoffflüsse in Menge pro Fläche und Zeit.

Wendet man sich der Pflanze zu, so gewinnen meteorologische *Ereignisse* und ihre akuten Wirkungen an Bedeutung. Im idealisierten Fall interessiert das über die Zeit integrierte Produkt aus Stressfaktor und momentaner Empfindlichkeit des Organismus. Die Zusammenhänge zwischen

einzelnen Ereignis und seiner Wirkung sind wenig bekannt. Es scheint aber sinnvoll, diese Betrachtungsweise in Zukunft vermehrt einzusetzen und diesbezügliche Modellvorstellungen zu entwickeln.

Das Hauptziel der Arbeiten, über die wir im folgenden berichten, war es, die Immissions-situation für die Gravitationsdepositionen und den Schwebstaub standortspezifisch zu charakterisieren, um sie in Verbindung mit der Schadenssituation der Standorte zu interpretieren.

Der Verbrauch fossiler Brennstoffe führt zur Freisetzung gasförmiger Schwefel- und Stickstoffverbindungen. Diese liegen zunächst in unterschiedlichen Oxidationsstufen vor ( $\text{H}_2\text{S}$ , RSR,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ). In der oxidierenden Atmosphäre werden sie grösstenteils zu Schwefel- und Salpetersäure umgewandelt (Oxidation und Acidifizierung sind gekoppelte Prozesse). Die Stickstoffoxide werden in der Gasphase durch photochemisch erzeugte Oxidantien ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), bei deren Bildung sie selbst eine wesentliche Rolle spielen, zu  $\text{HNO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  oxidiert. Die Schwefel-

verbindungen erfahren zum Teil einen analogen Umwandlungsprozess, ein anderer Teil wird erst in der wässrigen Phase (Wolke, Nebel) durch gelöstes  $\text{O}_3$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  und eventuell unter Mitwirkung von Katalysatoren (Metallkomplexe oder im Wassertropfen inkorporierte Partikeln) zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxidiert.

$\text{NH}_3$  wird als Ammoniumnitrat bzw. -sulfat an Partikeloberflächen adsorbiert oder in den Wolkentropfen gelöst, was deren Acidität verringert. Die Acidität des Regens wird im übrigen durch Salzsäure (aus Kehrlichtverbrennung) und basische Erdalkalimetallcarbonat-Aerosole mitbestimmt.

Bei Verbrennungsprozessen werden auch beträchtliche Mengen von Schwermetallen in die Atmosphäre emittiert. Diese werden in kationischer Form, je nach ihrer chemischen Natur, an feinere oder gröbere Aerosole adsorbiert oder auch in der atmosphärischen Wasserphase gelöst.

In der Deposition und im Schwebstaub werden hier die folgenden anorganischen

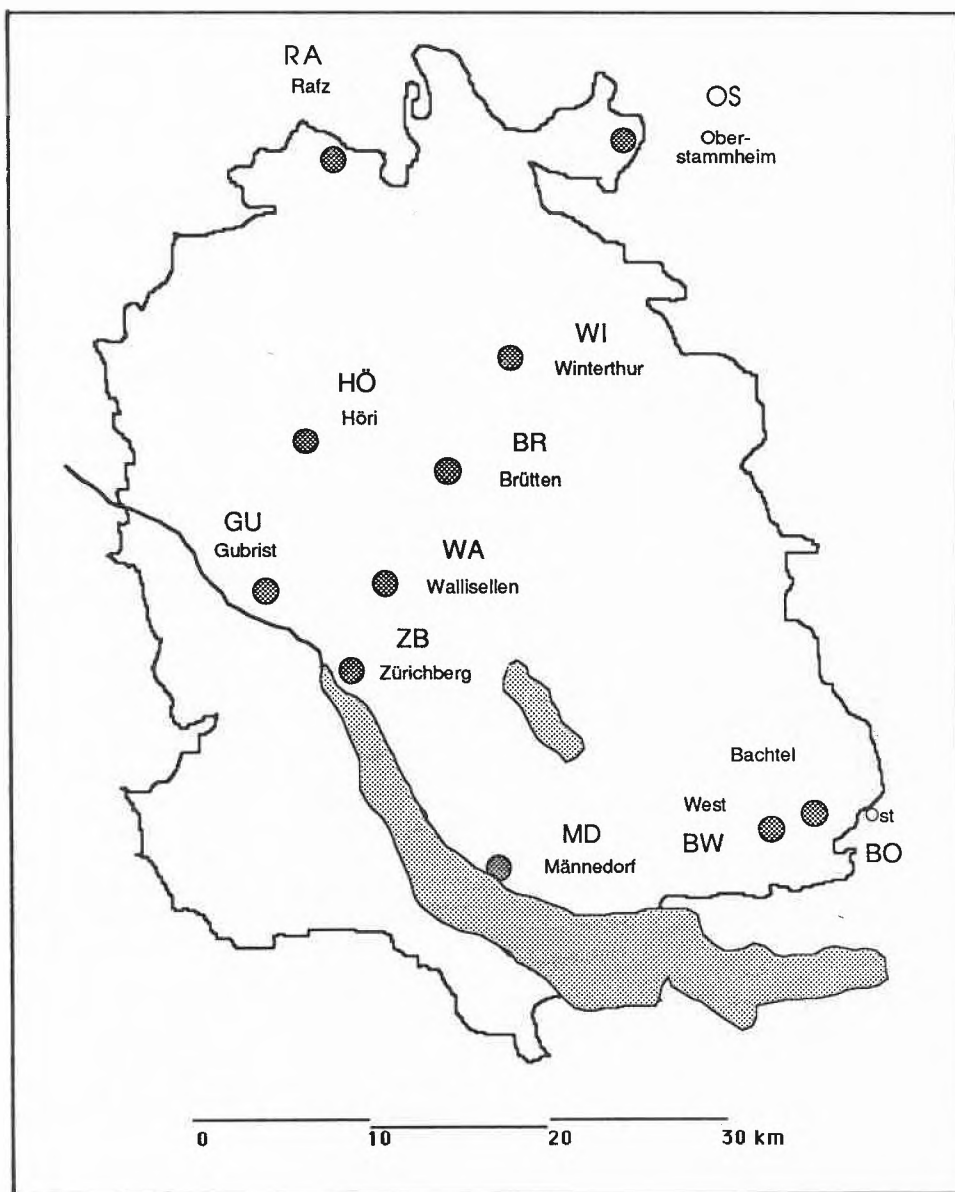


Fig. 1. Kanton Zürich; Lage der Depositionssammelgeräte im Kantonsgebiet.

Komponenten als wichtig für eine immisionsökologische Beurteilung erachtet<sup>[3]</sup>:  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  und  $Mg^{2+}$  bei den Kationen;  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  bei den Anionen; die Schwermetalle Blei, Cadmium, Zink und Kupfer.

## 2. Experimentelles

### 2.1. Standorte der Probenahme

Zahl und Ort der Probesammelstellen wurden in Übereinstimmung mit den anderen Teilprojekten festgelegt. Es war klar, dass nicht die Erfassung der Deposition ins Waldökosystem Ziel der Untersuchung sein konnte, sondern die Charakterisierung des Standorts an sich. Daher wurde darauf geachtet, lokale Einflüsse möglichst auszuschalten. Die Sammelgeräte wurden auf freiem Feld, mehrere hundert Meter von der nächsten, stärker befahrenen Strasse entfernt aufgestellt. Insgesamt wurden an 12 Standorten, verteilt über den Kanton Zürich, Sammelgeräte betrieben (Fig. 1). Trotz aller Vorsicht waren lokale Einflüsse nicht auszuschliessen. So wurden verschiedentlich Verfälschungen, insbesondere der trockenen Deposition, beobachtet, und der Standort Albis musste wegen extremer lokaler Beeinflussung durch die Landwirtschaft und bedingt durch seine extreme Kretenlage aufgegeben werden. Alle Standorte sind als ländlich einzustufen (Tabelle 1). Auch die Sammelstellen «Zürichberg» und «Winterthur» sind so placiert, dass sie den Stadtrand und nicht das eigentliche Stadtgebiet charakterisieren.

Tabelle 1. Standorte.

Standorte	m ü.M.	Koordinaten	Flurname	Umgebung
Oberstammheim	OS 465	702 975 / 276 500	St Anna	Kante, Acker, Rebberg
Rafz	RA 480	683 100 / 274 700	Gnal	Wiesland, Wegkreuz
Höri	HÖ 470	679 325 / 262 700	Höriberg	Kuppe, Anflugschneise
Winterthur	WM 500	697 900 / 262 600	Süsenberg	Stadtrand, Rebberg
Gubrist	GU 460	676 975 / 252 075	Sonnenberg	Acker, Wiesland
Brütten	BR 620	694 075 / 258 975	Aspenriet	Acker, Wiesland
Zürichberg	ZB 620	685 150 / 248 475	Heuberrübel	Wiese, Nähe Schule
Bachtel West	BW 820	708 650 / 239 875	Wernetshausen	Wiesland
Bachtel Ost	BO 940	710 350 / 239 600	Hint Sennenberg	Wiesland
Männedorf	MD 540	695 325 / 235 525	Uf Dorf	Wiese, Acker, Weg

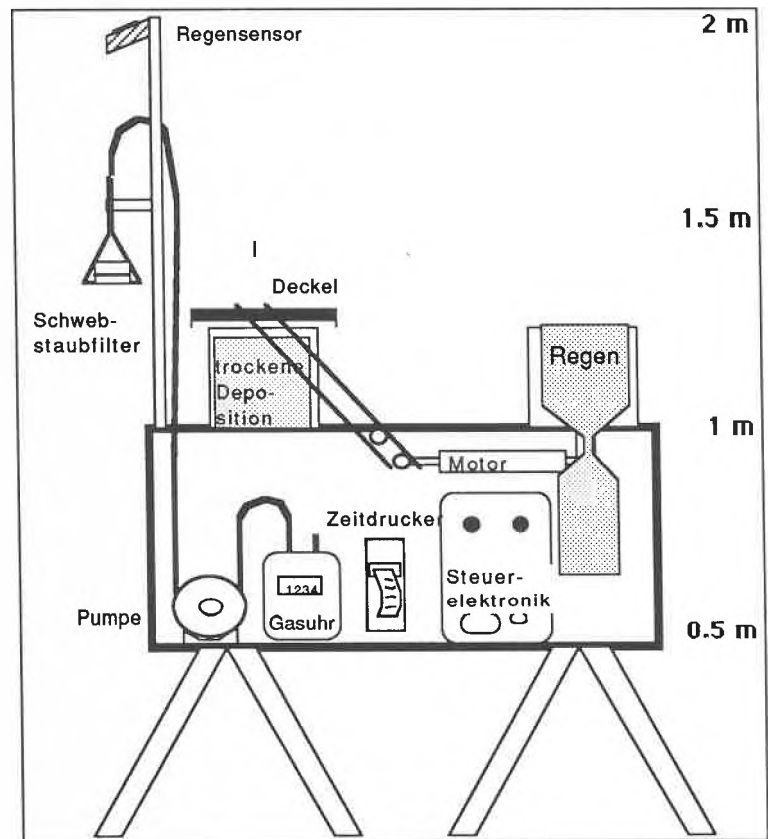


Fig. 2. Nass- und Trockendepositionsgerät mit Schwebstaubsammelanlage nach Georgii.

### 2.2. Probenahme

#### 2.2.1. Sammlungskonzept

Die in diesem Bericht präsentierten Daten umfassen die Zeit vom 1. November 1984 bis 31. Oktober 1986. In der ersten Beobachtungsperiode (01.11.84 bis 31.10.85) wurden zwei Typen von Niederschlagsproben erhoben: Sammelproben und Ereignisproben. Die Sammelproben vereinigen mehrere oder länger dauernde Niederschlagsereignisse; die Expositionsdauer war unterschiedlich: sie betrug einige Tage bis drei Wochen. Die Ereignisproben hingegen stellen kurze, meteorologisch besser definierte Niederschlagsereignisse dar. Als Kriterium für ein Ereignis wurde eine mindestens viertägige vorausgehende Trockenzeit festgelegt. Im ersten Jahr wurden so an 11 Standorten 16 Ereignis- und 14 Sammelproben erhoben und auf 15 Parameter analysiert. Es zeigte sich, dass die Klassierung der Regenfälle in die zwei Gruppen schwierig und unsicher war. Im zweiten Jahr wurde deshalb versucht, alle Regenfälle als Ereignisse zu erfassen, d. h. jeweils sofort nach dem Ende eines

Ereignisses zu sammeln. Ausser bei schnell wechselnden Wettersituationen gelang dies weitgehend. An den so erhobenen insgesamt 52 Probenreihen der zweiten Beobachtungsperiode wurden vorerst nur elektrische Leitfähigkeit und pH gemessen. Alle Proben wurden für spätere, weiterführende Analysen bei  $-20^{\circ}C$  tiefgefroren. Von jeder Probe wurde ein Aliquot zu einer Sammelprobe gegeben, aus der Vierteljahresfrachten aller Komponenten bestimmt werden konnten.

Die trockene Deposition wurde alle acht Wochen eingeholt. Die Schwebstaubfilterproben wurden wöchentlich gewechselt und für die Analyse je sechs Filter zu einer Sechswochenprobe vereinigt.

#### 2.2.2. Sammelgerät

Als Sammelgerät wurde ein «dry and wet»-Sammler nach Georgii<sup>[4]</sup> verwendet (Fig. 2). Zwei Gefässe werden, gesteuert über einen Regensensor, wechselseitig abgedeckt. Der nasse Niederschlag wird über einen Polyethylentrichter (500 cm<sup>2</sup>) in eine

Polyethylensammelflasche geleitet. Durch den engen Trichterhals (2.4 cm Durchmesser) und den dicht schliessenden Deckel wird die Verdunstung des aufgefängenen Regenwassers unterdrückt und die unerwünschte Wechselwirkung der Flüssigkeitsoberfläche mit der Atmosphäre weitgehend verhindert. Die trockene Deposition wurde während der ersten Jahresperiode in einem offenen Polyethylengefäss (25 cm tief, 315 cm<sup>2</sup> Auffangfläche) erfasst. In der zweiten Jahresperiode wurde das tiefe Gefäss durch eine flache Petrischale (3 cm tief, 175 cm<sup>2</sup> Fläche) aus Polystyrol ersetzt. Um ein Auswehen des bereits sedimentierten Staubs zu verhindern wurde der Boden der Schale mit Polyethylenkügelchen (1 cm Durchmesser) belegt. Dieser Rezeptor hat gegenüber dem tiefen Gefäss den Vorteil, dass er weniger senkrechte Wandflächen aufweist, wodurch sich der Staub besser in Lösung bringen lässt. Es zeigte sich, dass die Resultate der beiden Sammelverfahren nicht wesentlich voneinander abweichen.

Sensor, Deckel und das Geräteinnere wurden im Winter beheizt, um auch bei Schneefall einwandfreies Funktionieren zu gewährleisten. Die Sammeleffizienz gegenüber dem in der Meteorologie gebräuchlichen Hellmann-Regensammler liegt im Durchschnitt bei mehr als 90%<sup>[21]</sup>.

Gleichzeitig zu den Depositionen wurden auch Schwebstaubproben erhoben. Dazu werden durch ein horizontales Cellulosenitrat-Filter (Fläche nach unten) von 0.45 µm Porengröße (Sartorius 11306.045) und 12 cm<sup>2</sup> Belegungsfläche stündlich 0.7 m<sup>3</sup> Luft gesogen. Dies entspricht einer Ansauggeschwindigkeit von 15 cm s<sup>-1</sup>; damit liegt die obere Abscheidegrenze für Partikeln bei 50 µm Durchmesser. In der Regel wurden die Filter mit 100–200 m<sup>3</sup> belegt. Die Pumpe wird während den Niederschlagsereignissen, durch den Regensensor gesteuert, ausgeschaltet; dies ist während ca. 10% der Zeit der Fall.

### 2.3. Aufarbeitung

#### 2.3.1. Nasse Deposition

Die Gran-Titration zur Bestimmung der Acidität und die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgten in der Regel innerhalb von 24 Stunden nach dem Einholen der Probe (Lagerung 4°C, dunkel). Der Rest der Lösung wurde durch ein sauer und neutral gespültes Cellulosenitratfilter (0.45 µm) filtriert. Das Filtrat wurde aufgeteilt und für jede Ionenanalyse in Polystyrolröhrchen oder Hartpolyethylenflaschen abgefüllt und bis zur Analyse bei -20°C tiefgefroren. Die Proben für die Analyse der Schwer- und Erdalkalimetalle wurden mit HCl angesäuert. In der Regel wurden für jede Analyse zwei gleiche Lösungen abgefüllt (Doppelbestimmung). Zu jeder Sammelserie wurde auch eine Blindprobe mitverarbeitet. Der verbleibende Teil der Probe wurde ebenfalls als Reserveprobe tiefgefroren. In der zweiten Jahresperiode wurde jeder Probe ein Aliquot von 10% der Gesamtmenge entnommen und zu einer Sammelprobe vereinigt, deren Analyse vierteljährlich für die Bestimmung der Frachten des jeweiligen Standorts verwendet wurde.

#### 2.3.2. Trockene Deposition

Die Deposition in den Sedimentsammelgefäßen wurde sowohl neutral wie auch sauer (1N HCl) aufgenommen. Dazu wurden die Töpfe mit 400 mL Wasser gefüllt und die Oberfläche mit einem Kunststoffspatel geschabt. Die Suspension wurde 15 Minuten bei 40°C mit Ultraschall behandelt und anschließend wurden 200 mL davon durch ein Filter von 0.45 µm filtriert. Die restlichen 200 mL wurden zusammen mit dem Filter im Auffanggefäß bis 1N HCl angesäuert, wieder mit einem Spatel bearbeitet, und die Suspension bei 70°C mit Ultraschall behandelt. Das Filtrat dieser Lösung wurde auf Schwer- und Erdalkalimetalle untersucht. Beide Auszüge wurden – wie die nassen Deposi-

tionen – für jede analytische Bestimmung separat eingefroren. Beim Rezeptor der zweiten Jahresperiode (vgl. Abschnitt 2.2.2) wurden die Polyethylenkugeln mit der Staubsuspension zusammen dem Ultraschall ausgesetzt.

#### 2.3.3. Schwebstaubfilter

Die Filtrerrondellen wurden mit einem Stahlstanzmesser in vier Teile geschnitten. Die Viertel von je sechs Filtern wurden zu einer Probe vereinigt. Von je einem Viertel von sechs Filtern wurde ein neutraler Auszug hergestellt, von einem zweiten ein saurer. Die restlichen Viertel wurden als Reserve bei 4°C gelagert. Für den neutralen Auszug wurden die sechs Filter mit 100 mL Wasser 15 Minuten bei 40°C mit Ultraschall behandelt und filtriert. Der saure Auszug wurde in 50 mL 0.2N HCl bei 70°C und Ultraschall hergestellt. Die Filtrate wurden für die Analysen aufgeteilt und tiefgefroren. Zur Kontrolle der Vollständigkeit wurden bei einigen Proben die bereits extrahierten Filter einer nochmaligen Extraktion unterzogen, wobei sowohl für die sauren wie für die neutralen Auszüge weniger als 5% der Werte der ersten Prozedur gefunden wurde.

### 2.4. Analytik

#### 2.4.1. Methodisches

Da zum Teil im extremen Spurenbereich gearbeitet werden musste, waren besondere Vorkehrungen zur Vermeidung von Kontamination erforderlich. Es wurde ausschliesslich entionisiertes Wasser verwendet, das zusätzlich durch Ionentausch und Filtration durch Aktivkohle und 0.45 µm-Filter gereinigt wurde (milli-Q, Millipore Corp., Leitfähigkeit < 2 µS). Die Säuren wurden vor der Verwendung in einer Quarzapparatur unterhalb des Siedepunkts destilliert. Die Probenvorbereitung sowie die Bestimmung der Schwermetalle wurden unter Reinluftbedingungen (clean bench) ausgeführt. Alle Sammelgefäße wurden intensiv gewaschen (0.1 N HNO<sub>3</sub> und Wasser). Alle Gefäße, Filter und Kugeln wurden auf Leaching und Adsorption der analysierten Stoffe überprüft. Zu jeder Probenserie wurde eine Blindprobe mitverarbeitet.

Die Leitfähigkeit wurde bei 25°C gemessen (Leitfähigkeitsmessgerät Amel 123; Eichung der Messzelle mit 0.01 N KCl).

Die Acidität wurde durch Titration mit Auswertung der linearisierten Titrationskurve nach Gran<sup>[5]</sup> ermittelt. Das Reagens (OH<sup>⊖</sup>) wurde elektrochemisch erzeugt. Das System für die coulometrische Gran-Titration wurde weitgehend automatisiert (Coulostat Metrohm E524, pH-Meter Metrohm E600, Interface bcd-rs232 Metrohm E669, Computer Epson HX20 mit Drucker). Als Arbeitselektrode wurde eine Pt-Spirale, als Gegenelektrode ein mit AgCl überzogener Silberdraht verwendet. Die Eichung der pH-Elektrode (Ross-Elektrode, Orion) erfolgte durch Titration ei-

ner 0.001N HCl-Lösung. Für die Titration wurden 10 mL der Probe im Probegefäß mit 1mL 0.55 M KCl versetzt und 10 min mit N<sub>2</sub> entlüftet, danach der saure und der basische Ast der Titrationskurve gemessen und durch lineare Regression von 8 Messpunkten im sauren und 10 im basischen Bereich ausgewertet. Die Messungen des basischen Astes lieferten, bedingt durch instabile Elektrodenkonstanten bei pH > 10, schlecht reproduzierbare Werte. Die Resultate für die totale bzw. die schwache Säure werden deshalb hier nicht wiedergegeben.

Die Bestimmung der Anionen (Chlorid, Nitrat, Sulfat) sowie von Ammonium, Natrium und Kalium erfolgte mit einem Einsäulen-Ionenchromatographiesystem bestehend aus Pumpe (Kontron 420), Pulsdämpfer (PM-PD, Portmann, Basel), Autosampler (spark Holland, 125 fix) mit Injektionsventil (Rheodyne 4120 mit 100 µL loop), Säule (10 cm × 4.6 mm, Eigenfüllung mit Vydac 300IC oder Wescan 269-004), Leitfähigkeitsdetektor (Wescan 213A) und Integrator (Spectraphysics 4270). Das System wurde mittels Thermostatbad, in das ein Kapillarröhrchen von ca. 80 cm Länge eintauchte, sowie einer thermisch isolierten Box für Säule und Detektor auf 20°C gehalten. Als Eluens wurde für die Anionenbestimmung 1.3 mM Kaliumhydrogenphthalatpuffer pH 3.9, für die Bestimmung der Kationen 0.001 M HNO<sub>3</sub> verwendet. Bei einer Flussrate von 3 mL min<sup>-1</sup> dauerte eine Analyse ca. 20 min. Typische Nachweisgrenzen (µg/g): 0.05 für Chlorid und Nitrat, 0.1 für Sulfat, 0.01 für Ammonium und Natrium, 0.04 für Kalium.

Die Erdalkalimetalle wurden mit Flammen-Atomabsorption (IL 251, Instrumentation Laboratory) bestimmt. Die Proben wurden zur Ionisationsunterdrückung mit Lanthannitrat (1‰ Endkonzentration) versetzt (Nachweisgrenzen: Ca 0.05, Mg 0.003 µg/g).

Für die Bestimmung der Schwermetalle mit Differentialpuls-Inversvoltammetrie (DPASV) stand ein VA-Prozessor (Metrohm E647) mit Elektrodenstand (Metrohm E646) zur Verfügung. In salpetersaurer Lösung erfolgte die Abscheidung von Pb und Cu bei -1000 mV (vs. Ag/AgCl) in 3 Minuten. Zink wurde sowohl inversvoltammetrisch wie auch polarographisch bestimmt. Im Schwebstaub erfolgte die Zn-Bestimmung aufgrund des hohen Säuregehalts mit Flammen-AAS. Übliche Nachweisgrenzen: Cd 0.05, Pb 0.5, Cu 0.5, Zn 1 ng/g.

#### 2.4.2 Qualitätskontrolle

Zur Qualitätskontrolle wurden wo möglich Vergleichsmessungen mit einer zweiten, unabhängigen Methode durchgeführt: Die ionenchromatographische Bestimmung der Alkalimetalle wurde mit Atomemissionsspektroskopie überprüft, für die Kontrollbestimmung von Ammonium eine colorimetrische Methode (Indophenolmethode<sup>[6]</sup>) beigezogen. Schwermetalle

wurden zum Teil auch mit Graphitrohr-AAS analysiert. Die verschiedenen Methoden zeigten eine gute Übereinstimmung. Regelmässig wurden die Proben in zwei Serien aufgeteilt und diese Lösungen in getrennten Probeserien analysiert. Die aus den Doppelbestimmungen resultierenden relativen Standardabweichungen für den Einzelwert betragen im Mittel beispielsweise für Chlorid 6%, für Nitrat 3% und für Sulfat 4%, bezogen auf die gesamte Prozedur. Die Gehalte von Kalium, Chlorid und Magnesium im Regen überstiegen manchmal die Nachweisgrenzen nur wenig und sind so mit grösseren Unsicherheiten behaftet.

Die Richtigkeit und die Reproduzierbarkeit der pH-Messung, besonders in ungepufferten Lösungen, werden oft überschätzt. Die Reproduzierbarkeit ist bei tiefen Werten (pH 3.7-ca. 4.4) gut und wird bei höheren Werten schlechter. Oberhalb pH 5.3 sinkt die Reproduzierbarkeit drastisch, so dass für die Bestimmung von H<sup>+</sup> eine Nachweisgrenze von ca. 5 µval H<sup>+</sup>/L angegeben werden sollte. Proben mit pH > 7 wurden sehr selten beobachtet.

Die absolute Richtigkeit der Analysen wurde an zwei synthetischen Regenproben des National Bureau of Standards überprüft (SRM2694-I und II). Die Abweichungen für die Konzentration der Anionen und von H<sup>+</sup> sind geringer als 15%.

Fig. 3 zeigt die Gegenüberstellung der Summe aller Anionen- und Kationenäquivalente in den Regenproben und im Schwebestaub. Die Abweichung von der Geraden mit der Steigung eins gibt die analytische Ungenauigkeit wieder. Die gute Übereinstimmung mit der Geraden bestätigt, dass die Hauptkomponenten mit ausreichender Präzision bestimmt worden sind. Eine weitere Möglichkeit zur Qualitätskontrolle bietet ein Vergleich der aus den Ionenkonzentrationen berechneten mit der gemessenen Leitfähigkeit. Auch hier findet man eine gute Übereinstimmung, welche auf die Richtigkeit der erhobenen Daten hinweist (Fig. 4).

Die analytischen Resultate der Trocken-deposition zeigen ein Übergewicht der Kationen in der Ladungsbilanz, was auf nicht erfasstes Carbonat (als Ca- oder Mg-Carbonat) zurückzuführen ist. Werden die Erdalkalimetallkationen in der Ionenbilanz nicht berücksichtigt, so ergibt sich ein geringer Anionenüberschuss, der durch den Eintrag anderer als carbonatischer Erdalkalimetallsalze erklärbar ist.

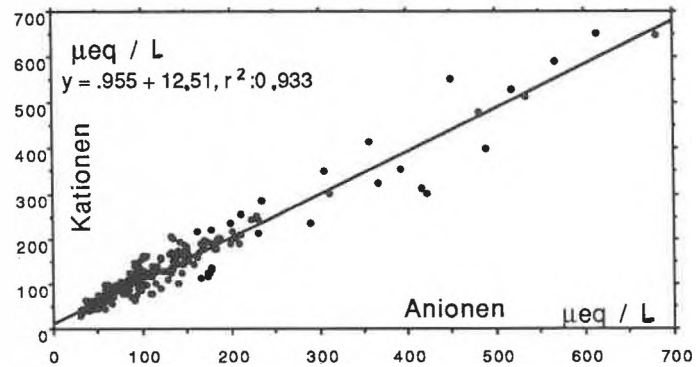
### 3. Resultate

#### 3.1. Nasse und trockene Deposition

##### 3.1.1. Charakterisierung des Gebietes

Tabelle 2 zeigt die durchschnittlichen Jahresfrachten im Regen sowie die Schwankungsbreite über alle Standorte im Vergleich mit anderen Messungen. Die im Kanton Zürich von uns gemessenen Werte stimmen für die meisten Komponenten gut

Niederschlag



Schwebestaub

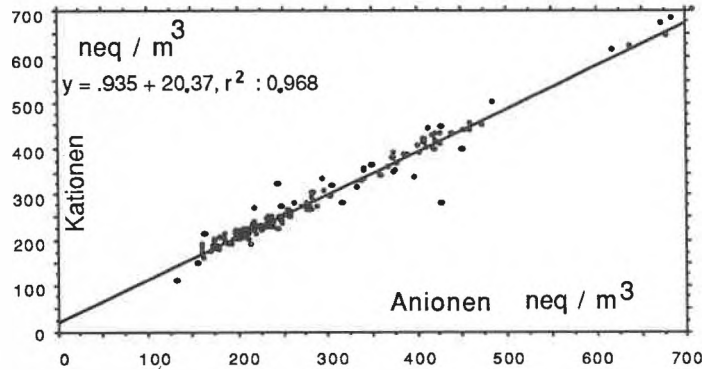


Fig. 3. Ionenbilanz für Niederschlagsproben (n = 221) und für Schwebestaub (n = 136).

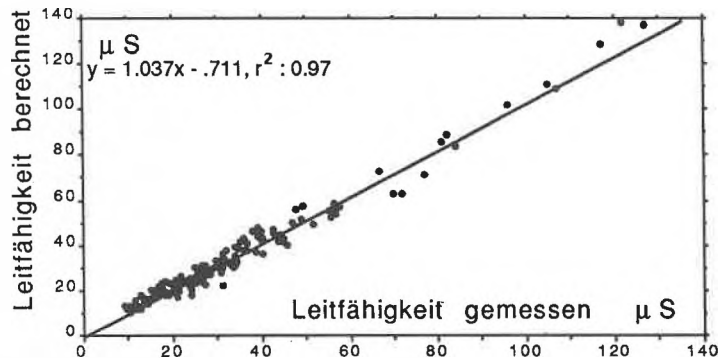


Fig. 4. Vergleich gemessener und berechneter Leitfähigkeit im Niederschlag (n = 166).

Tabelle 2. Jahresfrachten in der nassen Deposition.

	Zürich (1985/86)	Bern <sup>[7]</sup> (1983/84)	BRD (ländlich) <sup>[8]</sup> (1982)	Tirol <sup>[9]</sup> (1985)
Niederschlag (mm a <sup>-1</sup> )	963 (706-1393)	960 (824-1084)	(669-2154)	1205 (1125-1302)
H <sup>+</sup> (meq m <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> )	30 (17-50)	22 (19-25)	(37-146)	42 (29-62)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	35 (21-49)	33 (29-39)	(52-104)	57 (36-77)
Ca <sup>2+</sup>	12 (8-15)	9 (6-11)	(9-16)	
Mg <sup>2+</sup>	2.4 (1.6-2.8)	4.2 (2.8-5.3)		
K <sup>+</sup>	2.3 (1.1-2.7)	1.7 (1.0-3.4)	(4.5-9)	
Na <sup>+</sup>	4.1 (2.8-5.6)	3.7 (3.0-4.2)	(16-32)	
Cl <sup>-</sup>	10 (5-27)	9 (7-10)	(21-42)	9 (8-10)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	27 (21-35)	20 (18-20)	(39-52)	40 (29-53)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	42 (31-50)	43 (36-47)	(57-114)	64 (47-83)
Pb (mg m <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> )	5.1 (2.5-7.8)		(7.3-26)	
Cd	0.2 (0.1-0.2)		(0.2-1.5)	
Cu	1.3 (0.7-1.4)			
Zn	9.2 (4.8-14)			

mit Untersuchungen der nassen Deposition an drei Standorten in der Umgebung von Bern<sup>[7]</sup> überein. Auffälligster Unterschied sind die im Kanton Zürich um 36% höheren Säurefrachten, welche fast ausschliesslich mit den im gleichen Mass erhöhten Nitratfrachten erklärbar sind. Die Sulfatfrachten sind identisch. Die höhere Acidität reduziert sich auch bei Weglassen der Daten vom lokal mit Salzsäure belasteten Standort Wallisellen nur unwesentlich (auf 28 meq m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>). Es bieten sich zwei mögliche Erklärungen hierfür an: Da die beiden Messperioden nicht identisch sind, könnten die Unterschiede Ausdruck der zeitlichen Variation sein. Dafür spricht, dass auch im Kanton Zürich von Jahr zu Jahr beträchtliche Unterschiede registriert werden. Die zweite Möglichkeit, dass es sich um regionale Unterschiede der Immission (bedingt durch höhere Emissionen oder klimatische Faktoren) handelt, könnte erst mit länger dauernden und zeitlich kongruenten Messreihen erhärtet werden. Die identischen Sulfatfrachten hingegen weisen auf grösserräumige Verfrachtungen dieser säurebildenden Komponente hin.

Im internationalen Vergleich sind die Depositionsfrachten als niedrig einzustufen. Die vom deutschen Umweltbundesamt<sup>[8]</sup> als mittlere jährliche Depositionen für ländliche Gebiete angegebenen Werte (Tabelle 2) sind durchweg höher als die in Zürich gemessenen. Die höchsten Werte im Kanton Zürich entsprechen ungefähr dem unteren Wert für ländliche Gebiete in Deutschland. Auch bei Untersuchungen der nassen Deposition an drei Standorten in Tirol (Kufstein, Reutte, Achenkirchen)<sup>[9]</sup> resultierten höhere Werte als in der Schweiz, die allerdings zum Teil auf durchschnittlich um 25% grössere Niederschlagsmenge zurückzuführen sind. Deutlich niedrigere Werte haben Untersuchungen in nicht industrialisierten Gebieten Nordamerikas ergeben<sup>[10]</sup>.

Die Gesamtstickstofffracht (nasse und trockene Deposition) lässt sich zu 4–11 kg N ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> berechnen. Dieser Wert ist aber unrealistisch tief. Die Sedimentationsgeschwindigkeit von Ammonium (0.8 mm s<sup>-1</sup>) ist viel geringer als die von Nitrat und Sulfat, möglicherweise wegen einer chemischen Reaktion von Ammonium mit basischen Oberflächen der Carbonat-Partikeln in der Trockendeposition, wobei unter Deprotonierung NH<sub>3</sub> freigesetzt wird. Aus den Ionenbilanzen der trockenen Deposition lässt sich abschätzen, dass die Werte für die N-Fracht der trockenen Deposition um den Faktor 2–3 nach oben korrigiert werden müssen. Die Gesamtstickstofffracht würde somit auf 6–16 kg ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> erhöht. Im Waldbestand dürfte sie jedoch durch Interzeption und Gasdeposition (Ammoniak, Salpetersäure, Stickstoffoxide) noch höher sein.

Fig. 5 zeigt die Summenhäufigkeit für die pH-Werte von über 600 Einzelproben. 50% aller Werte liegen unterhalb pH 4.6; 80% aller Werte finden sich im Bereich pH

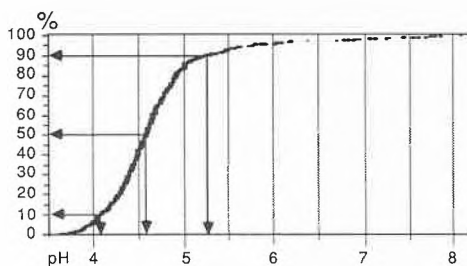


Fig. 5. Kumulative Häufigkeitsverteilung des pH-Werts im Niederschlag aller Standorte der Messperioden 01.11.84–31.10.85 und 01.11.85–31.10.86 (n = 657).

4.0–5.0. Auch hier ist die Übereinstimmung mit Vergleichswerten<sup>[4,7,9]</sup> aus benachbarten Regionen gut.

Die nassen Schwermetalldepositionen sind im internationalen Vergleich als niedrig einzustufen. Für ländliche Gebiete in Deutschland werden für Pb 5–14, für Cd 0.1–0.3, für Zn 3.7–22 und für Cu 1.1–2.5 mg m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> angegeben<sup>[11]</sup>. Der Anteil der trockenen Deposition ist in unseren Untersuchungen vergleichsweise hoch (vgl. auch Fig. 9). Die Werte für die Gesamtleideposition stimmen mit Daten einer anderen Arbeit in Erholungsgebieten der Stadt Zürich überein<sup>[12]</sup>.

### 3.1.2. Standortunterschiede

Die Niederschlagsmengen (Fig. 6) sind im Kanton Zürich recht unterschiedlich. Die geringsten Niederschläge weisen die nördlich gelegenen Standorte Stammheim und Rafz auf. Doppelt so viel Niederschlag wurde an den höher gelegenen Standorten am Bachtel gemessen. Die Niederschlagsmenge war in der zweiten Beobachtungsperiode um durchschnittlich 40% höher als in der ersten, wobei der Zuwachs an den tieferliegenden Orten ausgeprägter war.

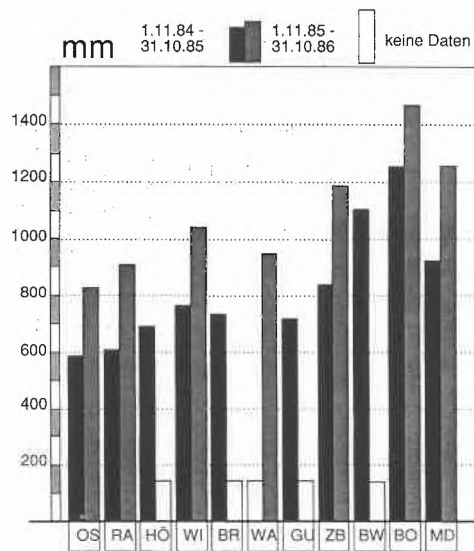


Fig. 6. Niederschlagsmengen im Kanton Zürich (vgl. Fig. 1).

Fig. 7 zeigt die Frachten der Hauptionen in der nassen und der trockenen Deposition für das erste und das zweite Beobachtungsjahr, aufgegliedert nach Standorten. Betrachtet man die nasse Deposition, so fällt auf, dass die Unterschiede der Werte für NO<sub>3</sub><sup>⊖</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2⊖</sup> und NH<sub>4</sub><sup>⊕</sup> sowie auch H<sup>⊕</sup> sich in den Unterschieden der Regenmenge widerspiegeln. Also sind die durchschnittlichen Konzentrationen über alle Standorte relativ ausgeglichen. Das lässt sich darauf zurückführen, dass diese Ionen als Sekundärprodukte aus gasförmigen Emissionen in höheren Luftschichten gebildet und damit über weitere Distanzen transportiert werden. Die Aufnahme in die Wasserphase erfolgt weitgehend in den Wolken, so dass diese Stoffe ausgerechnet und nicht ausgewaschen werden<sup>[13]</sup>.

Bezogen auf die Niederschlagsmengen haben die stadtnahen Standorte Winterthur, Zürichberg und in geringerem Masse Gubrist sowie Brütten erhöhte Belastungen zu verzeichnen. So weist Winterthur eine gegenüber dem ländlichen Bachtel um 53% höhere frachtgewichtete mittlere Sulfatkonzentration im Niederschlag auf; beim Nitrat sind es 33% mehr. Der Standort Wallisellen stellt eine Besonderheit dar. Er liegt im Einflussbereich einer Kehrichtverbrennungsanlage, deren Rauchgasreinigung noch eine hohe HCl-Emission zulässt. Die gegenüber dem kantonalen Durchschnitt um den Faktor 5 erhöhten Werte für Chlorid, das Verhältnis Cl:Na ≈ 6:1 (andere Standorte ≈ 2:1), und eine um über 75% höhere mittlere Säurekonzentration bestätigen diesen Befund. Die erhöhten Frachten der belasteteren Standorte sind nicht nur auf die Regenmenge zurückzuführen. Fig. 8 stellt die durchschnittlichen H<sup>⊖</sup>-Konzentrationen für beide Jahre und mehrere Standorte dar. Es wird deutlich, dass die Konzentrationen an den besonders erwähnten Standorten relativ hoch und an allen Standorten im zweiten Jahr höher als im ersten sind. Die letztgenannten Unterschiede können aber nicht als Trend interpretiert werden. Die Zunahme der Acidität lässt sich auch auf klimatische Faktoren zurückführen. So ist bekannt, dass Schnee vor allem Salpetersäure besser aufzunehmen vermag als Regen<sup>[14]</sup>. Eine Änderung im Temperaturverlauf während der Wintermonate (mehr Schneefall) könnte bereits die beobachtete Aciditätszunahme bewirken. Eindeutige Aussagen über langfristige Trends in der Zusammensetzung der Deposition setzen mehrjährige Messungen unter den gleichen Bedingungen voraus.

Die Frachten von Chlorid sowie von Magnesium und Calcium sind weniger stark an die Regenmenge gekoppelt als diejenigen von Sulfat und Nitrat. Chlorid stammt in unseren Regionen nahezu vollständig aus der anthropogenen Emission von Salzsäure, die sehr gut wasserlöslich ist und deshalb nicht in höhere Luftschichten gelangt. Die Erdalkalimetalle stammen grösstenteils aus Bodenerosionsprozessen und sind an Teilchen mit einem Durchmes-

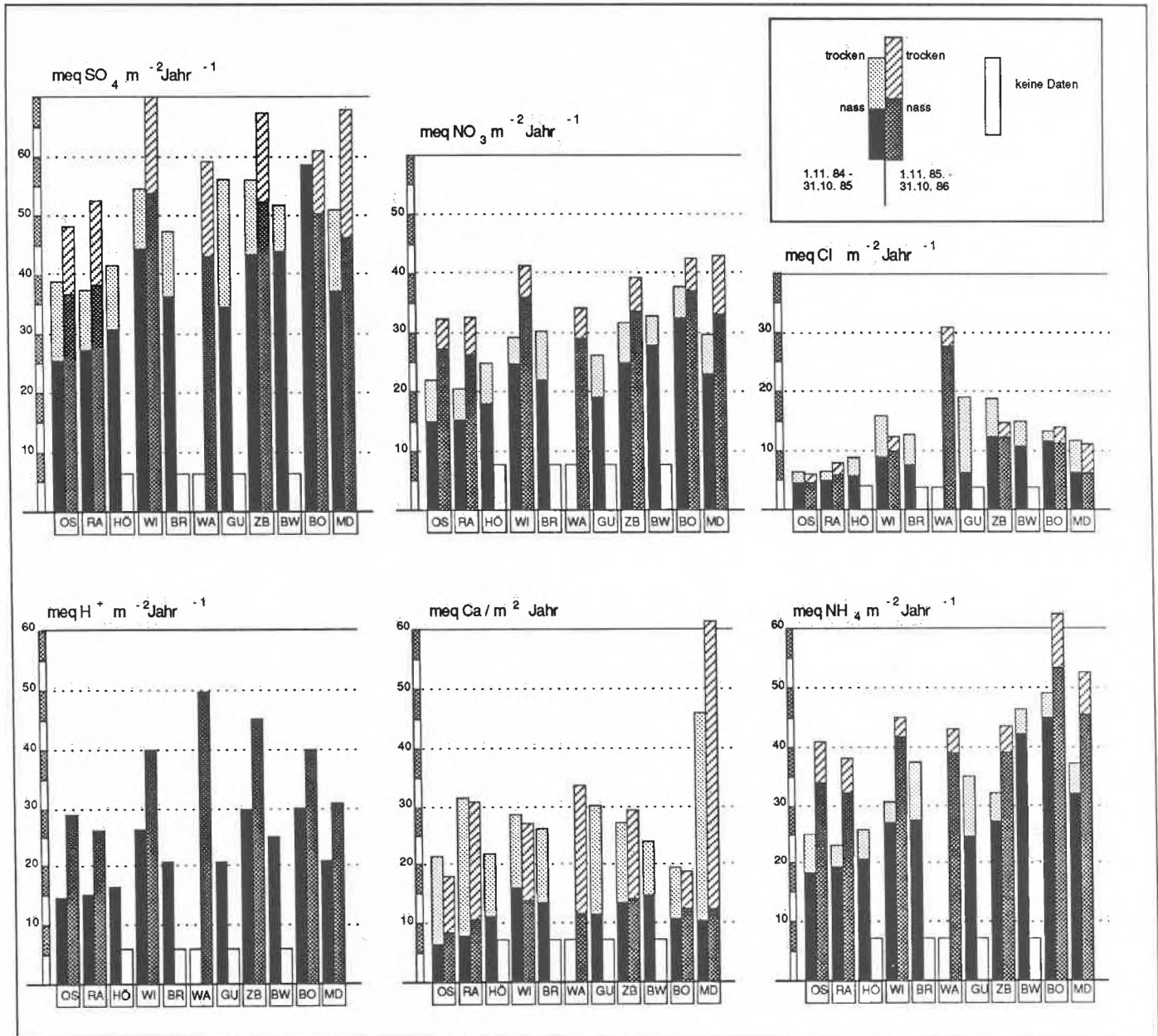


Fig. 7. Trockene und nasse Frachten der Hauptionen in Milliäquivalenten pro Quadratmeter und Jahr (meq m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>).

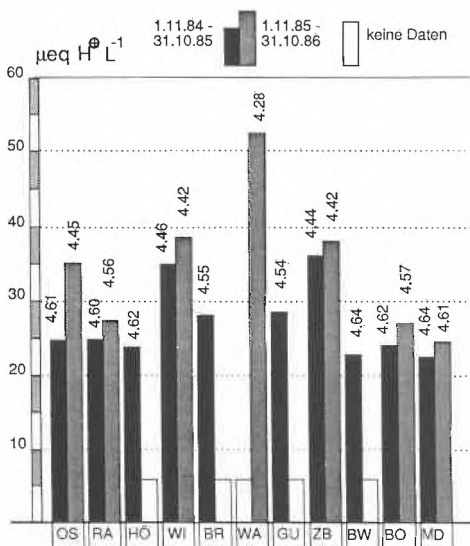


Fig. 8. Frachtgewichtete mittlere Protonenkonzentration (µeq L<sup>-1</sup>) und pH-Werte der Perioden 01.11.84-31.10.85 und 01.11.85-31.10.86.

ser von mehr als 5 µm gebunden. Diese Staubeilchen sind wegen ihrer starken Sedimentation ebenfalls nur in den bodennahen Luftschichten zu finden. Daher werden diese Substanzen eher ausgewaschen und weniger ausgewaschen. Ihre Konzentration ist somit in reichlichen Niederschlägen tendenziell kleiner als in spärlichen. Dies ist bei Sulfat und Nitrat nicht so. Bei den an grosse Staubeilchen (> 5 µm) gebundenen Ionen ist naturgemäss die trockene Deposition viel wichtiger als die nasse (siehe Fig. 7: Ca<sup>2+</sup>). Zwei Standorte, Rafz und Männedorf, weisen überdurchschnittlich hohe Calcium- und auch Magnesiumfrachten auf. Rafz liegt im Bereich eines Kieswerks, und Männedorf dürfte von einer (allerdings wenig befahrenen) Naturstrasse beeinflusst sein. Will man die Bedeutung der trockenen Deposition im Verhältnis zur nassen untersuchen, so muss berücksichtigt werden, dass - bedingt durch unumgängliche Unsicherheiten der Sammelmethodik - für die trockene Depo-

sition weniger gute Absolutwerte erhalten werden. Der künstliche Rezeptor gibt, wie immer er auch geformt ist, nur in ungenügender Weise die Rezeptoren der Natur wieder. In jedem Fall sind die «Korrekturfaktoren» für die «wirkliche» trockene Deposition nur mit grosser Unsicherheit schätzbar<sup>[15]</sup>.

Fig. 9 gibt die Frachten des Schwermetalls Pb wieder. Die Depositionsgrenzwerte der Luftreinhalteverordnung<sup>[16]</sup> für die Elemente Pb und Cd betragen 36 bzw. 0.73 mg m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>. Für beide Schwermetalle gilt, dass dieser Grenzwert nicht erreicht wird. Blei ist vor allem in Verkehrsnähe vermehrt in der trockenen Deposition zu finden. Cadmium ist gleichmässig verteilt und wird bevorzugt nass deponiert.

Im Falle des Cadmiums tritt auch hier ein oft beobachtetes<sup>[12]</sup> Phänomen von seltenen Ereignissen mit grosser Wirkung auf. Es werden hohe Cd-Konzentrationen (bis 100fache des Mittels) in einzelnen Proben gefunden, die nicht durch Kontamina-

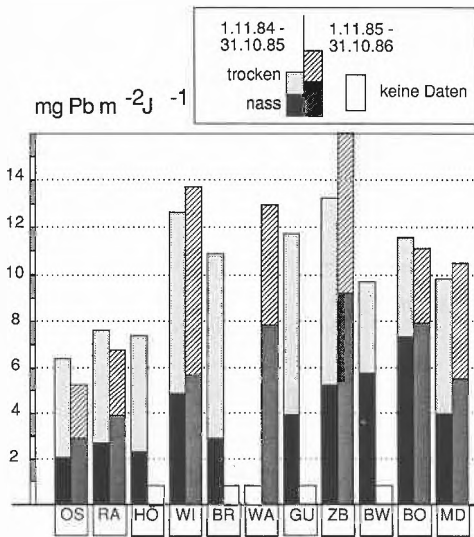


Fig. 9. Nasse und trockene Bleideposition ( $\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$ ).

tion erklärt werden können (Blindwerte sind nicht betroffen, beim Schwebstaub treten solche Ausreisser nicht auf). Einige davon lassen sich auf äussere Einwirkungen zurückführen (z. B. Abbrand von Feuerwerk), bei anderen ist die Herkunft unklar. Am Standort Zürichberg würde der Jahresmittelwert durch eine einzelne Regenprobe um den Faktor 10 erhöht. Solche Ausreisser wurden nicht in die Mittelwertberechnung aufgenommen. In der trockenen Deposition ist die Häufigkeit dieser hohen Werte noch grösser. Das legt die Vermutung nahe, es handle sich um einzelne, relativ grosse Partikel, welche durch Abrieb (z. B. von cadmierten Metallteilen, Reifen) erzeugt werden und so in die Sammelgefässe gelangen. Würden sie in die Berechnungen der Jahresfrachten einbezogen, so wird gelegentlich der gesetzliche Grenzwert von  $0.73 \text{ mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$  [16] überschritten (z. B. Standort Männedorf:  $3.2 \text{ mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$ ).

3.1.3. Zeitlicher Verlauf der Depositionen

Die Zusammensetzung der Niederschläge zeigt einen typischen Jahresgang (Fig. 10). Verglichen mit dem jährlichen Durchschnitt sind die Niederschläge im Winterhalbjahr deutlich saurer, weil es an neutralisierenden Komponenten (Ammoniak, Calcium, Magnesium) fehlt. Die Sulfatkonzentration ist im Sommer viel, die Nitratkonzentration geringfügig höher als im Winter, jedoch bewirkt im Sommer der Eintrag basischer Stoffe eine teilweise Neutralisierung der Säuren.

Der Jahresverlauf des pH-Werts ist in Fig. 11a ersichtlich. Hohe pH-Werte werden ausschliesslich im Sommer, hingegen die tiefsten pH-Werte in den Wintermonaten gemessen. Die absoluten Konzentrationen im Niederschlag werden von vielen Parametern beeinflusst (z. B. Niederschlagsmenge), so dass hierbei der Jahresgang nur aufgrund der grossen Zahl von Einzelmessungen überhaupt sichtbar gemacht wer-

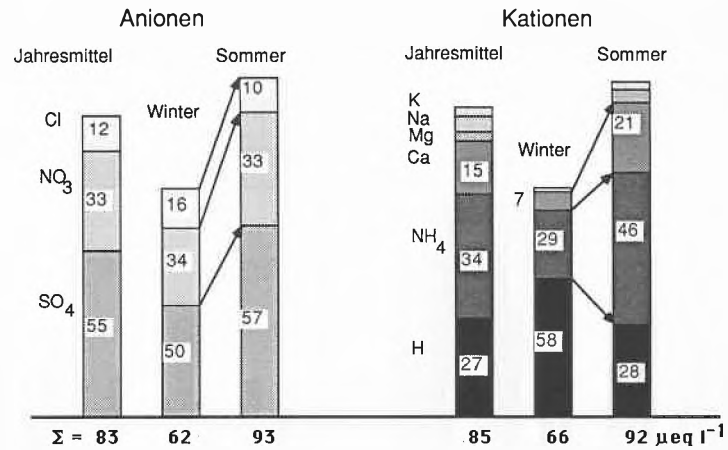


Fig. 10. Mittlere frachtbezogene Ionenzusammensetzung im Jahresmittel und Vergleich der «Wintermonate» (Dezember, Januar, Februar, März) mit den «Sommermonaten» (übrige) für die erste Messperiode (November 84–Oktober 85). Die Zahlen in den Säulen geben den prozentualen Anteil des betreffenden Ions an der Summe der Kationen oder Anionen an. Die Summen der Ionen sind in  $\mu\text{eq l}^{-1}$  unter den Säulen angegeben.

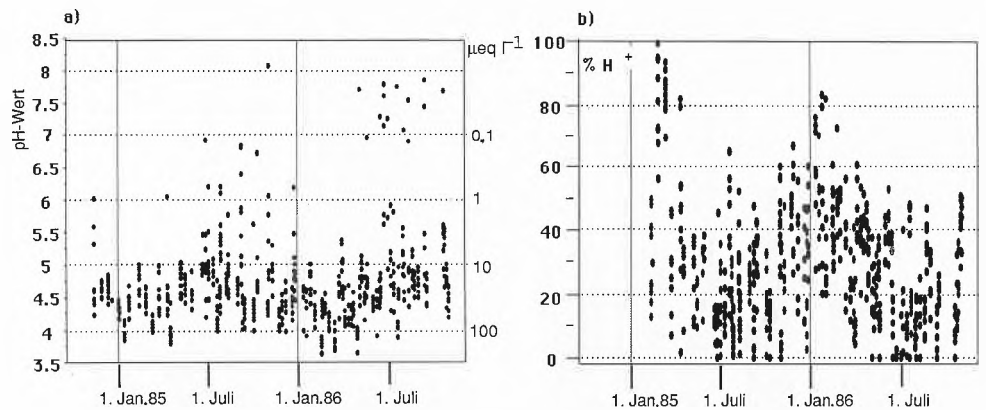


Fig. 11. Jahreszeitliche Schwankungen a) des pH-Werts, b) des  $\text{H}^+$ -Anteils an der halben Gesamtionensumme (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) im Niederschlag.

den kann. Er kann verdeutlicht werden, wenn anstelle der pH-Werte (d. h. der absoluten Säurekonzentration) der Quotient  $[\text{H}^+]/((\Sigma[\text{Kationen}] + \Sigma[\text{Anionen}])/2)$  aufgetragen wird (Fig. 11b).

Da zur Neutralisierung der Säuren im Sommer zu einem grossen Teil Ammoniak und zum kleineren Teil Calcium beiträgt, werden nur die Protonen der starken Säuren zur schwachen Säure Ammonium um-

gelagert. Dies bedeutet, dass der akut toxische Effekt von stark sauren Niederschlägen auf die Blattorgane geschwächt wird, der Gesamteintrag an Protonen in den Boden durch das Ammonium aber erhöht wird. Daneben bewirkt Ammonium eine unerwünschte Stickstoffdüngung und ist als Ammoniakgas, bevor es den sauren Niederschlag neutralisiert, stark pflanzenschädigend [29].

Tabelle 3. Schwebstaubkonzentrationen: Ionen in  $\text{neq m}^{-3}$ , Schwermetalle in  $\text{ng m}^{-3}$ ; Jahresmittel oder Zweijahresmittel (Jahr 1: Nov. 84–Nov. 85; Jahr 2: Nov. 85–Nov. 86).

Standort	Jahre	Ca	Mg	K	Na	NH <sub>4</sub>	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Pb	Cd	Cu	Zn
Oberstammheim	1;2	24	7	7	12	230	14	102	163	74	0,72	8	58
Ralz	1;2	40	10	8	15	236	14	106	176	87	0,69	6	60
Höri	1	20	8	8	16	243	16	105	181	139	0,82	14	62
Winterthur	1;2	30	9	8	15	228	17	105	184	138	1,01	13	72
Brütten	1	27	7	9	14	247	24	102	172	113	0,84	8	79
Walisellen	2	37	9	8	18	249	27	109	182	165	0,84	13	71
Gubrist	1	37	9	8	16	248	21	105	180	166	1,11	10	103
Zürichberg	1;2	32	8	7	14	228	18	103	170	136	0,80	11	70
Bachtel West	1	25	7	6	11	225	13	96	166	75	0,90	6	60
Bachtel Ost	1;2	17	5	5	10	188	6	82	132	54	0,53	4	42
Männedorf	1;2	42	8	6	12	214	16	106	155	100	0,78	16	64
Durchschnitt		24	7	7	12	230	14	102	163	74	0,72	8	58

### 3.2. Schwebstaub

Tabelle 3 gibt die Stoffkonzentrationen der Schwebstaubfraktion in der Luft nach Standorten wieder. Die Mittelwerte der beiden Messjahre differieren unwesentlich, so dass dort, wo während beider Jahre gemessen wurde, der Mittelwert beider Perioden angegeben wird. Die Hauptkomponenten des Staubes: Ammonium, Sulfat und Nitrat weisen relativ geringe Standortunterschiede auf. So findet man als Extrem am Stadtrand von Winterthur und Zürich 1.4mal mehr Sulfat und 1.3mal mehr Nitrat und Ammonium als am abgelegenen Standort Bachtel Ost auf 940 m ü.M. Diese relativ homogene Verteilung beruht auf der Tatsache, dass Schwebstaubpartikeln überwiegend als Folgeprodukte der Emission durch langsame chemische Reaktionen von Schwefeldioxid und Stickstoffoxiden mit Ammoniak gebildet werden<sup>[17]</sup>. Die Immission findet daher nicht in der unmittelbaren Umgebung der Emission, sondern fein verteilt statt. Die Waldbestände sind somit an allen Standorten von der staubförmigen Immission nahezu gleichmässig betroffen. Standortsspezifische Unterschiede der Belastung durch Schwebstaub sind deshalb durch topographische und meteorologische Gegebenheiten bedingt. So ist beispielsweise die Ausfilterung von partikelgebundenem Stickstoff (Nitrat und Ammonium) sicherlich stärker von der Exposition, den lokalen Windverhältnissen und der Art des Bestandes abhängig als von der Immissionskonzentration.

Ein anderes Bild zeigt sich bei den Schwermetallen Blei und Kupfer. Insbesondere bei Blei kommt die Nähe zum Emittenten (zum überwiegenden Teil Motorfahrzeugverkehr) deutlich zum Ausdruck. An den belasteteren Standorten findet man bis zu 3mal höhere Pb-Konzentrationen als an den wenig belasteten Standorten Bachtel, Stammheim und Rafz. Die höchsten Konzentrationen weisen die Standorte Gubrist und Wallisellen mit 160 ng Pb m<sup>-3</sup> auf; sie sind 50 bzw. 80 m erhöht und 1–2 km von sehr stark befahrenen Autobahnen entfernt. Die Werte sind ähnlich den von Hutter<sup>[12]</sup> 1983/84 bei einer Untersuchung in den innerstädtischen Erholungs- und Wohnzonen Zürichs gefundenen Konzentrationen von 140–190 ng Pb m<sup>-3</sup>. Georgii et al.<sup>[4]</sup> fanden in einem über ganz Deutschland gestreuten Messnetz mit einem nahezu identischen Sammelgerät im Mittel 260–280 ng Pb m<sup>-3</sup>. Für höher gelegene Reinluftstandorte werden 40–70 ng Pb m<sup>-3</sup> angegeben, was den Werten von Bachtel Ost und West gut entspricht. Die Cadmiumkonzentrationen schwanken wie im Kanton Zürich um 1 ng Cd m<sup>-3</sup>. In extremen Reinluftgebieten an der Küste Grönlands wurden Bleikonzentrationen zwischen 0.8 und 5 ng Pb m<sup>-3</sup> gefunden<sup>[18]</sup>. Als anderes Extrem wurden in Mexico-City 950–2500 ng Pb m<sup>-3</sup> gemessen<sup>[19]</sup>. Die von der LRV vorgeschriebenen Grenzwerte<sup>[16]</sup> (1000 ng Pb m<sup>-3</sup> und 10 ng Cd m<sup>-3</sup>) werden an allen Standorten mit minde-

stens Faktor 6 unterschritten. Allerdings ist zu bedenken, dass diese Grenzwerte für städtische Umgebung aus humantoxikologischen Überlegungen hergeleitet worden sind und nicht unbedingt als Mass für ländliche Gebiete gelten sollten.

Vergleicht man Anionenkonzentrationen, wie sie von Georgii et al. in Deutschland gefunden wurden<sup>[20]</sup>, mit denen im Kanton Zürich, so fällt auf, dass hier die Konzentrationen durchweg etwas höher sind. Für Sulfat variieren die Werte dort zwischen 85 und 130 neq m<sup>-3</sup> (gegenüber 132–184 im Kanton Zürich) und für Nitrat zwischen 50 und 107 neq m<sup>-3</sup> (gegenüber 82–109). Nur für Chlorid variieren sie auch in den nicht vom Meer beeinflussten Regionen zwischen 9 und 15 neq m<sup>-3</sup>, in Essen und Frankfurt sogar um 26 und 60 neq m<sup>-3</sup> (gegenüber 5–27). Eine mögliche Erklärung für die im Kanton Zürich relativ hohen Werte von Sulfat und Nitrat im Schwebstaub besteht darin, dass im Mittel die Ammoniakkonzentration in der Luft der Schweiz relativ hoch ist und damit die Bildung von Ammoniumsalz-Aerosolen begünstigt wird. Eine andere Erklärung könnten die im Mittelland und den Voralpen häufigen Inversionslagen und die damit verbundene Anreicherung von Schwebstaub während der Wintermonate sein. Fig. 12 zeigt die Abhängigkeit der Schwe-

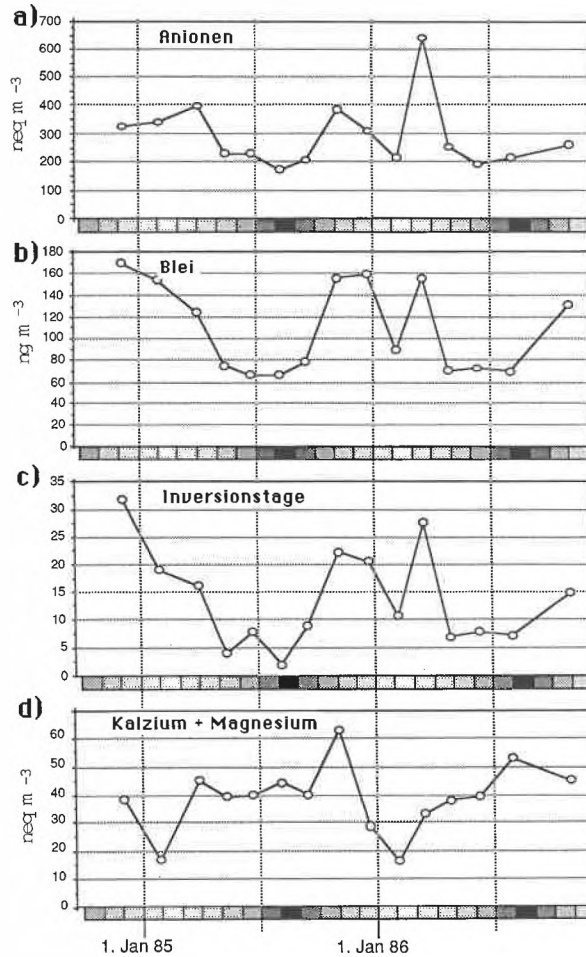


Fig. 12. Jahresgang der Schwebstaubkomponenten: Anionen (a), Blei (b) und Erdalkalimetalle (d) im Vergleich mit der Anzahl Tage mit Inversionslage (c).

bestaubkonzentration von den meteorologischen Verhältnissen. Dargestellt ist der zeitliche Verlauf der Summe der Anionen und der Konzentration von Blei als Mittel über alle Standorte. Parallel dazu wurde die Anzahl der Inversionstage aufgetragen. Der Einfluss ist augenscheinlich. Die für die Wintermonate relativ tiefen Werte im Januar/Februar 1986 lassen sich gut durch die ungewöhnlich warme, regen- und windreiche Witterung mit unterdurchschnittlich wenigen Inversionslagen erklären. Von allen Elementen zeigen einzig die Erdalkalimetalle einen inversen Jahresverlauf, was klar ihre Herkunft aus der Bodenerosion bestätigt. Sie werden nur von trockenen Böden aufgewirbelt. Überdies machen sie wegen ihrer Bindung an grosse, schnell sedimentierende Partikeln in der gesamten Ionenbilanz des Schwebstaubes weniger als 15% der Kationen aus.

Tabelle 4 zeigt die Korrelationskoeffizienten aller Stoffe mit Klimaparametern. Deutlich kommt darin der dominierende Einfluss der Inversionslagen zum Ausdruck. Daneben haben aber auch Niederschlagshäufigkeit, Temperatur und Windgeschwindigkeit möglicherweise einen direkten oder indirekten Einfluss. Die Erdalkalimetalle verhalten sich zu allen anderen Komponenten bezüglich Temperatur und Inversionslagen komplementär, werden je-

Tabelle 4. Korrelationen zwischen meteorologischen Parametern und Schwebstaubkonzentrationen. Temperatur, Windgeschwindigkeit und Niederschlagstage von der Station Zürich-Kloten als Mittelwert über die betreffende Sammelperiode. Inversionstage von der Station Säntis, 12 Uhr, mindestens  $\frac{2}{5}$  des Horizonts als Nebeldecke beobachtet. Inversionstage und Niederschlagstage auf 6 Wochen normiert<sup>[25]</sup>.

	Pb	Cd	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca+Mg
Lufttemperatur	-0.69**	-0.63**	-0.54*	-0.62**	-0.52*	-0.67**	-0.64**
Tage mit Niederschlag	-0.58*	-0.55*	-0.13	-0.49*	-0.56*	-0.57*	-0.58*
Tage mit Inversion	0.95**	0.90**	0.67**	0.70**	0.60**	0.77**	-0.10
Windgeschwindigkeit	-0.57*	-0.37	-0.18	-0.13	-0.39	-0.36	-0.12

\* Signifikanzniveau 95 %

\*\* Signifikanzniveau 99 %

doch von Regen ausgewaschen und von nassen Böden gar nicht erst aufgewirbelt.

Die Depositionsgeschwindigkeit von Aerosolen ist ein gutes Mass zur Beurteilung der trockenen Deposition. Sie entspricht dem Fluss eines Stoffes zur Oberfläche (Deposition) dividiert durch dessen Konzentration in der Luft, d. h. der Geschwindigkeit, mit der sich die Partikel zur Oberfläche des Trockendepositionssammelgefässes hin bewegen. Die höchsten mittleren Geschwindigkeiten erreichen erwartungsgemäss die an grosse Partikeln gebundenen Ionen Ca<sup>2+</sup> (17 mm s<sup>-1</sup>) und Mg<sup>2+</sup> (16 mm s<sup>-1</sup>), gefolgt von K<sup>+</sup> (8 mm s<sup>-1</sup>), Cl<sup>-</sup> (7 mm s<sup>-1</sup>) und Na<sup>+</sup> (4 mm s<sup>-1</sup>). Wie Tabelle 3 darlegt, besteht der Schwebstaub zur Hauptsache aus Ammoniumsalzen des Sulfats und Nitrats. Erwartungsgemäss müssten diese drei Ionen ähnliche Depositionsgeschwindigkeiten aufweisen. Für NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (1.9 mm s<sup>-1</sup>) und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (2.4 mm s<sup>-1</sup>) stimmt dies ungefähr. Der Wert von 0.8 mm s<sup>-1</sup> für NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ist hingegen zu tief. Das weist auf vermutliche Verluste in der trockenen Deposition hin, die durch eine nachträgliche Reaktion mit basischen Carbonaten erklärbar wären (siehe Abschnitt 3.1.1). Beim Blei ( $v = 1.7$  mm s<sup>-1</sup>) kommt zum Ausdruck, dass es an kleine Aerosole gebunden ist. Die Sedimentationsgeschwindigkeiten zeigen eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten<sup>[4, 26-28]</sup>, was auf eine vergleichbare Effizienz des hier verwendeten Rezeptors für die trockene Deposition schliessen lässt.

#### 4. Schlussfolgerungen

Die vorgestellten Daten zeigen, dass die Belastung durch atmosphärische Gravitationsdeposition in den Untersuchungsgebieten des Kantons Zürich (Stadtrand bis siedlungsfern) ähnlich ist wie im Kanton Bern sowie in ländlichen Regionen Deutschlands und Österreichs. Die stadtnahen Flächen sind gegenüber siedlungsfernen Standorten um 25–50% mehr durch Deposition von säurebildenden Anionen und Säure belastet. Am deutlichsten spricht Blei in der trockenen Deposition und im Schwebstaub auf Siedlungs- und Verkehrsnähe an. Am Standort Wallisellen führt der Einfluss der Kehrverbrennungsanlage «Hagenholz» mit ihrer hohen Salzsäureemission zu einer deutlich erhöhten Aciditäts- und Chloridfracht.

Der Niederschlag zeigt einen deutlichen Trend zu höheren Säurekonzentrationen im Winter im Vergleich zum Sommer. Dies ist nicht auf höhere Säureemissionen im Winter zurückzuführen (die Konzentrationen säurebildender Anionen, insbesondere von Sulfat, sind im Winter tiefer als im Sommer), sondern auf eine stärkere Neutralisierung der starken Säuren durch Ammoniak und in geringerem Mass durch Carbonate im Sommer. Dabei gilt es zu bedenken, dass die Deposition von Ammonium anstelle von starker Säure den Eintrag von Protonen ins Ökosystem nicht reduziert. Durch Nitrifizierung des Ammoniums wird die Versauerung der Böden verstärkt. Die Erfassung des Niederschlag-pH-Werts alleine würde demnach eine ungenügende Information über die Belastung mit Säuren ergeben. Eine gute Charakterisierung der Niederschlagsereignisse kann jedoch bereits durch die Bestimmung der Acidität, der Ammoniumkonzentration und der elektrischen Leitfähigkeit als Mass für die Gesamtionenkonzentration erreicht werden. Mit der Analyse der Ionen in zu Sammelproben vereinigten Ereignisaliquoten können die charakteristischen Ionenverhältnisse an einem Standort evaluiert werden. Wird der Standort nicht exzessiv von lokalen Quellen beeinflusst, sind diese Verhältnisse mit Ausnahme von H<sup>+</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup> erstaunlich konstant. Lokale Emissionen von z. B. HCl oder carbonathaltigen Stäuben äussern sich in der Erhöhung der entsprechenden Ionenkonzentration.

Neben den jahreszeitlichen Schwankungen in den Niederschlägen sind auch die Unterschiede von Jahr zu Jahr in Menge und Konzentration erheblich. Sie sind mindestens so gross wie die Standortunterschiede. Das heisst, Vergleiche der Daten von verschiedenen Messstationen sind nur dann zuverlässig, wenn sie in der gleichen Messperiode erhoben wurden. Um eine Region qualifizieren zu können und/oder längerfristige Trends erkennbar zu machen, sind mehrjährige Messreihen notwendig.

Um den Stoffeintrag in die Waldbestände zu quantifizieren, wären Kenntnisse über die Interzeption und die Gasdeposition notwendig. Immerhin gibt die Gravitationsdeposition im Freiland einen ersten Anhaltspunkt. Die Ablagerung von Stäuben und Schadgasen erhöhen die gesamten Depositionen in die Waldbestände je nach

Element jedoch beträchtlich. So kann beispielsweise die durch Gasdeposition eingebrachte Stickstoffmenge im Kanton Zürich aufgrund einer angenommenen Depositionsgeschwindigkeit von 5 mm s<sup>-1</sup> für NO<sub>2</sub><sup>[22, 23]</sup> und der gemessenen durchschnittlichen NO<sub>2</sub>-Konzentrationen von 20–50 µg m<sup>-3</sup><sup>[24]</sup> auf zusätzliche 10–25 kg N/ha · a geschätzt werden; dadurch erhöht sich die gesamte Stickstoffdeposition um den Faktor 2–3. Auf ähnliche und höhere Quantitäten kommt man so bei Ammoniak und Salpetersäure.

Die bisher geringen Kenntnisse der Gasdeposition und Interzeption sowie die verhältnismässig geringen Standortunterschiede der Gravitationsdeposition lassen eine kausale Interpretation der Schadensbilder anhand der erhobenen Depositionsdaten alleine nicht zu.

#### 5. Ausblick

Durch die bisherigen Immissionsmessungen wird die Qualität der Luft und des Niederschlags während einer bestimmten Zeitspanne charakterisiert. Die Pflanzenoberflächen befinden sich im Kontakt mit diesen Immissionen und erfahren sie auf eine uns nur wenig bekannte Weise. Der Unterschied zwischen dem chemischen Bild, das eine Pflanzenoberfläche von ihrer Umwelt hat, und dem, was wir messen, ist schwierig zu erfassen. Dennoch erscheint es sinnvoll, auf diesem Wege weiterzugehen. Folgende Problemkreise sollten im Vordergrund des Interesses stehen:

Durch Interzeption und Gasdeposition werden vermutlich grössere Schadstoffmengen in ein Ökosystem eingetragen als durch Gravitationsdeposition. Für die Erfassung dieser Anteile stehen bereits Methoden zur Verfügung. Diese Methoden sollten auf ihre Anwendbarkeit auf schweizerische Verhältnisse geprüft und benutzt werden.

Die lückenlose Erfassung der langzeitlichen Entwicklung der Immissionssituation liefert Hinweise auf Trends. Die Durchführung umweltpolitischer Massnahmen lässt in manchen Bereichen eine Verminderung der Schadstoffgehalte erwarten. Diese sollten erfasst und mit der Entwicklung der Waldschäden korreliert werden.

Die bisher erfassten Komponenten sind nur ein kleiner Ausschnitt der luftgetragenen Stoffe. Seine Ausdehnung auf weitere Stoffklassen wird die Interpretation der lufthygienischen Situation verbessern. Insbesondere ist die Rolle des Ammoniaks sowohl bei der Neutralisation von Niederschlägen und bei der Aufnahme von SO<sub>2</sub> in Wolken- und Nebeltröpfchen als auch als eigentliches Schadgas von grosser Bedeutung. Die Schweiz gehört in Europa zu den starken Emittenten von NH<sub>3</sub><sup>[28]</sup>, so dass die Kontrolle des gasförmigen Ammoniaks und des resultierenden Ammoniums in der flüssigen Phase wichtig ist.

Spezielle meteorologische Situationen sind oft gekoppelt mit besonderen Immissionsituationen. Besonders hohe Schad-

stoffkonzentrationen finden sich in Nebel<sup>[30]</sup> und in Inversionslagen. Es ist zu vermuten, dass die Konzentrationen von Oxidantien wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder organische Säuren im Bereich der Inversionsobergrenze erhöht sind. Für die Vegetation könnte erschwerend hinzukommen, dass die Inversionslagen oft rasch wechseln; die Pflanzen müssen sich somit rasch auf einen wechselnden Chemismus der sie umgebenden Atmosphäre einstellen. Es wäre also von Interesse, die kurzzeitliche Variation der entsprechenden Konzentrationen als Funktion der meteorologischen Parameter zu erfassen.

Das Projekt wurde durch finanzielle Unterstützung des Oberforstamtes des Kantons Zürich ermöglicht. Wir danken insbesondere Hannes Eichenberger, Robert Neukomm und Esther Kissling für die Begleitung des Projektes. Für engagierte Mitwirkung und die Ausführung der vielen Analysen sei Heinz Müller, Kurt Schläpfer, Armin Schriber und Michael Schleuniger herzlich gedankt.

Eingegangen am 18. August 1987,  
ergänzt am 15. Januar 1988 [FR 48]

[1] H. W. Georgii (Ed.): *Atmospheric Pollutants in Forest Areas; their Deposition and Interception*, Reidel, Dordrecht (1986).

- [2] B. Ulrich, *Atmos. Environ.* 8 (1984) 621.  
 [3] R. Niessner, D. Klockow, in K. H. Becker, J. Löbel (Ed.): *Atmosphärische Spurenstoffe und ihr physikalisch-chemisches Verhalten*, Springer, Berlin (1985), p. 153.  
 [4] H. W. Georgii, C. Perseke, E. Rohbock: *Feststellung der Depositionen von sauren und langzeitwirksamen Luftverunreinigungen aus Ballungsgebieten*, Abschlussbericht Forschungsprojekt Nr. 104 02600 im Auftrag des Umweltbundesamtes, Eigenverlag des Universitätsinstituts für Meteorologie und Geophysik, Frankfurt am Main (1982).  
 [5] C. A. Johnson, L. Sigg, *Chimia* 39 (1985) 59.  
 [6] H. Singer, H. Schick, *Prax. Naturwiss.* 30 (1981) 45.  
 [7] J. Fuhrer, *Environ. Pollut. B12* (1986) 111.  
 [8] J. Pankrath: *Deposition von Luftverunreinigungen in der Bundesrepublik Deutschland*, Bericht 4/85 des Umweltbundesamtes, Berlin (1985).  
 [9] H. Puxbaum, M. Pimminger, A. Kovar, I. Pack, A. Weber: *Immissionsmessungen «Nasser Niederschlag» in Tirol*, Bericht 3F/85 der Abteilung für Umweltanalytik am Institut für Analytische Chemie der Technischen Universität Wien (1985).  
 [10] L. E. Topol, *Atmos. Environ.* 20 (1986) 347.  
 [11] P. Valenta, V. D. Nguyen, F. Wagner, H. W. Nürnberg, in: *Heavy Metals in the Environment*, CEP Consultants Ltd, Edinburgh (1985), p. 141.  
 [12] C. Hutter, J. Hertz, *Staub Reinhalt. Luft* 46 (1986) 327.  
 [13] T. Schumann, B. Zinder, A. Waldvogel, in: *AEROSOLS: Formation and Reactivity*, Proc. 2nd Int. Aerosol Conf. Berlin, Pergamon Press, London (1986), p. 67.  
 [14] G. S. Raynor, J. V. Hayes, in H. R. Pruppacher, R. G. Semonin, W. G. N. Slinn (Ed.): *Precipitation, Scavenging, Dry Deposition and Resuspension*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam (1983), p. 249.  
 [15] J. M. Dasch, *Environ. Sci. Technol.* 19 (1985) 721.  
 [16] Eidgenössisches Departement des Innern: *Luftreinhalte-Verordnung (LRV)*, Bern (1986).  
 [17] B. J. Finnlaysen-Pitts, J. N. Pitts: *Atmospheric Chemistry*, Wiley, New York (1986).  
 [18] N. Z. Heidam, *Atmos. Environ.* 18 (1984) 329.  
 [19] K. M. Barfoot, C. Vargas-Aburto, J. D. MacArthur, A. Jaidar, F. Garcia-Santibanez, *Atmos. Environ.* 18 (1984) 467.  
 [20] H. W. Georgii, C. Perseke, E. Rohbock, *Atmos. Environ.* 18 (1984) 581.  
 [21] H. W. Georgii: *Ein Depositionsgerät zur getrennten Erfassung der trockenen und feuchten Deposition atmosphärischer Schadstoffe*, Eigenverlag des Universitätsinstituts für Meteorologie und Geophysik, Frankfurt am Main (1982).  
 [22] D. Fowler, in T. C. Hutchinson, M. Havas (Ed.): *Effects of Acid Precipitation on Terrestrial Ecosystems*, Plenum Press, New York (1980).  
 [23] P. Grenenfelt, C. Bengtson, L. Skärby in H. R. Pruppacher, R. G. Semonin, W. G. N. Slinn (Ed.): *Precipitation, Scavenging, Dry Deposition and Resuspension*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam (1982), p. 753.  
 [24] Arbeitsgemeinschaft «Immissionssschaden im Wald des Kantons Zürich»: *Immissionsökologische Untersuchungen an Dauerbeobachtungsflächen im Wald des Kantons Zürich*, Zusammenfassender Bericht, 2. Beobachtungsperiode (1985/86).  
 [25] *Monatstabellen und Witterungskalender der Schweizerischen Meteorologischen Anstalt*, Zürich (1984–1986).  
 [26] J. A. Garland, in H. R. Pruppacher, R. G. Semonin, W. G. N. Slinn (Ed.): *Precipitation, Scavenging, Dry Deposition and Resuspension*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam (1983), p. 849.  
 [27] S. E. Lindberg, G. M. Lovett, in H. R. Pruppacher, R. G. Semonin, W. G. N. Slinn (Ed.): *Precipitation, Scavenging, Dry Deposition and Resuspension*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam (1983), p. 837.  
 [28] W. A. H. Asman, A. J. Janssen, *Atmos. Environ.* 21 (1987) 2099.  
 [29] W. Flückiger, *Chimia* 42 (1988) 41.  
 [30] L. Sigg, W. Stumm, J. Zobrist, F. Zürcher, *Chimia* 41 (1987) 159.

## Neue, einfachere Synthese von Thiazylfluorid\*\*

Alois Haas\* und Matthias Rieland

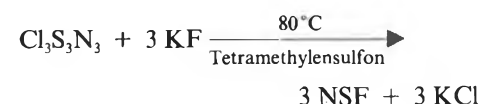
**Abstract:** A convenient simplified method for the large-scale preparation of N≡S-F in high yield and purity is described. Raman and <sup>14</sup>N-NMR spectroscopical data are provided.

Die bisher beschriebenen Verfahren zur Herstellung von NSF liefern entweder schwer trennbare Produktgemische und geringe Ausbeuten, oder es werden aufwendige Apparaturen und komplizierte Arbeitstechniken benötigt. So entsteht bei der Fluorierung von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> mit AgF<sub>2</sub> ein Gemisch, aus dem nur wenig NSF isoliert werden kann<sup>[1, 2]</sup>. Höhere Reinheit des

Rohprodukts und bessere Ausbeuten (35–47%) werden bei Verwendung von HgF<sub>2</sub> anstelle von AgF<sub>2</sub> erreicht<sup>[3]</sup>. Die Umsetzung von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PNX (X = H, SiMe<sub>3</sub>) mit SF<sub>4</sub> im grossen Überschuss liefert zwar Ausbeuten von 70% NSF, doch gelingt dessen Trennung von SF<sub>4</sub> erst nach viermaligem Fraktionieren<sup>[4]</sup>. Auch die Thermolyse von FC(O)N=SF<sub>2</sub> bei 190°C<sup>[5]</sup> oder bei 0°C in Gegenwart von CsF<sup>[6]</sup> liefert nur geringe Mengen von NSF. Präparativ brauchbare Mengen lassen sich in guter Ausbeute durch Zersetzung von Hg(NSF)<sub>2</sub> bei 100–140°C im Vakuum herstellen, aber die Ausgangsverbindung ist nur in einer mehrstufigen Synthese unter Verwendung von SF<sub>4</sub> im Autoklaven (Erzeugung von FC(O)NSF<sub>2</sub>) zugäng-

lich<sup>[7]</sup>. Die Kationenaustauschreaktion von [SN]<sup>⊕</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>⊖</sup> mit CsF eignet sich wiederum nur zur Präparation geringer Mengen NSF<sup>[8]</sup>. Ähnliches gilt für die Fluorierung von gasförmigem NSCl mit CsF bei 110°C<sup>[9]</sup>.

Einfacher und besser lässt sich NSF für präparative Zwecke in einer Eintopfreaktion aus Tris(thiazylchlorid)<sup>[10]</sup> wie folgt herstellen:



Die Umsetzung verläuft mit ca. 70% Ausbeute. Nach einmaliger fraktionierender Kondensation und anschliessender Entfernung von in Spuren vorhandenem Chlor mit Quecksilber ist das Produkt frei von Verunreinigungen. Dieses Verfahren erleichtert den Zugang zum präparativ zunehmend wichtigen Thiazylfluorid erheblich.

### Arbeitsvorschrift:

In einem ausgeheizten 200-mL-Kolben werden unter Schutzgas 100 g (1.726 mol) getrocknetes Kaliumfluorid und 14.0 g (57.3 mmol) Tris(thiazylchlorid)<sup>[10]</sup> in 80 mL wasserfreiem Tetramethylsulfon suspendiert. Der Kolben wird über drei Kühlfallen (U-Rohr; -78°C, -125°C, -196°C) an eine Vakuum-

\*Korrespondenz: Prof. Dr. A. Haas  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II  
Ruhr-Universität Bochum  
Postfach 102 148, D-4630 Bochum 1  
(Bundesrepublik Deutschland)

\*\* Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. M. R. dankt für ein Promotionsstipendium.

apparatur angeschlossen und sein Inhalt unter Rühren im dynamischen Vakuum schnell auf 80–85°C erwärmt. Die Gasentwicklung beginnt nach ca. 10 min und ist nach 2 h beendet, wobei das Rohprodukt in die auf –125°C gekühlte Falle kondensiert wird. Dieses Kondensat wird 30 min auf –50°C erwärmt und erneut über drei Kühlfallen (–78°C, –125°C, –196°C) fraktionierend kondensiert. Das Spuren von Chlor enthaltende NSF befindet sich in der auf –125°C gekühlten Falle und wird zur Reinigung auf Quecksilber kondensiert und so 30 min bei 0°C gerührt. Schliesslich wird das Produkt in Glasröhrchen kondensiert und in flüssigem Stickstoff aufbewahrt. Ausbeute: 7.7 g (68.9%). – IR (Gas): 1372 (st), 640 (sst), 366 (st) cm<sup>-1</sup>. Diese Banden stimmen mit Literaturangaben<sup>[11]</sup> überein. – Raman (fest, –196°C): 1385 (st), 650 (w), 380 (m) cm<sup>-1</sup>. – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = 238.5$  (CFCl<sub>3</sub> int.) [+234<sup>[4]</sup>];

+233.9 (CFCl<sub>3</sub> ext.)<sup>[11]</sup>. – <sup>14</sup>N-NMR:  $\delta = -115.5$  (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> ext.), gemessen als 15proz. Lösung in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Eingegangen am 17. Dezember 1987 [FC 125]

- [1] O. Glemser, H. Schröder, H. Haeseler, *Naturwissenschaften* 42 (1955) 44; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 279 (1955) 28; O. Glemser, H. Schröder, *ibid.* 284 (1956) 97.  
 [2] O. Glemser, H. Richert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 307 (1961) 313.  
 [3] O. Glemser, H. Meyer, A. Haas, *Chem. Ber.* 97 (1964) 1704.  
 [4] R. Appel, E. Lassmann, *Chem. Ber.* 104 (1971) 2246.

- [5] A. F. Clifford, C. S. Kobayashi, J. H. Stanton, *Abstr. Symp. Covalent Inorganic Fluorine Compounds*, 148th National Meeting of the American Chemical Society, Chicago (1964); zitiert in Ref. [6].  
 [6] J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1787.  
 [7] O. Glemser, R. Mews, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* 102 (1969) 1523; R. Mews, K. Keller, O. Glemser, *Inorg. Synth.* 24 (1986) 16.  
 [8] A. Apflett, A. J. Banister, D. Biron, A. G. Kendrick, J. Passmore, M. Shriver, M. Stojanac, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4451.  
 [9] A. J. Banister, R. G. Hey, J. Passmore, M. N. Sudheendra Rao, *J. Fluorine Chem.* 21 (1982) 429.  
 [10] W. L. Jolly, K. D. Maguire, *Inorg. Synth.* 9 (1967) 107.  
 [11] H. Richter, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 307 (1961) 328.

## Neue Beispiele zur Strukturchemie von ein- und mehrkernigen Ti<sup>IV</sup>-, V<sup>IV</sup>-, Cu<sup>I</sup>-, Au<sup>I</sup>-Komplexen mit schwefelhaltigen Liganden – Bildung von S<sub>3</sub>N<sup>⊖</sup> aus NH<sub>3</sub> und S<sub>x</sub><sup>2⊖</sup>

Achim Müller\*, Erich Krickemeyer, Andreas Sprafke, Norbert H. Schladerbeck und Hartmut Bögge

**Abstract:** The preparation of the coordination compounds [Au<sub>2</sub>S(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·MeCN, [Cp<sub>3</sub>V<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl], (Ph<sub>4</sub>P)[CpTi<sup>IV</sup>(S<sub>2</sub>(S<sub>3</sub>)], (Ph<sub>4</sub>P)[Cu<sup>I</sup>(S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)] and their structural characterization is reported. The S<sub>3</sub>N<sup>⊖</sup> ion is formed by a simple reaction of NH<sub>3</sub> with S<sub>x</sub><sup>2⊖</sup>.

diskreten mehrkernigen Vanadium-Schwefel-Verbindungen. Bemerkenswert ist auch die unsymmetrische Struktur nach «Abgang» eines Cyclopentadienyl-Liganden.

Verbindung 3 ist wegen der Anwesenheit von zwei Polysulfido-Liganden mit unterschiedlichen Kettenlängen interessant, wobei das Molekül formal eine sandwichartige Struktur hat.

Es zeigt sich wiederum, dass sowohl ein- als auch mehrkernige Komplexe oft einfach mit S<sub>x</sub><sup>2⊖</sup>-haltigen Lösungen (x = 1, 2...) erzeugt werden können. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass sich sogar reine Metall-Schwefel-Cluster wie z. B. [Cu<sub>3</sub>(S<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3⊖</sup> einfach aus Metallsalzen und H<sub>2</sub>S bilden<sup>[3]</sup>.

Die Chemie von Übergangsmetall-Komplexen mit schwefelhaltigen Liganden, speziell auch mit Sulfido- und Polysulfido-Liganden, hat sich im letzten Jahrzehnt sozusagen explosionsartig entwickelt<sup>[1]</sup>. Neben strukturchemischen Aspekten standen auch Elektronentransfer- und katalytische Eigenschaften im Vordergrund des Interesses.

Wir berichten über die Synthese und Strukturanalyse von vier neuen Beispielen dieser Verbindungsklasse, nämlich [Au<sub>2</sub>S(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·MeCN (**1**), [Cp<sub>3</sub>V<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl] (**2**), (Ph<sub>4</sub>P)[CpTi<sup>IV</sup>(S<sub>2</sub>(S<sub>3</sub>))] (**3**) und (Ph<sub>4</sub>P)[Cu<sup>I</sup>(S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)] (**4**) (vgl. Tabelle 1 und Fig. 1–4).

Die zentrale Au<sub>2</sub>S-Einheit in **1** hat die gleiche Zusammensetzung wie das gasförmige Au<sub>2</sub>S-Molekül (aber auch sogenanntes Gold(I)-sulfid<sup>[2]</sup>).

Der Komplex **2** mit zentraler {V<sub>2</sub>S<sub>2</sub>}<sup>4⊖</sup>-Einheit gehört zu den wenigen bekannten

Tabelle 1. Kristalldaten, Mess-<sup>a)</sup> und Verfeinerungsparameter<sup>c)</sup>.

Verbindung	1	2	3	4
Kristalldimensionen [mm]	0.4 × 0.15 × 0.1	0.2 × 0.15 × 0.1	0.5 × 0.3 × 0.25	0.5 × 0.25 × 0.05
Raumgruppe	Pnma	P2 <sub>1</sub> /c	P1	P1
a [pm]	1807.8(3)	778.6(3)	1106.3(3)	708.4(1)
b [pm]	2203.6(4)	1412.1(5)	1165.0(2)	1164.5(2)
c [pm]	883.4(2)	1398.9(6)	1274.5(3)	1630.7(3)
α [°]			101.19(2)	91.11(1)
β [°]		104.35(3)	108.85(2)	98.94(1)
γ [°]			90.52(2)	91.44(1)
V [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	3519.2	1490.1	1520.4	1328.0
Z	4	4	2	2
ρ <sub>ber</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.87	1.77	1.48	1.56
μ(Mo-Kα) [cm <sup>-1</sup> ]	84.87	16.51	8.11	13.54
Strahlung	Mo-Kα (λ = 71.069 pm, Graphit-Monochromator)			
Art der Messung	ω-Scan	ω-Scan	ω-Scan	ω-Scan
Messbereich (2θ) [°]	4.0–52.0	4.0–48.0	4.0–52.0	4.0–50.0
Reflexmessung	1° in ω symmetrisch um Kα <sub>1,2</sub> -Maximum			
Messgeschwindigkeit [° min <sup>-1</sup> ]	3.5–29.3	2.9–29.3	3.5–29.3	2.9–29.3
Messzeitverhältnis Untergrund/Reflex	0.66	0.6	0.6	0.6
Referenzreflexe	1 Reflex alle 40 Reflexe	3 Reflexe alle 100 Reflexe	1 Reflex alle 40 Reflexe	3 Reflexe alle 100 Reflexe
Zahl der unabhängigen Reflexe (F <sub>o</sub> > 3.92σ(F <sub>o</sub> ))	2079	1346	4407	2999
Zahl der Variablen	160	154	175	139
R/R <sub>w</sub> <sup>b)</sup>	0.060/0.046	0.068/0.058	0.064/0.080	0.065/0.058

<sup>a)</sup> Syntax P2<sub>1</sub>-Diffraktometer; empirische Absorptionskorrektur für alle Verbindungen ausser **2**.

<sup>b)</sup> R<sub>w</sub> = (Σw(|F<sub>o</sub>| - |F<sub>c</sub>|)<sup>2</sup> / Σw|F<sub>o</sub>|<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup>, 1/w = σ<sup>2</sup>(F) + gF<sup>2</sup>, g = 0.0–0.0002.

<sup>c)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52951, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

\* Korrespondenz: Prof. Dr. A. Müller  
 Anorganische Chemie I  
 Fakultät für Chemie der Universität  
 Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1  
 (Bundesrepublik Deutschland)

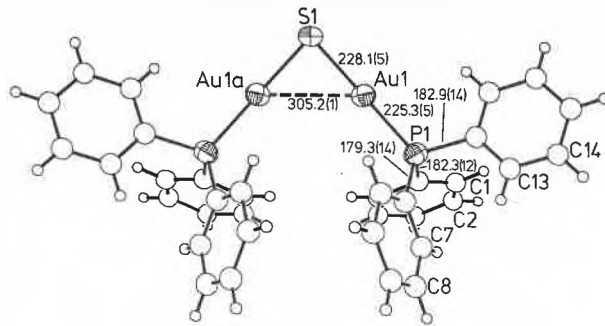


Fig. 1. Struktur des  $Au_2S(PPh_3)_7$ -Moleküls in Kristallen von **1** mit ausgewählten Bindungslängen [pm]. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: S1-Au1-P1 179.0(2), Au1-S1-Au1a 84.0(2), Au1-P1-C 113.9(4)–114.5(4), C-P1-C 103.9(5)–105.1(5).

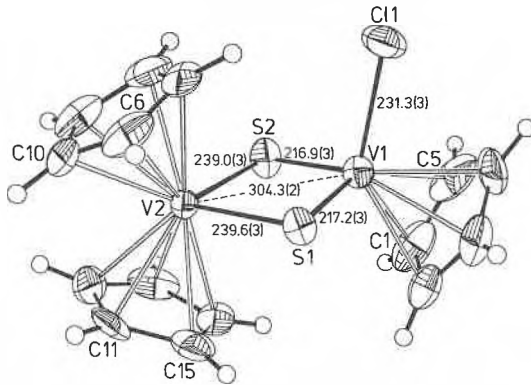


Fig. 2. Struktur von **2** im Kristallverband mit ausgewählten Bindungslängen [pm]. Weitere Bindungslängen [pm]: V-C 228.9(9)–234.9(9). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: S1-V1-S2 102.6(1), S-V1-C11 102.0(1), 103.1(1), S1-V2-S2 90.1(1), V-S-V 83.4(1), 83.6(1), C11-V1-C 80.9(3)–138.7(2), S-V1-C 88.8(2)–147.8(2), S-V2-C 75.2(2)–138.2(3).

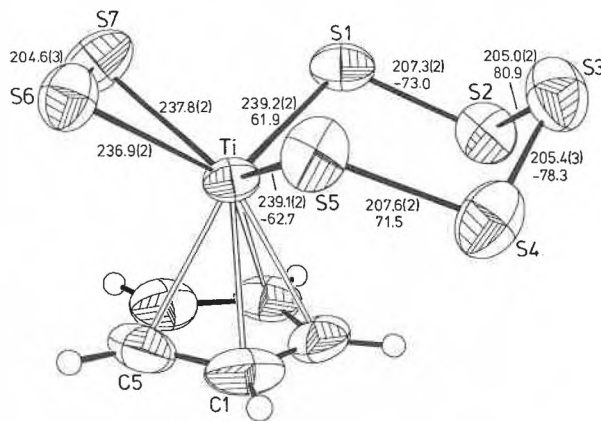


Fig. 3. Struktur des Anions  $[CpTi(S_2)(S_3)]^\ominus$  in Kristallen von **3** mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und Torsionswinkeln [°]. Weitere Bindungslängen [pm]: Ti-C 236.5(7)–237.8(5). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: S1-Ti-S5 99.2(1), S1-Ti-S6 118.8(1), S1-Ti-S7 83.2(1), S5-Ti-S6 78.8(1), S5-Ti-S7 120.7(1), S6-Ti-S7 51.1(1), S-Ti-C 85.6(1)–144.2(2), C-Ti-C 34.0(2)–57.1(2), Ti-S-S bzw. S-S-S (TiS<sub>3</sub>-Ring) 103.7(1)–106.3(1).

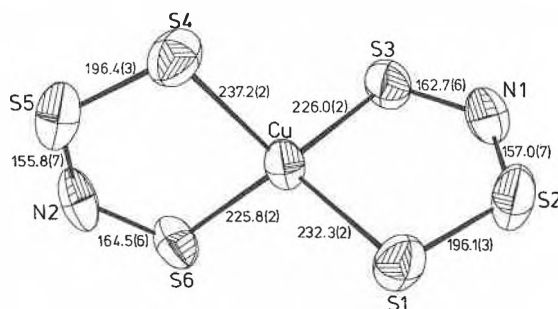


Fig. 4. Struktur des Anions  $[Cu(S_3N_2)_2]^\ominus$  in Kristallen von **4** mit Bindungslängen [pm]. Torsionswinkel in den CuNS<sub>2</sub>-Ringen [°]: –4.4 bis 4.6. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: S1-Cu-S3 93.2(1), S1-Cu-S4 122.8(1), S1-Cu-S6 112.4(1), S3-Cu-S4 108.4(1), S3-Cu-S6 130.1(1), S4-Cu-S6 93.0(1), Cu-S1-S2 100.4(1), S1-S2-N1 114.4(2), S2-N1-S3 124.4(4), N1-S3-Cu 107.3(2).

Überraschend war, dass wir auch den Liganden  $S_3N^\ominus$  in **4** (formal ein substituiertes Polysulfid-Ion) sehr einfach aus  $NH_3$  und einer  $S_2^{2-}$ -Lösung erhalten konnten; über das  $(Ph_4As)^\ominus$ -Salz dieses Anions wurde kürzlich von Weiss berichtet [4].

Herstellung der Verbindungen:

**1:** Eine Lösung von 100 mg  $(Ph_3P)AuCl$  in 30 mL Acetonitril (p. a.) wird nach Zugabe von 20 mg  $Li_2S$  im geschlossenen Gefäß unter Argon-Schutzgas 5 h bei 20 °C gerührt und anschliessend noch 5 d stehengelassen. Nach Filtration wird das Filtrat bei 60 °C (Ölbad) im Argon-Strom auf 10 mL eingedunstet und unter Argon bei –20 °C zur Kristallisation stehengelassen. Die ausgefallenen farblosen Kristalle von **1** werden abdekantiert und im Argon-Strom getrocknet (die in der Reaktionslösung noch durchsichtigen Kristalle werden beim Trocknen trübe). Ausbeute: 25 mg (26%).

**2:** In eine Lösung von 300 mg  $(\eta^5-C_5H_5)_2VCl_2$  in 30 mL Dimethylformamid (p. a.) und 10 mL Methanol (p. a.) wird unter Rühren 10 min ein  $H_2S$ -Strom (Strömungsgeschwindigkeit: 10 L/h) eingeleitet. Nach Filtration wird das grünschwärze Filtrat mit 30 mL eines Diethylether/n-Pentan-Gemisches (1:1) versetzt und in einem verschlossenen 100mL-Rundkolben bei 20–25 °C stehengelassen. Nach 1 d werden weitere 20 mL des Diethylether/n-Pentan-Gemisches zugegeben und nach insgesamt 3–4 d die ausgefallenen schwarzen Kristalle von **2** abfiltriert, mit Methanol und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 110 mg (47%).

**3:** In einem 100mL-Erlenmeyerkolben (Weithals) werden 0.25 g  $(\eta^5-C_5H_5)_2TiCl_2$  und 1 g  $(C_6H_5)_4PCl$  in 75 mL Acetonitril (p. a.) bei 50 °C gelöst. Nach Zugabe von 5 mL methanolischer Ammoniumpolysulfid-Lösung (Farbwechsel von gelb nach olivgrün) wird noch 1 min bei 50 °C (Innentemperatur) gerührt, dann schnell filtriert und das Filtrat im geschlossenen Gefäß bei 20–25 °C stehengelassen. Die ausgefallenen olivgrünen Kristalle von **3** werden nach 3–4 h abfiltriert, mit  $H_2O$ , 2-Propanol,  $CS_2$  und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 350 mg (45%).

Bereitung der methanolischen Ammoniumpolysulfid-Lösung: In 200 mL Methanol (p. a.; über Molekularsieb getrocknet) wird 1 h ein über KOH getrockneter  $NH_3$ -Strom eingeleitet. Nach Zugabe von 20 g Schwefelpulver ( $S_8$ ) wird sofort danach 1 h (die ersten 15 min unter Rühren) ein über  $CaCl_2$  getrockneter  $H_2S$ -Strom eingeleitet, wobei sich der Schwefel vollständig auflöst.

**4:** 1 g  $CuCl_2$  (wasserfrei) und 5 g  $(C_6H_5)_4PCl$  werden in einer Mischung aus 100 mL Methanol (p. a.; über Molekularsieb getrocknet) und 100 mL Acetonitril (p. a.; über Molekularsieb getrocknet) gelöst. Dann wird 10 min ein  $NH_3$ -Strom in die hellgrüne Lösung eingeleitet (Bildung eines blauen Niederschlags). Nach Zugabe von 2 g Schwefelpulver ( $S_8$ ) und 25 mg  $Li_2S$  wird 24 h (im geschlossenen Gefäß unter Argon-Atmosphäre) bei 20 °C gerührt und anschliessend filtriert. Aus dem grünbraunen Filtrat fallen nach Zugabe von 50 mL eines Diethylether/n-Pentan-Gemisches (1:1) in 2–3 d bei –10 °C schwarze Kristalle (Strichfarbe: blaugrün) von **4** aus, die abfiltriert, mit  $H_2O$ , 2-Propanol,  $CS_2$  und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Ausbeute: 600 mg (13%).

Eingegangen am 4. Januar 1988 [FC 126]

[1] Vgl. z. B. A. Müller, E. Diemann, in G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Ed.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. II, Chapter 16.1–3, Pergamon Press (1987); A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem.* 31 (1987) 89.  
[2] R. J. Puddephatt: *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam (1978); vgl. hier auch Angaben zur Existenz von  $[Au_2S(PEt_3)_2]$  ohne Strukturbestimmung.  
[3] A. Müller, N. H. Schladerbeck, E. Krickemeyer, H. Bögge, K. Schmitz, E. Bill, A. X. Trautwein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.  
[4] J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 521 (1985) 44.

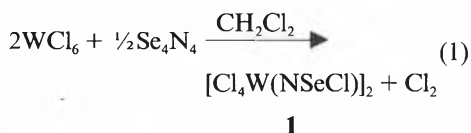
# Se<sub>4</sub>N<sub>4</sub> als präparatives Reagens: Synthese von Chlorselenonitren- Komplexen des Wolframs\*\*

Jörg Adel, Aida El-Kholi, Wolfgang Willing, Ulrich Müller und Kurt Dehnicke\*

**Abstract:** [WCl<sub>4</sub>(NSeCl)]<sub>2</sub> (**1**) is synthesized by the reaction of Se<sub>4</sub>N<sub>4</sub> with tungsten hexachloride in boiling dichloromethane. The complex **1** reacts with tetraphenylphosphonium chloride forming brown crystals of Ph<sub>4</sub>P[WCl<sub>4</sub>(NSeCl)] (**2**) from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solutions. The monoclinic crystals (space group C 2) are twinned in a way that renders the crystal structure determination rather difficult as the monoclinic angle of β = 91° causes many reflexions of the two twins to lie closely together. Nevertheless, it was possible to elucidate essential features of the structure.

Tetraselentetranitrid, Se<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, hat bisher wegen seiner ausserordentlichen Brisanz und wegen seiner Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln noch keine präparative Anwendung gefunden<sup>[1]</sup>. Dies steht im Gegensatz zu der vielseitigen Chemie von Se<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, dessen Struktur und Bindungsverhältnisse denen von Se<sub>4</sub>N<sub>4</sub> sehr ähnlich sind<sup>[2]</sup>.

Wir fanden nun in der Umsetzung von Tetraselentetranitrid mit Wolframhexachlorid in siedendem Dichlormethan eine erste präparative Anwendung von Se<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, über die wir im folgenden berichten. Die Reaktion (1) verläuft mit praktisch vollständigem Stoffumsatz:



Dazu werden etwa 0.5 g im Vakuum getrocknetes Tetraselentetranitrid in einem Kölbchen vorgelegt, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> überschichtet und das Wolframhexachlorid mittels einer Extraktionsfritte im Umlaufverfahren langsam mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hineingespült. Keinesfalls darf man das vorgelegte Se<sub>4</sub>N<sub>4</sub> mechanisch belasten, etwa durch eine Rührvorrichtung. Nach 4 h ist Reaktion (1) beendet.

Das Produkt **1** ist ein rotbraunes, diamagnetisches, sehr feuchtigkeitsempfindliches, aber nicht explosives Kristallpulver. Sein IR-Spektrum (Tabelle 1) hat grosse

\* Korrespondenz: Prof. Dr. K. Dehnicke  
Fachbereich Chemie der Universität Marburg  
Hans Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg 1  
(Bundesrepublik Deutschland)

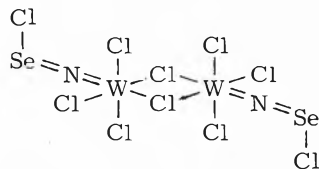
\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Tabelle 1. IR-Spektren des zweikernigen Komplexes **1** und des einkernigen Anions von **2** (Nujolverreibungen).

[Cl <sub>4</sub> W(NSeCl)] <sub>2</sub> ( <b>1</b> ) ν̄ [cm <sup>-1</sup> ] Int. <sup>a)</sup>	[Cl <sub>3</sub> W(NSeCl)] <sup>⊖</sup> ν̄ [cm <sup>-1</sup> ] Int.	Zuordnung
1060 st	1011 m	ν <sub>as</sub> WNSe
410 w	408 w-m	ν <sub>SeCl</sub>
385 Sh	368 w	ν WCl <sub>terminal</sub>
350 vst	349 m	
330 Sh	325 vst	ν WCl <sub>2</sub> W
280 w		
250 w		ν WCl <sub>trans</sub>
	225 w	

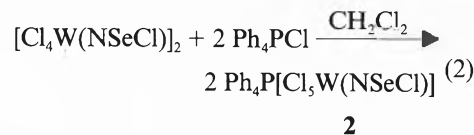
a) vst = sehr stark, st = stark, m = mittel, w = schwach, Sh = Schulter.

Ähnlichkeit mit dem der entsprechenden Chlorthionitrenverbindung [Cl<sub>4</sub>W(NSCl)]<sub>2</sub>, deren Struktur kristallographisch gesichert ist<sup>[3]</sup>. Wir nehmen daher auch für den neuen Komplex **1** eine analoge Struktur an:



Charakteristisch ist eine starke Absorption bei 1060 cm<sup>-1</sup>, die wir ν<sub>as</sub>WNSe zuordnen. Sie ist nahezu frequenzgleich mit ν<sub>as</sub>WNS in [Cl<sub>4</sub>W(NSCl)]<sub>2</sub> (1058 cm<sup>-1</sup>)<sup>[3]</sup>. Die SeCl-Valenzschwingung beobachten wir als schwache Bande bei 410 cm<sup>-1</sup>, somit in einem Bereich, in dem sie auch bei zahlreichen anderen SeCl-Verbindungen angetroffen wird<sup>[4]</sup>. Im Bereich der WCl-Valenzschwingungen treten sowohl Banden im charakteristischen Bereich für terminale W-Cl-Gruppen als auch im Bereich für WCl<sub>2</sub>W-Brücken auf (Tabelle 1), was mit dem Strukturvorschlag in Einklang ist.

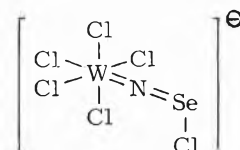
Mit Tetraphenylphosphoniumchlorid lässt sich **1** in siedendem Dichlormethan unter Lösen der Chlorbrücken zu Pentachloro(chlorselenonitren)wolframat(vi) umsetzen:



Das Salz **2** löst sich mit brauner Farbe in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Zugabe von Tetrachlormethan und Abkühlen führt zu braunen Kristallnadeln, die im trockenen Zustand wegen der hydrophoben Eigenschaften der Ph<sub>4</sub>P<sup>⊖</sup>-Ionen kaum mehr feuchtigkeitsempfindlich sind. Im IR-Spektrum von **2** (Tabelle 1) ist ν<sub>as</sub>WNSe als Folge der negativen Ladung des [Cl<sub>3</sub>W(NSeCl)]<sup>⊖</sup>-Ions gegenüber **1** langwellig nach 1011 cm<sup>-1</sup> verschoben; entsprechendes gilt für die mittlere Lage der WCl-Valenzschwingungen. Anstelle der WCl<sub>2</sub>W-Brückenvalenzschwingungen tritt nunmehr eine sehr langwellige WCl-Valenzschwingungsbande bei 225 cm<sup>-1</sup> auf (*trans*-Einfluss des NSeCl-Liganden). Dieser Befund ist auch in Einklang mit den kristallographischen Ergebnissen.

Die Kristallstrukturbestimmung von **2** mittels Röntgenbeugung erwies sich als ausserordentlich schwierig, weil die Kristalle immer in einer besonderen Weise verzwilligt sind. **2** kristallisiert monoklin: a = 1780.3(5), b = 714.1(7), c = 2222(1) pm; β = 91.0(1)°; Raumgruppe C2; Z = 4.

Das Zwillingselement [100] und der fast bei 90° liegende monokline Winkel täuschen zunächst rhombische Symmetrie entsprechend der Raumgruppe C 22<sub>1</sub> vor. Die Reflexe 0kl bzw. 0k̄l der beiden Zwillingsindividuen fallen exakt zusammen, die Reflexe hkl bzw. h̄k̄l sind um so weiter voneinander getrennt, je grösser h ist, aber bis etwa h = 4 sind sie nicht getrennt messbar, d. h. von h = 1 bis h = 4 sind sie scheinbar immer breiter. Zur Messung am Diffraktometer erfordert dies eine speziell angepasste Messroutine<sup>[5]</sup>. Da uns diese noch nicht zur Verfügung steht, enthält der zunächst erhaltene Datensatz systematische Messfehler. Aus diesem Grunde konnte die Struktur vorerst nur recht ungenau bestimmt werden, das Strukturprinzip ist jedoch erkennbar. Danach sind zwei kristallographisch unabhängige Ph<sub>4</sub>P<sup>⊖</sup>-Ionen vorhanden, die sich jeweils auf einer zweizähligen Achse befinden, sowie [WCl<sub>3</sub>(NSeCl)]<sup>⊖</sup>-Ionen mit folgendem Aufbau<sup>[6]</sup>:



Die Lage des N-Atoms konnte zwar noch nicht ermittelt werden, der Abstand W...Se von 353 pm passt aber zu einer W=N=Se-Gruppe; nimmt man für W=N eine Bindungslänge wie in [WCl<sub>4</sub>(NSCl)]<sub>2</sub> von 176 pm an<sup>[3]</sup>, so ergibt sich für N=Se eine Bindungslänge von 177 pm, die derjenigen in Se<sub>4</sub>N<sub>4</sub> entspricht<sup>[7]</sup>. Der Bindungswinkel NSeCl beträgt ca. 92°.

Die Packung im Kristall leitet sich vom Strukturtyp des Ph<sub>4</sub>BiClO<sub>4</sub> ab, dessen

Symmetrie von  $\bar{1}4$  auf C2 bei Verdoppelung der Elementarzelle erniedrigt ist<sup>[8]</sup>; wie bei diesem Strukturtyp sind die  $\text{Ph}_4\text{P}^\oplus$ -Ionen säulenartig in Richtung b gestapelt. Die Lage der Atome entspricht weitgehend derjenigen in  $\text{Ph}_4\text{P}[\text{MoOCl}_4(\text{OCHNMe}_2)]$ <sup>[9]</sup>; diese Verbindung hat auch sehr ähnliche Gitterkonstanten, als Raumgruppe wurde C 222, angegeben, und für das Anion wurde eine Fehlordnung gefunden, die sich auch für 2 ergibt, wenn man beide Zwillingsindivi-

duen in eine Struktur projiziert. Es könnte sein, dass auch in diesem Fall monokline Zwillinge von der gleichen Art wie bei 2 vorliegen und die rhombische Symmetrie nur vorgetäuscht ist.

Eingegangen am 14. Dezember 1987 [FC 124]

- [1] *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., *Selenium, Suppl. B1*, Springer, Berlin (1981).  
 [2] *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., *Sulfur-Nitrogen Compounds, Part 2*, Springer, Berlin (1985).

- [3] U. Kynast, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 508 (1984) 26.  
 [4] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: *Schwingungsfrequenzen I*, Thieme, Stuttgart (1981).  
 [5] H. Henke, *Acta Crystallogr.* A43 (1987) C-271.  
 [6] Lagen der Schweratome: W 0.2261(3), 0.2508(3); Se 0.1430(6), 0.446(1), 0.234(1); P(1) 0, 0.249(4), 0; P(2) 0.5, 0.241(6), 0.5.  
 [7] H. Bärnighausen, T. von Volkmann, J. Jander, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 1079; 15 (1962) 615; *Angew. Chem.* 77 (1965) 96; *Acta Crystallogr.* 21 (1966) 571.  
 [8] U. Müller, *Acta Crystallogr.* B36 (1980) 1075.  
 [9] D. Fenske, K. Jansen, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* B41 (1986) 523.

## COLUMNA ANALYTICA



H. M. W.

In dieser Kolumne schreibt Prof. Dr. H. M. Widmer Analytische Forschung und Koordination Ciba-Geigy AG, FO 3.2 CH-4002 Basel regelmässig eigene Meinungsartikel oder lädt Gäste ein, allgemein interessierende Angelegenheiten der modernen Analytik zu kommentieren. Einwendungen aus dem Leserpublikum sind nicht unerwünscht (Adresse: siehe oben) und werden in angemessener Weise berücksichtigt.

Am 3. und 4. Februar 1988 veranstaltete Hewlett-Packard (Schweiz) AG in Egerkingen das *Analytical Forum 88* (vgl. *Chimia* 41 (1987) 444). Ursprünglich hatte ich als Teilnehmer keine Absicht, darüber zu berichten. Durch die diesmal gewählte Thematik, das besondere Publikumsinteresse und auch die gar nicht zufällige Anwesenheit hochrangiger Manager sowohl von Hewlett-Packard als auch diverser Industrien und von Vertretern staatlicher Institutionen hat aber das Forum eine Bedeutung erlangt, die zum Kommentar herausfordert.

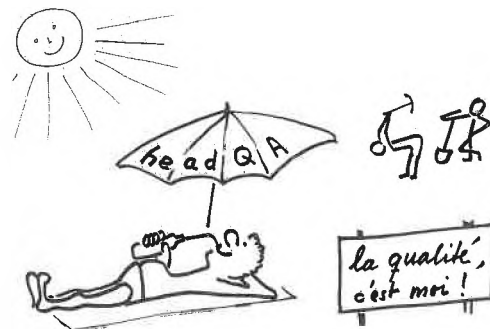
## Kein sanftes Ruhekitzen: das Gute Analytische Gewissen

Der äussere Erfolg der Veranstaltung ist leicht zu verzeichnen, hat doch die Teilnehmerzahl vom ersten bis zum nun dritten Forum dieser Reihe stetig zugenommen (1988: mehr als 150) und im allgemeinen ebenso das Niveau der Beiträge.

Wenn hier über das *Analytical Forum 88* «Quality in the Analytical Laboratory» berichtet wird, so nicht wegen des organisatorischen oder wissenschaftlichen Gelingens, sondern um den inneren Erfolg zu würdigen. Deshalb soll nicht auf einzelne Vorträge eingegangen, sondern vielmehr versucht werden, die Geisteshaltung, die wichtigsten Ideen und deren Konsequenzen zu analysieren.

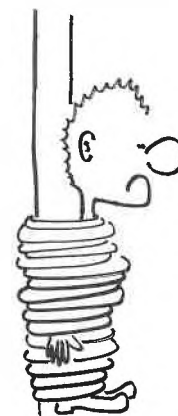
An und für sich gibt es ja genügend Fachkonferenzen, und der heutige Analytiker mag sich des öftern fragen, welche er im Laufe eines Jahres zu seiner Weiterbildung besuchen sollte. Üblicherweise sind die internationalen Meetings auf den Spezialisten ausgerichtet, und es tut sich unweigerlich ein Graben auf zwischen den «Päpsten», die ihre fachliche Dominanz beweisen wollen, und den Anwendern analytischer Methoden, die Rezepte zur Lösung ihrer Alltagsprobleme suchen.

Die moderne Analytik befindet sich in einem Feld zwischen vielen Polen, unter anderem wird sie von betriebswirtschaftlichen, ökologischen, sicherheitstechnischen und juristischen Gegebenheiten beeinflusst. Diese Spannungsgebiete werden an wissenschaftlichen Konferenzen kaum berührt, kamen aber am *Analytical Forum 88* – wenn schon nicht in ihrer Gesamtheit, so doch in wichtigen Teilaspekten – offen zur Sprache, ja wurden manch einem Teilneh-



mer geradezu ins Bewusstsein eingehämmert.

Das Umfeld, in dem wir Analytiker arbeiten, verlangt den interdisziplinären Dialog mehr als das hochkarätige Fachwissen und schafft ein Bedürfnis für öffentliche Veranstaltungen wie eben das alljährlich durchgeführte *Analytical Forum* von



tight specs



soft specs

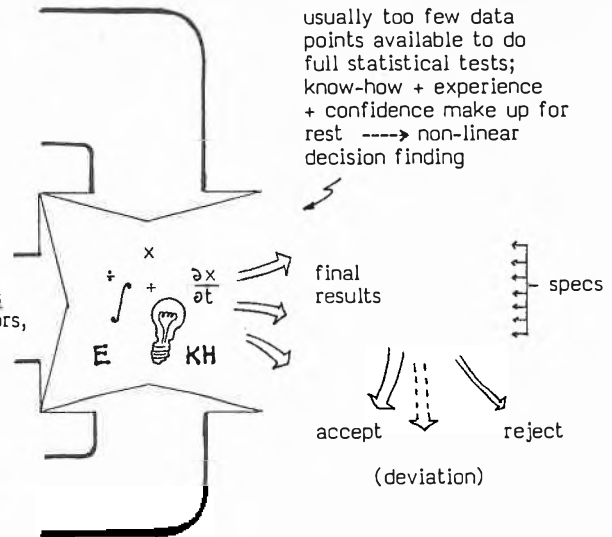
Hewlett-Packard oder das in etwas grösseren Abständen von der Firma Kontron organisierte *Schweizerische HPLC-Symposium*.

Der Erfolg der modernen Analytik, das heisst der Instrumentalanalytik, ist eben nicht nur im wissenschaftlichen Fortschritt begründet. Ohne das fein abgestimmte Zusammenspiel von analytischem Fortschritt (Analytikforschung), analytischer Problemlösung (Applikationsfront) und den kommerzialisierten instrumentellen Mitteln (Hardware und Software) kann die moderne Analytik keinesfalls in dem Masse erfolgreich sein, wie sie es in den letzten Jahrzehnten gewesen ist. Das Gespräch zwischen kompetenten Personen aus Hochschulen und Forschungsinstituten, aus der Industrie – gemeint ist natür-

primary analytical data  
(areas, heights, weights, temperature ...)

instrument-specific data, parameters  
(sensitivity factors, base lines, noise...)

qualitative aspects, interpretations,  
theory, assumptions



lich vor allem die chemische und ihr verwandte Industrie – und von seiten der Gerätehersteller muss in unseren Tagen als notwendig erachtet werden. Dies in eine Zielsetzung umzumünzen ist den Veranstaltern des *Analytical Forum 88* in dankenswerter Weise gelungen. In Egerkingen wurde am ersten Tag über *Qualität* und *Qualitätssicherung*, am zweiten Tag über *«Good Laboratory Practice»* gesprochen.

Bis vor wenigen Jahren glaubte der Hersteller von Produkten, die Situation selber am besten einschätzen zu können, und sein Marketing bestimmte die Qualitätskriterien, welche dann vom Analytiker durch Untersuchungen, als *Qualitätskontrolle* bezeichnet, meistens an Stichproben überprüft wurden. Die Resultate bildeten die Grundlage für Freigabe- oder Rückhalteentscheidungen über die untersuchten Produkte. Die Qualität eines Produkts stand also in engem Zusammenhang mit

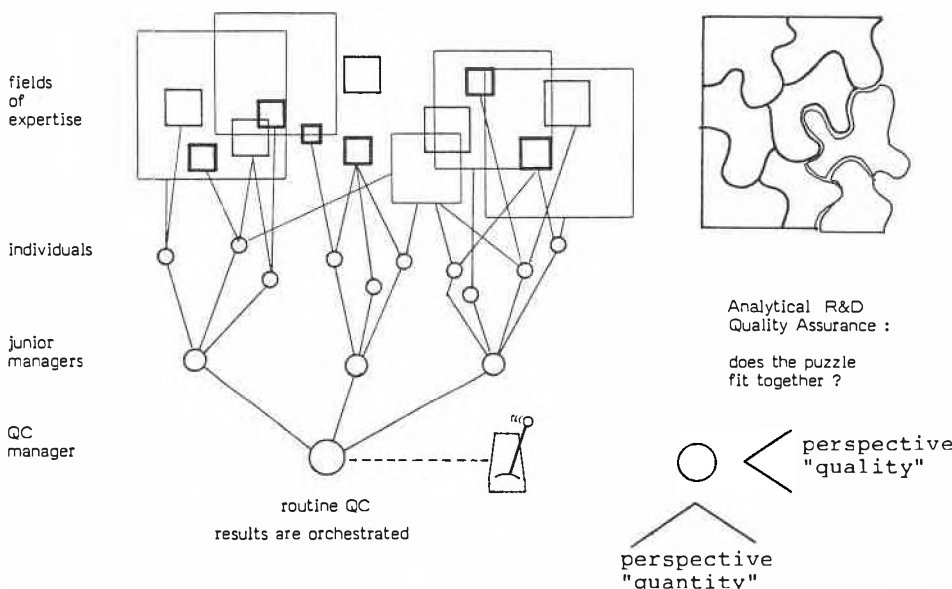
einer entsprechenden analytischen Untersuchung am Endprodukt.

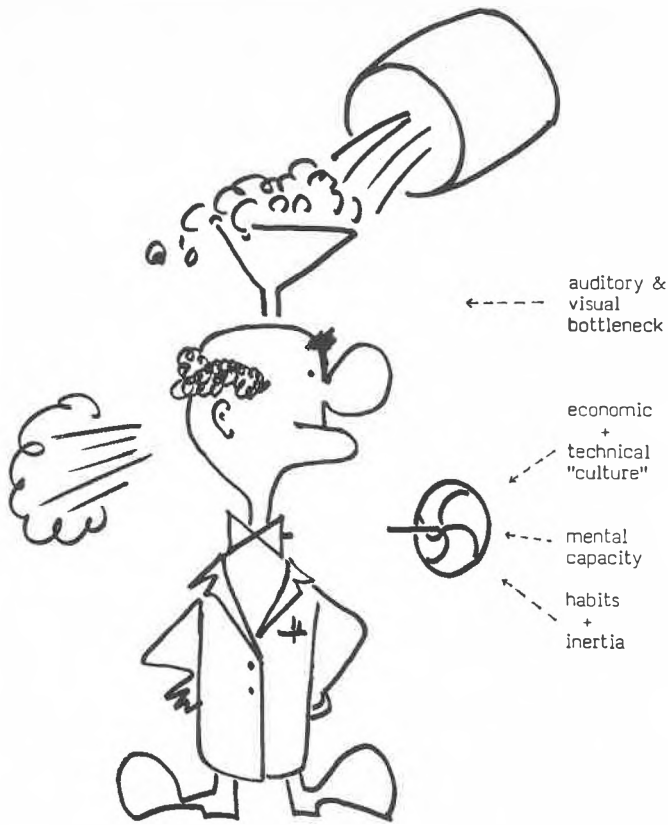
Die im letzten Jahrzehnt von der chemischen Industrie gesammelten Erfahrungen zeigten aber, dass der Kunde oft eine andere Qualitätsvorstellung hatte als der Produzent. Das führte zu einem Umbruch in der Definition von Produktqualität. In der Tat wurde der Begriff Qualität nun mit betriebswirtschaftlichen Kriterien angegangen, und man lernte, dass eine konstante, erwünschte Produktqualität nur dann erreicht wird, wenn jedes Glied der Herstellungskette sich den vorgegebenen Qualitätskriterien unterwirft. Die Qualität ist somit eine Sache des Managements geworden, die *Qualitätssicherung* trat in den Vordergrund. Das neue *«Total Quality Management»* verleitete aber vielerorts auch zur irrigen Annahme, dass man die Qualität alleine durch Massnahmen des Managements in den Griff kriegen würde und im solchermassen kontrollierten Zustand die analytische Untersuchung gar nicht mehr nötig sei.

Ähnliche Überlegungen herrschten bis vor kurzem bezüglich *Betriebsicherheit* und *Umweltschutz* vor. Mehr Sicherheit wurde zwangsläufig mit mehr aufwendiger Analytik und somit höheren Produktionskosten verbunden. Im allgemeinen trifft das aber nicht zu; die richtig eingesetzte Analytik hilft mit, wirtschaftliche Vorteile zu erarbeiten, insbesondere kostengünstigere Verfahren zu entwickeln und eine Steigerung der Produktivität zu realisieren. Der wirtschaftliche Erfolg der Analytik blieb jedoch aus, wenn sie erst am Ende der industriellen «Pipeline», am Endprodukt eingesetzt wurde.

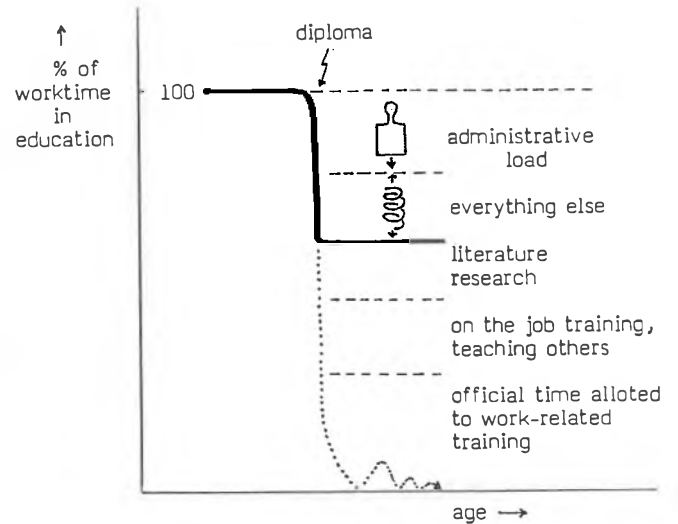
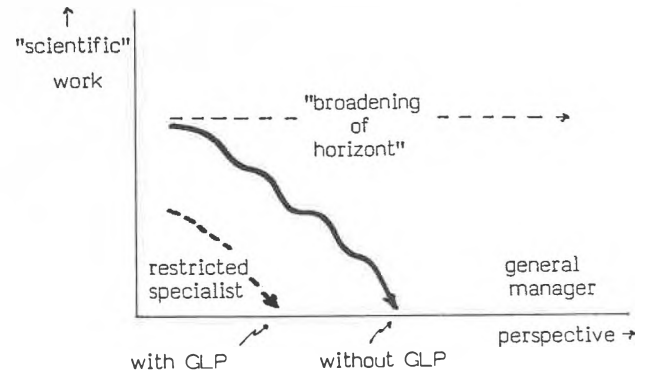
Tatsache ist, dass die analytische Untersuchung zur Qualitätssicherung mehr denn je benötigt wird. Die Analytik muss als praktische, geradlinige Systemwissenschaft zur Problemlösung in den ganzen Ablauf des «Total Quality Managements» integriert werden. Das stellt hohe Anforderungen an die Teamfähigkeit sowohl des Analytikers als auch des Produktionsma-

ASSESSING A TEAM EFFORT : 2 perspectives





INGESTION & DIGESTION of INFORMATION



nagers. Gerade die Diskussionen in Egerkingen zeigten, dass die behördlichen Instanzen nicht auf der Qualitätsprüfung am Endprodukt insistieren. Vielmehr haben auch sie ein offenes Ohr für die «In-Process Control», wenn diese sinnvoll angewendet wird und den erwünschten Effekt bewirkt.

Der Gedanke einer Integration der analytischen Untersuchung in die anderen Tätigkeiten der Industrie stößt beim traditionsverwurzelten Analytiker, aber auch beim konventionell denkenden Industriemanager auf Widerstand. Warum sollte man altbewährte Arbeitstechniken durch neue Ideen und Verfahren, womöglich teurere Prozedere ersetzen, wenn noch kein stichhaltiger Grund dafür vorliegt?

Die neue Auffassung von Qualität ist aber gut fundiert und spielt im Erschaffen und Halten wirtschaftlicher Vorteile gegenüber der Konkurrenz eine wichtige Rolle. Sie sollte im Zusammenspiel mit der integrierten Analytik zu einer schleunigen Revision der Meinung führen, dass höhere Qualität stets mit höheren Produktionskosten und somit höheren Preisen verbunden sei.

Wie der Industriemanager eine ganz andere Beziehung zur Analytik gewinnen muss, um deren Möglichkeiten wirtschaftlich ausnützen zu können, so wird auch vom Analytiker eine Anpassung des Selbstverständnisses verlangt, will er seine

Kenntnisse, insbesondere über die Möglichkeiten der Instrumentalanalytik, nutzbringend anwenden.

In diesem Sinne waren die Vorträge in Egerkingen über «Qualität: warum eigentlich?» und über «Produzentenhaftung und Qualitätssicherung» als betriebswirtschaftliche und juristische Beiträge äusserst lehrreich und kamen einer Weiterbildung für den Analytiker gleich, wenngleich hierbei die analytische Untersuchung nicht behandelt wurde. Jeder Teilnehmer des Forums, der sich über eine mangelhafte analytische Orientierung dieser Vorträge beklagt hätte, müsste wegen seiner Ignoranz getadelt werden; er hätte schlechthin den Puls der Zeit nicht gespürt. Solche Kritik war allerdings nirgends zu vernehmen, vielmehr staunte ich darüber, wie gut die «abwegigen» Referate von den Zuhörern aufgenommen wurden.

Das zweite wichtige Thema des Forums, nämlich «Good Laboratory Practice» (GLP), wurde vielleicht eine Spur weniger beifällig akzeptiert. Aber auch die GLP ist nun Teil des Umfeldes der Analytik geworden, und jeder Industrieanalytiker muss sich mit ihren Fragen auseinandersetzen. Man spürt noch viel inneren Widerstand gegen den scheinbar von den Behörden auferlegten Bürokratismus.

Genauer besehen bedeutet GLP jedoch nichts anderes als eine totale Kontrolle über die verwendeten analytischen Metho-

den und Instrumente sowie die Resultaterarbeitung. Das ist aber eine Anforderung, die der seriöse Analytiker schon immer erfüllen musste, wollte er seiner Verantwortung nachkommen. Im Hinblick auf die Tragweite analytischer Untersuchungen für Qualitätssicherung, Betriebssicherheit und Umweltschutz wird doch klar, dass die analytischen Informationen und somit

GLP is a

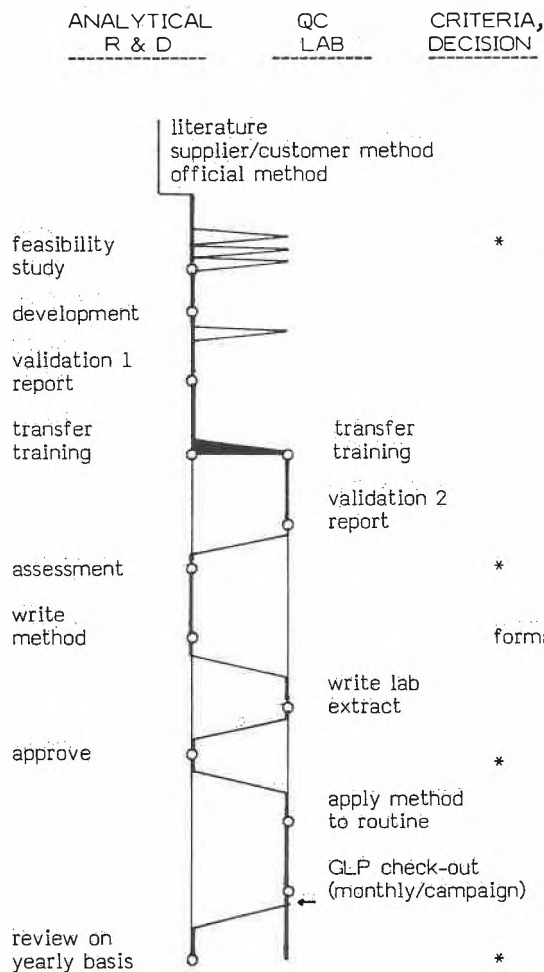
REGULATED PROCEDURE of

information aquisition

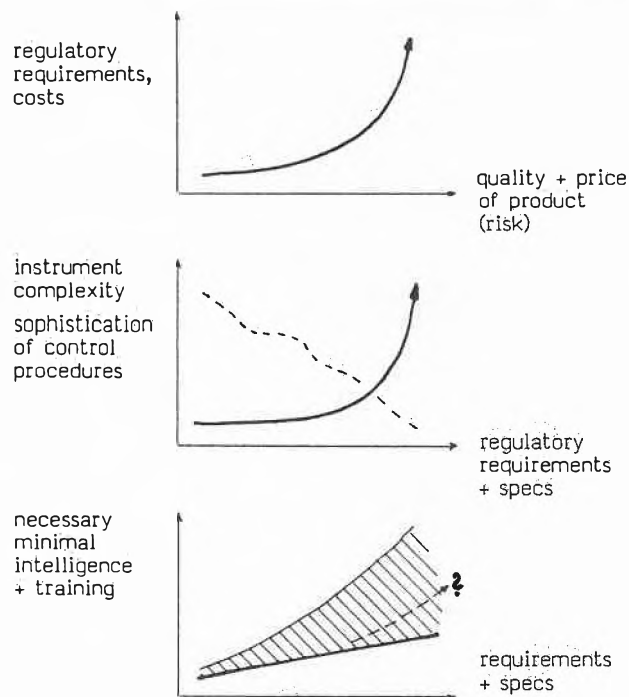
verification and  
interpretation

with which the production  
of quality goods is

controlled and  
assessed



THE FUTURE ACCORDING TO pcm



auch die Dokumentation bedeutungsvoller werden. Es nimmt daher schier wunder, dass sich im Zeitalter der *Informatik* viele Analytiker über vermehrte Administrationsarbeit beklagen und in der *GLP* eher eine Schikane denn eine Bestätigung dafür sehen, wie wichtig ihre Arbeit geworden ist.

Sicherlich mag es in der Einlaufphase der «*Good Laboratory Practice*», «*Good Analytical Practice*» (*GAP*) und «*Good Manufacturing Practice*» (*GMP*) manche behördliche und administrative Missverständnisse und Exzesse gegeben haben, aber es ist zu erwarten, dass die Vernunft, für die der Analytiker zur Wiedererlangung seiner Verantwortung eben kämpfen muss, schliesslich obsiegt. Es geht bei *GLP*, *GMP* und *GAP* um eine Geisteshaltung und um das entsprechende Engagement des Einzelnen. So gehören *GLP*, *GMP* und *GAP* im Sinne eines «*Guten Analytischen Gewissens*» als Bestandteile des «*Total Quality Managements*» zu einem übergeordneten Ganzen, das mehr Sicherheit, besseren Umweltschutz und standardisierte Qualität garantiert.

Am *Analytical Forum 88* ist mindestens einmal erwähnt worden, dass *GLP* nur mit Mehraufwand möglich sei. Dieser Meinung will ich mich nicht anschliessen. *GLP* und *GAP* sind die Qualitätskriterien der analytischen Tätigkeit; ihnen sollte mit oder ohne behördliche Auflage aufgrund

GLP :

institutionalize careful working habits

do what you should always have done

der Selbstkontrolle nachgekommen werden. Bereiten sie aber lästigen Mehraufwand, dann war eben schon vorher etwas nicht in Ordnung.

Es gab um die Mitte unseres Jahrhunderts eine Zeit, in der die Tätigkeit des Analytikers in der Industrie vielenorts als reine Dienstleistung angesehen und verlangt wurde. Bisweilen war er dadurch sogar Pressionen ausgesetzt. Viele Analytiker haben so in einer kürzlich von *Krauer* allgemein beschriebenen (*Chimia 42* (1988) 1) Situation ihre spezielle Verantwortung nicht mehr wahrgenommen und die an sich wichtige Selbstkontrolle vernachlässigt, weil sie sich die dazu erforderliche Freiheit freiwillig oder genötigt wegnehmen liessen. Damit verloren sie ihr Selbstvertrauen und ordneten ihr Handwerk anderen Interessen unter. Die Entscheidungen über Freigabe in der Qualitätskontrolle wurden häufig von Nichtanalytikern gefällt, was zu Fehl-

lern führte, so dass die Behörden eingreifen und Auflagen, wie diejenigen der *GLP*, machen mussten.

Es kommt nun darauf an, dass der moderne Analytiker erneut einen von Vertrauen gestärkten Standpunkt einnimmt, der seiner ethischen Überzeugung genügt und nicht unvereinbar mit den heutigen Rahmenbedingungen von Sicherheit, Wirtschaftlichkeit und Umweltschutz ist. Um sein analytisches Gewissen wach zu halten, bedarf der Industrieanalytiker eines Erfahrungsaustausches im Gespräch mit Protagonisten der analytischen Forschungsfront und der Geräteentwicklung, aber auch mit Experten der Rechts- und der Betriebswissenschaften. Der Mensch ganz allgemein, im besonderen aber der Analytiker sollte stets vollständige Kontrolle über die von ihm eingesetzten Mittel ausüben können. In einer sich rasch verändernden Umgebung erfordert dies vor allem ständige Weiterbildung und Neudefinition der durch die Dynamik hervorgerufenen Möglichkeiten und Bedürfnisse.

Will die Schweiz und hier besonders Basel in der chemischen Analytik die Nase vorn haben, so gehören dazu auch Kontakte, wie sie das *Analytical Forum 88* möglich machten. Dafür sei *Hewlett-Packard* gedankt. Andere Initiativen zu ähnlichen Begegnungen sind nicht minder willkommen.

Die trefflichen Zeichnungen wurden uns freundlicherweise von *Dr. Peter C. Meier*, *Cilag AG*, Schaffhausen, zur Verfügung gestellt. Sie stammen aus seinem Vortrag «*GLP: Whither Peace of Mind? (how the QA manager's serenity evaporates)*».

H. Michael Widmer

# Récent Développement d'Electrodes du Type Métal Support-Dépôt Catalytique

Janusz Rolewicz, Christos Comninellis\*, Eric Plattner et Jean Hinden\*\*

**Abstract:** Electrodes of the type «base metal – catalytic coating» for oxygen evolution in acidic solution have been prepared and characterized. The influence of the nature of base metal (Ti, Zr, Ta) and catalytic coating (RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, PtO<sub>x</sub>; TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) on the activity, morphology, and efficiency of the electrode is discussed.

Le développement des électrodes du type DSA® à base de Ru a permis de résoudre d'une manière très satisfaisante les problèmes liés à la production électrolytique du chlore et de la soude<sup>[1]</sup>. Les plus récents électrolyseurs à membranes échangeuses d'ions ont d'excellents rendements énergétiques et les durées de vie des électrodes excèdent aisément cinq ans. Il en va tout autrement pour des électrodes à dégagement d'oxygène en milieu acide. Bien qu'il soit possible d'utiliser des matériaux d'anodes tels que les ferrites, le Pb et ses alliages, le PbO<sub>2</sub> et le Pt dans des électrolytes simples et à des densités de courant relativement faible (110 mA/cm<sup>2</sup>), l'application de ces matériaux reste limitée lorsqu'il s'agit de travailler dans des électrolytes agressifs et à haute densité de courant<sup>[2]</sup>. L'optimisation des installations électrochimiques modernes, sous la pression de facteurs économiques, conduit tout naturellement à une augmentation des densités de courant utilisées. C'est le cas par exemple de la galvanisation à haute vitesse des feuilles d'acier qui nécessite l'utilisation d'anode à dégagement d'oxygène en milieu acide à des densités de courant pouvant atteindre 15 kA/m<sup>2</sup>.

Les meilleures électrodes actuellement utilisées pour ces cas difficiles sont du type DSA®<sup>[3]</sup>, comprenant une couche d'oxyde de métal noble sur substrat titane. Ces couches catalytiques n'assurent cependant pas toujours une protection parfaite du métal de base (titane) dont l'attaque ou le recouvrement par une couche non conductrice de TiO<sub>2</sub> entraînent une détérioration irréversible<sup>[4]</sup>.

Le présent travail résume les résultats obtenus lors de l'étude systématique de matériaux d'électrodes constituées d'une couche catalytique à base d'oxyde de métaux nobles (RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, PtO<sub>x</sub>) et d'un oxyde de métal valve (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), déposés sur un métal valve (Ti, Zr, Ta)<sup>[5]</sup>.

Les échantillons d'électrodes ont été préparés dans les conditions résumées dans le Tableau 1. La stabilité anodique moyenne de cinq échantillons pour chaque dépôt a été testée dans l'acide sulfurique 30% p/p à 80 °C et sous une densité de courant de 750 mA/cm<sup>2</sup> (surface anodique: 1 cm<sup>2</sup>).

Les différents supports d'électrode étaient préparés dans les conditions décrites dans le Tableau 2. L'efficacité relative du prétraitement des métaux supports a été qualifiée par la performance anodique des électrodes obtenues par dépôt d'une couche toujours identique de IrO<sub>2</sub> sur les supports traités de différentes manières.

Des informations plus détaillées sont données dans le travail de thèse de Rolewicz<sup>[5]</sup>.

## 1. Choix du Métal

### a) Comportement thermique du métal support

La méthode généralement utilisée pour la préparation d'électrodes composées d'une couche d'oxyde de métaux nobles et réfractaires déposée sur un support de métal valve ou sur un alliage de ces métaux fait intervenir un traitement thermique oxydant à une température d'environ

Tableau 1. Conditions de préparation des dépôts testés.

Dépôts testés	Peinture		12 couches				Pyrolyse finale		
	Substrats	Solvant	Concentration totale	Séchage		Pyrolyse		T [°C]	t [min]
				T [°C]	t [min]	T [°C]	t [min]		
RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	RuCl <sub>3</sub> ·aq, TiCl <sub>3</sub>	A	0.5 M			460		460	
RuO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	RuCl <sub>3</sub> ·aq, ZrOCl <sub>2</sub> ·aq	A	0.5 M			460		460	
RuO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RuCl <sub>3</sub> ·aq, TaCl <sub>5</sub>	B	0.17 M			500		500	
IrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> ·aq, TiCl <sub>3</sub>	A	0.5 M			550		550	
IrO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> ·aq, ZrOCl <sub>2</sub> ·aq	A	0.5 M	80	20	550	5	550	60
IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> ·aq, TaCl <sub>5</sub>	B	0.17 M			550		550	
PtO <sub>x</sub> -TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·aq, TiCl <sub>3</sub>	A	0.5 M			500		500	
PtO <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·aq, ZrOCl <sub>2</sub> ·aq	A	0.5 M			500		500	
PtO <sub>x</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·aq, TaCl <sub>5</sub>	B	0.17 M			500		500	

A: H<sub>2</sub>O 90% vol., *i*-propanol 10% vol.; B: éthanol abs. 50% vol., *i*-propanol 50% vol.

Tableau 2. Prétraitement des supports d'électrode.

Métal support	Prétraitement	Efficacité Ah/mol IrO <sub>2</sub> × 10 <sup>-5a)</sup>
Ti	sablage, 30 min dans 32% HCl bouillant	155
	sablage, 1 h dans 20% FeCl <sub>3</sub> à 80 °C	0
	sablage, 1 h dans 20% CuCl <sub>2</sub> à 80 °C	0
	sablage, 1 h dans CCl <sub>3</sub> COOH bouillant	3
	sablage, 10 s dans l'eau régale à 20 °C	3.5
	sablage, 10 s dans 5% HF-45% HNO <sub>3</sub> aq. à 20 °C	1.8
	sablage, 2 min de polarisation anodique à 2 mA/cm <sup>2</sup> dans 65% HNO <sub>3</sub> à 20 °C	1.4
Zr	sablage, 30 min de polarisation anodique à 2 mA/cm <sup>2</sup> dans 65% HNO <sub>3</sub> à 20 °C	1.7
	sablage	15
	sablage, 1 min dans 40% HF à 20 °C	312
	sablage, 1 h dans 40% HF à 20 °C	98
Ta	sablage	168

a) Valeur moyenne de cinq mesures.

\* Correspondance: Dr. C. Comninellis  
Institut de Génie Chimique  
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne  
ETH-Ecublens  
CH-1015 Lausanne

\*\* Eltech Electrosearch S.A., 3, Route de Troinex,  
CH-1227 Carouge-Genève.

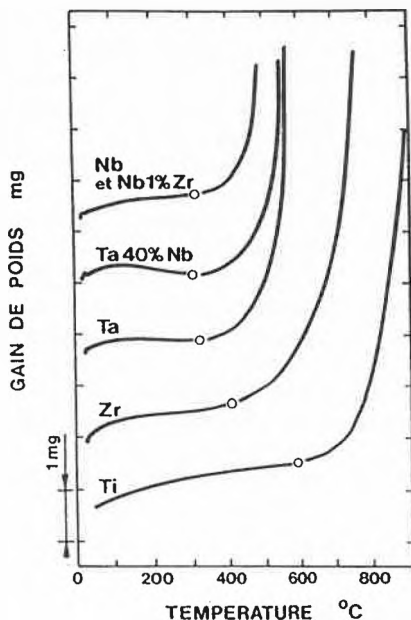


Fig. 1. Courbes thermogravimétriques d'oxydation de différents métaux supports chauffés à l'air entre 20°C et 900°C à la vitesse de 2 dég./min.

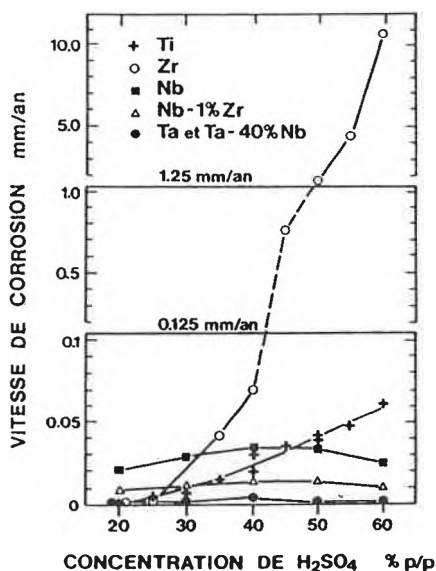


Fig. 2. Corrosion anodique des métaux supports polarisés anodiquement à 2 V (Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sat.): Influence de la concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; T = 80°C.

500°C. Il était donc important d'étudier la vitesse de formation des couches d'oxydes sur les métaux supports. La Fig. 1 rassemble les courbes thermogravimétriques de différents métaux supports chauffés à l'air entre 20°C et 900°C à la vitesse de 2 dég./min.

Ces résultats montrent que si l'on veut préparer des dépôts catalytiques par décomposition thermique aux environs de 500°C, des précautions devront être prises pour éviter une trop forte oxydation par l'air ambiant des métaux autres que le titane.

b) Stabilité anodique des métaux support

Les métaux valves ont la particularité de s'auto-protéger contre la corrosion par la formation d'une couche d'oxyde. Il est indispensable que cette couche d'oxyde soit stable dans les conditions d'utilisation future des électrodes.

La Fig. 2 représente la vitesse de corrosion anodique des différents métaux pour des concentrations d'acide sulfurique variant de 20 à 60% p/p. Cet diagramme montre qu'à l'exception du Zr, les métaux testés présentent une bonne résistance à la corrosion jusqu'à une concentration d'acide sulfurique d'environ 60%. La vitesse de corrosion du zirconium est fortement influencée par la température (Fig. 3) et par la valeur du potentiel anodique (Fig. 4).

2. Epaisseur optimale des Dépôts catalytiques

Le métal noble constituant la partie la plus coûteuse de l'électrode, son utilisation doit être optimale. On peut déterminer un facteur d'efficacité en divisant le nombre total d'Ampère-heure fourni par l'électrode par la quantité de métal noble présent dans le dépôt. Ce facteur d'efficacité passe par un maximum comme l'illustre la Fig. 5.

Cette valeur maximale dépend fortement de la nature du dépôt et du type d'utilisation de l'électrode. Dans la pratique, on s'arrangera pour que la réactivation d'une électrode coïncide avec un arrêt de l'appareil électrochimique pour révision.

3. Activité catalytique

L'activité catalytique est le moteur de l'électrode et doit être aussi élevée que possible en faveur de la réaction désirée. Dans certains cas, elle peut être légèrement diminuée au profit d'une meilleure stabilité ou d'une sélectivité accrue. L'activité catalytique du dépôt IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été déterminée par des mesures de charges anodiques obtenues par voltamétrie cyclique (50 mV/s) entre -800 et +800 mV (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dans l'acide sulfurique 1 M à 20°C (Fig. 6).

On remarquera (Fig. 7) que la charge anodique normalisée ne varie pas en fonction de l'épaisseur du dépôt catalytique, mais présente un maximum bien défini en fonction de la composition chimique du dépôt comme le montre la Fig. 8.

4. Efficacité maximale des Dépôts

Les résultats de l'étude préliminaire sont résumés dans le Tableau 3. Ils ont permis de mettre en évidence les caractéristiques particulièrement intéressantes du système IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui sera étudié plus en détail dans la suite du travail.

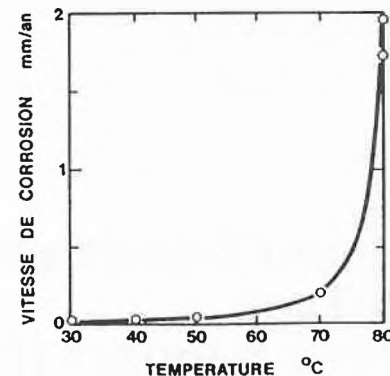


Fig. 3. Corrosion anodique du zirconium polarisé anodiquement à 2 V (Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sat.): Influence de la température; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 50%.

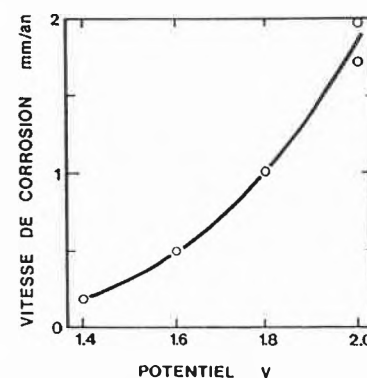


Fig. 4. Corrosion anodique du zirconium dans 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 80°C: Influence du potentiel de polarisation (vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sat.).

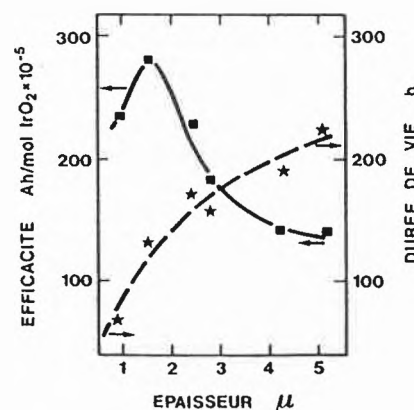


Fig. 5. Durée de vie et efficacité de l'électrode Ti/70% IrO<sub>2</sub>-30% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction de l'épaisseur du dépôt. Electrolyte: 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; T = 80°C; densité de courant anodique: 750 mA/cm<sup>2</sup>.

La Fig. 9 montre la variation de l'efficacité anodique d'une électrode IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur substrat de titane en fonction de la concentration en oxyde de métal noble dans la couche catalytique. Un maximum très net est visible à 70% mole de IrO<sub>2</sub>.

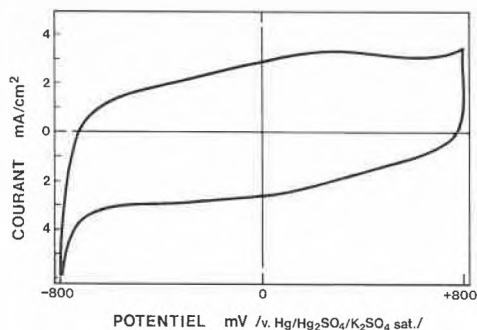


Fig. 6. Voltamogramme cyclique de l'électrode Ti/80% IrO<sub>2</sub>-20% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 20 °C; vitesse de balayage du potentiel 50 mV/s.

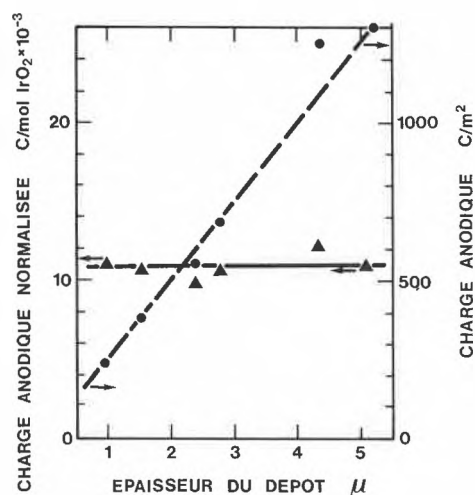


Fig. 7. Evolution de la charge anodique et de la charge anodique normalisée en fonction de l'épaisseur du dépôt 70% IrO<sub>2</sub>-30% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur titane. Electrolyte: 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; T = 20 °C.

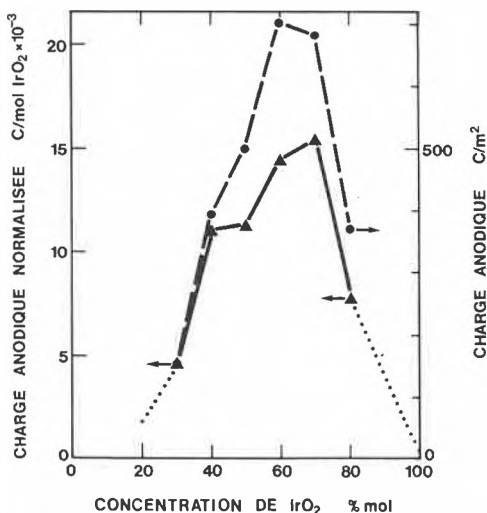


Fig. 8. Charge anodique et charge anodique normalisée des électrodes Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction de la concentration de IrO<sub>2</sub>. Electrolyte: 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; T = 20 °C.

Le même type de dépôt a également été étudié sur substrat en tantale. Afin d'éviter une oxidation excessive du tantale durant la préparation des couches catalytiques, cette préparation s'est faite en atmosphère inerte (argon). Les résultats sont présentés dans la Fig. 10. Ils montrent un maximum d'efficacité très net pour une concentration en IrO<sub>2</sub> de 80%.

Il est à noter qu'un des cinq échantillons à 80% de IrO<sub>2</sub> a fonctionné pendant 1696 heures. Ce résultat unique n'a pas été pris en considération pour le calcul de l'efficacité moyenne mais montre bien qu'une amélioration substantielle de la performance des électrodes IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur tantale peut être envisagée lorsque tous les paramètres de préparation de ce type d'électrodes seront optimisés.

### 5. Désactivation des Electrodes

#### a) Rôle du métal support

Le métal support joue un rôle très important dans une électrode. Il sert de base à la couche catalytique et permet le transport du courant jusqu'à celle-ci. La qualité de la liaison métal support-dépôt catalytique est donc primordial pour le bon fonctionnement d'une électrode. La dissolution du substrat entraînant un décollement de la couche catalytique ou sa passivation (formation d'un film d'oxide non conducteur) sont les raisons les plus fréquentes du non-fonctionnement lié au substrat d'une électrode.

L'analyse de l'électrode pendant et après le test anodique d'une électrode IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (70/30% mole) sur tantale a montré que ni la dissolution du tantale ni celle de son oxide ne sont détectable et que la dissolution de IrO<sub>2</sub> est modérée. Cette électrode a été désactivée par la formation d'une couche isolante de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre le substrat et la couche catalytique, celle-ci n'étant que partiellement érodée par le dégagement gazeux. Il est à noter que pour l'électrode mentionnée au paragraphe 4 et ayant fonctionné 1696 heures, sa surface était pratiquement libre de dépôt catalytique et passivée.

Les électrodes préparées sur un support en zirconium ont toutes montré une durée

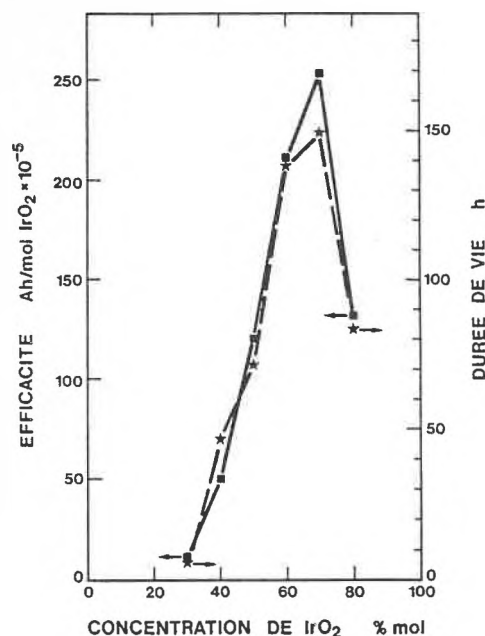


Fig. 9. Durée de vie et efficacité des électrodes Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction de la concentration de IrO<sub>2</sub>. Electrolyte: 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; T = 80 °C; densité de courant anodique: 750 mA/cm².

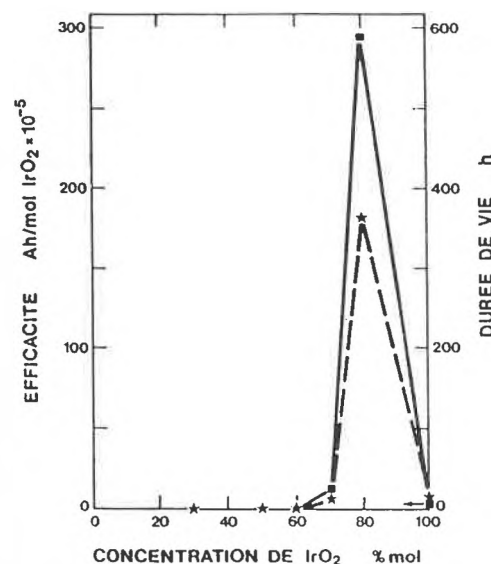


Fig. 10. Durée de vie et efficacité des électrodes Ta/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction de la concentration de IrO<sub>2</sub>. Electrolyte: 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; T = 80 °C; densité de courant anodique: 750 mA/cm².

Tableau 3. Résultat de l'étude préliminaire sur le choix du dépôt catalytique sur titane.

Oxide conducteur	Oxide inerte	Composition optimale du dépôt (% mol oxide conducteur)		Charge anodique C/mol × 10 <sup>-3</sup>	Efficacité A · h/mol × 10 <sup>-5</sup>
		Act. catalytique	Stab. anodique		
RuO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	10	20	6.3	4.9
	ZrO <sub>2</sub>	50	100	14.3	2.8
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50	50-100	10.9	1.8
IrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	10	40	8.2	160.0
	ZrO <sub>2</sub>	40	80	22.0	72.0
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	70	70	15.5	254.0
PtO <sub>x</sub>	TiO <sub>2</sub>	60	70	10.2	24.0
	ZrO <sub>2</sub>	80	60	14.5	43.0
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	70	70	15.6	15.0

Tableau 4. Corrosion chimique dans 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> du support en titane des électrodes Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction de la composition du dépôt, T = 80 °C.

Dépôt	Épaisseur [μm]	Conc. de Ti dans l'électrolyte [mg/L]	Efficacité <sup>a)</sup> Ah/mol IrO <sub>2</sub> × 10 <sup>-5</sup>
30% IrO <sub>2</sub> -70% Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.04	117	30
50% IrO <sub>2</sub> -50% Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.63	5	120
60% IrO <sub>2</sub> -40% Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.17	18	212
70% IrO <sub>2</sub> -30% Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.10	7.3	254
80% IrO <sub>2</sub> -20% Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.27	35	131
100% IrO <sub>2</sub>	3.86	17	-

<sup>a)</sup> Valeurs de la Fig. 9.

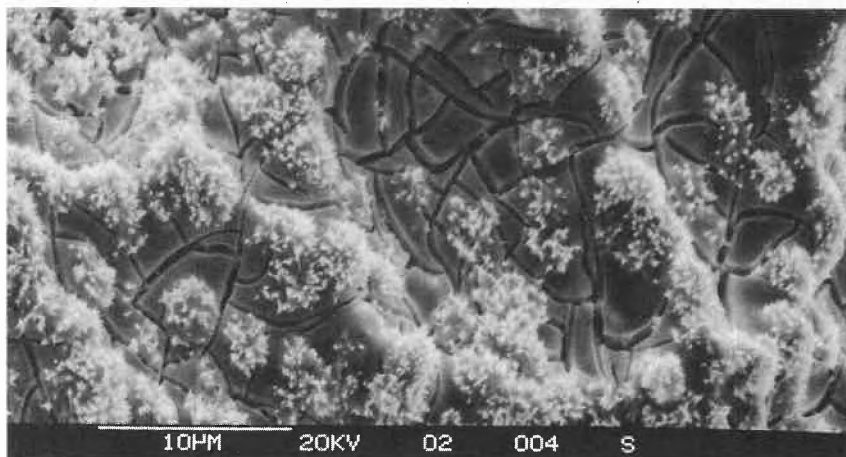


Fig. 11. Surface de l'électrode Ti/70% IrO<sub>2</sub>-30% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (grossissement 2500 ×).

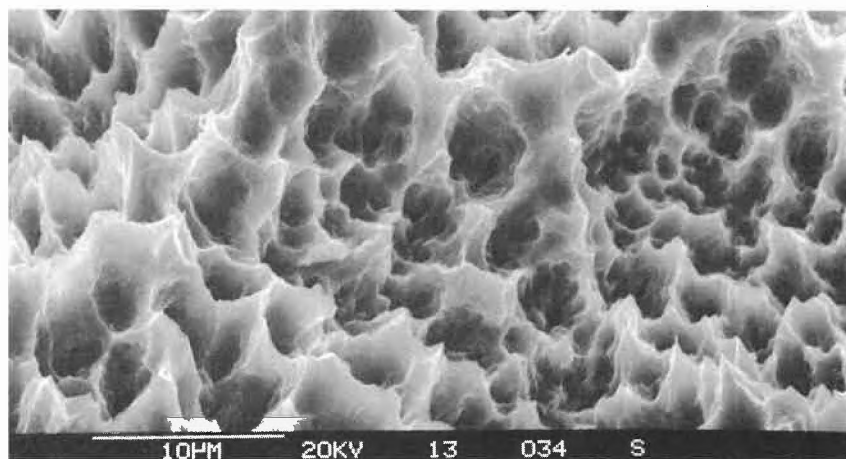


Fig. 12. Surface du titane après 30 min de décapage dans 32% HCl bouillante.



Fig. 13. Idem Fig. 1 mais la couche de IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est déposée sur titane poli.

de vie très courte due à la corrosion du métal et à sa passivation très rapide avec la formation de ZrO<sub>2</sub> non conducteur.

L'absence de sous-oxides conducteurs du type ZrO<sub>x</sub> (0 < x < 2) est certainement à l'origine de la performance médiocre de ce type d'électrode.

La capacité des revêtements IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de différente composition à protéger le substrat en titane d'une attaque chimique par l'électrolyte a été mesurée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4. Ces résultats ne suffisent pas à expliquer le net maximum d'efficacité obtenu pour les compositions IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 70/30 sur support titane et 80/20 sur tantale.

#### b) Influence de la morphologie du dépôt

Les travaux concernant le dépôt de RuO<sub>2</sub><sup>[6]</sup> montrent que la morphologie du dépôt catalytique dépend des conditions de préparation des électrodes: concentration des sels précurseurs, nature du solvant, quantité de catalyseur déposée par couche, vitesse de séchage et de pyrolyse, atmosphère etc. La photo dans la Fig. 11 est bien représentative d'une électrode avec revêtement IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 70/30 mole % sur support en titane. Les craquelures sont typiques d'une DSA®. Les sommets irréguliers reflètent la configuration du support en titane après décapage dans HCl (Fig. 12). Les cristaux clairs sont composés de IrO<sub>2</sub> et se forment par épitaxie sur les crêtes de titane les plus exposées à l'oxydation. La présence de titane sous ces cristaux de IrO<sub>2</sub> a été confirmée par spectroscopie aux rayons X (microsonde).

La Fig. 13 montre la même couche catalytique déposée sur titane poli. Les craquelures sont moins fréquentes et les cristaux de IrO<sub>2</sub> ont disparu. La nature du support est également importante comme le montre la photo obtenue sur support en tantale (Fig. 14).

La Fig. 15 montre que la substitution de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par ZrO<sub>2</sub> a une grande influence sur la structure du dépôt. Les pavés ont une forme ovale et les cristaux de IrO<sub>2</sub> ont disparu.

#### c) Mode de désactivation

Pour étudier le mode de désactivation des électrodes Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la composition du dépôt a été examinée par spectroscopie Auger (Perkin Elmer type 590) avant, pendant et après les tests de stabilité anodique. Les résultats, moyenne de 3 mesures pour chaque durée du test (Tableau 5) montrent clairement la différence de comportement entre un dépôt de composition optimale et un dépôt sub-optimal (50% IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

On constate que la surface du dépôt optimal s'appauvrit en IrO<sub>2</sub> au début de l'électrolyse puis garde une composition constante grâce à la corrosion ou/et l'érosion simultanée de IrO<sub>2</sub> et Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dans le cas d'un dépôt non optimal, les oxides de IrO<sub>2</sub> et de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont éliminés de la surface

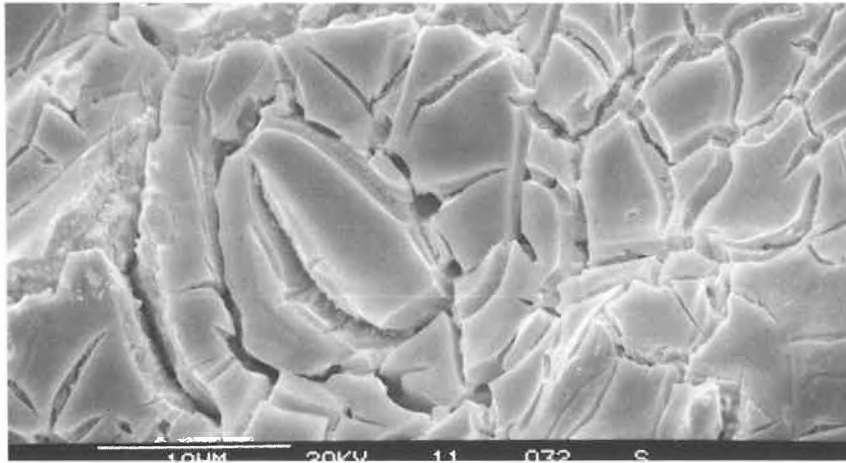


Fig. 14. Surface de l'électrode Ta/30% IrO<sub>2</sub>-70% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

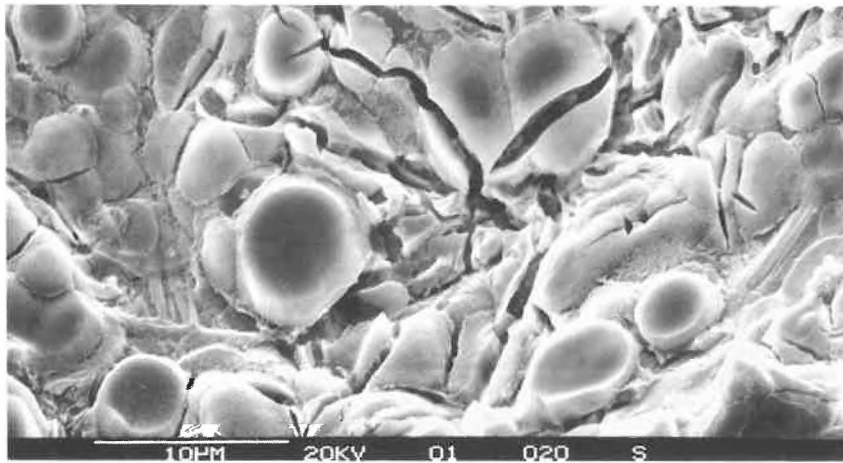


Fig. 15. Surface de l'électrode Ti/80% IrO<sub>2</sub>-20% ZrO<sub>2</sub>.

Tableau 5. Composition de la surface de l'électrode avant, pendant et après le test anodique: (A) L'électrode Ti/70% IrO<sub>2</sub>-30% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (B) L'électrode Ti/50% IrO<sub>2</sub>-50% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Durée de l'électrolyse	Rapport des signaux Ir/Ta				Composition IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	h (% du total)	Point 1	Point 2	Point 3		Moyenne
A	0 <sup>a)</sup>	0.17	0.20	0.20	0.19	70:30
	9 (5%)	0.05	0.05	0.08	0.06	42:58
	94 (50%)	0.06	0.07	0.09	0.07	46:54
	141 (75%)	0.05	0.05	0.08	0.06	42:58
	188 (100%)	0.05	0.06	0.06	0.06	42:58
B	0 <sup>a)</sup>	0.13	0.08	0.18	0.13	50:50
	4 (5%)	0.09	0.10	0.13	0.11	46:54
	40 (50%)	0.07	0.06	0.04	0.06	32:68
	60 (75%)	-	0.04	0.05	0.045	26:74
	80 (100%)	0.05	0.04	0.04	0.04	24:76

<sup>a)</sup> Etalonnage des signaux.

avec des vitesses différentes. La composition de la surface change donc continuellement tout au long du test de vieillissement et s'appauvrit en IrO<sub>2</sub>.

## 6. Conclusions

Les métaux supports testés en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30% à 80°C pour le développement d'électrodes du type métal support-dépôt catalytique présentent des caractéristiques très variées du point de vue:

- susceptibilité à l'oxidation thermique à l'air (Nb > Ta > Zr > Ti);
- susceptibilité à l'oxidation anodique (Nb > Zr > Ti > Ta).

Les composants des dépôts testés dans ce travail constituent eux aussi de bons exemples de comportements différents du point de vue efficacité, activité catalytique et efficacité. Ainsi les électrodes préparées et testées (au total 193 séries d'électrodes de chacune 4 électrodes au minimum) représentent un éventail suffisamment large pour permettre une analyse globale de ces types d'électrodes.

Received: October 30, 1987 [TC 14]

## Personalia

### Ehrungen

George Büchi, Dr., Prof. am Massachusetts Institute of Technology (MIT), Cambridge MA, wurde für seine Beiträge zur Ermittlung der Struktur und Synthese organischer Naturstoffe von der ETH Zürich mit der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften ehrenhalber ausgezeichnet.

Pierre-Gilles de Gennes, Dr., Prof. am Collège de France in Paris, wurde für seine Beiträge zur Erforschung der Physik der kondensierten Materie, insbe-

sondere Supraleitung, Flüssigkristalle und Polymere, von der ETH Zürich mit der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften ehrenhalber ausgezeichnet.

Roland W. Frei, Dr., Prof. für Analytische Chemie an der Vrije Universiteit Amsterdam, Mitglied des Advisory Boards der Chimia, wurde für seine Pionierleistungen auf dem Gebiet der Chromatographie und deren Anwendung im Bereich der Pharmazie und Umweltuntersuchung von der Swedish Academy of Pharmaceutical Sciences mit der Scheele-Medaille 1987 ausgezeichnet.

Paul Koller, Dipl. Chemiker TW und ehemaliger Adjunkt der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA), St. Gallen, Aktuar des SchV,

wurde anlässlich der Generalversammlung des Vereins Schweizerischer Lederindustrie-Chemiker und -Techniker (VESLIC) zum Ehrenmitglied und zum Ehrenobmann der Arbeitsgruppen ernannt «in Würdigung seiner bleibenden Verdienste als Vorsitzender der Farbechtheitskommission des VESLIC und für die Publikation zahlreicher Richtlinien und Normen der modernen Lederprüfung, welche nationales und internationales Interesse gefunden haben».

John P. Maier, Dr., a. o. Prof. für Chemie an der Universität Basel, erhielt für seine Arbeiten zur «Erfassung und Charakterisierung von kurzlebigen chemischen Verbindungen» den mit 100000 sFr. dotierten Latsis-Preis, der vom Schweizerischen Nationalfonds vergeben wird.

- [1] S. Trasati (Ed.): *Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part B*, Elsevier, Amsterdam (1981), p. 627-659.
- [2] A. T. Kuhn: *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier, Amsterdam (1971).
- [3] H. B. Beer, U. S. Pat. 3 632 498 (1972).
- [4] T. Loucka, *J. Appl. Electrochem.* 7 (1977) 211.
- [5] J. Rolewicz, Thèse No. 662 (1987), Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [6] S. Trasati (Ed.): *Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Parts A and B*, Elsevier, Amsterdam (1981).

**Werner Stumm, Dr., Prof.** für Gewässerschutz an der ETH Zürich, Direktor der EAWAG, wurde für seine wegweisenden Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der aquatischen Chemie vom Royal Institute of Technology, Stockholm, die Ehrendoktorwürde verliehen.

**Stanislaus Vepřek, Dr., Privatdozent** für Anorganische Chemie an der Universität Zürich, wurde vom Qingdao Institute of Chemical Technology in China zum Honorarprofessor ernannt.

## Geburtstage

**Ricardo Bellvila, Dr. Ing. Chem.,** Schwerzenbach, Mitglied des SchV, feiert am 03.04.88 den 75. Geburtstag.

**Georg B. Brubacher, Dr. phil.,** Wissenschaftlicher Experte Hoffmann-La Roche, a. o. Prof. für Physiologische Chemie an der Universität Basel, Mitglied des SchV, feiert am 01.04.88 den 65. Geburtstag.

**Jack D. Dunitz, Dr., Prof.** für chemische Kristallographie an der ETH Zürich, feiert am 29.03.88 den 65. Geburtstag.

**Hans-Georg Elias, Dr. rer. nat., Prof.,** Präsident des Michigan Macromolecular Institute (MMI), Mitglied des SchV, feiert am 29.03.88 den 60. Geburtstag.

**Willyfried Eprecht, Dr., Prof.** für Werkstofflehre an der ETH Zürich im Ruhestand, feiert am 16.03.88 den 70. Geburtstag.

**Hans Peter Kölliker, Dr. phil. II,** Münchenstein, Mitglied des SchV, feiert am 22.03.88 den 65. Geburtstag.

**Hubert Kühne, Dr. phil. II,** Dozent HTL Burgdorf, Mitglied des SchV, feiert am 08.04.88 den 65. Geburtstag.

**Louis Walter Mäder, Dr. phil. nat.,** Delegierter des Verwaltungsrats Walter Mäder AG, Lack-, Farben-, Kunstharzfabrik, Killwangen, Mitglied des SchV, feiert am 15.03.88 den 60. Geburtstag.

**Max Nievergelt, Dipl. Ing. Chem.,** Trüllikon, Mitglied des SchV, feiert am 26.03.88 den 65. Geburtstag.

**Robert Pfeiffer, Dr. sc. tech.,** Direktor G. Fischer AG, Schaffhausen, Mitglied des SchV, feiert am 06.04.88 den 60. Geburtstag.

**Josef M. Portmann, Dipl. Ing. Chem.,** Fribourg, Mitglied des SchV, feiert am 27.03.88 den 80. Geburtstag.

**Rudolf Signer, Dr., em. Prof.** an der Universität Bern, feiert am 17.03.88 den 85. Geburtstag.

**Christoph Tamm, Dr. phil., Prof.** für Organische Chemie an der Universität Basel, feiert am 13.03.88 den 65. Geburtstag.

## Professor Walter Schneider zum 60. Geburtstag



Am 28. Januar 1988 wurde er sechzig: **Walter Schneider**, seit 24 Jahren Professor für Anorganische Chemie an der ETH Zürich, ist als Schüler von **Gerold Schwarzenbach** aus der stürmischen Phase, die man als «Renaissance der Anorganischen Chemie» bezeichnete, hervorgegangen. Er hat die schweizerische Tradition, die anorganische Chemie vor allem als koordinative Chemie der Metalle aufzufassen, erfolgreich fortgesetzt. Ausgangspunkt war die messende Komplex- und Lösungschemie (Stabilität und Zusammensetzung von Komplexen). Ein Aufenthalt bei **Frederik Dainton** in Leeds, wo Radikalreaktionen untersucht wurden, führte zu Arbeiten über die Kinetik und Mechanismen von Redoxprozessen. Nach Untersuchungen an nicht-

wässrigen Lösungen, insbesondere in flüssigem Ammoniak, Dimethylformamid sowie Acetonitril, beschäftigte sich **Schneider** mit Elektronenspektroskopie, Ligandenfeldtheorie und mit magnetischen Methoden. Es folgten ESR-Studien an Kupferkomplexen von Pyridin und Pyridinderivaten.

Querverbindungen zur anorganischen Biochemie und zur Geochemie brachten Untersuchungen der Kinetik von Metalleinbau und Metallaustausch an Porphyrinen.

Seit über 10 Jahren beschäftigt sich die **Schneider**-sche Arbeitsgruppe systematisch mit einem alten, bis anhin nur unbefriedigend geklärten Problem: der hydrolytischen Eisen(III)-Vernetzung (vgl. *Chimia* 42 (1988) 9). Mit einer Vielzahl von Methoden wird der ganze Verlauf der Vernetzung, ausgehend von  $\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{aq}$  über die löslichen polynuclearen Verbände und «S(chneider)-Embryonen» wie  $\text{Fe}_{15}\text{O}_7(\text{OH})_{21}^{10\oplus}$  bis hin zum Fällungsprodukt dem Verständnis nähergebracht.

**Schneider** ist ein dynamischer Hochschullehrer. Vor 20 Jahren schrieb er sein Lehrbuch «Einführung in die Koordinationschemie» (Springer, 1968) und baute ein neues Vorlesungsprogramm für Anorganische und All-

gemeine Chemie auf. Er hat im Laufe der Jahre Tausende von Studenten mit seiner Spontaneität und einfallreichen Eloquenz stimuliert und geprägt. In Forschung und Unterricht und in über 30 Doktorarbeiten steht die Koordinationschemie gewissermassen als Schaltstelle zwischen Molekül, Atomkern und quantenchemischen Modellen der Elektronenhülle einerseits und den Naturstoffsystemen, der biologischen Zelle und der Biosphäre andererseits. Überall steht die Sinngabe der Chemie im Vordergrund und der Chemiker in seiner Einstellung zur heutigen Situation!

**Schneider** hat entscheidend das neue umweltwissenschaftliche Studium an der ETH gefördert und mitentwickelt. In den Umweltwissenschaften, aus der Synthese verschiedener klassischer Disziplinen (Biologie, Chemie, Physik, Geologie) sich entwickelnd, zielen viele Fragen – wie **Schneider** immer wieder illustriert hat – auf die Zusammenhänge und den Ganzheitscharakter des Systems, sie können aber ohne die Hinwendung zum Detail, ohne Verständnis der Elektronenhülle oder der molekularen Organisationsmuster der Zelle, nicht beantwortet werden.

Werner Stumm

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SchV)

### Jahresbericht 1987 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Das abgelaufene Jahr wurde durch den plötzlichen Tod unseres Präsidenten **Leo Scheck** überschattet. Er verstarb am 13. Mai 1987, einen Tag nach seinem 50. Geburtstag, an einem Herzinfarkt. Mit **Leo Scheck**, der seit 1971 sehr aktiv im Vorstand mitgearbeitet hatte, verlor der SchV nicht nur seinen Präsidenten, sondern auch einen lieben Freund und Kollegen. Ein Nachruf ist in der *CHIMIA* 41 (1987) 218 erschienen.

In fünf Sitzungen behandelte der Vorstand die laufenden Geschäfte, wobei die wichtigsten Traktanden unsere Zeitschrift *CHIMIA* und die Zusammenarbeit mit verwandten Fachorganisationen betrafen. Zudem mussten strukturelle Fragen der Arbeit innerhalb des Vorstandes gelöst werden, die eine noch stärkere Selbstständigkeit der einzelnen Ressorts beinhaltet.

#### Wintertagung

Die Wintertagung fand am 27. März 1987 im Schulzentrum der Schweizerischen Mobiliarversicherung in Bern statt und vermochte zahlreiche Mitglieder anzulocken. Die Tagung war dem Thema «Online-Datenbanken» gewidmet und wurde von der Radio-Schweiz AG organisiert. Die vier Vorträge von **R. Henrich** (Radio-Schweiz AG, Bern) «Wie entsteht eine Literaturdatenbank? – Beispiel Chemical Abstracts», **Dr. K. Sørensen** (Institut für Biochemie und Molekularbiologie, Universität Bern) «Chemical Abstracts Online», **Dr. C. Lagnè** (Ciba-Geigy AG, Basel) «Chemical Abstracts – Struktursuche» und **H. Ochsner** (Radio-Schweiz AG, Bern) «DATA-STAR heute und Ausblick» wurden durch praktische Vorfürhungen ergänzt und stiessen auf reges Interesse, was sich insbesondere in den Diskussionen zeigte. Die statutarische Generalversammlung wurde zwischen den Vorträgen und dem Besuch bei Radio-Schweiz AG vor der Mittagspause abgehalten.

#### Generalversammlung

Das Protokoll der 68. Generalversammlung wurde in der *CHIMIA* 41 (1987) 169 publiziert.

#### CHIMIA

Im abgelaufenen Jahr fanden drei Sitzungen der *CHIMIA*-Kommission statt. Diese Kommission ist paritätisch aus Vertretern unseres Vertragspartners Birkhäuser AG und aus Vorstandsmitgliedern zusammengesetzt. Ihre Hauptaufgabe besteht darin, die Entwicklung der *CHIMIA* voranzutreiben, sowohl unter redaktionellen wie auch unter unternehmerischen Gesichtspunkten. Es darf festgehalten werden, dass die *CHIMIA* unter der redaktionellen Leitung von **Dr. O. Smrekar** ein ganz hervorragendes Niveau erreicht hat. Besonders geschätzt werden die kompetent verfassten

Übersichtsartikel, die aktuellen Berichte über bedeutende Fachveranstaltungen in der Schweiz und die *Columna Analytica*, die von **Prof. H. M. Widmer** betreut wird. Unser Ziel ist es, Kolumnisten auch für weitere Sparten zu gewinnen, die für die schweizerische Chemie von vornehmlichem Interesse sind. Eine Zeitschrift wie die *CHIMIA* lebt nicht von den Abonnentenerlösen allein. Die Wichtigkeit des Inseratenteils kann nicht genug unterstrichen werden. Allen Inserenten der *CHIMIA* sei für ihre Treue zu unserem Fachorgan gedankt. Das Forum der Leser weiss solches Vertrauen zu honorieren. Für die kompetente Betreuung des Anzeigengeschäftes danken wir Herrn Direktor **Haller** von der ASSA besonders. Den Herren **Billich** und **Schaad** von der Direktion der Birkhäuser AG kommt das Verdienst zu, dass die organisatorisch-technischen Schwierigkeiten im vergangenen Jahr weitgehend beseitigt werden konnten. Für diese wertvolle Arbeit möchten wir an dieser Stelle bestens danken.

Zur Vollständigkeit des Rückblicks seien noch einige statistische Zahlen angeführt: im Jahre 1987 wurden in der *CHIMIA* 87 Artikel publiziert, davon 51 in der Rubrik Forschung, 14 in der Rubrik Technologie und 10 in der Analytik-Kolumne. Der Gesamtumfang betrug 446 Seiten, wovon 349 Seiten auf wissenschaftlich-technische Beiträge, 41 Seiten auf den Informationsanteil und 56 Seiten auf den *CHIMIA*-Report mit Anzeigen entfielen.

Was sind unsere weiteren Ziele? Ende 1988 läuft der schon fünf Jahre alte Vertrag mit Birkhäuser AG aus, und der Vorstand des Chemiker-Verbandes hat die Absicht bekundet, mit Birkhäuser in neue Verhandlungen einzutreten. Kommission und Vorstand streben an, die *CHIMIA* in Zukunft zu einem Organ, das die gesamte schweizerische Chemie in ihrer grossen Vielfalt repräsentiert, zu entwickeln. Um diese Absicht verwirklichen zu können, brauchen wir natürlich die volle Unterstützung aller Chemikerinnen und Chemiker in der Schweiz.

#### Symposien

Am 10./11. September 1987 hat unter der Leitung von **Dr. F. L'Éplattenier** (Ciba-Geigy AG, Basel) das 9. Internationale Makromolekulare Symposium in Interlaken stattgefunden, das dem Thema «Polymer Blends» gewidmet war (vgl. *CHIMIA* 41 (1987) 442). Es ist das Verdienst von **Dr. L'Éplattenier**, dass wiederum ausgezeichnete Referenten für dieses Symposium gewonnen werden konnten. Die Teilnahme von mehr als 200 Personen zeigt, dass forschungs- und anwendungsorientierte Veranstaltungen einem echten Bedürfnis entsprechen.

#### ILMAC

Die 10. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC) hat ihre Tore nach

viertägiger Dauer am 23. Oktober 1987 wieder geschlossen (vgl. CHIMIA 41 (1987) 219, 322, 407). Das grosse Interesse der Besucher an der Messe und an der dazu parallel durchgeführten Fachtagung BASLER TREFFEN FÜR CHEMISCHE TECHNIK manifestierte sich in einer Steigerung der Zahl der verkauften Eintrittskarten auf 28 360 (23% mehr als 1984).

Die Aussteller zeigten sich sehr befriedigt und betonten, dass die Besucher (80% aus der Schweiz, 20% aus dem nahen und fernen Ausland) sehr interessiert und kompetent waren. Auch die Zahl der ausstellenden Firmen hat sich erhöht, und die vermietete Fläche nahm gegenüber der letzten ILMAC 84 um rund 20% zu.

Generell also ein Erfolg für die ILMAC 87, aber auch für die gleichzeitig durchgeführte IPHARMEX (Apotheker-Fachmesse). Es nimmt daher kaum wunder, dass beschlossen wurde, beide Fachmessen wie bis anhin im Dreijahresturnus weiterzuführen.

Die Veranstaltungen des BASLER TREFFENS FÜR CHEMISCHE TECHNIK waren ebenfalls sehr erfolgreich, vor allem die vom Schweizerischen Chemiker-Verband (SchV) und der Expertenkommission für Sicherheit in der Chemischen Industrie der Schweiz (ESCIS) veranstaltete Tagung «Chemie und Umwelt» und das mit dem Jubiläumsfest 100 Jahre Schweizerische Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie (SGAAC) verknüpfte Symposium «Biosphäre und Mensch: Neue Erkenntnisse am Beispiel Stickstoff». An der nächsten ILMAC 90 sollen deshalb wieder im Rahmen des BASLER TREFFENS FÜR CHEMISCHE TECHNIK solche Fachtagungen durchgeführt werden.

#### Mitglieder

Am 31. 12. 1987 betrug die Zahl der SchV-Mitglieder 1139. Neben 24 Neueintritten waren 35 Austritte zu verzeichnen.

#### Auszeichnungen

Der Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes wurde an Dr. *Thomas Bally* verliehen, in Anerkennung seiner Beiträge zur Methodik der Matrixisolierung instabiler Species.

Den Dr. Max-Lüthi-Preis für hervorragende Diplomarbeiten an Chemieabteilungen von Ingenieursschulen erhielten *Peter Aeschlimann* (HTL Muttenz), *Daniel Claret* (HTL Fribourg) und *Markus Friedli* (HTL Burgdorf).

#### Dank

An dieser Stelle sei allen gedankt, die für den SchV im abgelaufenen Jahr grosse Arbeit geleistet haben. Besonders danke ich Frau *B. Köchli*, welche für die gesamte Organisation der wissenschaftlichen Tagungen und der Wintertagung verantwortlich ist, sowie Frau *U. Port*, Frau *S. Sigrist* und Frau *I. Singer* für Sekretariatsarbeiten. Herrn *P. Kurz* danke ich für die Führung und Kontrolle der Verbandsrechnung. Allen Vorstandsmitgliedern sei für die grosse Arbeit in der Führung unseres Verbandes herzlich gedankt.

#### Ausblick

Die Wintertagung 1988 und 69. Generalversammlung des SchV wird am 25. März bei der Firma Henkel & Cie AG in Pratteln stattfinden und ist dem Thema «Waschmittel» gewidmet.

Im weiteren sind für dieses Jahr zwei wissenschaftliche Symposien in Vorbereitung: 4.-6. Mai 1988 «Re-designing Life» unter der Leitung von Prof. *S. A. Benner*, Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich, und 5.-7. September 1988 «From Biological Activity to Structure» unter der Leitung von Prof. *U. P. Schlunegger*, Institut für Organische Chemie, Universität Bern.

*Hanspeter Pfander*

(geschäftsführender Vizepräsident)

#### Neue Mitglieder

*Lustenberger Peter*, Dr. phil. nat. (Universität Bern), Fischmarkt 28, 4410 Liestal.

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des SchV zu richten.

## Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

### Kjeldahl-Analysenautomat B-322/343/430

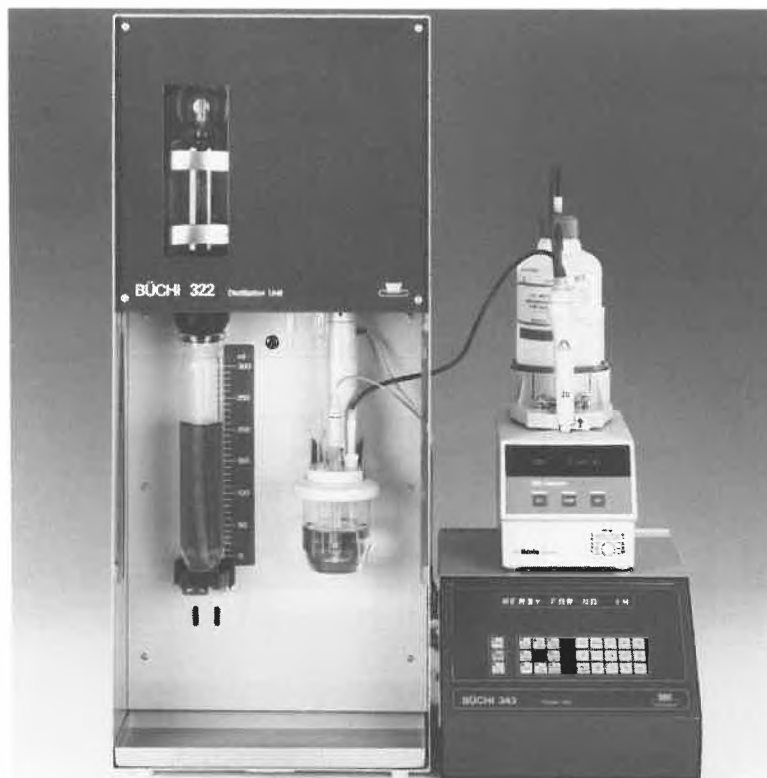
Destillation, Titration, Berechnung und Ausdruck des Analysen-Protokolls erfolgen mit dem neuen System vollautomatisch. Dadurch werden grosser Probendurchsatz, hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit gewährleistet.

Die Bedienung ist einfach und anwenderfreundlich: Im Dialogverfahren können 4 verschiedene Arbeitsmethoden und 7 verschiedene Resultat-Einheiten vorge-

wählt werden. Dabei stehen eine Anzeige mit 16 Stellen und drei Sprachen (Deutsch, Englisch und Französisch) zur Verfügung. Die Daten von 99 Proben können gespeichert und jederzeit abgerufen werden. Über Standard-Schnittstellen werden Waage, Drucker und Computer angeschlossen.

► Büchi Laboratoriums-Technik AG, Postfach, CH-9230 Flawil, Tel.: (071) 84 81 81.

Leserdienst 51



# S&P

Consultant mit 20 Jahren Linien- und Führungserfahrung

## KUNSTSTOFFE FÜR DIE BAUBRANCHE

Unsere Mandatgeberin ist eine bekannte und auf ihrem Spezialgebiet führende Tochtergesellschaft einer grossen Schweizer Firmengruppe. Aufgrund der positiven Unternehmungsentwicklung und im Zuge der Kader- und Personalplanung suchen wir den zukünftigen

## TECHNISCHEN LEITER / CHEMIKER HTL

für die Entwicklung und Produktion von Bauchemikalien, Abdichtungen, Industrieböden und Klebstoffen. Diese Aufgabe ist mit regen Kunden- und Frontkontakten verbunden.

Für diese Tätigkeit bringen Sie vorzugsweise Erfahrung aus der Polymer-, Klebstoff- oder Bauchemie mit. Sie sind an einer selbständigen, kreativen und abwechslungsreichen Tätigkeit im kleinen Team interessiert. Der Einstieg erfolgt als Leiter der Entwicklung. Sie sprechen deutsch und französisch; Englischkenntnisse sind erwünscht.

Das Unternehmen bietet attraktive Anstellungsbedingungen. Dazu gehören Geschäftswagen, Unterschriftsberechtigung nach Einarbeitung und die Aufstiegsmöglichkeit zum Technischen Leiter. Die Sozialleistungen sind sehr gut ausgebaut.

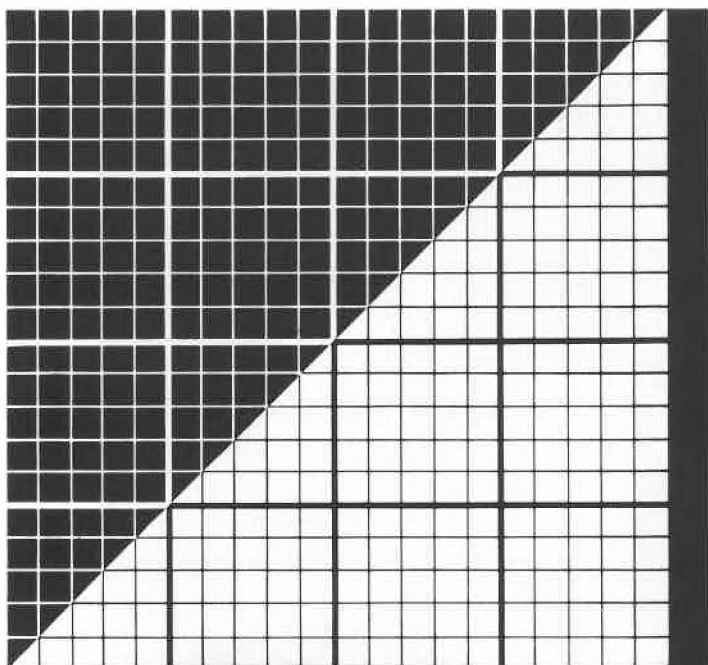
Für zusätzliche Auskünfte steht Ihnen Herr Willy P. Stelzer als beauftragter Personalberater unter Tel. 01/55 90 50 (abends privat Tel. 01/945 54 96) gerne zur Verfügung. Ihre Kontaktnahme wird mit vollumfänglicher Diskretion behandelt.

### Stelzer & Partner Consulting AG

Sempacherstrasse 12/Klusplatz, 8032 Zürich, Telefon 01/55 90 50

Partner BRZ (Berater-Ring Zürich)

# Innovationsforum für biochemische und instrumentelle Analyse



Zukunftsweisend für  
Biotechnologie, Gentechnologie,  
Umweltanalytik.

## Analytica 88

11. Internationale Fachmesse  
mit Internationaler Tagung

**19.-22. April**   
**München**

MESSE MÜNCHEN  INTERNATIONAL

Weitere Informationen, Eintrittskarten, Kataloge und  
Reiseangebote erhalten Sie bei der Vertretung  
für die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein:

**INTERMESS DÖRGELOH AG**

Obere Zäune 16, 8001 Zürich  
Telefon 01 / 252 99 88, Telex 816 027 inme

Leserdienst Nr. 18

### Eine mikrocomputergesteuerte Superspeed-Zentrifuge mit modernster Antriebstechnik

Die neue «Suprafuge 22» setzt Maßstäbe bei der Lösung komplexer Trennaufgaben und ermöglicht die Optimierung biochemischer und biotechnologischer Verfahren. Darüber hinaus eignet sie sich hervorragend für sich wiederholende Trennaufgaben. Zu den hervorragenden Eigenschaften der voll mikrocomputergesteuerten Hochleistungszentrifuge (maximale Drehzahl 22 300 min<sup>-1</sup>, RZB 60 600, maximale Kapazität 6 × 500 mL) zählen:

- 9 verschiedene Beschleunigungs- und Bremsprofile;
- 32 Anwenderprogramme;
- Temperaturbereich zwischen -19 °C und 40 °C;
- elektronischer Probenschutz vor Überhitzung;
- serielle Schnittstelle zum Anschluss an jeden Computer;
- Einsatz von Rotoren gleicher Leistungsklasse anderer Hersteller möglich;
- Infrarot-Abtastsystem zur Rotor-Identifikation;
- frequenzgesteuerter, bürstenloser Induktionsantrieb.



Die neuartige Gestaltung des Funktionsboards und der Bedienlogik vereinfacht die Handhabung der Suprafuge 22. Es ist in die Funktionsfelder: Diagnose, Speicherkontrolle, Programmierung, Betriebsstasten und Statusanzeige gegliedert und ist das Kommunikationszentrum für zukunftsweisendes Zentrifugieren.

Das für die Suprafuge 22 neu konzipierte Rotorenprogramm hält für die unterschiedlichsten Aufgaben der Hochgeschwindigkeitszentrifugation den passenden Rotor bereit. Rotordesign und Fertigungs-Know-how der Suprafuge-Rotoren stützen sich auf die Technologie, die der Hersteller in der Fertigung von Ultrazentrifuge-Rotoren anwendet. Die ebenfalls grosse Vielfalt des konsequent definierten Adapter-, Röhren- und Verschluss-Programms (einschliesslich der Hilfswerkzeuge) steht für ein anspruchsvolles Niveau.

Eine international verfügbare Beratungs- und Serviceorganisation komplettiert das Leistungs-, Sicherheits- und Zuverlässigkeitspaket der Suprafuge 22.

► Heraeus AG, Räfelstrasse 32, CH-8045 Zürich,  
Tel.: (01) 461 20 55.

Leserdienst 52

### Gravimetrisches Dosiergerät für schwierige Produkte

Sehr kompakt präsentiert sich die Differential-Dosierwaage von AccuRate. Das Dosiergerät hat einen beweglichen Vinyltrichter, der sich während des Betriebs kontinuierlich verformt und dadurch eine Brückenbildung auch bei sehr schwierigen Produkten (z. B. sehr feine Pulver, leichte Flocken etc.) zuverlässig verhindert. Die Dosierleistungen reichen von wenigen g/h bis zu 25 000 L/h.

Das gesamte Gewicht des Dosiergeräts wird von der Waage mit einem Gegengewicht austariert, so dass nur der Inhalt gewogen wird.

Leserdienst 52

Die bedienungs- und wartungsfreundliche Mikroprozessor-Steuerung druckt die wichtigen Daten laufend oder auf Abruf aus. Die Steuerung ist ausgerüstet mit Ein- und Ausgang für externe Signale.

Es gibt dieses Gerät in verschiedenen Grössen und Ausführungen.



► Ingenieurbureau M. Paliwoda, Oetlisbergstrasse 16, CH-8053 Zürich, Tel.: (01) 53 01 92.

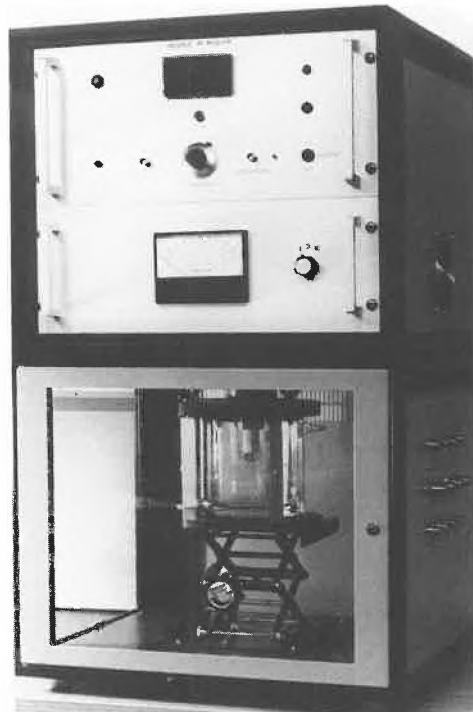
Leserdienst 53

### Rechnertaugliches Mess-System mit Scheiben-Ring-Elektroden

Die rotierende Scheiben-Ring-Elektrode ermöglicht mit hoher Reproduzierbarkeit und Genauigkeit die Messung der Stromstärke im Bereich von Pikoampere und kann auch für die elektrochemische Analyse von kurzlebigen Zwischenprodukten mit einer Lebensdauer von Millisekunden eingesetzt werden, z. B. in der Biochemie, Toxikologie, Galvanik und Korrosionsmesstechnik. Der vollständige Messplatz besteht aus Scheiben-Ring-Elektroden, der gesamten Antriebs- und Steuereinheit, einer Abschirmung, Polier- und Montagewerkzeugen sowie einem speziell entwickelten Bipotentiostaten mit Signalgenerator. Der Messplatz kann über eine IEEE-488-Schnittstelle mit einem Rechner gekoppelt werden.

► Rudolf Wechsler, Feinmechanik und Apparatebau, Laborapparate, Gartenstrasse 5, CH-4127 Birsfelden, Tel.: (061) 42 09 49.

Leserdienst 54



### Neues Atomabsorptions-Spektrometer

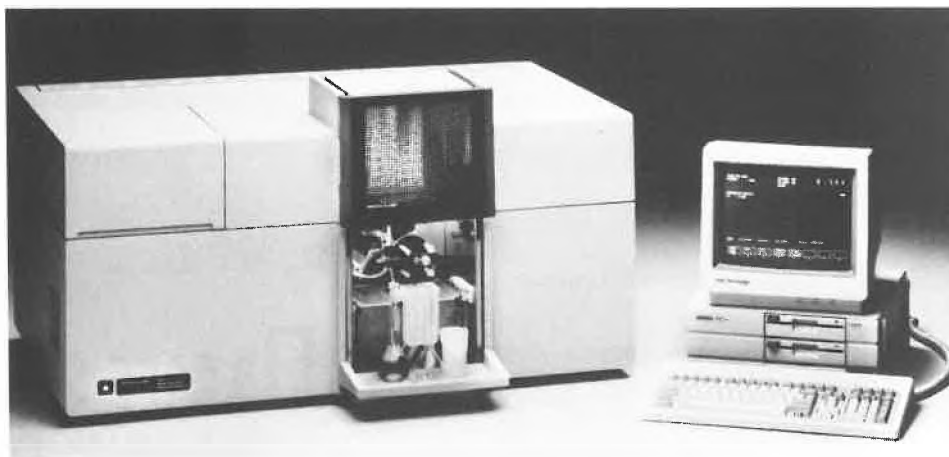
Das Atomabsorptions- und -emissions-Spektrometer 2100 von Perkin-Elmer ist ein vollautomatisches Multielementsystem hoher analytischer Leistungsfähigkeit für die Flammen-AAS, die Graphitrohren-AAS sowie die Kaltdampf- und Hydrid-Technik.

Die besonderen Vorteile des 2100-Systems sind: Vollständige Steuerung und Überwachung des Spektrometers und wichtiger Zubehöre sowie die gesamte Datenbearbeitung mit Epson-PC oder IBM-PC; maximale optische Energie und höchste Messwertstabilität durch automatische Basislinienkorrektur mit dem einzigartigen Perkin-Elmer Brennersystem oder dem computer-gesteuerten Graphitrohren; vollautomatische Multielementanalyse mit Flamme oder Graphitrohren; erstes computer-gesteuertes, motorisiertes Brennersystem, d. h. präzise, reproduzierbare Brennerju-

stage per Tastendruck oder automatisch; computer-gesteuerter, motorisierter Lampenwechsler; computer-gesteuerte Sicherheits-Gasversorgung; computer-gesteuerte Graphitrohren-AAS mit Parametereingabe per Bildschirm oder vollautomatischer Parametereingabe durch gespeicherte Methoden, Anwendung des Graphitrohrens im thermischen Gleichgewicht (STPF concept = Stabilized Temperature Platform Furnace); vielseitige Anwendersoftware mit allen Möglichkeiten zur späteren Erweiterung; volle Anwendbarkeit kommerziell erhältlicher PC-Softwarepakete für den Betrieb mit MS-DOS.

► Perkin-Elmer AG, Kohlrainstrasse 10, CH-8700 Küsnacht, Tel.: (01) 913 31 11.

Leserdienst 55



Leserdienst Nr. 19

# CHRIST

Wir sind eine gut eingeführte schweizerische Handelsfirma mit Schwerpunkten auf den Gebieten Farben & Lacke, Druckfarben, Kunststoffe, Waschrohstoffe und Kosmetika.

Für den Ausbau unseres Verkaufs suchen wir einen

## Chemiker HTL als Mitarbeiter Verkauf und Beratung

Die zu besetzende Stelle bietet ein hohes Mass an Selbständigkeit, eine vielseitige, interessante und verantwortungsvolle Aufgabe in einem kleineren Team sowie eine rege Reisetätigkeit im In- und Ausland.

Als Chemiker HTL verfügen Sie über ein solides chemisches Wissen. Wir erwarten eine integre Persönlichkeit, Zielstrebigkeit und kreatives Denken. Erfahrungen in einem der genannten Sachgebiete sind von Vorteil, jedoch nicht Bedingung. Ihre Sprachkenntnisse (D/E/F) werden Ihnen bei Ihrer neuen Tätigkeit nützlich sein.

Fühlen Sie sich angesprochen? Dann rufen Sie uns bitte an (intern 317 oder 306) oder schreiben Sie uns (Kennziffer 317).

**CHRIST** © WASSER  
EAU  
WATER

CHRIST AG  
Hauptstrasse 192  
CH-4147 AESCH/BL  
Tel. 061/78 46 46

**Schwer entflammbare Sicherheitskabel weiter verbessert**

Um den zukünftigen Anforderungen des stetig wachsenden Marktes für FRNC-Kabel (flamme resistant non corrosive) gerecht zu werden, hat die Bayer AG die Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren <sup>®</sup>Levapren um vier neue Typen ergänzt. Diese bieten wesentliche Verbesserungen hinsichtlich Vulkanisatfestigkeit, Ölbeständigkeit und Verarbeitbarkeit.

Die selbstverlöschende Einstellung von Kabelmänneln und -isolationen auf Basis von Levapren verhindert die Weiterleitung eines Brandes. Im Brandfall bleiben Fluchtwege durch die niedrige Rauchgasdichte länger offen. Wegen der Halogenfreiheit entstehen keine ätzenden, korrosiven Gase und damit keine Folgeschäden in Bereichen, die nicht direkt vom Brand betroffen sind. Ausserdem wurde der Reinheitsgrad der Levapren-Typen noch weiter erhöht. Dadurch vergrössern sich die Einsatzmöglichkeiten in Leitlagen von Mittelspannungskabeln.

► Bayer (Schweiz) AG, Grubenstrasse 6, Postfach, CH-8045 Zürich.

Leserdienst 56

**Mit Phosphorpentoxid noch besser trocken**

«Wie ein Schwamm» nimmt Granusic<sup>®</sup> Wasser auf und hält es fest. Granusic<sup>®</sup> ist granuliertes Phosphorpentoxid ohne Träger, also reines P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Granulat. Es wird überall dort eingesetzt, wo schnell und gründlich getrocknet werden muss. Es hat nicht nur die Eigenschaft des reinen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sondern dazu noch eine wesentlich grössere, hochaktive Oberfläche als das P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pulver. Es nimmt in hohem Masse, schnell und über eine lange Zeitspanne Wasser auf. Es spart Trockenraum und hat die doppelte Kraft von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Granulat mit Träger. Es bleibt selbst bei 180 °C und auch in erschöpftem Zustand granuliert. Es lässt sich dadurch einfach aus dem Trockengefäss entnehmen. Die Reaktionen mit Wasser laufen langsam und kontrolliert ab. Granusic<sup>®</sup> ist somit das ideale Trockenmittel für die Trockenpistole, den Exsiccator, das Trockenrohr und besonders auch für Vakuumtrockner mit Aufheizung.

► Baker Chemikalien, Zweigniederlassung der J.T. Baker Chemicals B.V., Postfach 1661, D-6080 Gross-Gerau, Tel.: (061 52) 71 03 71.

Leserdienst 58

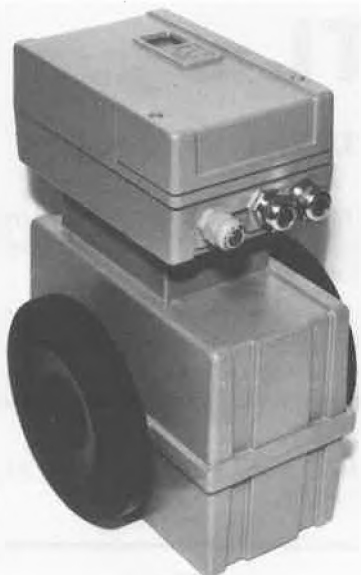


**Magnetisch-induktiver Durchflussmesser in Eigensicherheit Ex-i**

Die Herstellung eines magnetisch-induktiven Durchflussmessers mit eigensicherer Speisung und Signalgewinnung (Ex-i) galt bisher als unlösbares Problem, ist doch zur Erregung eines für die induktive Durchflussmessung erforderlichen Magnetfeldes eine Energiemenge notwendig, die bisher weit oberhalb des Wertes lag, der für die Erzeugung eines zündfähigen Funkens ausreicht. Bisher wurde das Signalkabel in Exi, das Spulenkabel in Exe geführt. EXIMAG von Endress + Hauser hat nur eine Leitung zwischen Messaufnehmer und Umformer.

Fundamentale Entwicklungen in den Bereichen des Magnetfeldes, der Übertragungstechnik, Filterungstechnik sowie der Meßsignalgewinnung haben es jetzt möglich gemacht, ein magnetisch-induktives Durchflussmessgerät auf den Markt zu bringen, das den Anforderungen bezüglich Eigensicherheit Ex-i von PTB und CENELEC entspricht.

Vorteile: Nur eine Leitung zwischen Meßstelle und Schaltraum; Arbeiten am Gerät innerhalb der Ex-Zone möglich; bei Beschädigung der Leitung keine Explosionsgefahr; höhere Sicherheit; gehört zu der Familie der «intelligenten» Sensoren.

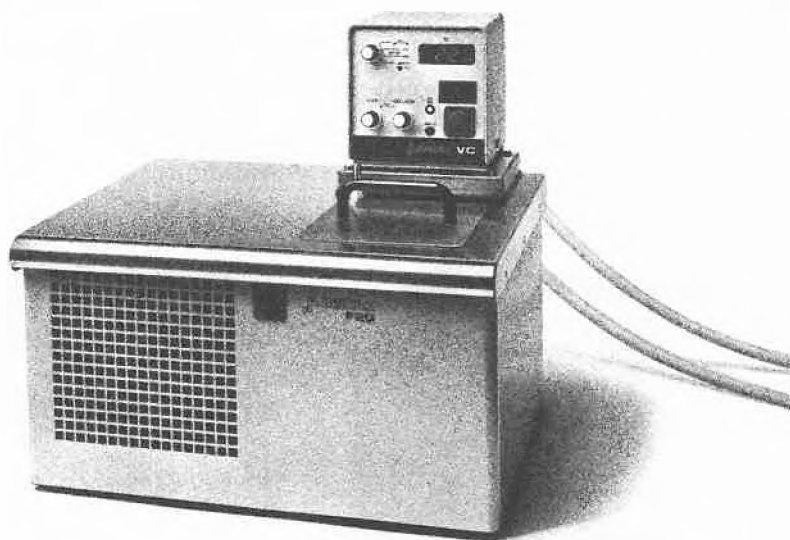


► Endress + Hauser AG, Sternenhofstrasse 21, CH-4153 Reinach, Tel.: (061) 75 15 00.

Leserdienst 57

Leserdienst Nr. 20

**DAMIT SICH NIEMAND DIE FINGER VERBRENNT.**



Bei uns finden Sie nicht nur ein umfangreiches Angebot an zuverlässigen und fortschrittlichen Thermostaten von Julabo. Wir zeigen Ihnen auch, wie sie in der Praxis optimal eingesetzt werden. Und warum Sie sich auf den ausgebauten ABS-Service verlassen können. So dass sich bei der Anschaffung eines Thermostaten niemand die Finger verbrennt.

Das ABS-Verkaufsprogramm orientiert sich an den Grundsätzen von Qualität und Wirtschaftlichkeit. Es wird ergänzt durch grosszügige Serviceleistungen, prompte Lieferbereitschaft und anwendungsbezogene Kundenberatung. Verlangen Sie weitere Unterlagen bei:

ABS Auer Bittmann Soulié AG  
4002 **Basel** Postfach, Münchensteinerstr. 87, Telefon 061 50 50 80, Telex 963 073.  
8953 **Dietikon** Postfach, Rühligstrasse 20, Telefon 01 741 14 44, Telex 825 254.  
1227 **Carouge-Genève**, 16 rue des Moraines, Téléphone 022 42 32 00, Telex 429 863.

ABS AUER BITTMANN SOULIÉ AG

**ABS**  
Bringt Qualität ins Labor

**ERWEITERTES  
EDITORIAL**

**TOPICAL  
COMMENTARY**

# Long-Term Considerations on the Role of Chemistry in Energy Research

Peter Suter\*



*Peter Suter: Born 1930 in St. Gallen. Studied mechanical engineering at the Swiss Federal Institute of Technology (ETH) in Zürich; Ph.D. 1960. Research assistant (1955–1958) at ETH Zürich. 1958–1970 Sulzer Brothers, Winterthur, turbomachinery development. 1970–1983 Full Professor of Thermal Engineering at ETH Lausanne. Since 1983 Full Professor of Energy Systems at ETH Zürich. – Special tasks: 1974–1981 Realization of a laboratory for air conditioning at École Nationale des Ingénieurs, Tunis. 1981–1988 Guest Professor at Xi'an Jiaotong University, China. Since 1988 Head of the Division of Non-nuclear Energy Research at Paul Scherrer Institute (PSI) in Würenlingen. – Memberships: President of the National Commission for the Utilization of Solar Energy (KNS); Member of the Federal Commission for Energy Research (CORE); Member of the Commission «Energy and Environment» (KENUS).*

In the past years the energy problem turned out to be a problem of health and environment rather than a problem of resources, with three major categories of concern:

- health of human beings;
- degradation of air, water, soil, and plants;
- climatic changes.

Fig. 1 shows how the different energy-related emissions are linked to these categories. Indicated is the percentage of anthropogenic emissions due to the energy

sector; it is evidently responsible for the lion's share of many pollutants.

The objection could be raised that beside the emissions due to our civilization there exist important natural emissions (in the case of CO<sub>2</sub> for instance they are 20 times higher, in the case of sulfur compounds they are half of the man-made emissions) so that too much concern would not seem adequate. But this opinion may not be justified because the state of the environment is the result of a delicate quasi-equilibrium of many processes, and because life consists everywhere in the nature in a strong competition decided by small ecological assets. Thus relatively small changes can drastically modify the relative chances of the competitors with important consequences for what we call environment.

It is also not very widely known that such mighty phenomena as the main oceanic streams are the result of relatively small driving forces. Thus a global temperature rise could eventually, prior to the desertification of large areas, induce modi-

fications of the oceanic currents. The tremendous consequences of any change of the gulf stream for whole Western Europe are evident.

Fig. 2 shows which emissions are caused by the different energy technics. An important distinction must be made:

- emissions avoidable through better technic;
- emissions only avoidable through substitution by alternative processes.

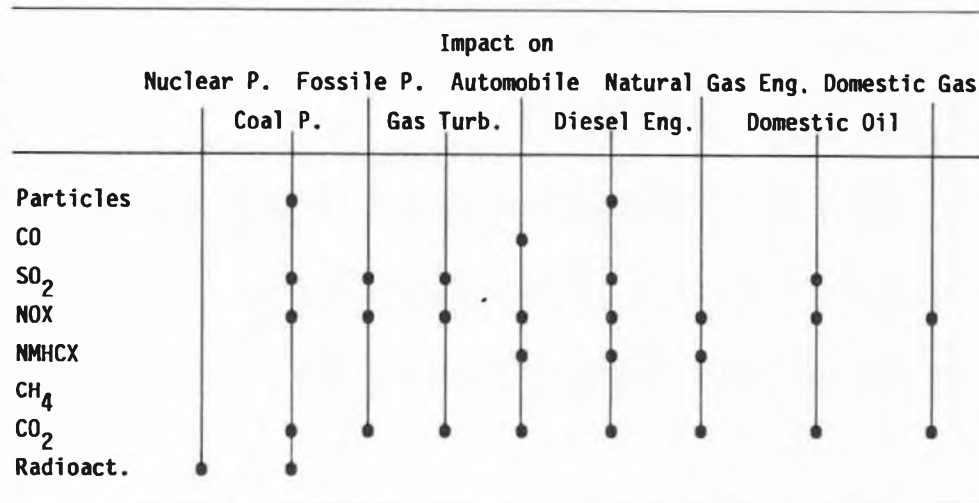
It is generally agreed that we are bound to solve the major environmental threats within the next 50 years. This is a very short time in relation to the huge task represented by the necessary change of the global energy system, a task tremendously aggravated by the dramatical increase of world population. It may be mentioned that up to now the main energetical substitution processes, i.e. from wood to coal to petroleum needed approximately 60 years, as Fig. 3 shows, despite the fact that these substitutions were favoured by an interesting gain in comfort for the energy user

Emission	Health	Impact on		E %
		Animals	Plants	
Particles	●			50
CO	●			90
SO <sub>2</sub>	●	●		70
NOX	●	●		50
NMHCX	●	●		30
CH <sub>4</sub>			●	50
CO <sub>2</sub>			●	98
Radioact.	●			<1

NMHCX: Non-Methane Hydrocarbons

\* Correspondence: Prof. Dr. P. Suter  
Institut für Energietechnik  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich  
ETH-Zentrum, Sonneggstrasse 3  
CH-8092 Zürich

Fig. 1. Effect of different energy-related emissions upon health, upon the ecosystem and the climate. E: percentage of total anthropogenic emission due to the energy sector.



P. Power Station

Fig. 2. Principle emissions caused by different energy processes.

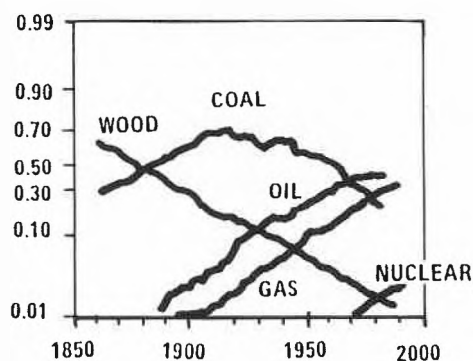


Fig. 3. Evolution of the relative market share of different energy resources during the last century.

which might not necessarily be the case in the future.

We are thus involved in a dramatical race in time along three lines:

- (1) rational use of energy;
- (2) reduction of the specific emissions;
- (3) transition to a new energy system.

What are the contributions expected from research in the domain of chemistry?

1) A more rational energy use in buildings, in transportation, and in industry is mainly the task of engineers and architects. A contribution of chemistry is necessary for the development of new materials, e.g. transparent isolation for buildings, coatings with variable optical properties for different wavelengths, high-temperature materials.

2) The specific emissions can be reduced by

- avoiding the formation of the pollutants (e.g. low-NO<sub>x</sub> combustion);
- destruction of the pollutants at the end of the machine (e.g. flue gas cleaning);
- transformation into stable, nondissipative compounds (e.g. CO<sub>2</sub> bound to CaCO<sub>3</sub> and stored in the depth of the ocean);
- pretreatment of fuels (e.g. desulfurization of oil, production of clean coal slurry).

In this context new and better insight into many aspects of the process chemistry, i.e. into transport phenomena and kinetics of chemical reactions is needed. Close cooperation with the process-, energy-, and fluid dynamics-engineer is required.

3) Major contributions from chemistry are necessary on the way to a new energy system. It will be based, for the end user, mainly on electricity and hydrogen, electricity because of the very easy transport and distribution without any ecological harm, hydrogen because of its storage capability and potential pollution-free use; it is evident that long-time storage is most advantageously done by chemical energy. Because of their complementarity, an easy conversion of electricity into hydrogen and vice versa is also desirable. In this context major contributions are required from electrochemical research, especially in the domain of fuel cells. But also for the inverse operation, the electrolysis, many problems have to be solved. In addition, especially for mobile applications, the temporary storage of hydrogen bound to liquid or solid vectors rises new questions in the domain of chemical engineering.

These energy vectors can be produced from three main primary resources:

- Nuclear energy (as to fission the technology is available; fusion is at this moment more or less a science fiction).
- Coal after transformation realized in such a way that the resulting CO<sub>2</sub> is neither emitted into the air nor into the upper parts of the oceans (which establish an equilibrium in CO<sub>2</sub>-concentration with the atmosphere within a few years). The CO<sub>2</sub> must be bound to insoluble sediments or must be dissolved in the deep layers of the ocean.
- Solar energy with different lines: solar cells - electrolysis, photochemical processes, thermochemical processes, combined photo-thermochemical processes.

In these fields there exist fascinating topics for basic research in chemistry and in process engineering. The Appenberg Workshop of November 9/10 1987, to which several contributions to the present and the following issue of *Chimia* refer, showed that interesting and ambitious fundamental research on photochemical transformation and storage of solar energy, on electrochemical aspects of fuel cells, and on different ways to reduce CO<sub>2</sub> is presently done.

*The scope of energy-related chemical research is wide; what can and shall be done in Switzerland?*

Research for coal transformation should probably be located in coal-mining countries, but the remaining topics are all well suited to the competence of chemical research in Switzerland. In fact Swiss research groups have acquired international recognition in several of these fields, and they intend to widen the scope of their activities. The universities of Bern, Genève, Zürich, the Federal Institute of Technology in Zürich and Lausanne (ETHZ and EPFL) can be mentioned together with the recently founded Paul Scherrer Institute (PSI) in Würenlingen where five sections of the domain «research in non-nuclear energy» are strongly involved in chemical and process engineering topics.

It may finally be mentioned that the concept of energy research elaborated by the Federal Commission for Energy Research (CORE), which serves as guideline for the attribution of additional public funds, has placed the research fields «photovoltaics» and «photochemistry» in the first priority category (which means an important increase in efforts), and «electrochemistry» into second priority (substantial increase in efforts).

# Carbon Dioxide as Mediating Compound Between Organic and Inorganic Matter\*\*

Armin Reller\*

*The role of carbon dioxide within the natural cycles of matter and energy is shortly discussed. Possibilities for the generation of organic carbon compounds by the catalyzed reaction of molecular hydrogen with natural metal carbonates are displayed. Together with the exothermal recarbonatization of the so-formed metal oxides, a closed cycle for conversions of organic and inorganic carbon compounds is obtained, within which no fossil carbonaceous matter takes part.*

## 1. Introduction

Carbon dioxide represents not only the thermodynamically stable carbon compound of various degradation processes of organic material such as respiration, combustion, fermentation or putrefaction, but also an indispensable parent product for the photosynthetic formation of essential biomolecules. Natural cycles of matter are so to say specialized in the use of this molecule as carbon storage, i.e. as carbonate deposits, and as ubiquitously disposable reagent, i.e. as gaseous or dissolved carbon dioxide. All the complicated and mutually integrated conversions constitute the dynamic equilibrium of natural processes and therefore play a key role in the material fundamentals of life. Within the global ecosystem, the necessary energy is supplied by the sun.

The extensive use of fossil carbon compounds such as coal, oil or gas has led to an increase of the atmospheric concentration of carbon dioxide in the range of 1.5 ppm/year<sup>(1)</sup>. The possible influences on the

global ecosystem are the object of controversial discussions. There is, however, no doubt, that carbon dioxide represents a waste product within the present human energy concept.

As it is displayed in Fig. 1, this account focusses on the role of carbon dioxide and its possible conversions within a framework made up of the globally present compounds water and calcite as well as of their constituents respectively conversion products. Calcite has been chosen due to the fact, that it is one of the most abundant natural carbonate deposits. It has to be mentioned, that within these natural metal carbonates  $10^4$ – $10^5$  times more carbon is stored than within the fossil carbon deposits coal, oil, and gas<sup>(2)</sup>. Moreover, they are readily accessible and – as it is shown in Section 3 – their formation is much faster than the formation of fossil carbon compounds. The displayed framework reveals as well, that the carbon compounds with relevance for technical and industrial use are predominantly carbohydrates and methane. The importance of the inorganic chemistry of carbon dioxide and its conversion products, however, has not yet been taken into account sufficiently.

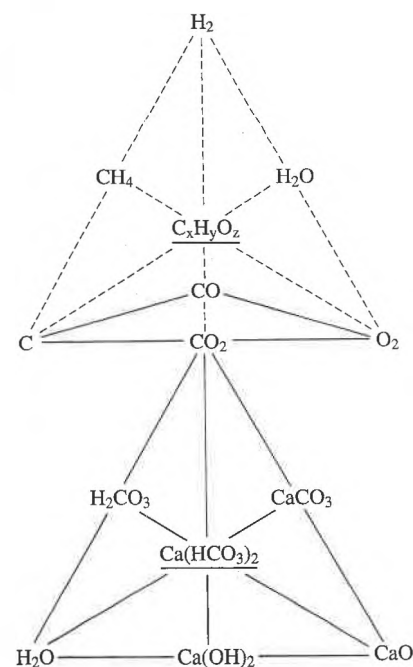
In the following, investigations on the conversion of inorganic carbon compounds into organic materials as well as the uptake of gaseous, e.g. atmospheric carbon dioxide by means of heterogeneous solid state reactions are presented. The results are discussed with respect to possible technical applications and with respect to ecologically relevant concepts of closed cy-

*Armin Reller: Born 1952 in Winterthur. Studied chemistry at the Universität Zürich; Ph.D. in 1981 with Prof. H.R. Oswald. Postdoctoral research at the Department of Physical Chemistry, University of Cambridge, England (Prof. J.M. Thomas). Since 1983 again at the Institute of Inorganic Chemistry, Universität Zürich, where he presently is appointed as Lehrbeauftragter der Philosophischen Fakultät II.*

cles of matter. Finally, the presented processes are reviewed with respect to an integration into the global ecosystem. This means, that no waste products should be formed and that the required energy should – in principle – be supplied by the sun.

## 2. The Formation of Organic Carbon Compounds from Metal Carbonates

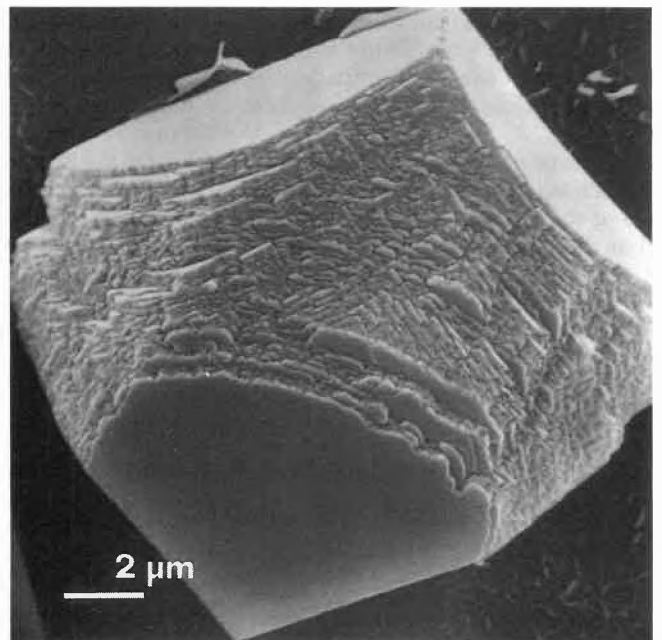
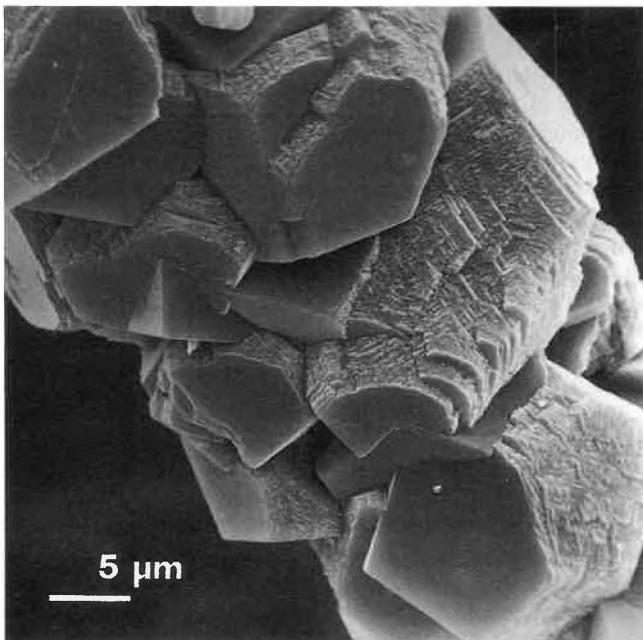
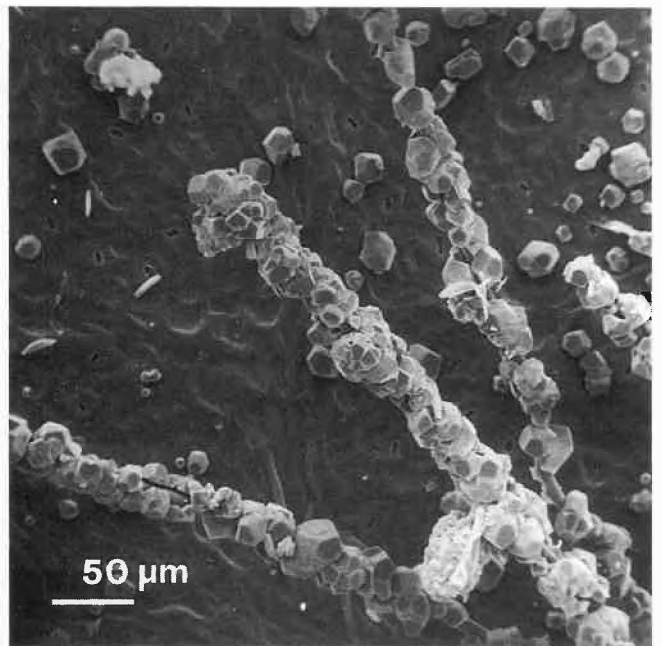
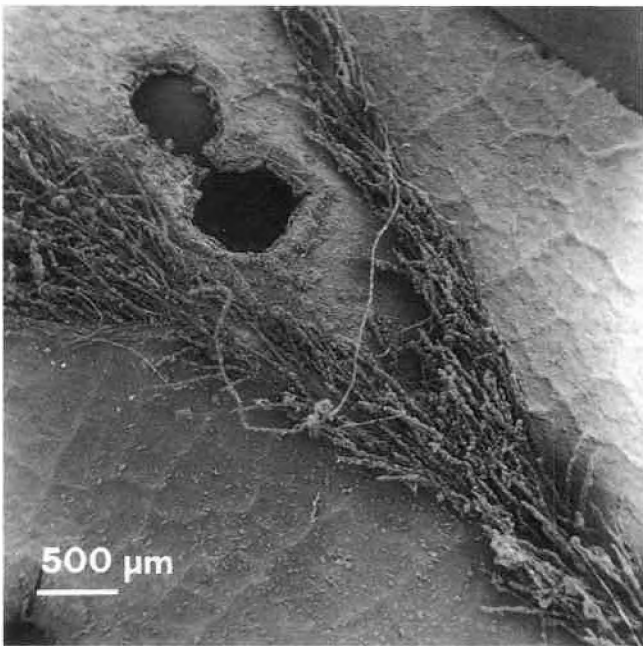
Natural metal carbonates have been and still are important parent products for the generation of technically useful materials such as metal oxides or, after subsequent reduction, for metals. In general, these



*Fig. 1. Graphic representation of the position respectively interrelations of carbon dioxide within a reaction framework made up of ecologically relevant compounds. The lower «inorganic triangle» consists of water, calcia, and carbon dioxide as well as their mutual conversion products. The upper «organic triangle» is made up of hydrogen, oxygen, and carbon as well as their mutual conversion products. Note the important role of the central units  $C_xH_yO_z$ , respectively  $Ca(HCO_3)_2$ . – From this scheme, the outstanding role of carbon dioxide as mediating compound between organic and inorganic conversions of matter is readily comprehensible (—: inorganic processes; ---: organic processes).*

\* Correspondence: Dr. A. Reller  
Anorganisch-chemisches Institut der  
Universität Zürich  
Winterthurerstrasse 190  
CH-8057 Zürich

\*\* This article is based on a paper presented at the Workshop «Photochemical Transformation and Storage of Solar Energy; Conversion of  $CO_2$  and Fuel Cells» in Kulturzentrum Appenberg in Zäziwil, November 9/10, 1987, organized by Prof. G. Calzaferri (Universität Bern), sponsored by the Bundesamt für Energiewirtschaft.



technically important materials are obtained by thermal decomposition of the initial carbonates in air. Effects of the ambient atmosphere on the course of the thermal degradations have only been studied on the basis of scientific interest. No attention has been paid to the volatile products CO and predominantly CO<sub>2</sub>, which represent potential parent products for the generation of useful carbon compounds.

By combined thermogravimetric/mass spectrometric techniques, however, it has been found that the actual inert, oxidizing or reactive (e.g. CO<sub>2</sub>) atmosphere influences the decomposition temperature. Concomitantly the mechanistic and kinetic course and – as an important feature – the morphology of the solid products formed also depend upon the ambient atmosphere<sup>[3]</sup>. For calcite, the most pronounced differences are found between the thermal degradation in carbon dioxide and the one in vacuum: Under CO<sub>2</sub>, sintering processes take place and the reaction temperature is well above 1000 K; under vacuum conditions, however, the decomposition takes place at temperatures as low as 800 K and as product, microcrystalline calcium oxide with particle sizes below 1 µm is obtained. These facts are of importance with respect to the kinetics of the recarbonatization (see Section 3).

Under the mentioned experimental conditions, carbon dioxide is the main volatile product. Taking the initially mentioned statements into consideration, one could think about the conversion of so-formed carbon dioxide into partly or fully reduced, i.e. technically useful carbon compounds. The catalytic conversion of CO<sub>2</sub> is presently elucidated by various groups (see e.g.<sup>[4-6]</sup> and references cited therein).

In a recent study, we investigated the decomposition of natural metal carbonates, i.e. calcite CaCO<sub>3</sub>, dolomite Mg-Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and magnesite MgCO<sub>3</sub> in reducing atmosphere, i.e. in molecular hydrogen<sup>[7]</sup>. As combined thermogravimetric/mass spectrometric measurements reveal, the decomposition temperatures of the said carbonates are lowered by more than 150 K compared to the analogous reactions in inert or oxidizing atmospheres. High-resolution electron microscopic investigations give evidence for the formation of the pure or mixed metal oxides MgO respectively CaO as conglomerates of microcrystalline domains with diameters in the range of 10–20 nm. During the decomposition of magnesite the evolution of even amounts of carbon monoxide and carbon dioxide is observed. For calcite, however, carbon monoxide is detected as main volatile carbon compound (CO:CO<sub>2</sub> > 10:1). The decomposition temperature as well as the ratio of the gaseous products formed for dolomite are between the values measured for the two pure car-

bonates. These observations indicate, that the mechanism changes remarkably, i.e. reduction processes of the carbon oxide species take place. Considering the role of carbon monoxide as parent carbon compound in the Fischer-Tropsch synthesis of organic carbon compounds, these results open up a further possibility for the conversion of inorganic carbonates into organic materials (see e.g.<sup>[8]</sup>).

In order to obtain detailed insights into such decomposition/reduction processes, we performed experiments using mixed Mg,M- respectively Ca,M-carbonates as initial materials (M = Co, Ni, Cu; 10% each). Compared to the analogous degradations of the pure carbonates in non-reducing atmospheres, a lowering of the decomposition temperatures in the range of 200 K to 400 K (for Ca,Ni-carbonates) is registered. Moreover, the composition of the evolved gases changes drastically: Mg, Cu- respectively Ca,Cu-carbonates decompose under evolution of mixtures of carbon monoxide and carbon dioxide. Samples containing Co as transition metal evolve carbon monoxide and methane, but only few percents of carbon dioxide. For the degradation of Mg,Ni- respectively Ca,Ni-carbonates methane is detected as main gaseous carbon compound (> 90%). The solid products are made up of the earth alkali metal oxide and of the respective elemental metals. It has been found, that the Ca,Ni system is a highly active catalyst for the direct conversion of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub> under ambient pressure of molecular hydrogen<sup>[9]</sup>. This finding gives evidence for the role of the transition metals as catalytically active species. Preliminary investigations on the nature of these catalysts by means of high-resolution electron microscopy, electron diffraction, and electron spectroscopic techniques yielded that the metals are present as highly dispersed, poorly crystalline materials<sup>[10]</sup>.

Obviously, the combination of heterogeneous solid state reactions with heterogeneous catalysis allows a straightforward approach to the direct conversion of metal carbonates into organic carbon compounds.

### 3. Carbonatization of Earth Alkali Metal Compounds

The reaction of gaseous or dissolved carbon dioxide with earth alkali metal compounds or ions is an ubiquitously occurring, natural day-to-day process. As illustration, the formation of calcium carbonate by the reaction of atmospheric carbon dioxide with calcium ions dissolved in the water of a natural source is displayed in Fig. 2. The sequence of gradually magnified sections gives evidence for the fact, that the macroscopic phenomenon – the

terrace-like rock – is made up of small CaCO<sub>3</sub> crystals exhibiting an unusual habitus with a pronounced growth zone. X-ray diffraction proves, that the crystalline material consists of pure calcite. No indications for the presence of the other modifications of calcium carbonate – aragonite and vaterite – have been found. The dynamics of the natural process is variable owing to its dependence on many parameters such as the concentration of CO<sub>2</sub> and Ca<sup>2+</sup> ions as well as on the temperature- and pH-dependent solubility of the calcium carbonate formed (see e.g.<sup>[11]</sup>). As it can be seen in Fig. 1, the compound Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> is of central importance within the mentioned conversions, i.e. precipitation and dissolution of calcium carbonate in aqueous medium. Owing to the metastable character of this hydrogencarbonate phase, it has not yet been isolated nor sufficiently characterized with respect to its structure and its chemical reactivity.

The carbonatization of MgO respectively CaO has been studied by means of thermogravimetry under well controlled atmospheres. In a dry CO<sub>2</sub> atmosphere, MgO does not undergo significant carbonatization at low temperatures. CaO, however, readily reacts with CO<sub>2</sub>. In a model experiment, CaCO<sub>3</sub> was decomposed under vacuum (temperature: < 950 K; pressure: 1 Pa). After cooling to 300 K, the reaction of the obtained microcrystalline CaO with dried CO<sub>2</sub> was measured under isothermal conditions. A fast uptake of CO<sub>2</sub> is observed, even in atmospheres containing only few percents of CO<sub>2</sub><sup>[12]</sup>. The evaluation of the weight gain reveals, that the carbonatization reaches 70–80% of the stoichiometric conversion. The kinetics of this process depend decisively on the particle size of the initial reactant CaO. X-ray diffractometry and high-resolution electron microscopy give evidence for the formation of amorphous calcium carbonate. This up to now never observed phenomenon is substantiated by the fact, that by heating this amorphous phase, an exothermal reaction corresponding to the crystallization of the amorphous calcium carbonate is registered at ca. 600 K by means of differential thermal analysis as well as temperature dependent X-ray diffraction. The obtained crystalline calcium carbonate consists of conglomerates made up of domains of calcite with domain diameters in the range of 10–20 nm.

### 4. The Ecological Relevance

The outlined experimental findings allow the principal conclusion of the possible existence of a closed carbon compound cycle without participation respectively integration of fossil carbon deposits. Within this cycle carbon dioxide acts as mediating

Fig. 2. Series of gradually magnified sections (photographs and scanning electron micrographs) illustrating the formation and thus the growth of a natural calcite deposit by the reaction of atmospheric CO<sub>2</sub> with dissolved Ca<sup>2+</sup> ions respectively Ca<sup>2+</sup> compounds.

reagent between organic and inorganic matter. As further main constituents of such a cycle, water and calcia must be mentioned. As Fig. 3 shows, these three compounds, i.e.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{CaO}$ , represent the material fundament for a concept of technically applicable conversions of matter, which could be integrated within the naturally occurring processes. Thus, an ecologically feasible alternative to the present concept – the extensive use of fossil fuels comprising the production of  $\text{CO}_2$  as waste material – is imaginable.

Fig. 3 reveals, that hydrogen acts as crucial reactant within the presented scheme of conversions. Moreover, it represents a possible main constituent of future global energy scenarios<sup>[13]</sup>. Its production – in an ecologically feasible concept it must be generated by the photovoltaic, electrochemical, or thermal splitting of water – as well as the catalyzed reduction of  $\text{CO}_2$  require energy, which can be supplied by the sun. Thus the combination of splitting water as well as reducing carbon dioxide by means of solar energy meets the requirements for closed cycles of matter. From an economic point of view, however, the production of organic carbon compounds by means of a solar receiver/reactor system is at present not competitive, although possible and ecologically reasonable. This situation might change drastically, when the exploitation of fossil carbon deposits becomes increasingly costly or when possible adversary impacts of the present energy concept on the global ecosystem require fundamental alternatives.

Thinking about the problems, which could arise from the increasing concentration of atmospheric  $\text{CO}_2$ , the concept sketched out in the present article contains one crucial process. By the «sun-driven» natural convection of the atmosphere,  $\text{CO}_2$  is ubiquitously disposable and by its exothermal reaction with dissolved or solid  $\text{Ca}^{2+}$  compounds, it can be concentrated.

Consequently, this cyclic concept is not an inorganic alternative for the generation

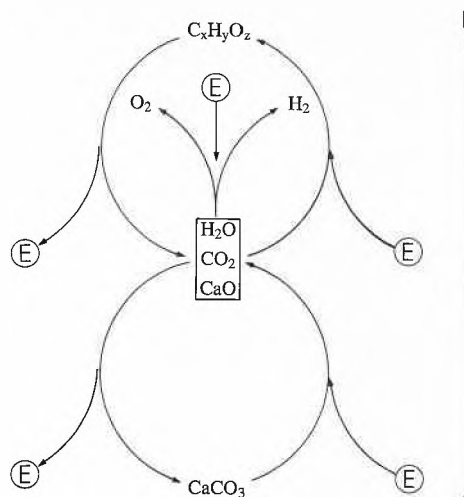


Fig. 3. Schematic representation of a closed cycle of ecologically feasible carbon compound conversions illustrating the possible generation of organic material from metal carbonates, i.e. without participation of fossil carbonaceous matter. In principle, the required energy for the splitting of water into the reactants oxygen and hydrogen as well as the activation (decomposition of  $\text{CaCO}_3$ ) and the catalyzed conversion of  $\text{CO}_2$  into  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  can be supplied by solar radiation. The oxidation of  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  as well as the recarbonatization of calcia are exothermal processes. The energy scale on the right is semi-quantitative inasmuch as it refers to the stabilities of the compounds within the global ecosystem.

of combustible carbon compounds and thus for a large-scale production of conventional fuel. It rather represents a sum of mutually integrated chemical conversions, which are not only relevant for natural processes and concomitantly for man's requirements (see e.g.<sup>[14]</sup>), but also confirm the importance of carbon dioxide and its

potential conversion products in the fields of heterogeneous solid state reactions and heterogeneous catalysis (see e.g.<sup>[15]</sup>).

*Acknowledgements:* The author would like to thank Prof. Hans-Rudolf Oswald (Director of the Institute), Celestino Padeste, and Dr. Marek Maciejewski for stimulating discussions and for the performance of experimental work. The generous support of Armin Portmann, Antoinette Scherrer, and Daniel Spiegel for the production of graphs and photographs is greatly appreciated.

Received: January 14, 1988 [FR 49]

- [1] H. A. Mooney, P. M. Vitousek, P. A. Matson, *Science* 238 (1987) 926.
- [2] H. Oeschger, U. Siegenthaler, T. Wenk, «The carbon dioxide problem», in K. O. Theilheim (Ed.): *Primary Energy*, Springer, Berlin, (1982), p. 47–65.
- [3] M. Maciejewski, A. Reller, *Thermochim. Acta* 110 (1987) 145.
- [4] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, M. Lancz, *J. Catal.* 95 (1985) 567.
- [5] D. J. Darensbourg, C. Ovalles, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1603.
- [6] B. Bartos, H.-J. Freund, H. Kuhlenbeck, M. Neumann, H. Lindner, K. Müller, *Surf. Sci.* 179 (1987) 59.
- [7] A. Reller, C. Padeste, P. Hug, *Nature (London)* 329 (1987) 527.
- [8] W. Sachtler, *Proc. 8th Int. Congr. Catal. Berlin, Vol. 1*, Verlag Chemie, Weinheim (1984), p. 151.
- [9] C. Padeste, Ph.D. thesis, Universität Zürich, in progress.
- [10] C. Padeste, A. Reller, R. Schlögl, unpublished.
- [11] S. D. Morton, G. F. Lee, *J. Chem. Educ.* 45 (1968) 511, 513.
- [12] M. Maciejewski, A. Reller, *Thermochim. Acta*, in press.
- [13] J. O'M. Bockris, T. N. Veziroglu, *Environm. Conserv. 12* (1985) 105.
- [14] J. G. Richardson, *Speculat. Sci. Technol.* 9 (1986) 355.
- [15] R. Schlögl, K. Noack, H. Zbinden, A. Reller, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 627.



Bakterielle "CO<sub>2</sub>-Fixierung": Aufbau von Acetyl-Coenzym A ("aktivierte Essigsäure")

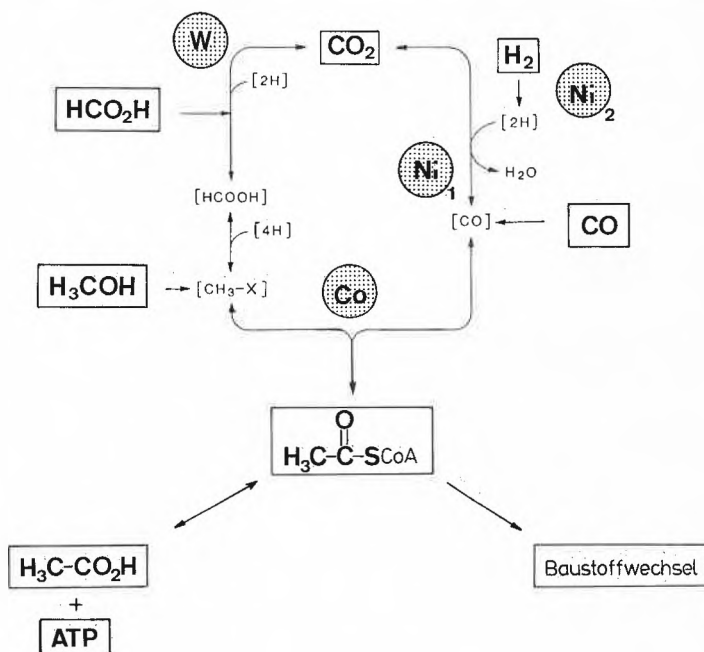


Fig. 2. Flow diagram illustrating the assembly of acetyl-coenzyme A («activated acetic acid») from carbon dioxide and molecular hydrogen in anaerobic acetogens (symbols for the metallo-enzymes: **W** = formate dehydrogenase; **Ni<sub>1</sub>** = carbon monoxide dehydrogenase; **Ni<sub>2</sub>** = hydrogenase; **Co** = corrinoid enzyme) [7, 10].

2. On the Role of Corrins

In a complex process, the intact methyl group from the corrin, carbon monoxide, and coenzyme A finally combine to acetyl-coenzyme A. Current interest centers on this latter set of reactions and on the question, in particular, on which metal site the hypothetical and crucial carbon-carbon bond forming step takes place [11, 13] (see Fig. 3): On one hand, (e. g.) cyanide inhibition studies have suggested, that the nickel enzyme need not be directly involved in the carbon-carbon bond forming reaction, a carbonylation of the methyl-corrinoid [13] (which would produce an acetyl-corrinoid of suitable reactivity for the thiolitic formation of acetyl-coenzyme A [14]). The alternative scheme, where the cobalt-bound methyl group is first transferred to the nickel center of the «carbon monoxide dehydrogenase», likewise has some experimental support from a carbonyl exchange reaction of acetyl-coenzyme A, that is catalyzed (albeit with low activity) by the nickel enzyme (alone) [11, 15].

Chemical precedent for the assembly of an acetyl group by a carbon-carbon bond forming reaction with the methyl group from a methyl-corrinoid so far has only been provided in the photoinduced carbonylation of methyl-cobalamin (1) to acetyl-cobalamin (2) (see Fig. 3 and 4) [14, 16]. However, this chemical carbonyl-insertion reaction at the corrin-bound cobalt center presumably follows a free radical mechanism, whose operation meanwhile has been made unlikely in the assembly of acetyl-coenzyme A in *Clostridium thermoaceticum* [17]: intact incorporation with (pre-

dominant) overall retention of configuration of the chiral methyl group (chiral by H,D,T-isotope label) from methyl-tetrahydrofolate into acetate was obtained by cell free extracts of this bacterium, which rather indicated the carbonylation to occur stereocontrolled and with an even number of inversions at the methyl-carbon. Such a stereochemical outcome would be plausible for the second mechanism, where a methyl group transfer from the corrin to the nickel enzyme would occur [11]. Further experimental work is required to this point.

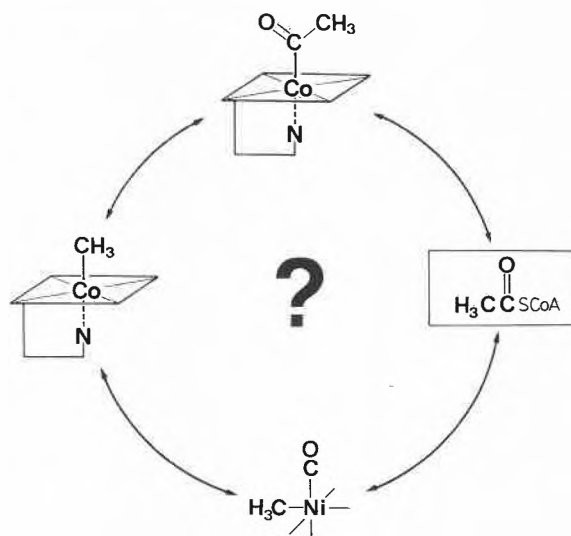


Fig. 3. Schematic illustration to the question concerning the carbon-carbon bond forming step of the «acetyl-coenzyme A pathway» [13, 16].

Interestingly, the enzymes that are characteristic of the «acetyl-coenzyme A pathway» for autotrophic fixation of carbon dioxide have been shown by Fuchs, Stupperich and others to operate correspondingly not only in acetogens, but also in a series of autotrophic methanogenic and sulfate reducing bacteria [7b, 8]. In addition, in the acetate degradation to methane and carbon dioxide in methanogens and to carbon dioxide in sulfate reducing heterotrophs the same set of reactions appears to be involved, but in reverse sense [7, 18].

In a wide range of anaerobic bacteria, a central role is given to the corrins in the autotrophic fixation of carbon dioxide and in the acetate degradation via the organometallic «acetyl-coenzyme A pathway» [7]. Indeed, in the acetogens, the organisms that foremost use this mechanism, corrinoids characteristically are abundant and, in some cases are found to make up for > 1% of the bacterial dry weight [10, 19], see Table 1). The corrinoids from acetogens, when isolated in their Co<sub>β</sub>-cyano form, were predominantly found not to be vitamin B<sub>12</sub> (3), but rather the related 5'-methoxybenzimidazolyl-cobamides (such as 4) [7c], the newly found 5'-methoxy-6'-methylbenzimidazolyl-cobamides (such as 5), or apparently even *p*-cresolyl-cobamides (such as 6), all differing from vitamin B<sub>12</sub> by their nucleotide base [19]. In several methanogens likewise large amounts of corrinoids were found, again not vitamin B<sub>12</sub>, but rather the related 5'-hydroxybenzimidazolyl-cobamides (such as 7) or 7'-α-adeninyl-cobamides (such as 8) [20]. These corrinoids were analyzed as membrane-bound in part, where they appear to function in methanogenesis, rather than in acetyl-coenzyme A synthesis [20c]. Also in some (but not all) of the investigated sulfur-metabolizing bacteria, significant amounts of corrinoids were found (mostly 5'-methylbenzimidazolyl-cobamides, such as 9 [21]). In several of these

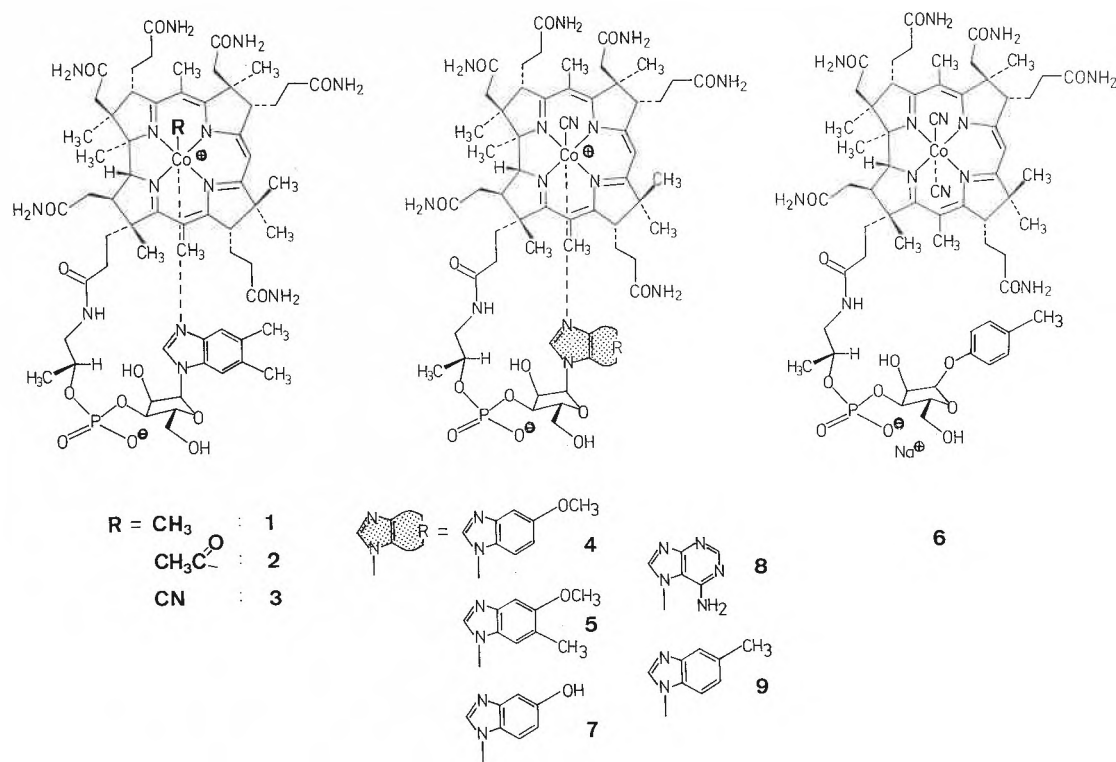


Fig. 4. Structural formulae of Co<sub>β</sub>-cyano forms of the corrins from methanogenic, acetogenic, and sulfur-metabolizing bacteria<sup>[19-21]</sup>.

bacteria, the quantity of the corrins found is large, but below detection in others (see Table 1<sup>[20c, 21]</sup>), apparently related to the operation (such as in *Desulfobacterium autotrophicum*<sup>[20c]</sup>) or absence (such as in *Desulfobacter hydrogenophilus*<sup>[20c]</sup> or *Thermoproteus neutrophilus*<sup>[22]</sup>) of the «acetyl-coenzyme A pathway».

While acetogens produce a spectrum of complete corrins, so far the corrins from methanogens (7 and 8) and from sulfur-metabolizing bacteria (9, mostly) are less diverse. This structural variety is remarkable, since the complete corrins play such a central role in the bacterial fixation of carbon dioxide via the «acetyl-coenzyme A

pathway». It appears to be a consequence first of all, of the biosynthetic availability of the corresponding nucleotide bases<sup>[23]</sup>. In addition, however, the nucleotide structure offers a twofold potential for adjusting the reactivity of the enzyme-bound corrin: firstly, the nucleotide coordination at the cobalt center directly affects the strength of the cobalt-carbon bond of corrins and their one-electron redox potentials<sup>[24]</sup>; secondly, the nucleotide can also contribute indirectly to the reactivity, by way of the structure-sensitive binding between the corrins and the apoenzyme (see e. g.<sup>[25]</sup>).

### 3. Unique Organometallic Chemistry in Nature

In several ways the «acetyl-coenzyme A pathway» is chemically unique among the known mechanisms for autotrophic fixation of carbon dioxide<sup>[1, 7-9]</sup>: It makes use of organometallic transformations, that are catalyzed by a series of oxygen-labile metallo-enzymes. Accordingly, it has been found only in anaerobic organisms, in anaerobic «archaeobacteria» in particular<sup>[7, 24]</sup>. Secondly, it not only provides a means for autotrophic fixation of carbon dioxide, but, in acetogens, also for the production of adenosine-triphosphate (ATP)<sup>[7]</sup>. Thirdly, the synthesis of glyceraldehyde-3-phosphate from carbon dioxide and hydrogen via this pathway consumes only ca. 3 ATP, considerably less than that by the «Calvin cycle» (9 ATP)<sup>[8]</sup>. This is made possible in part, by organometallic reactions with transition metal ions: their metal-carbon bonds typically are weak<sup>[26]</sup> and correspondingly appear to have a potential to provide «energy-rich» organic (functional) groups in nature.

The course taken by the («ancient enzymatic machinery»<sup>[27]</sup>) of the «acetyl-coenzyme A pathway» thus also exemplifies a remarkable and efficient path for the reduction of carbon dioxide, of interest in view of the ongoing search for ways to synthesize basic organic chemicals and «fuels» from carbon dioxide in an economic way.

*Acknowledgements:* I would like to thank Dr. Erhard Stupperich (Universität Ulm) and Prof. Dr. Rudolf K. Thauer (Universität Marburg an der Lahn) for fruitful co-operation and discussions.

Table 1. Corrin-content of selected methanogenic, acetogenic, and sulfur-metabolizing bacteria.

Organism <sup>a)</sup>	Corrin-content <sup>b, c)</sup> [nmol/g]	Cobamide-form <sup>d)</sup>	Ref.
<b>Acetogens:</b>			
<i>C. thermoaceticum</i>	440-1100	4	[7c, 10]
<i>C. formicoaceticum</i>	950	3, 5	[19]
<i>A. woodii</i>	460-870	3	[10, 19]
<i>Sporomusa ovata</i>	3100	6	[19]
<b>Methanogens:</b>			
<i>M. thermoautotrophicum</i>	75-120	7	[10, 20]
<i>Mr. arboriphilus</i>	270	7	[20b]
<i>Ms. barkeri</i>	310-560	7	[10, 20c]
<i>Mc. aeolicus</i>	600	8	[20b]
<i>Mc. thermolithotrophicus</i>	110	8	[20b]
<i>Ml. tindarius</i>	1400	7	[20b]
<b>Sulfur-metabolizers:</b>			
<i>D. autotrophicum</i>	40-200	9	[20c, 21]
<i>Db. propionicus</i>	150	9	[21]
<i>Dr. hydrogenophilus</i>	< 1	-	[20c]
<i>Ar. fulgidus</i> (VC-16)	100	9	[21]
<i>Dl. ambivalens</i>	15	3*	[21]
<i>Tl. acidophilum</i>	8	9*	[21]
<i>Tr. neutrophilus</i>	< 1	-	[21]

<sup>a)</sup> Abbreviations: C. = Clostridium, A. = Acetobacterium, M. = Methanobacterium, Mr. = Methanobrevibacterium, Ms. = Methanosarcina, Mc. = Methanococcus, Ml. = Methanlobus, D. = Desulfobacterium, Db. = Desulfobulbus, Dr. = Desulfobacter, Ar. = Archeoglobus, Dl. = Desulfurolobus, Tl. = Thermoplasma, Tr. = Thermoproteus. <sup>b)</sup> Amount (nmol/g dry bacterial weight) estimated UV/VIS-spectroscopically. <sup>c)</sup> Depends on nutritional conditions. <sup>d)</sup> Spectroanalytical analysis (\* assignment tentative).

Received: January 12, 1988 [FR 50]

- [1] a) M. Calvin, J.A. Bassham: *The Photosynthesis of Carbon Compounds*, Benjamin, New York (1962); b) A.L. Lehninger: *Prinzipien der Biochemie*, de Gruyter, Berlin (1987), p. 367, 707.
- [2] H.W. Heldt, U.I. Flügge, M. Stitt, *Biol. Unserer Zeit* 16 (1986) 97.
- [3] a) G. Gottschalk: *Bacterial Metabolism*, Springer Berlin (1979), p. 233; b) B.A. McFadden, in L.N. Ornston, J.R. Sokatch (Ed.): *Bacterial Diversity (The Bacteria, Vol. VI)*, Academic Press, New York (1978), p. 219; c) R.C. Fuller, in R.K. Clayton, W.R. Sistrom (Ed.): *The Photosynthetic Bacteria*, Plenum Press, New York (1978).
- [4] a) E. Stupperich, K.E. Hammel, G. Fuchs, R.K. Thauer, *FEBS Lett.* 152 (1983) 21; b) W.E. Balch, G.E. Fox, L.J. Magrum, C.R. Woese, R.S. Wolfe, *Microbiol. Rev.* 43 (1979) 260.
- [5] R.K. Thauer, G. Fuchs, *Naturwissenschaften* 66 (1979) 89.
- [6] J. Wiegel, M. Braun, G. Gottschalk, *Curr. Microbiol.* 5 (1981) 255.
- [7] a) H.G. Wood, S.W. Ragsdale, E. Pezacka, *Trends Biochem. Sci.* 11 (1986) 14; b) G. Fuchs, *FEMS Microbiol. Rev.* 39 (1986) 181; c) L.G. Ljungdahl, *Annu. Rev. Microbiol.* 40 (1986) 415.
- [8] G. Fuchs, E. Stupperich, *Physiol. Veg.* 21 (1983) 845.
- [9] L.G. Ljungdahl, in R.L. Blakley, S.J. Benkovic (Ed.): *Folates and Pterins*, Vol. I, Wiley, New York (1984), p. 555.
- [10] J.G. Zeikus, R. Kerby, J.A. Krzycki, *Science* 227 (1985) 1167.
- [11] H.G. Wood, S.W. Ragsdale, E. Pezacka, *FEMS Microbiol. Rev.* 39 (1986) 345.
- [12] a) I. Yamamoto, T. Saiki, S.-M. Liu, L.G. Ljungdahl, *J. Biol. Chem.* 258 (1983) 1826; b) J.L. Johnson, K.V. Rajagopalan, in R.L. Blakley, S.J. Benkovic (Ed.): *Folates and Pterins*, Vol. II, Wiley, New York (1985), p. 383.
- [13] a) R.K. Thauer, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 366 (1985) 103; b) G. Diekert, G. Fuchs, R.K. Thauer, in R.K. Poole, C.S. Dow (Ed.): *Microbial Gas Metabolism: Mechanistic, Metabolic, and Biotechnological Aspects*, Academic Press, New York (1985), p. 115.
- [14] B. Kräutler, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1053.
- [15] S.A. Raybuck, N.R. Bastian, L.D. Zydowsky, K. Kobayashi, H.G. Floss, W.H. Orme-Johnson, C.T. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3171.
- [16] B. Kräutler: *Zur biologischen Funktion der Vitamin B<sub>12</sub>-Derivate; Beziehungen zwischen Struktur und Reaktivität*, Habilitationsschrift, ETH Zürich (1985), p. 26.
- [17] H. Lebertz, H. Simon, L.F. Courtney, S.J. Benkovic, L. Zydowsky, K. Lee, H.G. Floss, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3173.
- [18] a) K. Laufer, B. Eikmanns, U. Frimmer, R.K. Thauer, *Z. Naturforsch. C42* (1987) 360; b) M.J.K. Nelson, K.C. Terlesky, J.G. Ferry, in H.W. van Verseveld, J.A. Duine (Ed.): *Microbial Growth on C<sub>1</sub>-Compounds* (Proc. 5th Int. Symp.), Nijhoff, Dordrecht (1987), p. 70.
- [19] E. Stupperich, H.J. Eisinger, B. Kräutler, *Eur. J. Biochem.*, in press.
- [20] a) B. Kräutler, J. Moll, R.K. Thauer, *Eur. J. Biochem.* 162 (1987) 275, and references therein; b) E. Stupperich, B. Kräutler, *Arch. Microbiol.* 149 (1988) 268; c) W. Dangel, H. Schulz, G. Diekert, H. König, G. Fuchs, *Arch. Microbiol.* 148 (1987) 52.
- [21] B. Kräutler, H.P. Kohler, E. Stupperich, unpublished.
- [22] a) C.R. Woese, *Microbiol. Rev.* 51 (1987) 221; b) G. Fuchs, E. Stupperich, *Syst. Appl. Microbiol.* 7 (1986) 364.
- [23] E. Stupperich, I. Steiner, H.J. Eisinger, *J. Bacteriol.* 169 (1987) 3076.
- [24] a) B. Kräutler, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 1268; b) B. Kräutler, *Chimia* 41 (1987) 277; c) B. Kräutler, in F. Glockling, P.J. Craig (Ed.): *The Biological Alkylation of Heavy Elements*, Roy. Soc. Chem. (London), in press.
- [25] T. Toraya, S. Fukui, in D. Dolphin (Ed.): *B<sub>12</sub>*, Vol. II, Academic Press, New York (1982), p. 233, and references therein.
- [26] J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 238.
- [27] G. Fuchs, E. Stupperich, in K.M. Schleifer, E. Stackebrand (Ed.): *Evolution of Prokaryotes*, Academic Press, New York (1985), p. 235.

# Fuel Cell Technology\*\*

Samuel Stucki\*

Since fossil fuels are likely to remain the main energy supply in the near future, conservative energy use and the application of highly efficient energy conversion processes are still the only way to alleviate the CO<sub>2</sub>-problem. It has long been recognized that «cold burning» of fuels in an electrochemical «fuel cell» results in an energy conversion with potentially very high efficiency. Fuel cells were first put to work with pure hydrogen as the fuel in space technology in the 1960's. The principles of the technology were developed during that time. The subsequent developments have focussed on terrestrial applications and on systems compatible with the use of fossil fuels. There is a large number of possible combinations of electrode and electrolyte materials to build a fuel cell. The five major types are discussed in the present article. The hitherto most advanced system is the phosphoric acid fuel cell (PAFC), which can be operated on reformed natural gas as the fuel; PAFC technology has been demonstrated on a 4.5 MW scale. More advanced fuel cell systems operating at temperatures above 600° C are expected to become an efficient and clean alternative to the established thermal processes in the production of electricity from coal. Fuel cell types operating at low temperatures are expected to play a future role in decentralized energy use, transportation, and «hydrogen technology».

## 1. Introduction

It has long been recognized that «cold burning» of fuels in an electrochemical cell results in an energy conversion with poten-

tially very high efficiency. So-called fuel cells were defined by Wilhelm Ostwald at the end of the nineteenth century: a fuel cell is an electrochemical cell, which transforms the chemical energy of a fuel and an oxidant into electric energy, whereby the electrode processes take place in an invariant system of electrodes and electrolyte<sup>[1]</sup>. The second part of this definition distinguishes fuel cells from primary and secondary batteries, where the electrode materials are usually identical with the fuel or the oxidant. Numerous attempts to apply the theoretical ideas to a practical

Samuel Stucki: Born 1944 in Ins (BE). Diploma in chemistry from Universität Bern, PhD thesis in the field of electrochemistry from 1970 to 1973 at the Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie with Prof. E. Schmidt. From 1973 to 1976 he worked at the Fritz-Haber-Institut in Berlin as a postdoctoral fellow with Prof. H. Gerischer. Since 1976 he has been working at the Brown Boveri Research Center in Baden, where he established an electrochemical research group. The main activities of his group have been in the fundamentals and the development of an advanced water electrolysis technology for hydrogen generation, electrocatalysis, new electrochemical processes, and more recently membrane separation processes.

cell have been made since the turn of the century. Most of the early attempts failed because of materials problems, which could not be mastered at that time, or because they were too ambitious in that they were trying to use «natural» fuels such as coal, gas, or petroleum directly.

The foundations of modern fuel cell technology were laid technically and scientifically in the 1950's: pioneering work on fuel cell technology was done by Bacon<sup>[2]</sup>, the fundamentals of electrochemical kinetics and electrocatalysis were established at the same time. The alkaline cell of Bacon was the first design to use porous gas electrodes for the synthetic fuel hydrogen and the oxidant (oxygen or air). The nickel electrodes, which were used as anodes and cathodes, had fine pores on the electrolyte side and coarse pores on the gas side. In this way it was possible, in a pressurized system, to establish the three-phase-boundary gas/liquid/solid which is important for the attainment of high current densities (see Section 2.3).

\* Correspondence: Dr. S. Stucki  
Asea Brown Boveri Forschungszentrum  
CH-5405 Baden

\*\* This article is based on a paper presented at the Workshop «Photochemical Transformation and Storage of Solar Energy; Conversion of CO<sub>2</sub> and Fuel Cells» in Kulturzentrum Appenberg in Zäziwil, November 9/10, 1987, organized by Prof. G. Calzaferri (Universität Bern), sponsored by the Bundesamt für Energiewirtschaft.

Bacon's cell served as a model for the fuel cell system selected by the American space administration (NASA) for their Apollo and later for their Space Shuttle programs. The American space program, in fact, brought about the first technical application of fuel cells. Cryogenically stored hydrogen and oxygen were used as reactants. The solid polymer electrolyte fuel cell (SPEFC), which was developed by General Electric, was used for power generation and drinking water production for the Gemini missions<sup>[3]</sup>. As its name implies, the solid polymer electrolyte fuel cell consists of a solid electrolyte, contacted by porous electrode structures. The solid electrolytes or rather, ion-exchange membrane materials available at that time were only of very limited stability. This was the main reason why they were ruled out for the subsequent Apollo program, which involved longer flights. Ion-exchange membrane cells were reinvestigated later, after a new class of highly chemically resistant membrane polymers became available.

The development work on alkaline cells, which had been started by a large number of competing companies, was largely given up after the successful landing on the moon. Some activity continued or was taken up later, especially in Europe (Siemens, ELENCO)<sup>[4]</sup>. In the USA, in an attempt to bring space technology down to earth, emphasis was shifted away from alkaline cells to the phosphoric acid cells and to the high temperature cells, which until today have remained the systems receiving most attention and funding. They will be discussed in more detail below. The reason for ruling out alkaline cell space technology for terrestrial applications is the inherent incompatibility of the alkaline electrolyte with the carbon dioxide present in any fossil-derived fuel and in the oxidant air. Although CO<sub>2</sub>-scrubbing from steam-reformed natural gas (a mixture of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>) can be done efficiently, the decision of the American funding agencies (DOE mainly) was to concentrate on systems, which would be compatible with CO<sub>2</sub>. Phosphoric acid fuel cells (PAFC) are today the most advanced systems for civilian energy conversion applications. PAFC systems of some ten megawatt per unit are expected to contribute to the electric utility market in the years to come, especially for local power generation in densely populated areas with restrictive immission regulations.

## 2. Fundamentals of Fuel Cell Reactions

### 2.1. Cell Characteristics

Fig. 1 shows the electrochemical processes taking place in a fuel cell with an acid electrolyte. Hydrogen gas is fed to the anode/electrolyte interface via the pores of the anode current collector structure. At the interface, hydrogen is oxidized and the

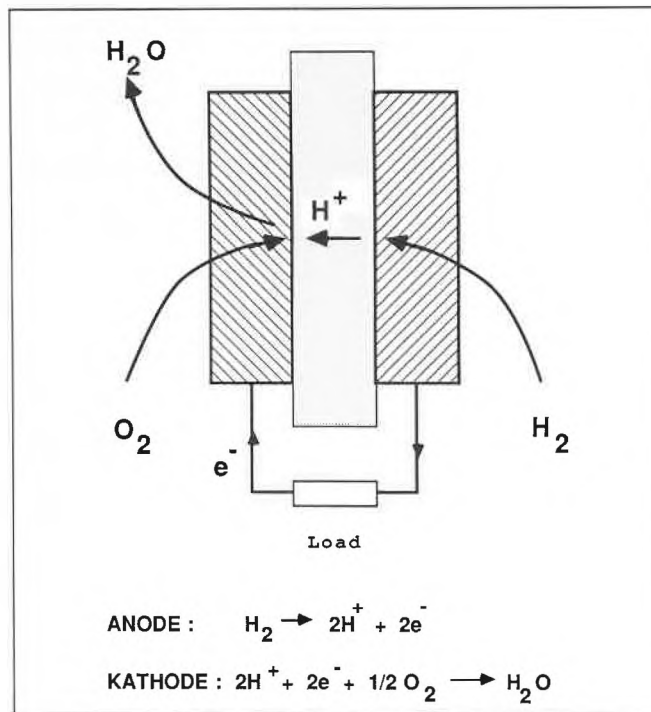


Fig. 1. Schematic representation of processes taking place in a fuel cell with acid electrolyte. Hydrogen gas is oxidized at the anode/electrolyte interface to hydrogen ions. The hydrogen ions are transported in the electrolyte to the cathode, where the reduction of oxygen gas to water completes the cell reaction. The processes build up an electric potential between the electrodes and electric current can be drawn, if the electrodes are connected via a load resistance.

hydrogen ions formed are transported by the electrolyte to the cathode, where molecular oxygen is reduced to water. The reaction product water is usually removed from the electrolyte by evaporation. The electric voltage, which the cell can produce optimally, corresponds to the free enthalpy change of the hydrogen combustion reaction:

$$U_{\max} = -\Delta G/nF$$

where  $\Delta G$ : free enthalpy change,  $n$ : number of electrons transferred by reaction equivalent,  $F$ : Faraday constant. If the cell is set up to produce finite currents, the cell voltage decreases due to irreversibilities in connection with the electrode reaction and electric conduction. This is visualized in Fig. 2: the current-voltage relationship of a fuel cell can be divided into basically three sections.

*Section I:* Losses due to irreversibility of the electrode reactions; the current depends exponentially on overvoltage ( $U - U_{\max}$ ). In hydrogen/oxygen cells the irreversibility can be localized at the cathode (oxygen electrode).

*Section II:* Linear region; the slope of the curve is mainly given by the ohmic resistance of the cell, i.e. by the electrolyte resistance.

*Section III:* Limiting current region. If the cell is operated using mixtures of reactant gases with inert gases (e.g. air as an oxidant or H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> as fuel), the current

may become limited by mass transfer to the electrodes.

Technical cells are operated with optimum power density in the linear part of the curve.

### 2.2. Temperature of Operation and Efficiency

The maximum efficiency of a fuel cell is usually related to the heating value of the fuel:

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

where  $\Delta H$ : enthalpy change,  $\Delta S$ : entropy change,  $T$ : temperature. For hydrogen/oxygen cells, the quotient  $T\Delta S/\Delta H$  is positive, i.e. the maximum attainable efficiency will decrease linearly (assuming  $\Delta S$  and  $\Delta H$  to be temperature independent) with increasing temperature from 84% at room temperature to 54% at 1000 °C. In spite of this, ongoing development trends are aiming at higher temperatures: 200 °C (PAFC), 600 °C (cells with molten alkali metal carbonates as electrolyte: MCFC), or even up to 900–1000 °C (cells with ceramic solid electrolytes: solid oxide fuel cells, SOFC). The reasons for raising the temperature, are:

- Ohmic losses and electrode irreversibilities decrease with increasing temperature.
- Electrode surfaces tend to be less prone to poisoning at elevated temperatures.

- c) Other fuels besides hydrogen can be processed in the cells at high temperatures (SOFC and to a certain extent MCFC).
- d) If the cells are operated at high temperature, the waste heat can be utilized in a subsequent thermal process (e.g. a steam turbine).

General disadvantages of raising the operating temperature of a fuel cell are increased materials problems (corrosion, embrittlement etc.) and the loss of cold start-up capability. In terms of electric efficiency, the thermodynamic losses at elevated operating temperatures are roughly

compensated for by the more reversible kinetics. Typical efficiencies, which can be reached by fuel cells of all types at economically feasible current densities, are in the order of 40 to 60% (related to the heating value of hydrogen).

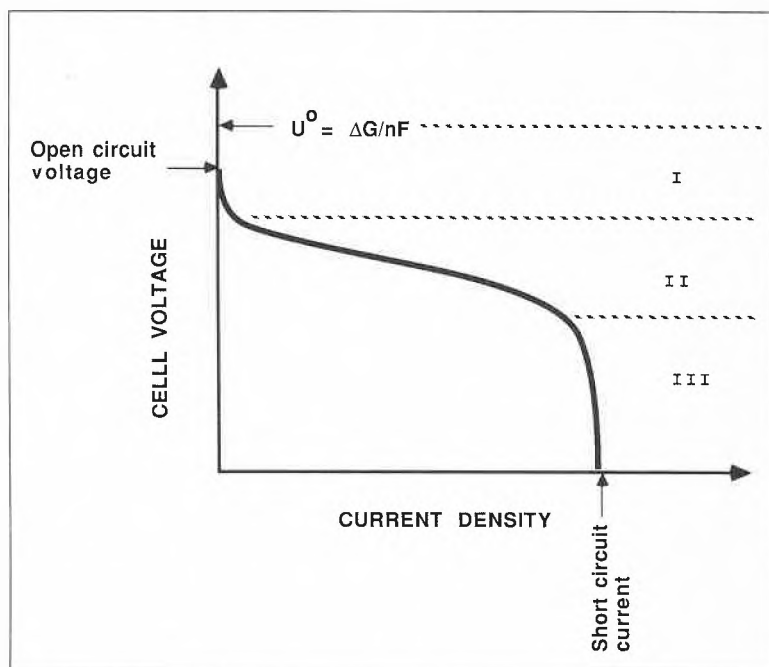


Fig. 2. Current/voltage characteristic of a fuel cell. The curve can be divided into three domains (dotted lines) according to the relative predominance of the processes limiting the efficiency of the cell with increasing current density: (I) At low current densities, the efficiency (i.e. the cell voltage) is limited by irreversibilities of the electrode reactions. (II) At intermediate current densities, the curve approaches a straight line, in this range the efficiency is limited by the ohmic resistance of the cell. (III) If the fuel cell is operated with mixtures of the electroactive and inert gases (e.g. air as oxidant and/or reformate as fuel), a limiting current is observed due to mass transfer limitations.

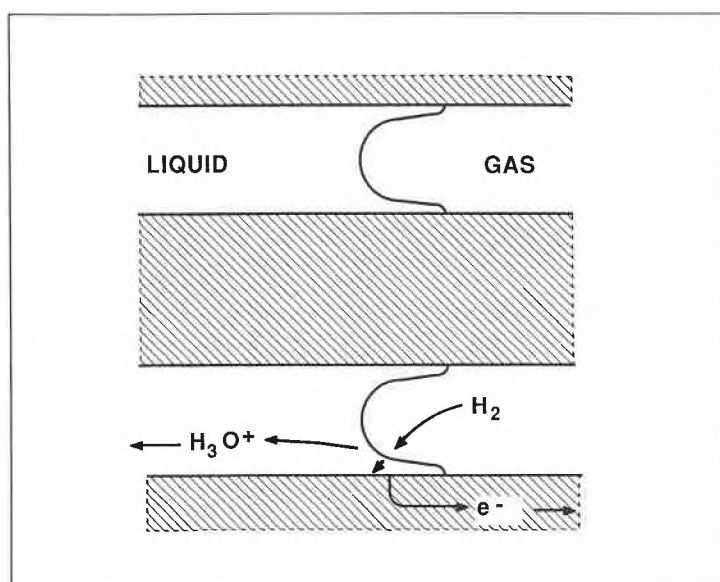


Fig. 3. Schematic cross section of a pore of a gas electrode. The reactive gas (formulated for hydrogen) reaches the reaction site by diffusing through a thin film of electrolyte which is wetting the walls of the pore.

### 2.3. Electrodes and Electrolytes for Fuel Cells

The main technological problem with fuel cell electrodes has been to provide fast transport of the reactant gases to the electrolyte/electrode interface. Under normal conditions, the gases are only slightly soluble in aqueous electrolytes (millimoles per liter). The transport-limited current would be impractically low if cells were operated in gas-saturated liquid electrolytes. The problem has been solved by using porous electrode structures exhibiting a so-called three phase boundary, which is characterized by short diffusion paths in the condensed phase (the diffusion path has to be much shorter than the diffusion layer at a solid surface in contact with a stirred electrolyte). Fig. 3 sketches the three phase boundary in a pore of a fuel cell electrode. Mass transfer from the gas phase to the electrode is believed to proceed mainly via the wetting meniscus where diffusion should be fastest. In an optimum electrode design, the reaction zone, i.e. the transition zone from gas to electrolyte, is engineered so that it coincides with the zone of highest catalytic activity, which normally means the zone with the highest concentration of noble metals. In order to control the position of the reaction zone in an electrode, different approaches are possible:

- For liquid electrolytes: By providing a dual porosity of wide and narrow pores, the liquid and gas phase will be distributed according to capillary forces, which strongly depend on pore diameter. A similar effect can be achieved by changing the wetting properties of the materials constituting the pore surfaces. The latter technique is applied in alkaline and phosphoric acid cells using poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) to provide water repellent pores.
- For solid electrolytes, the three phase boundary is fixed and defined by the geometry of the contacts between the electrode and the solid electrolyte.

The advantage of the liquid electrolytes is that the reaction zone usually seems to be more extended than in solid electrolyte designs. The disadvantage is that the reaction zone may migrate within the electrode during prolonged operation with the danger of the electrode either drying out or drowning. As a matter of fact, electrode wetting and drowning is one of the major phenomena limiting the useful life of cells with liquid electrolytes. Fuel cells with solid electrolytes (SPEFC and SOFC) are known to exhibit the best long-term performance of all systems.

## 2.4. Electrocatalysis

Electrocatalysis plays an important role in improving the performance of fuel cells. Both electrode reactions involve more than one electron transfer per molecule of reactant and hence involve adsorbed intermediates, the energy of which can be influenced by catalysis. Much fundamental work has been performed on the electrocatalysis of the hydrogen oxidation and the oxygen reduction reactions. The latter is technically of greater relevance because the oxygen electrode is known to contribute most of the polarization losses of low- to medium temperature cells and hence has more potential for improvement. It is beyond the scope of this review to cover the abundant literature on fuel cell electrocatalysis. The result of all these efforts at the present time seems to be that one still cannot do without noble metal catalysts for technically practicable cells. Considerable progress has, however, been made in terms of catalyst utilization (i.e. specific catalyst loadings) and advanced, bimetallic, noble metal based catalysts<sup>[5]</sup>.

## 3. Types of Fuel Cells

A large number of potential configurations of electrodes, electrolytes, and systems have been proposed in the literature. The systems that are being investigated and/or developed to a full scale are listed in Table 1. Emphasis is put on fuel cell systems with a potential for applications in the range from some ten kW to some MW. Excluded from this list are the direct methanol fuel cells (DMFC), which have been paid more attention recently, but which, according to most experts, will not play an important role in medium- to large scale energy conversion due to electrode irreversibilities at the fuel electrode<sup>[6]</sup>.

### 3.1. Alkaline Fuel Cells (AFC)

At moderate temperatures (below 200°C), the overvoltage for the oxygen reduction reaction using standard electrocatalysts is smaller in alkaline than in acidic media. Alkaline cells therefore achieve the highest efficiencies of all types of fuel cells, which makes them attractive for space applications. The most advanced

cells have been optimized for extremely high power density and high efficiency: cell voltages of 0.8 V at 5A/cm<sup>2</sup> have been achieved with cells operating at 150 °C and a pressure of 10 bar. These data correspond to a power density of 40 kW/m<sup>2</sup> with an efficiency of 55%. These cells have not, however, been optimized with respect to cost: only expensive materials withstand the operating conditions of such cells. Low-cost AFC's for terrestrial applications have been developed by various laboratories. Most of the work on alkaline cells was performed in the 1960's and has been discontinued since. The Belgian-Dutch consortium ELENCO are about to demonstrate AFC technology for transportation (buses)<sup>[7]</sup>.

Alkaline cells rely on pure hydrogen as a fuel. The availability and cost of clean hydrogen will decide whether AFC will play an important role in the future. A Swedish study has come to the conclusion that the removal of CO<sub>2</sub> and catalyst poisons from a coal gas could be done competitively in order to operate low-cost AFC's using coal as a primary fuel. Certainly AFC technology could become important in a «Hydrogen Energy System», where the major source of hydrogen would be water electrolysis<sup>[4]</sup>.

### 3.2. Ion-Exchange Membrane Fuel Cells (IEMFC)

The solid polymer electrolyte cell (SPEFC) was the first cell which was used in a space mission. The cell consists of an ion-exchange membrane, contacted on both sides by catalyst layers acting as the gas electrodes. The key element of the technology is the ion-exchange membrane. The first cell had a limited lifetime because the membrane materials (sulfonated polystyrene) did not withstand the reactive intermediates present at the surface of the electrocatalysts during operation of the cells. A breakthrough in membrane technology was the development of highly resistant perfluorinated cation-exchange membranes (Nafion, DuPont) which led to new applications of the basic membrane cell design in processes like chlor-alkali electrolysis and water electrolysis<sup>[8]</sup>. Although the membrane fuel cells using Nafion membranes are considered to be the most reliable technology in terms of long-term stability, exhibiting at the same time good efficiencies at quite high power den-

sities, the system has not been developed for purposes other than military. The reasons for this are the high costs of membranes and high catalyst loadings in the classical design of the cell<sup>[5]</sup>. Recent progress in reducing catalyst loadings of membrane cells by a factor of almost 10 and the development of a new membrane by Dow<sup>[9]</sup>, with much improved performance in terms of power density of the cell, call for a re-evaluation of the membrane fuel cell for non-military applications. Using the new membrane from Dow Chemical, the Canadian development group BTC<sup>[9]</sup> have been able to increase the power density of the cell by a factor of 4. This means a drastic reduction of specific cell costs.

Membrane cells have been discussed for regenerative applications, i.e. they can basically be operated in both the fuel cell mode and in the electrolyzer mode, provided that suitable electrocatalysts can be found. This possibility would open up the use of such a system for energy storage. Energy storage efficiencies of up to 50% should be possible. This application is still far away from being achieved.

The most promising applications of the membrane fuel cell are in the area of small-scale (a few hundred kW) decentralized electricity and heat co-generation for buildings and possibly for transportation.

### 3.3. Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC)<sup>[10]</sup>

Phosphoric acid fuel cells have been developed in USA by United Technologies, Engelhardt, and Westinghouse since the early 1970's. Japanese developers started ambitious programs later, with the goal of commercializing the technology within the next decade.

The main components of the cell are made from carbon (i.e. the electrode structures and the bipolar separator plates separating individual cells in a bipolar cell stack). The electrolyte is phosphoric acid with a few percent of water dissolved in it. The electrolyte is immobilized in a porous inert matrix made of a silicon-based material. Cells have been scaled up to an electrode area of 10 ft<sup>2</sup> (≈ 1 m<sup>2</sup>). An extensive demonstration program has been initiated: a 4.5 MW demonstration plant was successfully built by UTC and operated in Tokyo; a 11 MW demonstration plant is planned for the immediate future. A number of plants in the power range from 40 to 200 kW has been operated at various sites (co-generation of heat and electricity in large buildings). The fuel considered for use in phosphoric acid cells has been natural gas exclusively.

A typical PAFC power plant consists of a steam reformer, the fuel cell stack, and a DC/AC-converter (see Fig. 4). The steam reformer, which produces a hydrogen/carbon dioxide mixture from methane, operates with steam from the fuel cell. The steam reforming process runs at a temperature of ca. 500 °C. The extra heat required

Table 1. Types of fuel cells.

Type	Electrolyte	Temperature [°C]	Electrodes	Fuel
Alkaline (AFC)	NaOH, KOH - circulating - matrix	80-150	C, Pt, Ag, Pt/Au	H <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> -free)
Membrane (IEMFC, SPEFC)	Ion-exchange membrane, aqueous	80-100	C/Pt	H <sub>2</sub>
Phosphoric acid (PAFC)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , matrix	≈ 200	C/Pt	H <sub>2</sub> , CO traces
Molten Carbonate (MCFC)	Li <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , matrix	650	Ni, NiO	H <sub>2</sub> , CO, (CH <sub>4</sub> )
Solid Oxide (SOFC)	ZrO <sub>2</sub> -ceramic	800-1000	Ni, cermet, oxide	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>

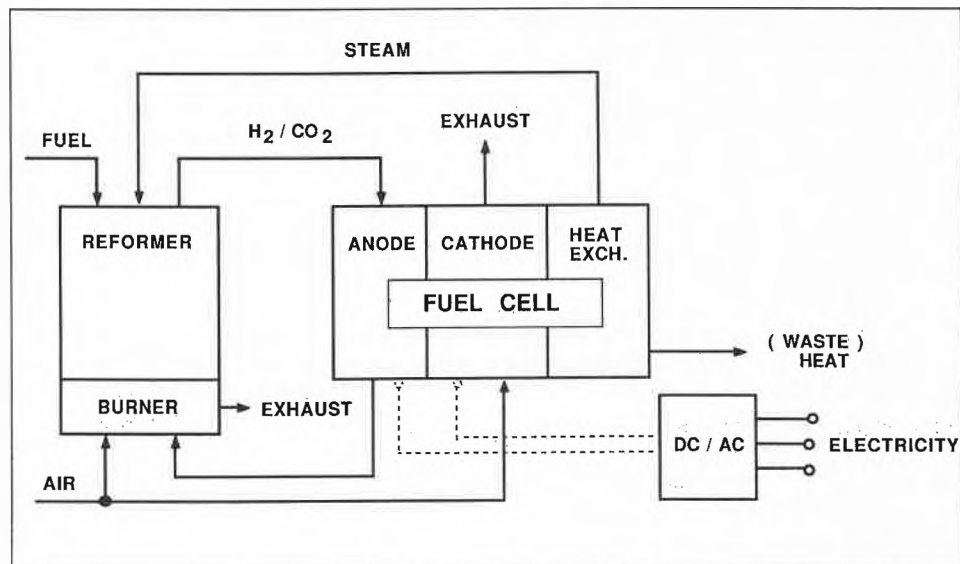


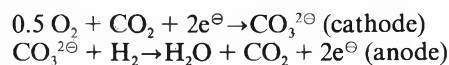
Fig. 4. Simplified flow-sheet of a fuel cell (PAFC) power plant operating with natural gas as a fuel. The energy input required by the fuel processing unit (steam reformer) is provided by the fuel cell: the off-gas from the fuel electrode, which is not completely depleted of hydrogen, is burned to provide the necessary temperature of the reformer. Steam is produced from the fuel cells cooling loop.

by the process is provided by burning the excess hydrogen from the anode exhaust of the fuel cell. The overall efficiency of a PAFC power plant, related to the heating value of the methane, has been demonstrated to be in the order of 42%.

### 3.4. Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC) <sup>[10]</sup>

As with most of the presently investigated fuel cell systems, the roots of the MCFC go back to the 1950's. The first work on that system was performed in Holland in Ketelaar's laboratory<sup>[11]</sup>. The MCFC has been taken up since by a number of developers in USA and Japan; more recently, European programs have been initiated.

The MCFC operates at 600 °C and uses, as its name implies, a  $K_2/Li_2CO_3$ -eutectic as the electrolyte. The chemistry of the MCFC is somewhat different from the other fuel cell systems: the electric current transports a stoichiometric amount of  $CO_2$  through the electrolyte from the cathode to the anode according to the reaction scheme



This implies that the cell has to be operated with recycling of carbon dioxide, which is available from the fuel processing unit. It is clear that the MCFC is designed for use with fossil fuels, mainly coal gas. It is compatible with CO, unlike the PAFC, which can easily be poisoned by CO levels above a few ppm. Recent developments are also focussing on the incorporation of reforming catalysts into the cell stack, which will

ultimately lead to a system capable of being operated directly with natural gas.

The development of MCFC technology still requires extensive basic research, mainly connected with materials problems. The carbonate melt is very corrosive and improved materials for both the electrodes and the electrolyte matrix are required. MCFC technology is not expected to be available on a commercial scale before the

turn of the century. Clearly the development of MCFC technology aims at larger power plants, where its main advantages, i.e. the possibility of utilizing coal and the use of the relatively high temperature level of the exhaust in a steam turbine, can be exploited.

### 3.5. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) <sup>[10]</sup>

Yttria-stabilized zirconia exhibits ionic conductivity for oxygen ions at temperatures above 800 °C, which is sufficient for it to be applied as an electrolyte in a high temperature fuel cell. Using high temperatures brings several advantages, such as reduced restrictions on the choice of fuels and utilization of waste heat (see Section 2.2). The combination of these advantages with the good stability of a cell design using a solid electrolyte makes this system look very attractive for power plant applications.

Electrolyte and electrodes of a SOFC consist of ceramic materials: zirconia is the main constituent of the oxygen ion conducting electrolyte, the cathode is usually a conducting oxide with perovskite structure, the anode is made from a Ni cermet. Modern designs of the cell apply the electrode/electrolyte composite structure layer as thin ceramic films on top of a porous substrate. Fig. 5 shows the tubular design which is employed by the now leading developer of SOFC technology (Westinghouse). Bundles of such tubes are connected to a SOFC battery in the pilot design. Many problems remain to be solved in SOFC technology. They have to do

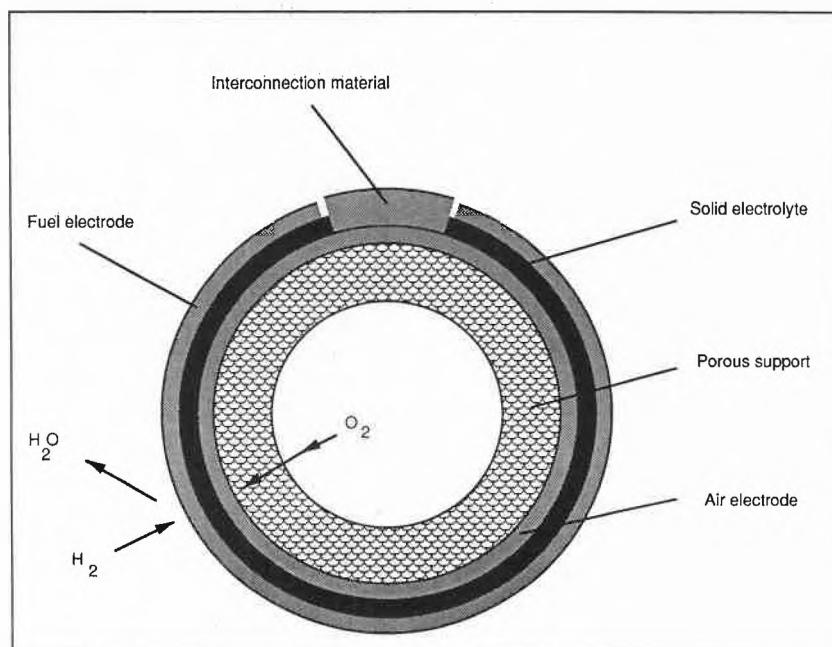


Fig. 5. Cross section of a solid oxide fuel cell (SOFC). The electrodes and the electrolyte are formed by successive thin ceramic layers on a porous carrier tube (Westinghouse design). The electric contact to the inner electrode is made by an electronically conducting interconnecting material.

mainly with the scale-up of the modules, the stability and conductivity of interconnecting materials (i.e. the electronically conducting leads from cell to cell and eventually to the electric bus bar at ambient temperature), and with advanced ceramic processing technologies to ensure high reliability of the mechanically delicate structures.

If successful, the SOFC technology seems to be the most promising technology in advanced power generation from fossil resources. Efficiencies up to 65% for combined cycle power plants with coal gasification, SOFC, gas turbine, and steam turbine as consecutive steps have been projected. Solid oxide cells can also be operated in the electrolysis mode, splitting steam into oxygen and hydrogen, without major changes in the cell design.

#### 4. Economic Considerations and Conclusions

The previous sections have shown that fuel cell technology, which allows efficient and environmentally safe conversion of fossil fuels into electric energy, is already available. It has a potential for further improvement in the future with the implementation of the more advanced technologies under investigation. The commercialization of fuel cells on a significant scale will depend on their economic competitiveness with the established thermal energy conversion processes.

The cost of producing 1 kWh of electric energy depends on the cost of the primary fuel necessary to produce this energy and on the investment cost of the energy conversion device. Since fuel cells promise better efficiencies, their competitiveness will increase with increasing cost of fossil fuels.

The decisive cost factor however is the specific investment cost. The specific cost of PAFC systems at present is in the order of 5500 \$/kW of installed capacity<sup>[12]</sup>. This figure is far too high to be competitive with gas turbine technology. An important fraction of the total cost is the cost of the cell stack. Due to the modular design of fuel cells, the specific stack cost is not dependent on the scale of the system, contrary to thermal machines, which show a considerable cost regression with scale. The cell stack is, however, the part of a fuel cell plant which offers most potential for cost reductions. The individual cells of any one of the techniques discussed above lend themselves to mass production with consequent cost reductions (as an example: a 10 MW PAFC plant will incorporate some 7000 identical cells of 1 m<sup>2</sup> each). The projected cost of PAFC technology will reduce to 1000 \$/kW or less with mass production. Of course, mass production can only be introduced if a demand for large quantities of fuel cells already exists. This will only be the case if fuel cells are sufficiently economic – a chicken-and-egg dilemma! In any case, it will cost a large sum to subsidize the technology until its costs have come down enough to be competitive. Estimates of the sums required for PAFC technology to break even are in the order of 500 Mio \$ over the next 15 years<sup>[13]</sup>.

Those cell costs, which cannot be reduced by mass production, are mainly the material costs of the cell components. Here, further research and development will be needed which focuses on reducing the quantity of expensive materials (in particular noble metals) and on increasing the specific power output of the cells (kW per m<sup>2</sup> or better per kg of cell material). The latter objective can be attained by optimizing the electrolyte with respect to conduc-

tivity. The example of the membrane fuel cell (Section 3.2) shows that an improvement in the electrolyte can bring about a marked improvement in the process economy<sup>[9]</sup>.

The costs of the peripheral equipment of a fuel cell power plant (fuel reformer, electric power conditioner, etc.) are more or less accessible to reliable costing, since these parts represent established technology. The fuel processing unit is one of the components that conventional thermal engines can do without and which therefore adds to the bill of a fuel cell system. On the other hand, a fuel cell plant using decontaminated hydrogen as a fuel will not need any flue gas treatment. Again, it seems that more stringent ecological legislation will favor the fuel cell.

Received: January 7, 1988 [TR 24]

- [1] W. Ostwald, *Z. Elektrochem.* 1 (1894) 122.
- [2] F. T. Bacon, *BEAMA J.* 6 (1954) 61.
- [3] L. W. Niedrach, W. T. Grubb, in W. Mitchell (Ed.): *Fuel Cells*, Academic Press, New York (1963), p. 253.
- [4] H. Cnobloch, G. Richter, *VDI Ber.*, Nr. 602 (1987) 217.
- [5] S. Penner (Ed.): *Assessment of Research Needs for Advanced Fuel Cells* (by the DOE advanced fuel cell working group), US Department of Energy (1985).
- [6] D. S. Cameron, G. A. Hards, B. Harrison, R. J. Potter, *Platinum Met. Rev.* 31 (1987) 173.
- [7] H. van den Broeck (Ed.): *Fuel Cell Technology and Applications*, extended Abstracts of the Int. Seminar in Den Haag, NL, October (1987), p. 247.
- [8] W. Grot, *Chem. Ing. Tech.* 44 (1972) 167.
- [9] G. A. Eisman, in Ref. [7], p. 287.
- [10] US Department of Energy: Report DOE/METC-86/0241 *Fuel Cells* (1986).
- [11] G. H. Broers, PhD Thesis, University of Amsterdam (1958).
- [12] D. M. Rastler, in Ref. [7], p. 155
- [13] P. Hite, in Ref. [7], p. 197.

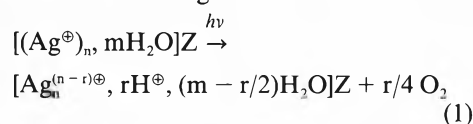
# Interaction of Carbon Dioxide with Silver Zeolites\*\*

Jürg Baumann, Robert Beer, and Gion Calzaferri\*

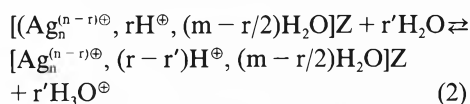
**Abstract:** Photooxidation of water to O<sub>2</sub> and of Cl<sup>⊖</sup> to Cl<sub>2</sub> by Ag<sup>⊕</sup>-exchanged zeolite A is briefly reviewed. Thermodynamic considerations concerning the free energy storage during these reactions are given. Interaction of CO<sub>2</sub> with Ag<sup>⊕</sup>-exchanged zeolite A of various Ag<sup>⊕</sup> content, in the original and partially reduced state, is probed by in situ FTIR transmission spectroscopy. Chemisorbed, carbonate-like species are found in samples of low silver content. The CO<sub>2</sub> physisorption capacity is lowest for highly Ag<sup>⊕</sup>-exchanged samples. After removing the physisorbed CO<sub>2</sub> by evacuation, a small amount of weakly bound CO<sub>2</sub> remains in the zeolite. Its ν<sub>3</sub> (asymmetric stretching) frequency is cation dependent, reflecting some specific interaction with the cations. On chemical reduction of the Ag<sup>⊕</sup>, the amount of weakly bound CO<sub>2</sub> markedly increases, accompanied by spectral changes of the ν<sub>3</sub> band of CO<sub>2</sub>.

## 1. Photochemical Reduction of Silver Zeolites

Zeolites have become a widely used class of materials for diverse applications as heterogeneous catalysis, selective gas adsorption, ion exchange, and others. Their properties are related to two facts: (i) The zeolite structure determines the size and connectivity of the internal cavities and acts as an effective size selector for molecules to be adsorbed. (ii) The nature of the cations, which balance the negative charge of the zeolite framework, determines electronic properties of the system and the occurrence of specific interactions with adsorbates. It has been known for some time that silver-exchanged zeolites are light sensitive and turn grey or black after prolonged irradiation. Qualitative and later quantitative photochemical experiments<sup>[1,2]</sup> have clearly shown that on illumination of silver zeolites in aqueous dispersion the Ag<sup>⊕</sup> ions are reduced to Ag<sup>0</sup> and molecular oxygen is evolved according to

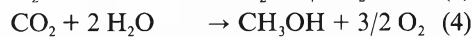
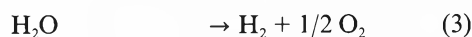


followed by partial transfer of the zeolitic protons to the solution, which results in a measurable decrease of pH.



(Z represents the negatively charged zeolite lattice).

This photoreaction is an interesting candidate for photochemical conversion of solar energy because any of the three following energy storage reactions involves the oxidation of water to molecular oxygen:



To produce O<sub>2</sub>, 4 redox equivalents per molecule have to be transferred, a requirement which necessitates the existence of some kind of charge storage device. The zeolite matrix appears to efficiently mediate this multiple charge transfer.

After establishing the products of reaction (1), a detailed quantitative investigation of the spectral sensitivity was undertaken<sup>[2]</sup> with the surprising result that a self-sensitization takes place: the further the reaction proceeds, the more the sensitivity shifts from initially UV to visible wavelengths out into the red range. This brings up the question about the fate of Ag<sup>0</sup> in the zeolite. As clearly demonstrated by the self-sensitization, new chromophores are produced with bathochromically shifted absorption in the process of the photoreaction. They are themselves able to drive the photoreaction if they get excited. Quantumchemical calculations at the Extended Hückel level of silver ions in zeolitic environments have provided the necessary theoretical background to understand the nature of the electronic transitions<sup>[3]</sup>. It was found that the lowest energy transition is of charge transfer type, exciting an electron from orbitals mainly localized on zeolite oxygen atoms to the silver ion which is coordinated to the zeolite. In addition, bathochromic shifts are predicted by these calculations if interaction among silver atoms within the zeolite is taken into account. The self-sensitization phenomenon can therefore be rationalized by the photoinduced formation of partly reduced silver clusters which absorb at longer wavelengths. Formation of silver clusters in zeolites under thermal treatment, under dehydration, and chemical reduction is known from ESR spectroscopy<sup>[4]</sup>, from single crystal X-ray structure analysis<sup>[5]</sup>, and has been inferred from far infrared spectroscopic results<sup>[6]</sup>.

In a later study it was observed that silver zeolites are also capable of photo-producing Cl<sub>2</sub> if dispersed in a 0.2 M

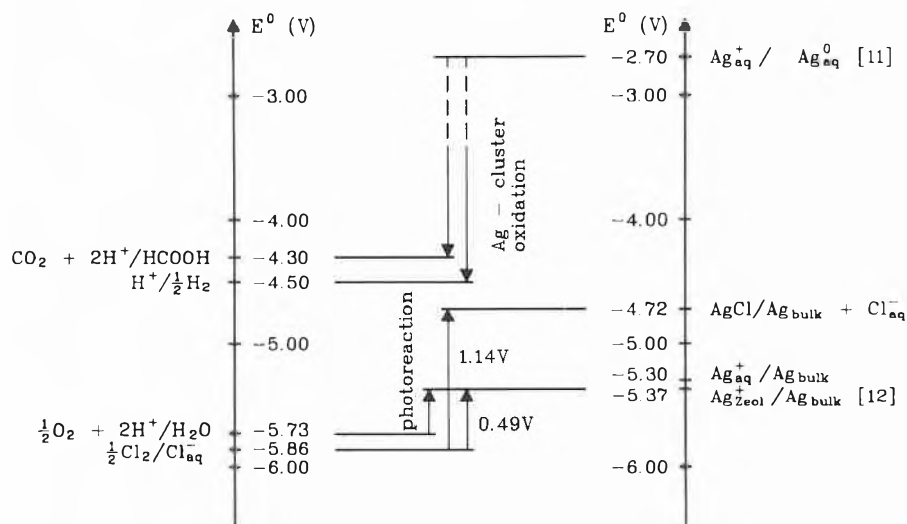
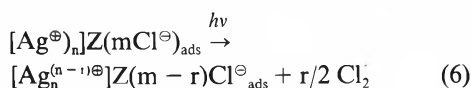


Fig. 1. Standard redox potentials<sup>[8]</sup> of some redox couples, referenced against the free electron in vacuum.

\* Correspondence: Prof. Dr. G. Calzaferri  
Institut für Anorganische, Analytische und  
Physikalische Chemie  
Universität Bern  
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

\*\* This article is based on a paper presented at the Workshop «Photochemical Transformation and Storage of Solar Energy; Conversion of CO<sub>2</sub> and Fuel Cells» in Kulturzentrum Appenberg in Zäziwil, November 9/10, 1987, organized by Prof. G. Calzaferri (Universität Bern), sponsored by the Bundesamt für Energiewirtschaft. - The work described therein is part of grant NEFF 329, financed by the Schweizerischer Nationaler Energieforschungsfonds. Beate Waldeck is gratefully acknowledged for some of the measurements.

aqueous KCl solution of low pH<sup>[7]</sup>. Similarly as in the water oxidation (1), self-sensitization occurs. The reaction can be formulated as

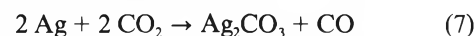


An important question always to be asked in solar energy conversion systems is whether thermodynamically energy storage is achieved in a given photoreaction. In case of the  $\text{Cl}^{\ominus}$  oxidation, this question has an unambiguous positive answer. In Fig. 1 there is a collection of some standard redox potentials, either experimentally known<sup>[8]</sup> or estimated, which are pertinent to this work. These data are referenced to the electron in vacuum, thus the normal hydrogen electrode has a potential of  $-4.5 \text{ V}^{[9]}$ . In estimating the free energy of reaction (6) two assumptions are introduced. As far as the state of reduced  $\text{Ag}^0$  is concerned, we take the most pessimistic case that the bulk state is reached. The state of the educt  $\text{Cl}^{\ominus}$  is expected to be intermediate between  $\text{Cl}^{\ominus}_{\text{aq}}$  and  $\text{AgCl}$ . It has been pointed out<sup>[7]</sup> that  $\text{Cl}^{\ominus}$  can, for electrostatic reasons, hardly enter the zeolite cavities where it could form  $\text{AgCl}$  aggregates.  $\text{Cl}^{\ominus}$  will therefore be adsorbed at the external surface where also the electron transfer takes place, forming an adsorbate of stability between  $\text{Cl}^{\ominus}_{\text{aq}}$  and  $\text{AgCl}$ . Taken these considerations one obtains a potential difference corresponding to the stored free energy of  $5.86 - 5.37 \text{ V} = 0.49 \text{ V}$  for the hydrated  $\text{Cl}^{\ominus}$  as educt, and  $5.86 - 4.72 \text{ V} = 1.14 \text{ V}$  for  $\text{AgCl}$  as educt. Energy storage is thus accomplished even under the worst case approximations. The feasibility of an unsupported  $\text{AgCl}$  layer to photochemically produce  $\text{Cl}_2$  has recently been demonstrated<sup>[10]</sup> and photopotentials between the illuminated  $\text{AgCl}$  electrode and a Pt or graphite counterelectrode exceeding  $1 \text{ V}$  in open circuit have been measured. With such a high driving force it is very noticeable that reoxidation of the photochemically produced  $\text{Ag}^0$  is kinetically strongly hindered. In contrast to chlorine production, the energetics of water oxidation (1) is pH dependent and endergonic only at low pH, if again bulk silver is the reaction product. Energy storage in this reaction does therefore highly depend on the actual form of the reduced silver species. The redox potential of finely dispersed silver atoms and clusters in the zeolite is now of interest. Since coordination of  $\text{Ag}^{\oplus}$  in the zeolite is partly by water molecules, partly by framework oxygen, the solvation energies may be approximated by those in water. The standard redox potential of  $\text{Ag}^{\oplus}/\text{Ag}^0$  in water has been estimated to be  $-2.7 \text{ V}^{[11]}$ , the  $\text{Ag}^0$  atom in water thus being an extremely strong reductant. With increasing cluster size a gradual decrease of the standard potential is expected until the value  $-5.3 \text{ V}$  for  $\text{Ag}^{\oplus}/\text{Ag}_{\text{bulk}}$  is reached.

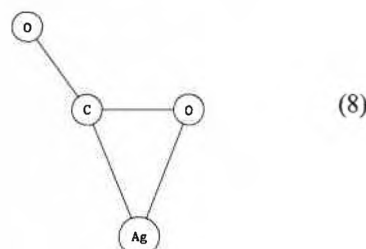
## 2. Interaction of $\text{CO}_2$ with $\text{Ag}^0$

The silver zeolite systems described in Section 1 provide the difficult step of photoinduced water oxidation. However, in order to make them usable solar energy conversion devices, the reduced silver needs to be reoxidized. From a thermodynamic point of view, finely dispersed, reduced silver clusters should be able to reduce  $\text{H}^{\oplus}$  or  $\text{CO}_2$  (Fig. 1).  $\text{H}^{\oplus}$ -reduction has been achieved at temperatures above  $600^\circ\text{C}$  whereby  $\text{H}_2$  was evolved so that the splitting of water into  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$  could be completed<sup>[1]</sup>. We are currently studying other ways to reoxidize  $\text{Ag}^0$  species either thermally or photochemically with the aim to produce in this step a fuel of high energy content. More specifically, we have concentrated on the interaction of  $\text{CO}_2$  with silver zeolites of different reduction degrees. Several experimental results have led to this choice.

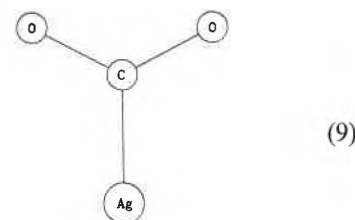
$\text{CO}_2$ , although an apolar molecule as a whole, possesses a remarkable bond dipole moment of  $1.33 \text{ debye}^{[13]}$  which makes the carbon atom a strong Lewis acid. An interesting experiment<sup>[14]</sup> showed that  $\text{CO}_2$  can react with a silver surface at room temperature to silver carbonate and  $\text{CO}$  if the silver is mechanically activated by continuous grinding:



The free enthalpy  $\Delta G$  of this reaction is  $212 \text{ kJ/mol}$  and thus comparable with the  $228 \text{ kJ/mol}$  required for water photolysis. It can be speculated that the microscopic basis of this reaction are small silver particles formed on the surface by the mechanical treatment which have a lower work function than the bulk silver. This would correspond to the situation of the redox couple  $\text{Ag}_m^{\oplus}/n\text{Ag}^{\oplus}$  ( $m < n$ ) in water or zeolitic environment where we have presented evidence that silver clusters of low nuclearity are expected to be strongly reducing. The third piece of information are matrix isolation studies by *Ozin et al.*<sup>[15]</sup> They found, using UV/VIS, Raman, and IR spectroscopy that codeposition of  $\text{CO}_2$  and Ag atoms or the mixture  $\text{Ar}/\text{CO}_2/\text{Ag}$  at low temperature results in formation of a single, weakly bound  $\text{Ag}(\text{CO}_2)$  molecule which has four new absorptions in the UV and blue region. The geometry of the  $\text{Ag}(\text{CO}_2)$  molecule is given<sup>[15]</sup> by the structure



which was derived from Extended Hückel molecular orbital (EHMO) calculations, with an OCO angle of  $125^\circ$ . EHMO calculations performed in our laboratory<sup>[16]</sup>, however, gave the following symmetric structure as being most stable:



The OCO angle is also  $125^\circ$  and structure (9) is by  $0.1 \text{ eV}$  more stable than (8). The orbital stabilization energy of (9) is  $1.95 \text{ eV}$  so that this molecule can be regarded as fairly stable.

## 3. FTIR Characterization of $\text{CO}_2$ Adsorbed on Zeolite A

It has been realized some time ago that  $\text{CO}_2$  adsorption on alkali and alkaline earth cation exchanged zeolites A and X can lead to both physisorbed and chemisorbed species<sup>[17,18]</sup>. The latter are stable at temperatures exceeding  $200^\circ\text{C}$ . IR spectroscopy has proven invaluable in discriminating between the two types of adsorbates: physisorbed, weakly interacting  $\text{CO}_2$  is best identified through its strong asymmetric stretching vibration  $\nu_1$  in the range  $2340\text{--}2360 \text{ cm}^{-1}$  while new bands appear between  $1200$  and  $1700 \text{ cm}^{-1}$  for the chemisorbed species. Several structural propositions have been given for this chemisorbed  $\text{CO}_2$ ; at the current state of knowledge we prefer the term «carbonate-like species».

A recent study of  $\text{CO}_2$  adsorption on completely dehydrated  $\text{Na}_{12}\text{A}$  zeolite<sup>[19]</sup> has provided adsorption isotherms at low coverage and initial heats of adsorption for the physisorption only. However, no data for  $\text{CO}_2$  adsorption on  $\text{Ag}^{\oplus}$ -exchanged zeolites could be found in the literature.

We therefore extended  $\text{CO}_2$  adsorption studies to pure  $\text{Ag}^{\oplus}$ - and mixed  $\text{Ag}^{\oplus}/\text{Na}^{\oplus}$ -zeolites A, using FTIR transmission measurements to monitor adsorbed species. The sample preparation as well as the transmission spectrum of room temperature dehydrated  $\text{Na}_{12}\text{A}$  and  $\text{Ag}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{A}$  from  $20$  to  $13800 \text{ cm}^{-1}$  have been discussed elsewhere<sup>[20]</sup>. Briefly, self-supporting, undiluted zeolite disks of about  $20 \mu\text{m}$  thickness are prepared. A high vacuum cell attached to a BOMEM DA3 FTIR spectrometer has been constructed which allows in situ evacuation, heating, cooling, gas loading, and illumination with visible or UV light. All spectra presented here have been recorded with a resolution of  $2 \text{ cm}^{-1}$ . They are unsmoothed spectra which have, for ease of comparison, been numerically scaled to a constant sample thickness of  $20 \mu\text{m}$ . Intensities between different samples are therefore comparable within the accuracy of the thickness determination which is estimated to be  $\pm 20\%$ . We have made no attempt to completely dehydrate our samples; after several hours evacuation at  $10^{-6}$  torr and room temperature some re-

sidual water remains in the zeolite (it has been shown by X-ray crystallography that even on evacuation at 350 °C at least 3 water molecules could be located in the  $\beta$ -cage of fully silver-exchanged zeolite A<sup>[21]</sup>). Our results are therefore coadsorption studies of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O. The silver A zeolites have been prepared from commercial Linde 4A by ion exchange with AgNO<sub>3</sub> solution in the dark. An excess of 0.23 M AgNO<sub>3</sub> solution was used for the preparation of the fully exchanged sample Ag<sub>11.8</sub>Na<sub>0.2</sub>A, and stoichiometric amounts of 53, 31, 6 mM concentration for the partially exchanged samples Ag<sub>7.5</sub>Na<sub>4.5</sub>A, Ag<sub>4.3</sub>Na<sub>7.7</sub>A, and Ag<sub>0.9</sub>Na<sub>11.1</sub>A, respectively. Na<sub>12</sub>A was obtained by washing Linde 4A in a 0.26 M NaNO<sub>3</sub> solution. All consecutive sample treatments, except for reduction with H<sub>2</sub>, have been carried out at room temperature.

In Fig. 2A the formation of chemisorbed species is examined for three unreduced samples with different silver content. The lower curve of each pair corresponds to the unreacted zeolite, evacuated at 10<sup>-6</sup> torr for one hour. The upper trace is the spectrum after one hour reaction with 15 torr CO<sub>2</sub> followed by one hour evacuation. The intensities of the thus observed bands are the same as when measured in the 15 torr CO<sub>2</sub> atmosphere. The species which are responsible for these bands desorb only to a negligible amount on evacuation so that the term chemisorption is justified. Absorption frequencies of these samples together with Ag<sub>0.9</sub>Na<sub>11.1</sub>A and Ag<sub>7.5</sub>Na<sub>4.5</sub>A are summarized in Table 1. It is clearly seen that the strong new bands attributable to chemisorbed CO<sub>2</sub> appear most pronounced with Na<sub>12</sub>A while fully silver-exchanged zeolite A chemisorbs almost no CO<sub>2</sub>. There is a gradual transition in this behaviour with increasing silver content. It can be seen that already the exchange of the first 4 Na<sup>+</sup> by Ag<sup>+</sup> (curve 2 in Fig. 2A) strongly diminishes the chemisorption capacity. Since it is known from single crystal X-ray crystallography<sup>[22]</sup> that the first few Ag<sup>+</sup> ions replace Na<sup>+</sup> in oxygen 6-ring sites, it can be concluded that chemisorption requires Na<sup>+</sup> ions at these sites. It is also interesting to note that together with CO<sub>2</sub> chemisorption a redistribution of structural hydroxy groups occurs (curve 1, Fig. 2B). The initially strong band at 3713 cm<sup>-1</sup> is reduced in favour of a new band at 3662 cm<sup>-1</sup>. It is seen by comparison with curve 2 that this is also the OH-band of partially Ag<sup>+</sup>-exchanged zeolite. Chemisorption of CO<sub>2</sub> has therefore the same effect on the distribution of structural OH groups as has the replacement of the first few Na<sup>+</sup> by Ag<sup>+</sup>. Note that in fully Ag<sup>+</sup>-exchanged zeolite A (curve 3) the OH-band has moved to 3610 cm<sup>-1</sup>. In both fully and partially exchanged Ag<sup>+</sup>-zeolite A the OH frequencies are unaltered on exposure to CO<sub>2</sub>.

Physisorption of CO<sub>2</sub> is presented in Fig. 3 and Table 2. The CO<sub>2</sub> bending mode  $\nu_2$ , which is not shown in the figure, is weak

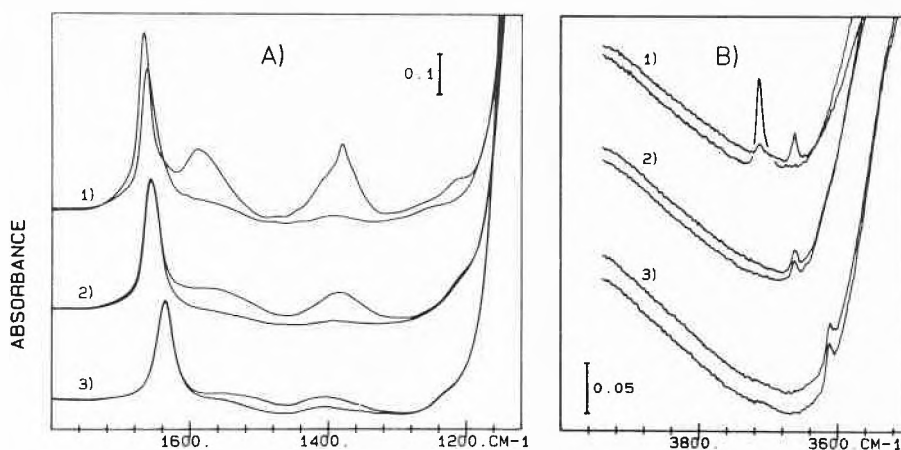


Fig. 2. Chemisorption of CO<sub>2</sub> on 1) Na<sub>12</sub>A, 2) Ag<sub>4.3</sub>Na<sub>7.7</sub>A, 3) Ag<sub>11.8</sub>Na<sub>0.2</sub>A. Lower trace of each pair: 1 h evacuation. Upper trace of each pair: 1 h adsorption of 15 torr CO<sub>2</sub> followed by 1 h evacuation. – A) frequency range of carbonate-like species. – B) frequency range of structural hydroxy groups.

Table 1. Chemisorption of CO<sub>2</sub> on variously silver-exchanged zeolites A. Absorption frequencies [cm<sup>-1</sup>] after one hour reaction with 15 torr CO<sub>2</sub> followed by one hour evacuation (see Fig. 2).

	H <sub>2</sub> O bend	chemisorbed CO <sub>2</sub>					OH stretch	
Na <sub>12</sub> A	1667	1742 <sup>a)</sup>	1655 <sup>a)</sup>	1589	1380	1207	3713	3662
Ag <sub>0.9</sub> Na <sub>11.1</sub> A	1665		1656 <sup>a)</sup>	1588	1381	1207	3713	3662
Ag <sub>4.3</sub> Na <sub>7.7</sub> A	1658				1383			3661
Ag <sub>7.5</sub> Na <sub>4.5</sub> A	1651							3660
Ag <sub>11.8</sub> Na <sub>0.2</sub> A	1637							3610

<sup>a)</sup> These values are taken from an experiment with deuterated samples to avoid interference with the H<sub>2</sub>O bending mode.

Table 2. Physisorption of CO<sub>2</sub> on variously silver-exchanged zeolites A. Absorption frequencies [cm<sup>-1</sup>] of physisorbed CO<sub>2</sub> (Fig. 3A). 15 torr CO<sub>2</sub> are adsorbed for one hour. The measurements are done in this CO<sub>2</sub> atmosphere.

	$\nu_2$	$\nu_3(^{12}\text{CO}_2)$	$\nu_3(^{13}\text{CO}_2)$	$\frac{\nu_3(^{12}\text{CO}_2)}{\nu_3(^{13}\text{CO}_2)}$	$\nu_3 + \nu_1$	$\nu_3 + 2\nu_2$
gas phase <sup>[24]</sup>	667.38	2349.14	2283.49	1.0287	3612.84	3714.78
Na <sub>12</sub> A		2352	2285	1.029		3712
Ag <sub>0.9</sub> Na <sub>11.1</sub> A		2352	2285	1.029	3599	3713
Ag <sub>4.3</sub> Na <sub>7.7</sub> A	656	2351	2284	1.029	3599	3713
Ag <sub>7.5</sub> Na <sub>4.5</sub> A	656	2348	2283	1.028	3595	3709
Ag <sub>11.8</sub> Na <sub>0.2</sub> A	656	2338	2273	1.029		

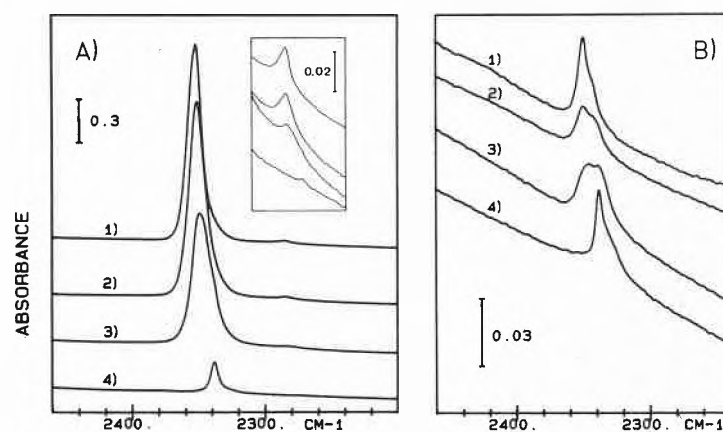


Fig. 3. Physisorbed (A) and weakly bound (B) CO<sub>2</sub> on unreduced silver zeolites A,  $\nu_3$  band of CO<sub>2</sub>. 1) Na<sub>12</sub>A, 2) Ag<sub>4.3</sub>Na<sub>7.7</sub>A, 3) Ag<sub>7.5</sub>Na<sub>4.5</sub>A, 4) Ag<sub>11.8</sub>Na<sub>0.2</sub>A. – A) 1 h adsorption of 15 torr CO<sub>2</sub>, measured in this CO<sub>2</sub> atmosphere; absorptions due to gas phase CO<sub>2</sub> are completely compensated for. – B) 1 h evacuation after A).

and not suited for quantitative studies since there is a framework absorption in its vicinity. The frequency of the  $\nu_2$  vibration is 656 cm<sup>-1</sup> irrespective of the silver content. The weak combination bands  $\nu_3 + \nu_1$ ,  $\nu_3 + 2\nu_2$  at 3712 and 3600 cm<sup>-1</sup> which are in

Fermi resonance, can be observed, the lower frequency band only visible in deuterated samples where the broad overlapping water stretching band is reduced. The strong asymmetric stretching band  $\nu_3$  of CO<sub>2</sub> on Na<sub>12</sub>A has been analyzed in detail

Table 3. Effect of chemical reduction of variously silver-exchanged zeolites A on CO<sub>2</sub> adsorption.  $\nu_3$  frequency [cm<sup>-1</sup>] and peak integrals [arbitrary units] of weakly bound <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> remaining on the zeolite after one hour evacuation in the unreduced and reduced state. For details of the reduction procedure see text.

	Unreduced samples (Fig. 3B)			Reduced samples (Fig. 4)			
	absorption frequency		integrated intensity	absorption frequency		integrated intensity	
Na <sub>12</sub> A	2350	2343 (sh)					
Ag <sub>0.9</sub> Na <sub>11.1</sub> A	2350	2343 (sh)					
Ag <sub>4.3</sub> Na <sub>7.7</sub> A	2350	2342 (sh)	0.8	2349	2341	4.3	
Ag <sub>7.5</sub> Na <sub>4.5</sub> A	2345	2338	1.0	2346 (sh)	2337	4.4	
Ag <sub>11.8</sub> Na <sub>0.2</sub> A	2337	2328 (sh)	1.1		2336	2326	1.5

earlier<sup>[23]</sup>. It was shown in this work that this band is composed of 3 subbands centered around 2362, 2352, and 2344 cm<sup>-1</sup> at room temperature. Their weight was found to depend on temperature and degree of hydration. Our data for the partially hydrated sample are in good agreement with these findings: the observed frequency is 2352 cm<sup>-1</sup> which corresponds to band II of<sup>[23]</sup>. With increasing silver content the  $\nu_3$  frequency of CO<sub>2</sub> shifts to lower wavenumbers. This is also found for the H<sub>2</sub>O bending frequency (Fig. 2A, Table 1). The inset of Fig. 3A shows an enlarged section containing the natural abundance <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> band. It undergoes the same shift as the main peak. The frequency ratio of the two isotopic CO<sub>2</sub> molecules is 1.029, the same value as in the gas phase. The adsorption capacity is strongly reduced in the fully silver-exchanged sample. On evacuation after CO<sub>2</sub> loading most of the CO<sub>2</sub> desorbs. What remains after one hour of pumping is shown in Fig. 3B and Table 3. This residual CO<sub>2</sub>, which we will call «weakly bound CO<sub>2</sub>», must experience an interaction of medium strength with the zeolite: weaker than the carbonate-like species because it is slowly removed on prolonged evacuation, but stronger than the bulk of physisorbed CO<sub>2</sub> which desorbs much faster. It possesses an asymmetric stretching band  $\nu_3$  which is not much displaced from the frequency in the gas phase. This  $\nu_3$  band of weakly bound CO<sub>2</sub> as shown in Fig. 3B for both the pure Na<sup>+</sup>- (curve 1) and pure Ag<sup>+</sup>-zeolite (curve 4) is made up of two components, a main peak and a low frequency shoulder, the whole pattern being displaced in going from Na<sup>+</sup> to Ag<sup>+</sup>. This profile possibly reflects the heterogeneity of adsorption sites. Visual inspection shows that the mixed Na<sup>+</sup>/Ag<sup>+</sup> samples (curves 2, 3) contain both profiles of the ionically pure samples (curves 1, 4) at different ratio.

Without going into a more quantitative analysis we draw the conclusion that CO<sub>2</sub> adsorption at Na<sup>+</sup> or Ag<sup>+</sup> sites is independent of the presence of the other cation, at least at these low coverages. Comparison of the intensities of these bands should be done with precaution since especially the thickness of sample 1) is uncertain. Nevertheless it is obvious that all four samples have a comparable capacity to weakly bind CO<sub>2</sub> although the total amount of physisorbed CO<sub>2</sub> before evacuation was very different (Fig. 3A).

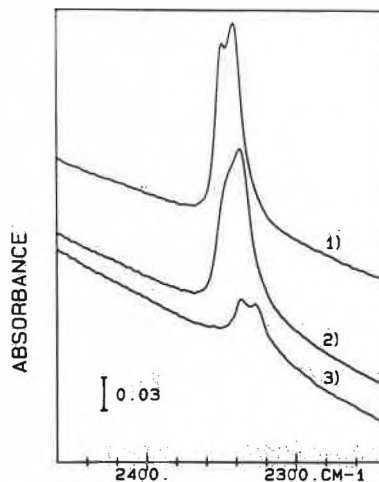


Fig. 4. Weakly bound CO<sub>2</sub> on partially reduced silver zeolites A,  $\nu_3$  band of CO<sub>2</sub>. 1) Ag<sub>4.3</sub>Na<sub>7.7</sub>A, 2) Ag<sub>7.5</sub>Na<sub>4.5</sub>A, 3) Ag<sub>11.8</sub>Na<sub>0.2</sub>A. 1 h adsorption of 15 torr CO<sub>2</sub> followed by 1 h evacuation. For reduction conditions see text.

Up to now the Ag<sup>+</sup> ions have not yet been reduced to Ag<sup>0</sup>. Reduction can be done by reacting the zeolite with molecular hydrogen at or above room temperature. In the experiment presented here reduction was carried out with 200 torr H<sub>2</sub> at 100 °C for five minutes. This leads to a partially reduced sample whose reduction degree has not been determined analytically. Prior to and after reduction, 15 torr CO<sub>2</sub> were adsorbed for one hour and evacuated again for one hour. The  $\nu_3$  band of the weakly bound CO<sub>2</sub> in the reduced state of the zeolites is shown in Fig. 4 and Table 3. Some integrals of this peak for the reduced and unreduced state, derived from the same samples, are also given in Table 3. Reduction of the Ag<sup>+</sup> ions has two effects on the interaction of CO<sub>2</sub> with the zeolite. First, the amount of weakly bound CO<sub>2</sub> after one hour evacuation is up to 5 times higher than in the unreduced state. For the fully silver-exchanged zeolite this increase is much less pronounced. Second, the two-component contour of the band in the unreduced state (Fig. 3B) is basically maintained, however, the low frequency component is much enhanced in intensity relative to the high frequency component. It is too early to relate this result to a detailed microscopic picture. Nevertheless it is remarkable that the interaction of CO<sub>2</sub> with partially reduced silver zeolites is stronger than with the unreduced samples.

#### 4. Conclusions

FTIR spectroscopy is found to be a very useful tool for the understanding of the adsorbate – zeolite interaction. Band frequencies, line widths (not exploited in this work), and relative or even absolute intensities provide a broad set of detailed information. If combined with conventional quantitative adsorption/desorption techniques, a refined picture of the state of the adsorbate in the zeolite can be expected.

It has been shown in this work that the interaction of CO<sub>2</sub> with silver zeolite A depends on the Ag<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> ratio. In addition, partially reduced samples show an enhanced capability to retain CO<sub>2</sub>. We have not succeeded in finding an IR absorption band attributable to the intermolecular CO<sub>2</sub> ··· Ag<sup>+</sup> and Ag ··· CO<sub>2</sub> vibration. Such a band will be located in the far IR. If it could be found this would constitute the most direct information on the interaction between the molecule and the zeolite.

Received: December 15, 1987 [FC 129]

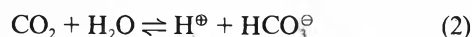
- S. Leutwyler, E. Schumacher, *Chimia* 31 (1977) 475; P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, K. J. Beyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1977) 128.
- G. Calzaferri, S. Hug, T. Hugentobler, B. Sulzberger, *J. Photochem.* 26 (1984) 109.
- G. Calzaferri, L. Forss, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 873; 70 (1987) 465.
- J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Magn. Reson.* 68 (1986) 121; P. J. Grobet, R. A. Schoonheydt, *Surf. Sci.* 156 (1985) 893.
- Y. Kim, K. Seff, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6989; *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 921; 91 (1987) 668.
- M. D. Baker, G. A. Ozin, J. Godber, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27 (1985) 591, and references cited therein.
- G. Calzaferri, W. Spahni, *J. Photochem.* 32 (1986) 151; *Chimia* 40 (1986) 435.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 55th Ed., CRC Press, Boca Raton, FL (1974).
- F. Lohmann, *Z. Naturforsch.* A22 (1967) 813.
- G. Calzaferri, W. Spahni, *Chimia* 41 (1987) 200; R. Beer, G. Calzaferri, W. Spahni, *ibid.*, in press.
- A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 81 (1977) 556; J. Belloni, personal communication.
- B. Sulzberger, Ph.D. Thesis, Universität Bern (1983).
- W. J. Orville-Thomas, S. Suzuki, G. Riley, in A. J. Barnes, W. J. Orville-Thomas (Ed.): *Vibrational Spectroscopy – Modern Trends*, Elsevier, Amsterdam (1977), p. 167.
- H. Jost, J. Jedamzik, K.-O. Backhaus, R. Langenstrassen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 497 (1983) 224.
- G. A. Ozin, H. Huber, D. McIntosh, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1472.
- L. Forss, Ph.D. Thesis, Universität Bern (1987); G. Calzaferri, *Chimia* 40 (1986) 74.
- P. A. Jacobs, F. H. van Cauwelaert, E. F. Vansant, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 69 (1973) 2130.
- T. Masuda, K. Tsutsumi, H. Takahashi, *J. Colloid Interf. Sci.* 77 (1980) 232.
- Y. Delaval, R. Seloudoux, E. Cohen de Lara, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 82 (1986) 365.
- J. Baumann, R. Beer, G. Calzaferri, *Microchim. Acta*, in press.
- Y. Kim, K. Seff, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1071.
- Y. Kim, K. Seff, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 671.
- Y. Delaval, E. Cohen de Lara, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 77 (1981) 869.
- L. S. Rothman, L. D. G. Young, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 25 (1981) 505.

## Synopsis:

# Organic Chemistry and the Potentials of the Bulk-Reduction of CO<sub>2</sub>\*\*

André M. Braun\* and David G. Skolnick

Defining the reduction of CO<sub>2</sub> as the loss or replacement of C–O bonds, all chemical transformations of carbon dioxide with the exception of its hydration



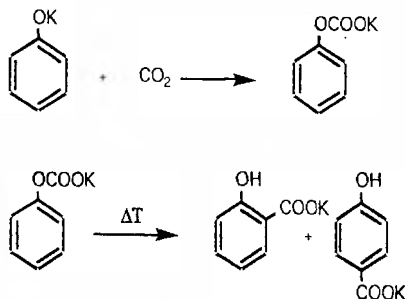
illustrate that CO<sub>2</sub> represents the highest oxidation state of carbon.

Compared with CO, the use of CO<sub>2</sub> in organic chemistry is surprisingly limited, both for the variety of reactions and its annual global consumption.

Among the reactions of industrial interest, we may mention the *carboxylation of active hydrogen compounds*<sup>[1]</sup>, e.g. the Kolbe-Schmitt reaction (Scheme 1) and the *synthesis of urea and urea derivatives*, the first being of great industrial importance. Reaction (3) requires rather rigorous conditions as far as pressure and temperature are concerned.



## Scheme 1

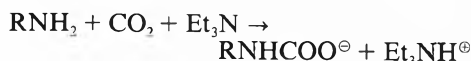
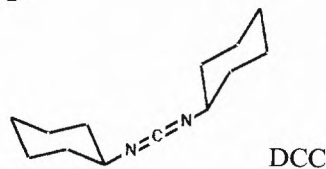


\* Correspondence: Privatdozent Dr. A. M. Braun  
Institut de Chimie Physique  
École Polytechnique Fédérale de Lausanne  
ETH-Ecublens  
CH-1015 Lausanne

\*\* This article summarizes a paper presented at the Workshop «Photochemical Transformation and Storage of Solar Energy; Conversion of CO<sub>2</sub> and Fuel Cells» in Kulturzentrum Appenberg in Zäziwil, November 9/10, 1987, organized by Prof. G. Calzaferri (Universität Bern), sponsored by the Bundesamt für Energiewirtschaft.

Urea derivatives from primary and secondary amines may, however, be obtained under milder experimental conditions using tertiary amines as a catalyst and dicyclohexylcarbodiimide (DCC), for example, as a condensing agent<sup>[1]</sup> (Scheme 2).

## Scheme 2

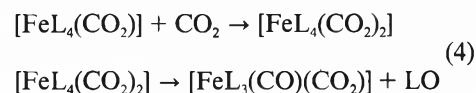


Among *polymerization reactions*, we should mention polyureas<sup>[1,2]</sup>, polycarbonates<sup>[1,3]</sup>, and copolymers with aziridines<sup>[1,4]</sup>, epoxides<sup>[1,5]</sup> and episulfides<sup>[1,6]</sup>.

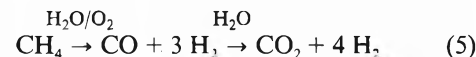
In the present discussion concerning the use of CO<sub>2</sub> for the conversion and storage of solar energy, there seems little interest to go into further details of these and other types of reactions with CO<sub>2</sub> and to discuss their efficiencies and specificities, since it is not our interest to add another review to the great number of those already published in the last fifteen years<sup>[1]</sup>. Conventional stoichiometric processes consume CO<sub>2</sub> too slowly and are, with the exception of urea, only used to produce specific monomeric or polymeric products (fine chemicals). Since large quantities of CO<sub>2</sub> must be reduced, it seems in fact much more appropriate to focus this evaluation on catalyzed reactions.

The relative little use of CO<sub>2</sub> as a building block in organic synthesis, compared to the already large and growing importance of CO (e.g. Fischer-Tropsch synthesis), seems surprising and may lead to a discussion about new techniques (e.g.

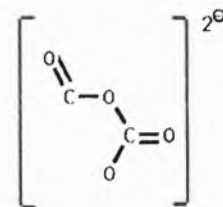
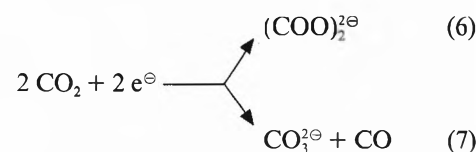
reaction (4)<sup>[7]</sup> for reducing the former to the latter<sup>[8,9]</sup>.



However, there would be little to gain in trying to «reverse» one of the largest industrial chemical processes, i.e. the production of hydrogen by oxidation of methane and homologous low molecular weight hydrocarbons.



Electrochemical and photoelectrochemical reductions of CO<sub>2</sub><sup>[10,11]</sup> in aprotic solvents lead to the intermediate CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> which further reacts, to form either oxalate by dimerization (6) or CO and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> by dimerization (7); both reactions are thought to proceed via a C–O bonded intermediate<sup>[12]</sup>.

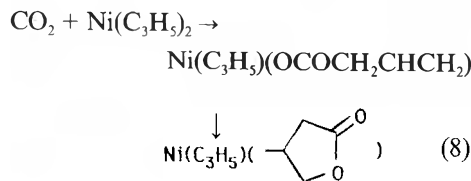


Unless CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> can be used as a building block in organic synthesis, reactions (6) and (7) are only economically feasible for potential bulk applications<sup>[13]</sup>. A potential breakthrough was accomplished by *Hori et al.* who found a rather significant yield of ethylene in the electrochemical reduction of aqueous hydrogencarbonate solutions using a copper electrode<sup>[14,15]</sup>. Since no light-induced reduction with  $\Phi_{\text{red}} \gg 1$  for CO<sub>2</sub> is presently known, this kind of process is therefore of limited use due to the number of photons which can possibly be absorbed in a unit of time. It will be interesting to see if light-induced reactions at high temperatures lead to new discoveries in this field.

The application of electrochemical reduction to reaction (6) or (7) is also limited to bulk products for the same economic restrictions. Modern electrochemical engineering can apply rather large currents for electrochemical organic synthesis<sup>[16]</sup>, however, a potential industrial procedure would depend on the effective increase of the CO<sub>2</sub> concentration within the reaction medium.

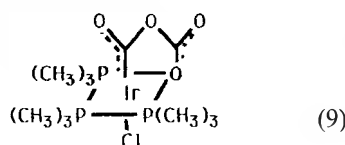
Looking at the results published in the last several years, metal- and especially transition metal-catalyzed reduction of CO<sub>2</sub> will remain a principal area for new discoveries and techniques in this field.

Carboxylations might, in fact, become practical, if CO<sub>2</sub> can be *efficiently inserted into a metal-substrate bond*, i.e. metal-carbon bond (e.g. reaction (8)<sup>[17]</sup>).



This type of reaction constitutes one of the key interests of research in this domain. At present, however, these reactions are only successful in homogeneous media, and even these are hindered by low efficiency, due to CO-poisoning and potential hydrolysis of complexed intermediates<sup>[18]</sup>. Nevertheless, industrialists plainly favour this technique, with regard to heterogeneously catalyzed procedures, and are highly optimistic that further discoveries and developments will be made<sup>[19]</sup>.

Instead of inserting CO<sub>2</sub> into a metal-carbon bond within a substrate, CO<sub>2</sub> might alternatively be *activated by metal coordination*. Preparative procedures using CO<sub>2</sub> as a building block would then require a C-bonded metal-CO<sub>2</sub> intermediate, since O-bonded species lead to either oxalates or formates<sup>[20]</sup>. The dimerization of the above mentioned C-O bonded dimer of CO<sub>2</sub><sup>⊖</sup> is in fact accelerated by metal catalysis (9)<sup>[21]</sup>. In addition to electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in aqueous solution and metal-OCO activation, formate production is also observed either with metal hydrides



or in the presence of hydrogen<sup>[22,23]</sup>. Coordinated formates react readily with alkyl halides to yield alkyl formates.

A π-bonded metal-CO<sub>2</sub> intermediate has been postulated for the Ni-catalyzed CO production from CO<sub>2</sub><sup>[24]</sup>.

Activation of CO<sub>2</sub> might also be advantageous for insertion-type reactions as mentioned above. However, the simultaneous coordination of a substrate and CO<sub>2</sub> by one or two different metal centers introduces a far too complex reaction scheme for a bulk-reduction of CO<sub>2</sub> with acceptable specificity.

In conclusion, the use of carbon dioxide as a building block in organic chemistry is at present virtually limited to a small number of classes of reactions, mostly based on the reactivity of CO<sub>2</sub> with organic (Lewis) bases. Further development of these processes might be initiated by decisions to prepare new target molecules along the same reaction principles and would therefore be outside the scope of new developments linked to solar energy conversion and storage.

The photoelectrochemical or electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> as a means of conversion and storage of solar energy is at present known to lead to products which, for economical reasons, would have to be prepared in bulk quantities in order to remain within realistic limits of costs. The discovery of ethylene production may, however, open new horizons for developments in this field. No results have been found so far in the literature in which CO<sub>2</sub><sup>⊖</sup> has been linked to other organic substrates.

The potentials for bulk-reduction of CO<sub>2</sub> seem then mainly linked to the further

development in fundamental and applied research of (photo)catalyzed reduction and insertion reactions.

Received: January 14, 1988 [TC 16]

- [1] E. Haruki, «Organic Synthesis with Carbon Dioxide», in: S. Inoue, N. Yamazaki (Ed.): *Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide*. Halsted Press, New York (1982), p. 5 and references cited therein.
- [2] N. Yamazaki, F. Higashi, *Tetrahedron* 30 (1974) 1323.
- [3] K. Soga, Y. Toshida, S. Hosoda, S. Ikeda, *Makromol. Chem.* 179 (1978) 2375.
- [4] T. Kagiya, T. Madsuda, *Polym. J.* 2 (1971) 398.
- [5] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Polym. Lett.* 7 (1969) 287.
- [6] W. Kuran, A. Rokicki, W. Wielgopolan, *Makromol. Chem.* 179 (1978) 2545.
- [7] H. H. Karsch, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2213.
- [8] T. Ito, A. Yamamoto, «Organometallic Reactions of Carbon Dioxide», in S. Inoue, N. Yamazaki (Ed.): *Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide*. Halsted Press, New York (1982), p. 79 and references cited therein.
- [9] J. Baumann, R. Beer, G. Calzaferri, *Chimia* 42 (1988) 100.
- [10] J. Augustynski, *Chimia* 42 (1988), in press.
- [11] M. Grätzel, *Chimia* 42 (1988), in press.
- [12] B. Denise, R. P. A. Sneed, *Chemtech* 12 (1982) 108.
- [13] J. Fischer, T. Lehmann, E. Heitz, *J. Appl. Electrochem* 11 (1981) 743.
- [14] Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki, *Chem. Lett.* (1985) 1695.
- [15] Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata, S. Suzuki, *Chem. Lett.* (1986) 897.
- [16] C. Comminellis, E. Plattner, *Chimia* 40 (1986) 413.
- [17] a) T. Tsuda, Y. Chujo, T. Saegusa, *Synth. Commun.* 9 (1979) 427; b) P. W. Jolly, S. Stobbe, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 124.
- [18] M. Troupel, Y. Rollin, J. Perichon, J. F. Fauvarque, *Nouv. J. Chim.* 5 (1981) 621.
- [19] K.-H. Schmidt, *Chem. Ind.* 37 (1985) 762.
- [20] R. P. A. Sneed, *J. Mol. Catal.* 17 (1982) 349.
- [21] T. Herskovitz, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1615.
- [22] A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 371.
- [23] M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni, M. Manassero, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1975) 636.
- [24] M. Aresta, C. F. Nobile, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1977) 708.

## Synopsis:

# Elektrokatalyse mit Redox-Polymerbeschichteten Elektroden\*\*

Otto Haas\*

In den letzten Jahren wurden vielerlei Versuche mit Elektroden durchgeführt, deren Oberfläche mit Polymeren beschichtet ist, in welche katalytisch aktive Redox-Zentren eingebaut sind. Solche Elektroden werden auch für die elektrochemische Re-

duktion von Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlendioxid erprobt. In der Tat konnten bei der Reduktion von CO<sub>2</sub> schon gewisse Erfolge erreicht werden<sup>[1,2]</sup>.

Zum besseren Verständnis der an so modifizierten Elektroden ablaufenden Vorgänge und zur Optimierung der Polymer-schichtdicke ist eine Bestimmung der relevanten physikalisch-chemischen Parameter erforderlich. Vor allem der Elektronentransfer von der Elektrode zum Polymer ( $k_{het}$ ) und der Ladungstransport im Polymer selbst ( $i_e$ ) sind von Interesse. Daneben spielen aber auch die Diffusion des Substrats im Redox-Polymer ( $i_s$ ) sowie seine Diffusion zum Polymer ( $i_A$ ) und die Reaktionsgeschwindigkeit an den Redox-Zentren ( $i_k$ ) eine wichtige Rolle. Diese charakteristischen Parameter<sup>[3]</sup> lassen sich durch

chronoamperometrische Messungen und durch Experimente mit rotierenden Elektroden bestimmen.

Mit diesen Parametern können die experimentellen Strom/Spannungs-Kurven befriedigend simuliert werden<sup>[4]</sup>. Die Simulationsrechnungen führen zu Konzentrationsprofilen der einzelnen Komponenten, welche für die Optimierung des elektrokatalytischen Prozesses wichtige Informationen enthalten. Die hier skizzierte Methode wurde bis jetzt für die Optimierung der elektrokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub> noch nicht eingesetzt. Die Methode konnte jedoch für die Reduktion von Sauerstoff an Poly(1-hydroxyphenazin) und für die Oxidation von Fe<sup>II</sup>-Ionen an einer mit [Ru(bpy)<sub>2</sub>poly(4-vinylpyridin)Cl]Cl beschichteten Elektrode getestet werden<sup>[5,6]</sup>.

Eingegangen am 24. Dezember 1987 [TC 15]

\* Korrespondenz: Dr. O. Haas  
Paul-Scherrer-Institut (PSI vormals EIR)  
CH-5303 Würenlingen

\*\* Zusammenfassung eines Beitrags zum Workshop «Photochemical Transformation and Storage of Solar Energy; Conversion of CO<sub>2</sub> and Fuel Cells» im Kulturzentrum Appenberg in Zäziwil, 9./10. November 1987, organisiert von Prof. G. Calzaferri (Universität Bern) und gefördert durch das Bundesamt für Energiewirtschaft. – Ein ausführlicher Fortschrittsbericht über das obengenannte Thema wird in der *Chimia* später veröffentlicht.

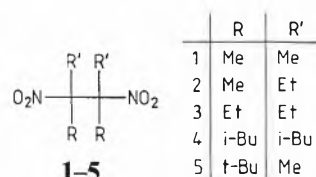
- [1] M. Beley, J.-P. Collin, R. Ruppert, J.-P. Ruppert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 1315.  
[2] C.J. Stalder, S. Chao, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5033.  
[3] C.P. Andrieux, J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 134 (1982) 163.  
[4] C. Daul, O. Haas, in M.R. Smyth, J.G. Vos (Ed.): *Electrochemistry, Sensors and Analysis*, Vol. 25, Elsevier, Amsterdam (1986), p. 277.  
[5] C.P. Andrieux, O. Haas, J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8175.  
[6] O. Haas, B. Sandmeier, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5072.

# Thermal Decomposition of Vicinal Dinitroalkanes\*\*

Katharina Fritzsche, Hans-Dieter Beckhaus, and Christoph Rüchardt\*

**Abstract:** Three *sym*-tetraalkyl-dinitroethanes 1–3 have been decomposed in solution at 180 to 215°C. The alkylated 1,3-butadienes 10, 12, and 13 are formed by elimination of HNO<sub>2</sub>. No products could be observed, which were generated by homolytic cleavage of the central C–C bond. Thus the dimers of tertiary  $\alpha$ -nitroalkyl radicals (9) do not cleave into 9 by heating.

As part of our continuing studies of steric and electronic effects on the thermal decomposition of  $\alpha,\beta$ -disubstituted tetraalkylethanes<sup>[1]</sup> the behaviour of vicinal dinitro compounds was examined.



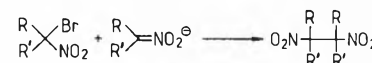
\* Correspondence: Prof. Dr. C. Rüchardt  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Albert-Ludwigs-Universität  
Albertstrasse 21, D-7800 Freiburg i. Br.  
(Bundesrepublik Deutschland)

\*\* Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Fonds der Chemischen Industrie is gratefully acknowledged.

The S<sub>RN</sub>1-reaction between the anion of a secondary nitroalkane and the corresponding  $\alpha$ -bromo-nitroalkane (Eq. 1) is the general method to obtain symmetric vicinal dinitro compounds<sup>[2]</sup>. The derivatives 2 and 3 were prepared in this way in

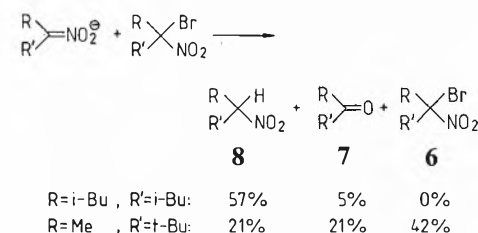
39% and 25% yield, respectively. Compound 1 was commercially available.

Eq. 1:



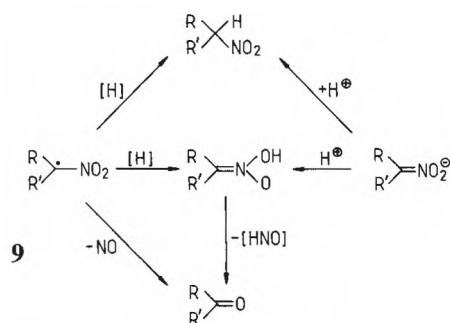
	R	R'	yield
2	Me	Et	39%
3	Et	Et	25%

Eq. 2:



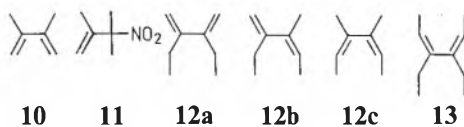
Attempts to obtain the highly branched derivatives 4 and 5 by the same method did not produce coupling products, but unchanged starting material 6, the ketones 7, and the secondary nitroalkanes 8 (Eq. 2). Their formation is attributed to the chain-

terminating reactions presented in Scheme 1. These processes are the main reactions if the steric demand of the attached groups does not favour the coupling reaction. The ketones and the secondary nitroalkanes could have been formed by protonation of the anion as well.



Scheme 1. Formation of secondary nitroalkanes and ketones from  $\alpha$ -nitroalkyl radicals **9**.

The thermolysis of compounds **1–3** under the conditions presented in Table 1 revealed that they do not decompose by cleavage of the central C–C bond, as known for tetraalkylated dimethyl-succinates, succinodinitriles or 1,2-diphenylethanes, but by eliminating nitrous acid. This was shown by the nature of the decomposition products which were exclusively the olefins **10** to **13**. Compound **1** decomposed to the diene **10** and to the allylic nitro compound **11**. In case of the derivatives **2** and **3** *cis/trans* isomers of the olefins **12a–c** and **13**, respectively, were formed. They were identified by GC-MS-coupling. Secondary nitroalkanes and ketones, representing the expected products of a C–C bond cleavage reaction, were not found even in trace amounts.



It appears from other work<sup>[3–6]</sup> that the elimination of nitrous acid does not proceed in a two-step radical mechanism starting with a homolytic cleavage of the C–N bond, followed by the loss of a  $\beta$ -hydrogen atom, but rather via a simultaneous pathway involving a five-centered transition state.

Table 1. Thermal decomposition products of the compounds **1–3**.

Substrate	Solvent	$T^a$ [°C]	$t^b$ [h]	Product [%] <sup>c</sup>	Product formula
<b>1</b>	mesitylene	215	3	60	$C_8H_{10}$
				40	$C_8H_{11}NO_2$
<b>2</b>	benzene	200	14	10	$C_8H_{14}$
				39	$C_8H_{14}$
				23	$C_8H_{14}$
				14	$C_8H_{14}$
				14	$C_8H_{14}$
<b>3</b>	mesitylene	180	8	18	$C_{10}H_{18}$
				82	$C_{10}H_{18}$

<sup>a)</sup> Temperature; <sup>b)</sup> time of thermolysis; <sup>c)</sup> product composition.

Received: February 5, 1988 [FC 128]

[1] C. Rüdhardt, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **130** (1985) 1.  
 [2] K. Fukunaga, *Nippon Kagaku Kaishi* (1982) 1499.  
 [3] L. Blatt, in S. Patai (Ed.): *The Chemistry of Functional Groups, Suppl. F, Part 1*, Wiley, New York (1982), p. 434.  
 [4] F. I. Dubovitskii, *Sov. J. Chem. Phys.* **1** (1982) 254.  
 [5] S. A. Shackelford, M. B. Coolidge, B. B. Goshgarian, B. A. Loving, R. N. Rodgers, J. L. Janney, M. H. Ebinger, *J. Phys. Chem.* **84** (1985) 3118.  
 [6] K. Fritzsche, H.-D. Beckhaus, C. Rückardt, *Tetrahedron Lett.*, in press; see also Dissertation K. Fritzsche, Universität Freiburg (1987).

## Strukturänderungen sterisch und elektronisch aktivierter Ketenderivate bei der elektrochemischen und chemischen Oxidation\*\*

Reinhard Hahn, Josef Salbeck und Jörg Daub\*

**Abstract:** Substituents at C-12 distinctively influence the electron-transfer behavior of dibenzoheptafulvenes **1** as demonstrated by cyclovoltammetry and by chemical oxidation. Oxidation of the bisdimethylamino compound **1a** to the dication **1a<sup>2+</sup>** occurs in two one-electron steps. In contrast to this the formation of dication **1b<sup>2+</sup>** from ketene dithioacetal **1b** exhibits a single two-electron wave. The electron-transfer processes are accompanied by significant structural reorganization. This follows from the shape of the cyclovoltammograms. Spectroscopic properties of the radical cation **1a<sup>•+</sup>** and the dication **1a<sup>2+</sup>** are monitored by UV/VIS-spectroelectrochemical measurements. Chemical oxidation of **1a** by iodine/Cu<sup>II</sup> in methanol leads to anthracenes **5**, **6** and methyl formate **7**. The mechanism of formation is shortly addressed.

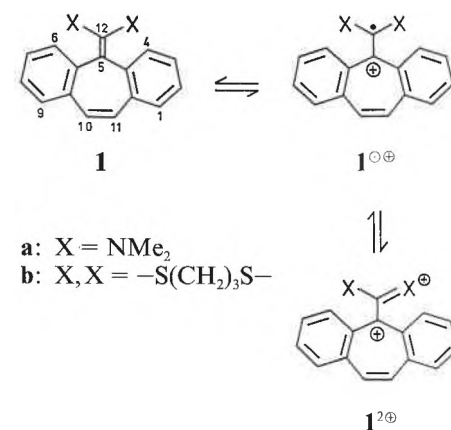
Dibenzoheptafulvene mit Donorsubstituenten an C-12 wandeln sich bei der Oxidation teilweise in Anthracenderivate um, wobei eine Ringkontraktion unter teil-

\* Korrespondenz: Prof. Dr. J. Daub  
 Institut für Organische Chemie  
 Universität Regensburg  
 Universitätsstrasse 31 – Postfach 397  
 D-8400 Regensburg  
 (Bundesrepublik Deutschland)

\*\* Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die apparative Ausrüstung für diese Untersuchungen.

weise gleichzeitiger Abspaltung eines C<sub>1</sub>-Fragments erfolgt<sup>[1]</sup>. Diese Beobachtung, die in das weite Gebiet der C<sub>1</sub>-Chemie führt, so beispielsweise zur Fragestellung der intermolekularen Übertragung oder Abspaltung von C<sub>1</sub>-Fragmenten bei natürlichen und artifizialen chemischen Vorgängen<sup>[2]</sup>, veranlasste uns, das Elektronentransfer(ET)-Verhalten der Dibenzo[*a,e*]-heptafulvene **1a** und **1b** bei Oxidationsprozessen genauer zu untersuchen<sup>[3]</sup>.

Das Ketenaminal **1a**<sup>[1,4]</sup> und das Keten-dithioacetal **1b**<sup>[5]</sup> weisen recht unterschied-



a: X = NMe<sub>2</sub>  
 b: X, X = –S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S–

liches ET-Verhalten auf, wie die Cyclovoltammogramme in Fig. 1 und Fig. 2 zeigen: Die Bildung des Radikalkations **1a<sup>•+</sup>** aus dem neutralen Molekül **1a** [ $E_p(\text{ox}) = -350$  mV]<sup>[6]</sup> und die Bildung des Dikations aus dem Radikalkation [**1a<sup>•+</sup>** → **1a<sup>2+</sup>**,  $E_p(\text{ox}) = +140$  mV] erfolgt in zwei diskreten Schritten mit durchtrittskontrolliertem bzw. diffusionskontrolliertem elektrochemischem Verhalten. Hingegen stellt sich die Bildung des Dikations **1b<sup>2+</sup>** aus dem Ketendithioacetal **1b** formal als ein «Zweielektronen»-Übertragungsprozess bei einem Peakpotential  $E_p(\text{ox}) = +720$  mV dar. Für die korrespondierende Reduktion von **1b<sup>2+</sup>** wird ein deutlich negatives Potential [ $E_p = +280$  mV] benötigt. Zur Bestätigung der Bildung des Dikations wurde dieses präparativ elektrochemisch mittels einer H-Zelle hergestellt und durch die Elementaranalyse charakterisiert.

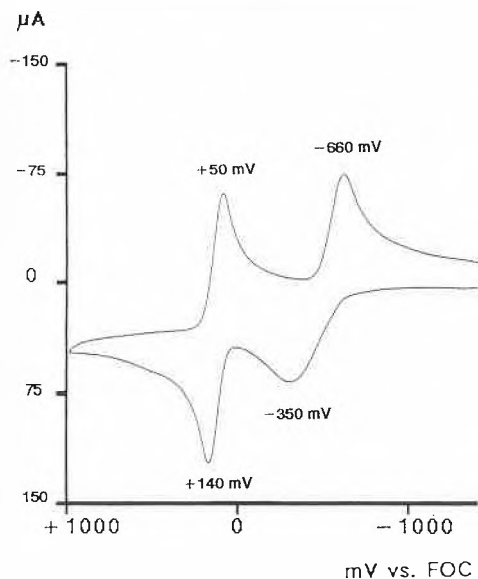


Fig. 1. Cyclovoltammogramm von **1a** in Acetonitril/0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP), Scan 250 mV/s.

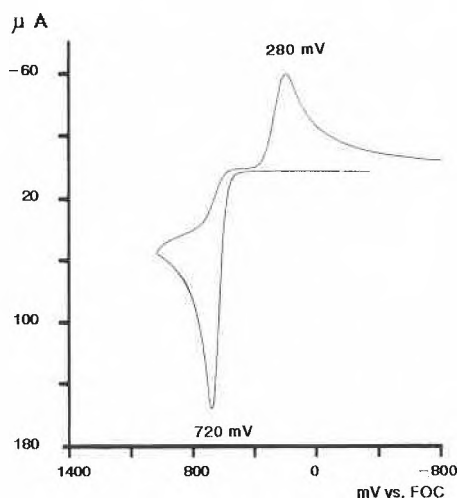


Fig. 2. Cyclovoltammogramm von **1b** in Acetonitril/0.1 M TBAHFP, Scan 250 mV/s.

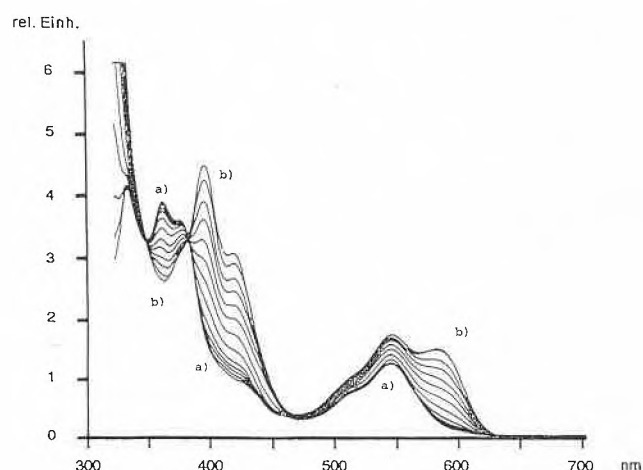
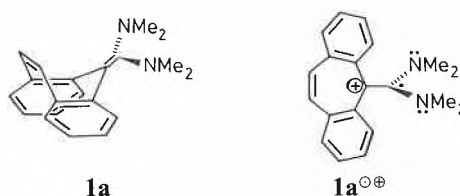


Fig. 3. Spektroelektrochemie von **1a** in Acetonitril/0.1 M TBAHFP. Kurve a) Radikalkation **1a**<sup>•+</sup>, Erzeugungspotential 500 mV (vs. Ag/AgCl); sukzessive Potentialsteigerung um 20 mV bis 760 mV (vs. Ag/AgCl) führt zu Kurve b), die dem Dikation **1a**<sup>2+</sup> zugeordnet wird. Die Neutralverbindung absorbiert bei  $\lambda_{\max} = 290$  nm.

Verglichen mit der Kurvenform des Redox-Paares **1a**<sup>2+</sup>/**1a**<sup>•+</sup>, weist das Strom/Spannungs-Diagramm (*i*/*E*-Diagramm) für **1a**<sup>•+</sup>/**1a** eine auffallende Peakverbreiterung für den Oxidationspeak auf. Mit steigender Durchlaufgeschwindigkeit wird dessen Halbwertsbreite noch erhöht; auch die Differenz der Peakpotentiale  $E_p(\text{ox}) - E_p(\text{red})$  im Cyclovoltammogramm nimmt zu (2 V/s:  $\Delta E_p = 420$  mV; 50 mV/s:  $\Delta E_p = 160$  mV). Diese Änderung der Linienform in Abhängigkeit von der Durchlaufgeschwindigkeit ist für **1a**<sup>2+</sup> + e<sup>-</sup> → **1a**<sup>•+</sup> deutlich geringer.

Diese elektrochemischen Messergebnisse erklären sich durch strukturelle Umorientierungen, die die Oxidation von **1** zu **1**<sup>•+</sup> und **1**<sup>2+</sup> begleiten<sup>[7]</sup>. Die Dibenzosiebenringtafulvene **1** besitzen im Grundzustand einen bootförmigen Siebenring<sup>[1,4,8]</sup>, wie aus Berechnungen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht. Bei der Oxidation zum Radikalkation wird die exocyclische Doppelbindung schwächer, und die beiden Strukturteile können durch Rotation um 90° die sterisch günstigere orthogonale Anordnung



einnehmen; ausserdem sollte sich die Planarisierung des Siebenrings vollziehen. Im *i*/*E*-Diagramm der Reaktion **1a** → **1a**<sup>•+</sup> drückt sich dies durch die Änderung der Linienform sowie auch der Differenz der Peakpotentiale aus. Beides ist auf einen verzögerten Durchtritt Elektrode/homogene Lösung für den ET-Prozess zurückzuführen. Beim Ketendithioacetal erfolgt daher die Oxidation von **1b** zu **1b**<sup>•+</sup> sogar bei einem höheren Potential als die Weiteroxidation von **1b**<sup>•+</sup> zu **1b**<sup>2+</sup><sup>[9]</sup>.

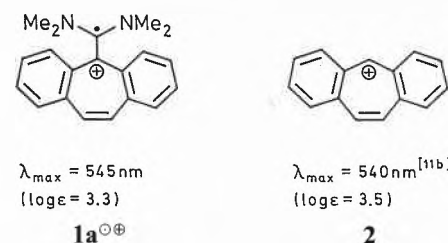
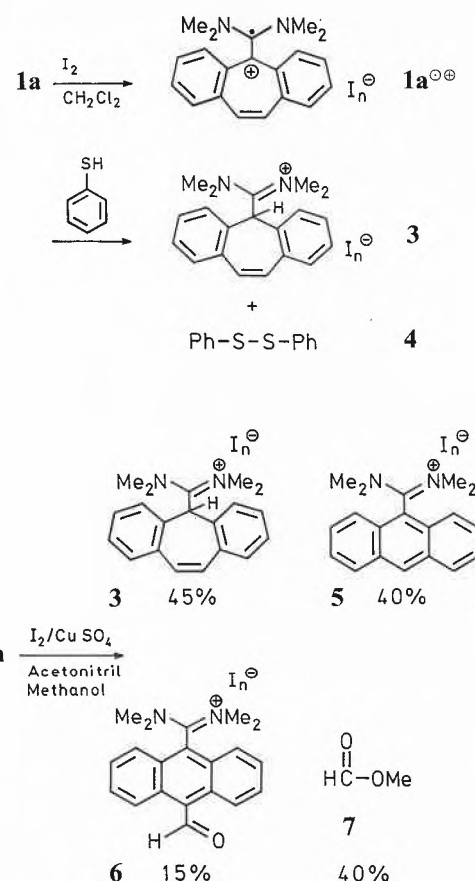


Fig. 4. Langwellige Absorptionen von **1a**<sup>•+</sup> und **2**.

Die Strukturänderungen bei der Bildung des Radikalkations von **1a** lassen sich auch durch spektroelektrochemische Untersuchungen<sup>[10]</sup> nachweisen (Fig. 3). Das Radikalkation **1a**<sup>•+</sup> zeigt ein Absorptionsmaximum bei 545 nm, bei der Weiteroxidation zum Dikation erscheint eine zusätzliche Bande bei  $\lambda = 582$  nm ( $\lg \epsilon = 3.4$ ). Die Bildung beider Spezies ist reversibel. Diese Absorptionen im langwelligen Bereich sind gut vergleichbar mit den Banden von Dibenzosiebenringtafulven **2** (Fig. 4)<sup>[11]</sup>.

Das Radikalkation **1a**<sup>•+</sup>, hergestellt aus **1a** mit Iod, abstrahiert den Wasserstoff der SH-Gruppe von Thiophenol unter Bildung von **3** und **4**. Das Reaktionsverhalten von **1a** bei der Oxidation in Gegenwart von Nucleophilen hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Setzt man **1a** in Gegenwart von Methanol mit Iod/Kupfer(II)sulfat um, entsteht ein Produktgemisch der Verbindungen **3** und **5-7**. Ein Kohlenstoffatom der C-10,C-11-Doppelbindung von **1a** wird demnach als Ameisensäure-methylester **7** abgespalten. Die Strukturen der Verbindungen **3** und **5-7** wurden NMR- und UV/VIS-spektroskopisch gesichert.



Hinweise auf den Mechanismus ergeben elektrochemische Untersuchungen: Wird das Cyclovoltammogramm von **1a** in einem Lösungsmittelgemisch Methanol/Acetonitril aufgenommen, bleiben die Peaks für  $1a^{\oplus} + e^{\ominus} \rightarrow 1a$  unverändert, der Bildung von  $1a^{2\oplus}$  aus dem Radikalkation schliesst sich jedoch eine schnelle Folge-reaktion an. Die Ringverengung des Dibenzozheptafulvens **1a** zu den Anthracen-derivaten könnte daher über die Dikationstufe ablaufen<sup>[12]</sup>.

weder über diamagnetische oder paramagnetische Zwischenstufen angezeigt<sup>[13]</sup>. Durch «lineshape»-Betrachtungen der Cyclovoltammogramme lassen sich zudem Informationen über stereochemische Strukturänderungen erhalten<sup>[14]</sup>. In der vorliegenden Mitteilung werden einige qualitative Aussagen gemacht, über ausführlichere Auswertungen wird noch berichtet<sup>[15]</sup>.

Eingegangen am 11. Januar 1988 [FC 127]

**Zusammenfassung:** Die Verbindungen **1** reagieren empfindlich auf die Änderung des Oxidationszustands durch Elektronenübertragung. Dies führt soweit, dass, abhängig von den Substituenten am exocyclischen C-12, die durch Cyclovoltammetrie normalerweise zu beobachtenden Eielektronenübertragungsschritte formal in einen «Zweielektronen»-Übertragungsprozess übergehen. Damit werden Möglichkeiten einer substituentenspezifischen und wahlweisen Führung des Reaktionsablaufs ent-

[1] J. Daub, E. Pirzer, C. Trieschmann, A. Merz, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1586.

[2] Siehe z. B.: W. Keim, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 825; J. H. Law, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 199; H. G. Floss, *ACS Symp.* 185 (1982) 229.

[3] Ausschnittsweise vorgetragen bei: Euchem Conference on Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry, Visby (1987).

[4] H. Bock, B. Roth, J. Daub, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 771.

[5] R. Gompper, W. Reiser, *Tetrahedron Lett.* 17 (1976) 1263.

[6] Potentialangaben bezogen jeweils auf Ferrocen (FOC) als Standard.

[7] Vgl. auch: D. H. Evans, N. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 315; E. Ahlberg, O. Hammerich, V. D. Parker, *ibid.* 103 (1981) 844.

[8] J. Daub, *Chimia* 41 (1987) 52.

[9] A. J. Bard, L. R. Faulkner: *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, New York (1980); E. J. Calvo, in C. H. Bamford, R. G. Compton (Ed.): *Chemical Kinetics*, Vol. 26, Elsevier, Amsterdam (1986), p. 1.

[10] Beschreibung des apparativen Teils: J. Bindl, P. Seitz, U. Seitz, E. Salbeck, J. Salbeck, J. Daub, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1747; J. Daub, J. Salbeck, I. Aurbach, *Angew. Chem.* 100 (1988) 278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 291.

[11] a) B. Föhlisch, *Liebigs Ann. Chem.* 721 (1969) 48; b) G. A. Olah, C. U. Pittman Jr., M. C. R. Symons, in G. A. Olah, P. von R. Schleyer (Ed.): *Carbonium Ions*, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York (1968).

[12] Vergleichbare Ringverengungen: Siehe i.c. in Ref.<sup>[11]</sup>; T. Ohta, N. Miyata, M. Hirobe, *Chem. Pharm. Bull.* 34 (1986) 2494; S. Tivakornpannarai, E. E. Waali, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6058.

[13] Vgl. auch: I. Aurbach, P. P. Ponti, E. Salbeck, H. Schmuck, J. Daub, *Chem. Ber.*, im Druck.

[14] Vgl.: B. M. Hoffman, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6237; K. Hinkelmann, J. Heinze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 243.

[15] Dissertation R. Hahn, Universität Regensburg, in Arbeit; Dissertation J. Salbeck, Universität Regensburg, in Arbeit.

## COLUMNA ANALYTICA



H. M. W.

In dieser Kolumne schreibt  
Prof. Dr. H. M. Widmer  
Analytische Forschung und Koordination  
Ciba-Geigy AG, FO 3.2  
CH-4002 Basel

regelmässig eigene Meinungsartikel oder lädt Gäste ein, allgemein interessierende Angelegenheiten der modernen Analytik zu kommentieren. Einwendungen aus dem Leserpublikum sind nicht unerwünscht (Adresse: siehe oben) und werden in angemessener Weise berücksichtigt.

## PITTCON '88 mit Südstaaten-Charme

Vom 22. bis 26. Februar 1988 wurde die 39th Pittsburgh Conference & Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (PITTCON) durchgeführt; nach 1985 zum zweiten Mal in New Orleans. Mit erweitertem Programm und mehr Ausstellern, aber etwas weniger Besuchern, und anders als vor drei Jahren nun in Konferenzgebäuden der Stadt (New Orleans Convention Center und neu das etwa 400 m davon entfernte Rivergate Exhibition Center).

PITTCON ist von Anfang an eine Hybride von wissenschaftlicher Konferenz und Instrumentenmesse gewesen. Sie wurde 1950 durch die Society of Analytical Chemists of Pittsburgh gegründet und wird seither von einem Heer immer noch aus Pittsburgh stammender Freiwilliger aus Hochschule und Industrie organisiert. Nach 18 Jahren in Pittsburgh und 12 Jahren in Cleveland zog die Konferenz 1979 nach Atlantic City, um nach 7 weiteren Jahren auch hier über sich hinauszuwachsen. Der endgültige Veranstaltungsort ist

auch mit New Orleans noch nicht gefunden – 1989 wird die PITTCON in Atlanta (Georgia), 1990 in New York und 1991 voraussichtlich in Chicago durchgeführt –, aber mit der traditionsreichen Stadt in Louisiana wurde erstmals ein Ort ausserhalb des Nordostens der USA gewählt.

Dank dem Enthusiasmus der freiwilligen Organisatoren, die jedes Jahr wieder neue Einfälle in die Tat umsetzen, kommt die PITTCON Jahr für Jahr der sonst nirgends verwirklichten Idee nach, die analytische Forschung, industrielle Applikation und das dazu notwendige Instrumentarium in einer gewaltigen Veranstaltung zusammenzubringen. Aber damit erfüllt sie bei weitem noch nicht alle ihre sich selbst gestellten Aufgaben. Sie engagiert sich durch vielfältige Weiterbildungskurse, die so genannten «Short Courses», aber auch mit der von ausländischen Besuchern kaum wahrgenommenen Stellenvermittlung, Projektfinanzierung und Vergabe von Stipendien sowie durch die Auszeichnung bewährter Lehrer und hervorragenden

der Wissenschaftler direkt an der Wurzel der modernen Analytik und für deren Bedürfnisse.

Die PITTCON wurde somit zum weltweit unerreichten Vorbild. Sie stand jeweils im Banne ihrer eigenen Rekorde mit immer mehr Besuchern, grösserer Messe und bald schier unüberblickbarem Angebot von Vorträgen. Diesem amerikanischen Gigantismus wurde nun 1988 ein Gegengewicht gesetzt, indem die Veranstalter in diesem Jahr dem Motto «einen Stempel der Qualität zu hinterlassen» nacheiferten. Selbst der Schauplatz New Orleans wurde vom Enthusiasmus der Organisatoren erfasst und identifizierte sich wie noch keine Stadt zuvor mit der PITTCON. So erklärte der Bürgermeister die Konferenzwoche zur offiziellen «Science Week» und den Konferenz-Dienstag zum «Science Teacher's Day in New Orleans, Louisiana». In der Tat sah man am Schluss der Veranstaltung ganze Schulklassen die Messe besuchen und wohl manch einem Schüler wurde damit Freude geweckt und der Zugang zu den Naturwissenschaften geöffnet.

Die diesjährige Konferenz wurde von etwa 25000 Teilnehmern besucht, was zwar eine Reduktion bedeutet, doch dafür wuchs abermals die Zahl der Vorträge sowie die der Aussteller und somit auch die Messefläche. Allein 11800 Teilnehmer stammten aus dem Kreis der Instrumentenhersteller; das Verhältnis zu Besuchern aus Hochschule und Industrie war noch nie so hoch und widerspiegelt den Aufwand, welchen die Gerätehersteller zu tragen willens sind.

Das technische Programm (Seminarien, Vorträge, Posters), aber auch die Weiterbildungskurse, Ehrungen und Auszeichnungen und nicht zuletzt die Messe selbst waren Gradmesser der neusten Entwicklungen in der Analytischen Chemie. Die Symposien, bei denen nur eingeladene Wissenschaftler zu Worte kamen, hoben sich wie in früheren Jahren von den übrigen Programmteilen, die vorwiegend dem wissenschaftlichen Nachwuchs als Chance zur Profilierung dienten, durch ihr ausserordentliches Niveau ab. Es wäre vermessen, über die ganze Veranstaltung berichten zu wollen, vielmehr seien einige wenige Rosinen herausgepickt, die als Beispiele für analytische Tendenzen gelten mögen.

#### Ehrungen und Auszeichnungen

Neben den schon mehrmals verliehenen Preisen wurde dieses Jahr erstmals ein von Keene P. Dimick gestifteter Preis auf dem Gebiet der Chromatographie vergeben.

Die Ehrungen betrafen:

*Henry Freiser*, Professor an der University of Arizona in Tucson, wurde für seine vorbildliche Lehrtätigkeit und seine wissenschaftlichen Leistungen mit dem Pittsburgh Analytical Chemistry Award geehrt. Seine Forschungstätigkeit umfasst Metallchelatabbildung, Flüssig-Flüssig-Extraktion und ionenselektive Elektroden. Er war ei-

ner der Mitbegründer der PITTCON, war Präsident der American Chemical Society und diente als Mitglied der IUPAC-Kommission für Analytische Chemie. Zusammen mit G. H. Morrison ist er Autor eines 1957 veröffentlichten Standardbuches über «Solvent Extraction in Analytical Chemistry».

*Milton L. Lee*, Professor an der Brigham Young University in Provo, Utah, war der erste Empfänger des Keene P. Dimick Awards, den er für seine Beiträge zur Gaschromatographie (GC) und Supercritical Fluid Chromatography (SFC) sowie deren Anwendungen in der Analyse von Kohle- und Teerprodukten erhielt. Lee ist ein Pionier der Kapillar-SFC und hat als Gründer und Mitinhaber von Lee Scientific auch marktreife Chromatographen dafür entwickelt.

*Royce W. Murray*, Professor an der University of North Carolina in Chapel Hill, bekam den Charles N. Reilley Award der Society for Electroanalytical Chemistry für die Entwicklung modifizierter Elektroden, die vor allem als amperometrische Sensoren verwendet werden. Er hat sich einen Namen gemacht mit seinen Arbeiten über die Chemie und Analytik von Oberflächen, elektrochemisch aktive Polymere und Elektrontransport-Phänomene in dünnen Filmen. Er war Associate Editor des *Journal of the Electrochemical Society* und von *Analytical Chemistry*.

*K. Narahari Rao*, Professor an der Ohio State University in Columbus, wurde für seine Leistungen auf dem Gebiet der hochauflösenden IR-Spektroskopie mit dem Pittsburgh Spectroscopy Award ausgezeichnet. Zusammen mit G. Guelachvili hat er kürzlich das «Handbook of Infrared Standards» revidiert, und er ist Editor des *Journal of Molecular Spectroscopy*.

*Harold F. Walton*, emeritierter Professor und «Senior Research Associate» des Co-operative Institute for Research in Environmental Sciences in Boulder, Colorado, erhielt den Dal Nagore Award vom «Forum of the Delaware Valley» für die Erforschung von Ligandaustausch- und Ionenaustausch-Trennungen unter theoretischen und praktischen Aspekten der Flüssigchromatographie (LC).

*Darwin L. Wood*, Spektroskopiker in den AT&T Bell Laboratories in Murray Hill, New Jersey, gewann den von der Colblentz Society gestifteten William-Wright Award für seine Arbeiten zur Herstellung von fiberoptischen Materialien. Dieser Preis wird an Industriewissenschaftler für Beiträge zur Schwingungsspektroskopie vergeben. Dr. Wood schrieb die erste Veröffentlichung über Raman-Effekte mit Laseranregung und schuf wesentliche instrumentelle Neuerungen.

*Robert A. Lodder*, Doktorand bei Professor Gary M. Hieftje an der Indiana University in Bloomington, wurde der Tomas Hirschfeld Award für seine Arbeiten auf dem Gebiet der IR-Analyse zugesprochen.

#### Die «Conference»

Das Mammutprogramm mit 34 Symposien und anderen Sessionen umfasste 1350 Vorträge und 160 Posters. Am häufigsten wurden chromatographische Themen behandelt. Traditionsgemäss standen aber die Trends der Analytischen Chemie im Vordergrund des Interesses mit den Themen: Supraleiter, «Scanning Tunneling Microscopy», «Supercritical Fluid Chromatography», «Field Flow Fractionation», Kapillarelektrophorese, «Flow Injection Analysis» in der Prozesskontrolle und Biotechnologie, auf biochemischen Prinzipien basierende Analytik, chemische Sensoren und Biosensoren, Fortschritte in der Entwicklung instrumenteller Systeme zur Überwachung von chemischen Prozessen, ökologischen Systemen und arbeitshygienischen Anforderungen, Plasma-Emissionsspektroskopie, Laserspektroskopie, «Artificial Intelligence», «Laboratory Information Management Systems» (LIMS) und schliesslich der 30. Geburtstag der Kapillarchromatographie. Ein Teil dieser Themen war vor zwei bis drei Jahren noch kaum auszumachen: 1986 in Atlantic City konnte man über das Fehlen von Symposien über biochemische Analytik und Sensoren enttäuscht sein, 1988 in New Orleans konzentrierten sich bereits die Interessen der Industrieanalytiker auf die biochemischen Aspekte der Analytik und die Arbeitshygiene.

Einige Vorträge möchte ich aufgrund ihrer besonderen Qualität oder ihrer Aktualität hervorheben.

Von industrieller Bedeutung war der Beitrag von Dr. Jenny G. Grasselli, einer in den USA wegen ihrer unkonventionellen Ansichten populären Wissenschaftlerin und Mitglied des Editorial Boards von *Analytical Chemistry*. Ihr Thema war «Analytical Science – The Catalyst for Industrial Research». Die vermittelten Gedanken sollten Pflichtlektüre eines jeden Industriemanagers sein, ihre Zusammenfassung kann man in den PITTCON '88 Abstracts nachlesen. Ein kürzlich veröffentlichter Artikel «Letter from America – Analytical Techniques: Past, Present and Future» (*Eur. Spectrosc. News* Nr. 77 (1988) 36) befasst sich mit dem gleichen Thema.

Eine für PITTCON nicht überraschend grosse Zahl von Vorträgen widmete sich der *Chromatographie* mit den Schwerpunkten «Supercritical Fluid Chromatography», Ligandaustausch- und Mikrokolonnenchromatographie, Optimierung chromatographischer Verfahren und Entwicklung von neuartigen Detektionsmethoden.

*M.L. Lee* gab in seinem Preisvortrag eine Übersicht über die Entwicklung der Kapillarchromatographie und zeigte in vielen Anwendungsbeispielen das Potential der Kapillar-SFC auf, wobei er die Bedeutung der Kapillarsäule als Herzstück dieser Technik unterstrich.

*H.F. Walton* bedankte sich für seinen Preis mit dem Vortrag «Ligand-Exchange

Chromatography: Its Present Status». Diese chromatographische Methode beruht auf dem Austausch von Liganden an einem auf der Trägermatrix fixierten Metallion. Wohl die grössten Anwendungsmöglichkeiten liegen in der Trennung von Stereoisomeren (Proteinen, Zuckern, Polymeren).

R. J. Joyce (Dionex Corporation, Sunnyvale, CA) verwies im Beitrag «Simultaneous Determination of Organic and Inorganic Anions in Environmental Samples Using Chemically Suppressed Gradient Ion Chromatography» auf die bisher nicht auszunutzenden Möglichkeiten der Gradientenelution in der Ionenchromatographie.

Mit den Möglichkeiten der modernen Instrumentalanalytik spielt die Überwachung von chemischen Systemen eine immer wichtigere Rolle, und kontinuierlich arbeitende Monitore oder Untersuchungsverfahren werden laufend entwickelt zur Überwachung umweltrelevanter Systeme und zur Kontrolle der Arbeitshygiene und Arbeitssicherheit oder auch zur klinischen Überwachung von Patienten.

H. Cornet (Chrompack International, Middelburg, NL) beschrieb im Vortrag «Fully Automated System for Monitoring Volatile Organic Pollutants in the ppt-ppb Level in Environmental Air, Using Thermal Desorption and Cold Trapping, Capillary Gas Chromatography» ein Instrumentenkonzept, das dem 1979 bei Ciba-Geigy AG entwickelten Grass-Monitor sehr nahekommt (vgl. *Chimia* 41 (1987) 300).

Über eine auf nasschemischen Prinzipien beruhende Methode zur Bestimmung organischer Halogenverbindungen in Abwasser berichtete Y. Takahashi (Rosemount Analytical Division, Santa Clara, CA) im Vortrag «Determination of Volatile Organic Halogen (VOX) in Water and Soils».

In der *Massenspektrometrie* können jedes Jahr bedeutende Fortschritte verzeichnet werden. Der allgemeine Trend führt zur Untersuchung grosser Moleküle, insbesondere von Biopolymeren. Vor allem interessierten die Möglichkeiten der LC/MS- und SFC/MS-Kopplung. J. Henion (Cornell University in Ithaca) ging in seinem Beitrag «Can LC/MS and SFC/MS Help Solve "Real" Problems?» auf dieses Thema ein; er schilderte den «State of the Art» dieser Kopplungstechnologien und machte Vorschläge, wie deren Schwachstellen, insbesondere die nicht immer effiziente Ionisation und mangelhafte Fragmentierung der ionisierten Moleküle, überwunden werden könnten.

Vielfach wird versucht, die Schwachstellen der aktuellen Chromatographie durch spezielle Detektoren zu überwinden. In der Tat befassten sich zahlreiche Referate mit neuen Detektionsverfahren.

So diskutierte E. S. Yeung (Iowa State University in Ames) unter dem Titel «Laser-Based Detectors in Microcolumn Chromatography» eine Möglichkeit zur Detektion nicht-fluoreszierender Stoffe,

indem der mobilen Phase eines chromatographischen Systems eine fluoreszierende Substanz als Additiv zugegeben wird, so dass eine starke Hintergrund-Fluoreszenz entsteht, die bei der Elution des Analyten einen negativen Peak erzeugt, wobei beachtliche Empfindlichkeiten erreicht werden (pg- oder gar fg-Nachweis).

R. S. Hutte (Sievers Research Inc., Boulder, CO) stellte in seinem Beitrag «Chemiluminescence Detection of Organosulfur Compounds in Gas Chromatography – Theory and Applications» einen neuartigen schwefel-spezifischen Detektor vor, der sich mit entsprechenden Adaptationen (ähnlich dem TEA-Detektor) sowohl für GC als auch für SFC und HPLC eignet.

H. H. Hill (Washington State University in Pullman) beschrieb in «Molecular Selective Detection after Supercritical Fluid Chromatography with Ion Mobility Spectrometry» ein Detektionssystem, das ursprünglich für GC entwickelt wurde und nun auch für SFC und LC benutzt werden kann.

I. S. Krull und W. R. LaCourse (Northeastern University in Boston und Iowa State University in Ames) machten in ihrem Vortrag «The Mechanism of Photoelectrochemical Detection and Photocyclic Voltammetry» auf das Potential von Detektionsmethoden aufmerksam, bei welchen photo- und elektrochemische Prinzipien kombiniert werden. Bestrahlt man zum Beispiel die Probe während des Durchflusses in der elektrochemischen Messzelle mit UV-Licht, so kann eine Energieübertragung stattfinden. Diese Detektionsmethode ist sehr empfindlich und selektiv.

Detektorentwicklungen führen oft zu *Sensorsystemen*, und es nimmt kaum wunder, dass auch dieses Thema grossen Anklang fand. Hier überwogen jedoch die optischen (meist von Faseroptik unterstützten) sowie mikroelektronischen und elektrochemischen Sensoren.

S. M. Angel (Lawrence Livermore National Laboratory) berichtete über «Optical Chemical Sensors for Environmental Monitoring», insbesondere die quantitative Erfassung von chlorhaltigen Chemikalien in Wasser sowie optische Sensoren, auf denen Enzyme immobilisiert wurden, die in spezifischer Weise auf Analyten ansprechen. Im speziellen wurde ein Penicillin-Sensor diskutiert.

L. H. Grande et al. (Louisiana State University in Baton Rouge) demonstrierten in «The Detection of Solvent Vapors by Host-Guest Complexation Using Piezoelectric Crystals», wie durch chemische Modifikationen der Oberfläche unter Beibehaltung der Empfindlichkeit eines Piezokristalls selektive Sensorwirkungen erreicht werden können.

R. Osteryoung (State University of New York in Buffalo) hob im Beitrag «Multiple Pulse Voltammetry at Stationary Microelectrodes» die Vorteile dieses Sensorsystems hervor.

J. Janata (University of Utah in Salt Lake City) besprach im Vortrag «Work Function Chemical Sensors» den «Suspended Gate Field-Effect Transistor» (SGFET).

R. E. Dessy (Virginia Polytechnic Institute in Blacksburg) schilderte in «Microelectronic Sensors» die Entwicklung von spektrometrischen Multielement-Sensoren, die sich vom Prinzip der linearen Photodiodenarrays ableiten; erläutert wurden auch «Surface Acoustic Wave»- und optische Sensoren.

M. E. Collison (University of Michigan in Ann Arbor) beschrieb im Vortrag «The Design of Miniaturized Combination Ion/Gas Sensors for Continuous in vivo Monitoring Applications» die Entwicklung von Blutgas- und -ionensensoren, die Kombination eines modifizierten Severinhaus-CO<sub>2</sub>-Sensors darstellen und zur simultanen Überwachung von CO<sub>2</sub> und K<sup>+</sup>-Ionen verwendet werden können.

Die Technik der *Flow Injection Analysis* (FIA) ist zu einem Standardthema der PITTCON geworden. Auch in diesem Jahr wurde hierzu eine Reihe neuer Applikationsbeispiele präsentiert. Ein spezielles Symposium über Anwendung der FIA in Prozesskontrolle und Biotechnologie bot J. Ruzicka (University of Washington in Seattle) Gelegenheit, Entwicklungstendenzen zu einem Überwachungssystem für biotechnische Prozesse und zu leistungsfähigen Biosensoren aufzuzeigen.

E. H. Hansen (Technische Universität von Dänemark in Lyngby) sprach über «Enzymatic Assay by Flow Injection Analysis» und demonstrierte den Einsatz immobilisierter Enzyme zur Derivatisierung oder zum Abbau von sonst nicht nachweisbaren Analyten.

Überraschend gross war das Interesse für die *Kapillaronenelektrophorese*: das Symposium «Capillary Zone Electrophoresis» verzeichnete über 250 Teilnehmer.

Zum ersten Mal gab es ein Symposium über *Field Flow Fractionation* (FFF), selbstverständlich von J. C. Giddings (University of Utah in Salt Lake City) organisiert, von dessen Forschungsgruppe auch die meisten Beiträge stammten. Sein eigener Vortrag hatte den Titel «High Speed Steric FFF and Related Methods».

Gemäss den Zielsetzungen der PITTCON wurden Aspekte der *Spektroskopie* in einem weiten Rahmen berücksichtigt. Die speziellen Symposien widmeten sich der Röntgenfluoreszenz-, Infrarot- und Raman-Spektroskopie und zeigten Alternativen zur Atomspektroskopie sowie die Bedeutung spektrochemischer Techniken in der Identifizierung antiker Kulturgüter. Nobelpreisträger G. Herzberg (Herzberg Institute of Astrophysics, Ottawa) leitete mit seinem Vortrag «Spectra of Molecular Ions» die Übergabe des Spectroscopy Award an K. N. Rao ein, der in einer Dankadresse «High Resolution Infrared Spectroscopy: Aspects of Modern Research» auf die vielen Errungenschaften in der IR-Spektroskopie hinwies. Durch die

Lasertechnologie sind gewaltige Fortschritte möglich geworden, die über das ganze IR-Spektrum die Einführung von Wellenzahl-Standards in Intervallen von  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  erforderlich machten. Am Beispiel von  $\text{NH}_3$  wurde dargelegt, dass man heute in 2 bis 3 Tagen experimentelle Daten sammeln kann, deren Interpretation noch Jahre benötigen werden.

Den Teilnehmern des Symposiums «Seeing Atoms: Building, Buying, and Using Scanning Tunneling Microscopy» führte R. J. Hamers (IBM Watson Research Center in Yorktown Heights) in seinem Vortrag «Spectroscopy of Individual Atoms with the Scanning Tunneling Microscope» die hohe Auflösung dieser Nachweismethode vor Augen. Mit diesem Thema war natürlich die *Oberflächenanalytik* angesprochen, und ebenso mit zwei weiteren Symposienthemen «Probing Chemistry at Surfaces» und «Analysis of High  $T_c$  Superconductor Oxides».

Zu den sogenannten «evolving», von der Physik übernommenen und daher den analytischen Bedürfnissen anzupassenden Methoden gehört die Molekularstrahltechnik. C. Tripp (Bomem Inc., Quebec) wies in seinem Vortrag «Supersonic Jet Spectroscopy» auf die Vorteile der *Molekularstrahl-Spektroskopie* hin und schlug technische Verbesserungen, wie den Einsatz einer speziellen Düse zum gepulsten Einlass der Probe, vor.

Seit langem ist die *elektronische Datenverarbeitung* (EDV) mit den vielen Möglichkeiten der Informationsverbreitung und -organisation ein Muss in der Analytischen Chemie. Dementsprechend waren die Symposien «Artificial Intelligence Applications in Analytical Chemistry» und «Organizing and Managing the Analytical Laboratory» überlaufen. Wie schon letztes Jahr wurde auch in New Orleans ein «User-Manufacturer Information Exchange (UMIX)-Symposium organisiert; es konzentrierte sich auf die Themen «Laboratory Information Management Systems (LIMS)» und «PC-Based Chromatography Data Handling Systems».

#### Die «Exposition»

Der erste Eindruck von der Gerätemesse mag für den einen oder andern Besucher etwas enttäuschend gewesen sein, weil es einerseits kaum gelingen kann, in nur vier Öffnungstagen einen fundierten Überblick über diese riesige Ausstellung zu gewinnen; andererseits waren diesmal sicherlich weniger spektakuläre Neuerungen zu sehen als in früheren Jahren.

Bei näherer Betrachtung treten aber andere Gesichtspunkte in den Vordergrund. Auch die Messe ist in einem Wandel begriffen: Von der Rekordjagd wendet man sich der Qualitätspflege zu. Das mag der Grund dafür sein, dass die einzelnen Firmen nicht mehr so sehr danach trachteten, neue Produkte an der PITTCON einzuführen, vielmehr werden diese dann auf den Markt

gebracht, wenn sie genügend Betriebsreife erreicht haben, um als anwendungsnah zu gelten. Auch der Konkurrenzkampf wurde viel menschlicher ausgetragen. Die verantwortlichen Manager besuchten sich gegenseitig und diskutierten recht offenherzig über ihre Instrumente mit den Kollegen der Konkurrenz.

Natürlich gibt es dennoch technische Durchbrüche und beachtliche Fortschritte zu verzeichnen.

Die *Chromatographie* steht als wirtschaftlich attraktivster Zweig der Instrumentalanalytik weiterhin im Zentrum des Marktes mit einem schier unheimlichen Angebot verschiedener Produkte. Dazu einige Zahlen: In den USA sind 34 000 HPLC-Systeme in Betrieb, weltweit sind es schätzungsweise 84 000 Einheiten. Das Handelsvolumen betrug im Jahre 1986 rund 550 Mio \$, und man erwartet, dass es bis 1991 auf 900 Mio \$ anwächst. Als grösste Kunden gelten die Pharmaindustrie, Behörden, Umweltschutzzentren, Petrochemie, Nahrungs- und Genussstoffindustrie.

Während der letzten Jahre entstand ein Bedürfnis für Prozess-LC und die präparative Flüssigchromatographie. Die Zahl der Geräte ist auf etwa 5000 angestiegen.

Die Gaschromatographie erreicht im höchstentwickelten Zustand den eines *Totalen Analysen-Systems* (TAS), bei dem die Analysenapparatur mit Probenaufbereitungsmodulen «on-line» verbunden wird und somit als automatisiertes Überwachungssystem betrachtet werden kann, das vor allem für Zwecke des Umweltschutzes und der industriellen Hygiene zum Einsatz kommt.

Die Chromatographie mit überkritischen Phasen (SFC) ist die prozentual am stärksten wachsende Chromatographieart. Die Zahl der SCF-Gerätehersteller hat sich gegenüber dem Vorjahr verdoppelt, was auch der jährlichen Wachstumsrate von 100% entspricht. 1988 dürfte der Umsatz mit SFC-Instrumenten mehrere 10 Mio \$ ausmachen und schon bald danach die Schwelle von 50 Mio \$ überschreiten. Neben den Firmen, die mit Instrumenten der zweiten, wenn nicht gar dritten Generation aufwarteten (Lee Scientific, Computer Chemical Systems Inc. und Suprex Corporation), bot eine Reihe von Geräteherstellern ihre SFC-Hardware und -Software neu an. Nur Carlo Erba Strumentazione, Jasco Inc. und Chrompack Inc. stellten ihre SFC-Instrumente nicht aus, da der USA-Markt immer noch unter einer speziellen patentrechtlichen Situation leidet und es sich bei diesen Firmenprodukten um Kapillargeräte handelt. Interessant ist das starke finanzielle Engagement von Shimadzu Scientific Instruments bei Suprex, deren wirtschaftliche Lage sich dadurch wesentlich verbesserte, hat sich Shimadzu doch verpflichtet, pro Jahr 30 SFC-Geräte abzunehmen.

Applied Biosystems Inc. (ABI) stellte eine modulare SFC-Instrumentenkombination, bestehend aus der früheren

Brownlee-Pumpe, dem Hewlett-Packard 5890 GC und einem ABS 783 UV/VIS-Absorptionsdetektor mit 5  $\mu\text{L}$  Hochdruckzelle, vor. ABI selbst besteht aus der Ramsey Analytical Division (früher Kratos), der Santa Clara Analytical Division (früher Brownlee Labs) und der Forster City Division.

Vor etwa zwei Jahren verkaufte Dr. Robert Brownlee seine Firma, die Brownlee Labs, an ABI und suchte dann mit dem bekannten Anthropologen Prof. Robert E. Leakey in Afrika nach den Ursprüngen der Menschheit. Er fand zwar keine menschlichen Schädel, aber doch Knochen einer prähistorischen Giraffe, die nun in einem Museum in Kenia ausgestellt sind. Brownlee ist vor kurzem wiederum in den Gerätemarkt zurückgekehrt und hat die RGB Investment Corp. und als «Start-up Company» die Firma Microphoretic Systems gegründet; er ist jetzt Vizepräsident dieser Firma, die in Kürze das erste kommerzielle Kapillarzonenelektrophoresegerät anbieten will. Es ist anzunehmen, dass innert Jahresfrist andere Hersteller von «Electronic Equipment» analoge Produkte herausbringen werden.

Lee Scientific präsentierte zwei verschiedene SFC-Systeme, das eigene Model Series 600 SFC und das auf dem Hewlett-Packard 5890 GC basierende Model 501 mit UV/VIS-Detektor und Pumpe. In Kürze ist die Einführung eines Mikrowellenplasmaemissions-Detektors zu erwarten, während die ersten mit Flüssigkristall-Phasen belegten Kapillarsäulen von dieser Firma bereits zu haben sind; sie eignen sich zum Trennen chiraler Verbindungen.

Computer Chemical Systems (CCS) bot ein kompaktes SFC-Gerät CCS 5000 für \$ 36 000.– sowie das zum Einsatz eines beliebigen Gaschromatographen notwendige SFC Control and Fluid Delivery System CCS 7000 für \$ 22 000.– an. Neu war der Extractor 301B, ein als SFE-Modul gedachter Zusatz für \$ 8500.–. Die Kombination von SF-Extraktion mit Chromatographie ist attraktiv, und es ist zu erwarten, dass auch andere Firmen mit solchen Kombinationen auf den Markt gelangen.

Suprex Corporation zeigte drei SFC-Modelle an, die sich preislich stark unterscheiden, wobei fraglich ist, ob die Billigversionen ihren Zweck erfüllen. Das Model 200A (kostet \$ 35 700.–) kann bis  $400^\circ\text{C}$  programmiert werden (Fig. 1); das Model 100A (\$ 25 000.–) arbeitet isotherm nur bis  $200^\circ\text{C}$ , besitzt aber ein Druckprogramm; das Model 150A (\$ 29 500.–) kann dichte-programmiert werden, arbeitet aber nur isotherm bei Temperaturen bis  $400^\circ\text{C}$ . Am Stand von Extrel Corporation war zudem ein mit dem Massenspektrometer Extrel ELQ 400 gekoppeltes SFC-Gerät Suprex 200A zu sehen.

Milton Roy, LDC Division stellte ein 5000 SFC-System und SPA Extraction Sample Preparation Accessory (SFE-Gerät) aus, die miteinander verbunden werden können.

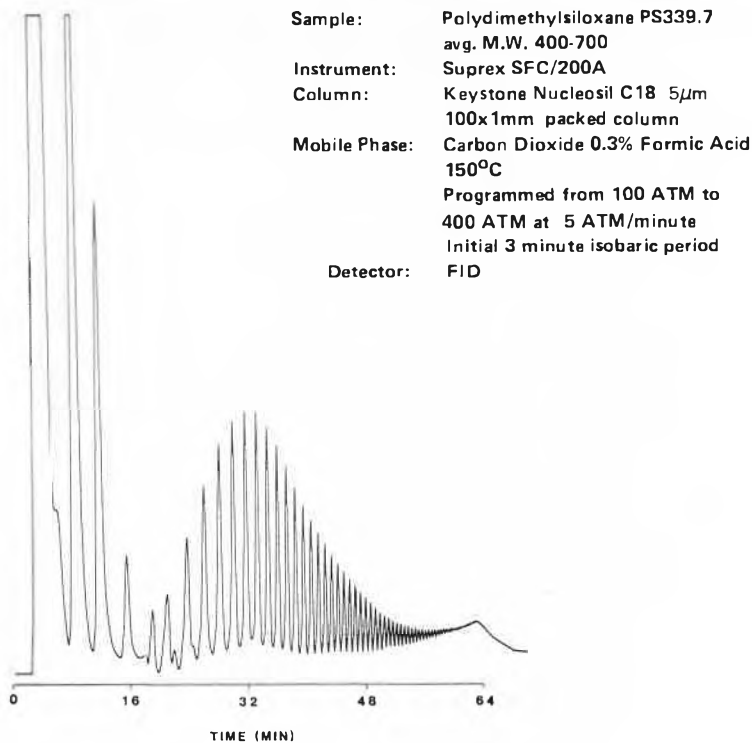


Fig. 1. SFC-Untersuchung eines Poly(dimethylsiloxans),  $M_r = 400-700$ .

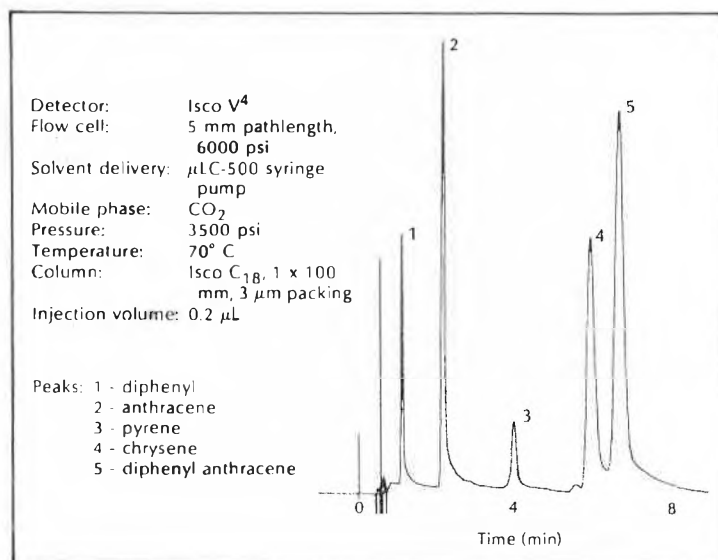


Fig. 2. SFC-Trennung von Aromaten.

ISCO bot eine  $\mu$ LC-500-Pumpe (Kolbenpumpe, 20 nL/min bis 600  $\mu$ L/min, bis 70 MPa) für \$ 7000.- an, einen für SFC geeigneten UV/VIS-Detektor (3 Zellvolumina zwischen 0.1  $\mu$ L und 5 mL) für \$ 4000.- sowie einen SFC Density Gradient Controller für \$ 1450.-, mit denen ein fast beliebiger Gaschromatograph zu einem SFC-System ausgebaut werden kann (Fig. 2). In der Schweiz ist die Firma durch die IG Instrumentengesellschaft AG vertreten.

Combustion Engineering Inc. ist eine Tochter der Firma Bendix, die auf dem Gebiet der Boiler und Kernanlagen tätig ist. Sie hat 1984 chromatographische Geräte für die Prozessmesstechnik (GC) eingeführt und besitzt von Lee Scientific die Lizenz zur Verwendung von Kapillar-

SFC-Säulen in dem nun ausgestellten Online Process-SFC PSF (Preis: \$ 60 000.-). In Europa ist die Firma in Holland, Deutschland, Frankreich und Italien vertreten. Am Stand in New Orleans wurde auch ein Prozessphotometer mit einer 10 m langen Messzelle gezeigt.

Nicolet Instrument Corp. stellte ein mit SFC gekoppeltes FT-IR-Gerät aus, das auf einem Lee Scientific 600 SFC-Gerät basiert und über das Nicolet SFC/IR-Interface mit dem Standardspektrometer FT-IR 730 verbunden war. Schon im letzten PITTCON-Bericht (vgl. *Chimia* 41 (1987) 128) wurden Spektren gezeigt, die mit dieser Kombination aufgenommen worden waren. Das Instrument misst im nahen, mittleren und fernen Infrarot, besitzt einen beachtlichen dynamischen Be-

reich bei 0.25 cm<sup>-1</sup> Auflösung. Neben den traditionellen IR-Spektrometern, FT-IR 700 (für Forschungszwecke), FT-IR 500 (neu, für Routinemessungen) und FT-IR 8200 (für spezielle Applikationen), bietet Nicolet nun auch eigene Linien in GC und LC an mit Dreikolbenpumpe Modell 9560 und Diodenarray-Detektor 9570 sowie Probenwechsler 9505 (Loop-Injektion, Mikroprozessor).

Um verschiedene Bedürfnisse der SFC abzudecken, boten mehrere Firmen, darunter Keystone Scientific Inc. (gepackte Säulen; Fig. 1), Rainin Instrument Inc., Restek Corporation (Kapillarsäulen, aber nicht unter 50  $\mu$ m i. D.) und Universal Scientific Inc., entsprechende Säulen an.

Besondere Anforderungen werden in der SFC an die Reinheit der überkritischen Phasen gestellt. Matheson Gas Products und Scott Speciality Gases haben sich darauf eingestellt und liefern Reinstgase entsprechender Spezifikation. Leider werden wir von den schweizerischen Gaslieferanten noch nicht so verwöhnt.

Heyltx Corporation führte eine auf Dr. R. Kaiser (Institut für Chromatographie, Bad Dürkheim) zurückgehende Neuerung auf dem Gebiet der Dünnschichtchromatographie (TLC) ein, die «High Pressure Planar Liquid Chromatography» (HPPLC; vgl. Fig. 3). Diese Chromatographieart kommt mit geringen Mengen mobiler Phase aus und verbindet die Vorteile der klassischen TLC mit kurzen Trennzeiten, hoher Empfindlichkeit und einem grossen dynamischen Bereich (10 bis 200 nL).

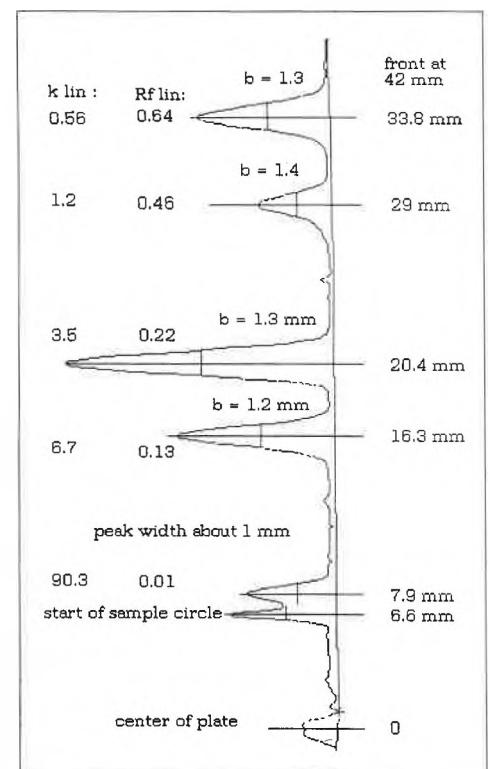


Fig. 3. HPPLC-Untersuchung eines Gemisches von 13 Lebensmittelfarbstoffen, Analysenzeit: 1 min (Heyltx HPPLC-300).

Bis jetzt war die Ionenchromatographie (IC) hauptsächlich eine isokratische Technik, da Gradienten schwierig zu fahren waren. Dionex baute nun ihren MicroMembrane Suppressor (MMS) und «Pulsed-Conductivity»-Detektor in ein Gradienteninstrument ein, mit dem stark zurückgehaltene Substanzen eluiert werden können. Zugleich wurde der dynamische Bereich erweitert, so dass kleine Substanzmengen in Gegenwart grosser analysiert werden können.

In diesem Jahr gab es viele Neuerungen oder Verbesserungen bei der Detektion. So hat die Diodenarray-Technologie bereits einen Stand erreicht, auf dem sie die klassischen Spektrophotometer zu ersetzen vermag – eine Blamage für jene Kritiker, die noch vor wenigen Jahren, als Hewlett-Packard diese Technologie einführte, dem Diodenarray-Detektor keine Chance gaben.

Perkin-Elmer führte an der PITT-CON '88 einen neuen Diodenarray-Detektor LC 135 vor (Preis in den USA ca. \$ 6600.–) mit einer Empfindlichkeit von 0.001 Absorptionseinheiten und einem Rauschen von  $10^{-1}$ . Der Detektor wird im Zweistrahlssystem betrieben und ist thermostatisiert (Betriebstemperaturen 25 °C oder 35 °C). Die Durchflusszelle aus Titan (Volumen 8  $\mu$ L, Schichtdicke 10 mm; Dispersionsvolumen > 20  $\mu$ L) deckt mit 35 Dioden den Spektralbereich von 195 bis 365 nm ab. Die Bandenbreite beträgt 5 nm, die optische Auflösung liegt aber bei 1 nm. Dieser Detektor wird wie ein konventioneller UV/VIS-Detektor eingesetzt; in der Tat war am Messestand von Perkin-Elmer kein herkömmlicher UV/VIS-Detektor mehr zu finden. Top-of-the-Line ist aber der Detektor LC-450 mit 256 Dioden, einer Bandbreite von 1 nm und einer optischen Auflösung bei 0.2 nm. Er deckt einen Spektralbereich von 195 bis 430 nm ab. Das Instrument (Preis > \$ 30 000.–) stellt ein Hochauflösungsspektrometer dar (vergleichbar mit dem früheren Lambda 9). Es ist mit drei Durchflusszellen erhältlich: 1.4  $\mu$ L (6 mm), 4.5  $\mu$ L (10 mm) und 16  $\mu$ L (18 mm); die zugehörige Software soll mit jedem Computer kompatibel sein. Dieses Produkt wurde bereits an der ILMAC 87 in Basel vorgeführt. Eine billigere Version liegt im LC-235 (Preis ca. \$ 20 000.–) vor. Perkin-Elmer zeigte auch einen neuen Zweikanal-Integrator, den Omega-2, und als gemeinsames Entwicklungsprodukt mit Sciex, einer Division von MDS Health Group Ltd., das Massenspektrometer Elan ICP-MS 500, das Elementaranalysen an Spurensubstanzen (im Bereich von 0.01 bis 0.1 ppb) ausführen kann, also wesentlich empfindlicher ist als ein Röntgenfluoreszenzspektrometer. Der Massenbereich geht bis 300 Masseneinheiten, und Festkörper können mittels Laserdesorption untersucht werden. Das Gerät eignet sich zur raschen semiquantitativen Analyse (in 3 min mit 30% Abweichung). Perkin-Elmer bot auch Überwachungsgeräte für Prozess- und Luftmonitoring an, so das

MGA-1200 (\$ 65 000.–) und das MGA-1400 (> \$ 100 000.–); sie beruhen auf der Massenspektrometrie mit einem «Single Focussing»-Magnetinstrument. Mit dem Air Analyzer ICAMS kann eine Analyse in weniger als 10 s vollzogen werden bei einer Empfindlichkeit um 1 ppb. Dieser Luftanalysator ist im Prinzip ein doppelt fokussierendes Massenspektrometer und kostet \$ 200 000.–.

Am Stand der Pharmacia LKB Biotechnology Inc. war ebenfalls ein hochentwickelter Diodenarray-Detektor zu sehen, der mit 256 Dioden den Spektralbereich zwischen 190 und 370 nm abdeckt; die minimale Bandenbreite beträgt 4 nm, die maximale 180 nm. Der lineare Absorptionsbereich liegt zwischen 0 und 2.0 AUFS. Es gibt vier Kanäle für Chromatogramme mit variabler Bandbreite, zur Aufnahme eines Spektrums, für die spektrale Suppression und für das logarithmische Absorptionsverhältnis. Die Durchflusszelle besitzt bei einem Volumen von 5  $\mu$ L eine Schichtdicke von 5 mm.

Applied Biosystems führte den Diodenarray-Detektor 1000S vor, der eine Schichtdicke von 8 mm und ein Zellenvolumen von 8  $\mu$ L aufweist. Die Firma plant eine Erweiterung ihres Angebots. Der Detektor enthält 38 Dioden, die entweder im UV- (190 bis 370 nm) oder im VIS-Spektralbereich (370 bis 555 nm) eingesetzt werden. Die Umschaltung erfolgt manuell. Im UV unterdrückt ein Filter die Beiträge 2. Ordnung von kürzerwelligem Licht. Der Detektor hat vier Operationskanäle, auf denen fünf verschiedene Ausführungsarten gewählt werden können, z. B. die Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge, das Absorptionsverhältnis von zwei beliebig wählbaren Wellenlängen, die erste oder zweite Ableitung der Absorptionsbanden bei beliebiger Wellenlänge und eine spektrale Depression, eine raffinierte Art von Subtraktion einer gemessenen Absorption, die gegen eine Standardbande im «Memory» verglichen wird. Die Auflösung beträgt 5 nm, und der Detektor kostet \$ 12 000.–.

Biometra Biomedizinische Analytik GmbH präsentierte eine «on-column»-Derivatisierung mit immobilisierten Enzymen in einem Reaktorvolumen von weniger als 150  $\mu$ L, wobei  $H_2O_2$  entwickelt und mittels elektrochemischem Detektor nachgewie-

sen wird. Auf diese Weise können Acetylcholin/Cholin, Glucose und Alkohol quantitativ bestimmt werden (Fig. 4).

ESA Inc. beeindruckte, wie schon im letzten Jahr, mit dem Neuroanalyzer 55-0650, einem elektrochemischen Array-System.

Sievers Research Inc. führte einen schwefel-spezifischen Chemilumineszenz-Detektor (Sievers 300) für GC und SFC vor, der vom Prinzip her an den «Thermal Energy Analyzer» (TEA) erinnert. Er ist in Europa noch nicht erhältlich, weil die Firma zuerst den USA-Markt beliefern will.

Linear Instruments Corporation stellte einen variablen «Wavelength Detector» Model 200 (holographisches Gitter 190–800 nm, Deuteriumlampe) vor mit 6 mm Weglänge und 9  $\mu$ L-Durchflusszelle, wodurch Brechungsindexeinflüsse unterdrückt werden; für den Bereich von 350 bis 800 nm wird eine Wolframlampe verwendet. Der UV/VIS-HPLC-Detektor Model 206 kann simultan 32 verschiedene Wellenlängen abfragen und bei 4 ausgewählten Wellenlängen ein chromatographisches «Tracing» ausführen.

Spectra-Physics zeigte den SPS 8775 Autosampler für Routine-HPLC; er kann 80 Proben aufnehmen und besitzt ein automatisches Spülsystem, damit kein «Sample Carryover» auftritt. Die Präzision ist besser als 0.5%, und das Gerät kann sowohl für Mikro-LC wie auch für «Large Volume»-LC konfiguriert werden.

Varian Associates zeigte den Gaschromatographen 3410 mit neuem Hochtemperaturofen, der bis zu 500 °C betrieben werden kann; die Einspritzung erfolgt unter Kühlung über ein Septum. Varian vertreibt die Tekmar Probenaufbereitungsgeräte und die Tracor Detektoren (Varian ist OEM von Tracor), und so waren auch die entsprechenden Gerätekombinationen zu sehen. Ein besonderes Instrument zur Überwachung von Deponien (Landfill Gas GC) war mit Leitfähigkeits- und «Electron Capture»-Detektor sowie einem 16-Sektorventil ausgerüstet; in dieser Konfiguration können 16 verschiedene Probenahmesysteme angeschlossen werden. Eine Stoffanreicherung wird über eine gekühlte Tenax-Säule (250  $\mu$ L bis 250 mL) erreicht. Das System erinnert wiederum an den Grass-Monitor und eignet sich vor allem

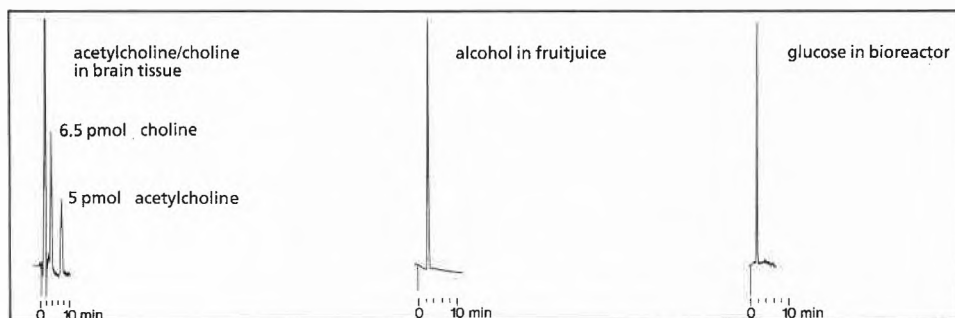


Fig. 4. Beispiele für Anwendungen des Biometra-Biosensors zu HPLC-Analysen.

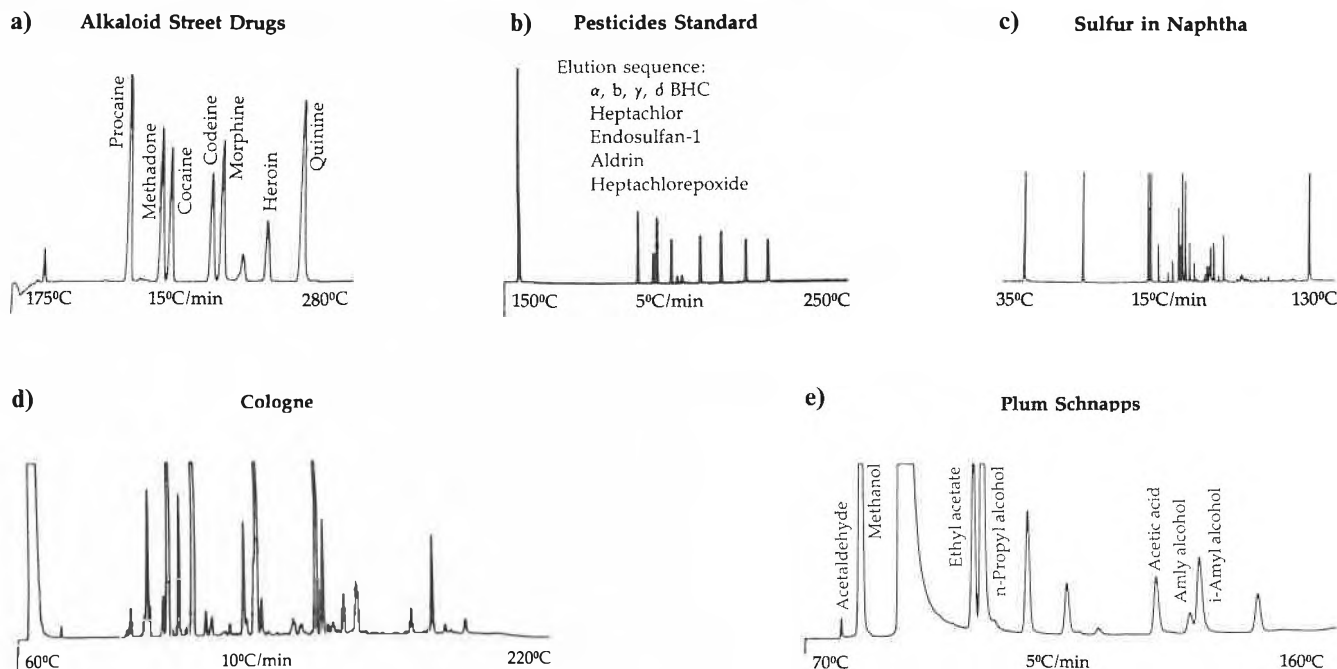


Fig. 5. Einsatz verschiedener Detektoren im Gaschromatograph HP 5890A: a) NPD, b) ECD, c) FPD, d) TCD, e) FID.

für Megabore-Säulen. Für die Flüssigchromatographie gab es neu LC 5500, ein automatisches System mit Probenaufbereitung («Solid Phase Extraction», Flüssig/flüssig-Extraktion) und Probenwechsler. Das LIMS/DM-System, ein «Laboratory Information Management System» ist vorläufig in Europa noch nicht erhältlich.

Waters Division of Millipore beeindruckte mit ihrem modular aufbaubaren PowerLine HPLC-System, vorgeführt an verschiedenen Modellen, vom Basismodell bis zum Exoten, jeweils mit «Single Keyboard»-Kontrolle und Gradientenprogramm, zum Teil mit separatem Personal Computer zum Kontrollieren von Injektions- und Detektor-Parametern. Zum Stoffnachweis wurden Diodenarray-, UV/VIS- und IR-Detektoren angeboten.

Der instrumentelle Fortschritt in der Chromatographie lässt sich anhand des GC/FTIR/MS-Systems von Hewlett-Packard demonstrieren: Es beinhaltet einen neuen MSD, dessen Preis mit \$ 107 000,- bis 130 000,- um 10% niedriger geworden ist. Ausschlaggebend dafür ist die Verwendung eines Quadrupol-Quarzstabs. Vorteilhaft ist aber auch das Gerätekonzept, welches dem schon bei Waters PowerLine beschriebenen ähnelt. Im Gaschromatographen HP 5890A liegt zwar kein neues, doch ein hervorragendes Instrument vor, das über verschiedene Module zu einer nahezu beliebig wählbaren Komfortstufe ausgebaut werden kann, sei es mit HP 7673A Automatic Sampler, HP 1939A Headspace Sampler, einer Auswahl verschiedenster Detektoren wie NPD, ECD, FPD, Thermal Conductivity Detector (TCD) und selbstverständlich FID (vgl. Fig. 5), oder sei es mit den technologisch hochentwickelten HP 5970B Mass Selective Detector und HP 5965A Infrared Detector. Das Konzept wird vervollständigt

mit den HP 3390 Series Integratoren und der HP 5895A GC ChemStation. Das System kann zusätzlich mit der Software Labsam/Labquest in ein ganzes EDV-Netzwerk eingebaut werden. Die neue und durch ihre Leistungsfähigkeit imponierende «ChemStation» eignet sich für Multitask-Operationen, d. h. auf dem Bildschirm können gleichzeitig verschiedene Aufgaben ausgeführt werden. Allgemein ist solche Multitask-Technologie in New Orleans zum «High-light» geworden.

Vermehrt wurden Prozess-Chromatographen angeboten. Überhaupt kann vorausgesagt werden, dass der Markt für analytische Geräte zur Prozesskontrolle stark wachsen und in fünf Jahren einen Umsatz von \$ 2 Mrd erreichen wird, wobei auf die Prozesschromatographie (heute \$ 108 Mio) 1993 ein Anteil von \$ 450 Mio entfallen soll. Eine der erfahrensten Firmen auf diesem Gebiet ist Applied Automation Inc., die sowohl bewährte Prozess-GC wie auch Prozess-LC ausstellte.

Es gab eine überwältigende Vielfalt von Monitoren zu sehen, deren Einsatzgebiete und Geräteprinzipien sich beträchtlich unterscheiden.

HNV Systeme Inc. bot Monitoren für verschiedene Aufgaben in den Gebieten Arbeitshygiene, Umweltschutz und Prozesskontrolle an; die Apparate variieren von Handbetrieb zu Automation und vom Laborgerät zu tragbaren Gaschromatographen.

Lachat Instruments, seit langem spezialisiert auf «Continuous Flow Ion Analyzers», präsentierte den QuickChem Bio-Process Monitor für Nährstoff- und Metabolitenüberwachung; er kann, mit Opti-Clac Software ausgerüstet, bis zu vier Substanzen erfassen. Die Liste der nachweisbaren Stoffe enthält Aminosäuren, Ammoniak, Chlorid, Ethanol, Glucose, Lac-

tat, Lactatdehydrogenase, Lactose, Lowry-Protein, Phosphat, «Total Reducing Sugars» und Sucrose. Das Instrument gibt es in drei Versionen, nämlich als Labor-, «Pilot Plant»- und «Full-Scale»-Produktions-Monitor (Fig. 6).

MDA Scientific Inc. wurde von der Schweizer Firma Zellweger (Uster)/Polymeron (Mönchaltorf) übernommen; ihre Instrumente sind tragbar und werden zur Analyse von giftigen und gefährlichen Gasen eingesetzt.

Photovac International zeigte ein ebenfalls tragbares CGC-Gerät mit 0.53-mm-Kapillaren und Vorkolonne mit Rückspülung (1 oder 9 m lang).

Summit Interests stellte SIP-1000 vor, auch ein tragbares Instrument zur Analyse von Gasen, wobei es entweder als Gaschromatograph oder als kontinuierlicher Monitor verwendet werden kann. Es weist Reaktionsmodule auf, die aus Reaktionskammer und «Signal Conditioner» bestehen, arbeitet sowohl mit Photoionisations- und Thermokonduktivitäts-Detektoren als auch mit FID. Auf interessante Weise ist das Wasserstoffproblem gelöst:  $H_2$  wird als Hydrid gespeichert und erst bei Bedarf freigesetzt. Vertreter in Europa ist die holländische Firma Air Instruments.

Thermo Environmental Instruments Inc., eine Tochter von Thermo Instruments Systems Inc., stellte eine Reihe von durch die Environmental Protection Agency in den USA zugelassenen Monitoren vor, die entweder zur Überwachung von «Ambient Air Pollution» und «Extractive and In-situ Stack Emission» oder als «Toxic Chemical Analyzer» eingesetzt werden. Das breite Sortiment wird durch die Tochterfirmen Thermo Jarrell-Ash Corp. und Thermo Eberline Instruments Corp. des gleichen Unternehmens abgerundet.

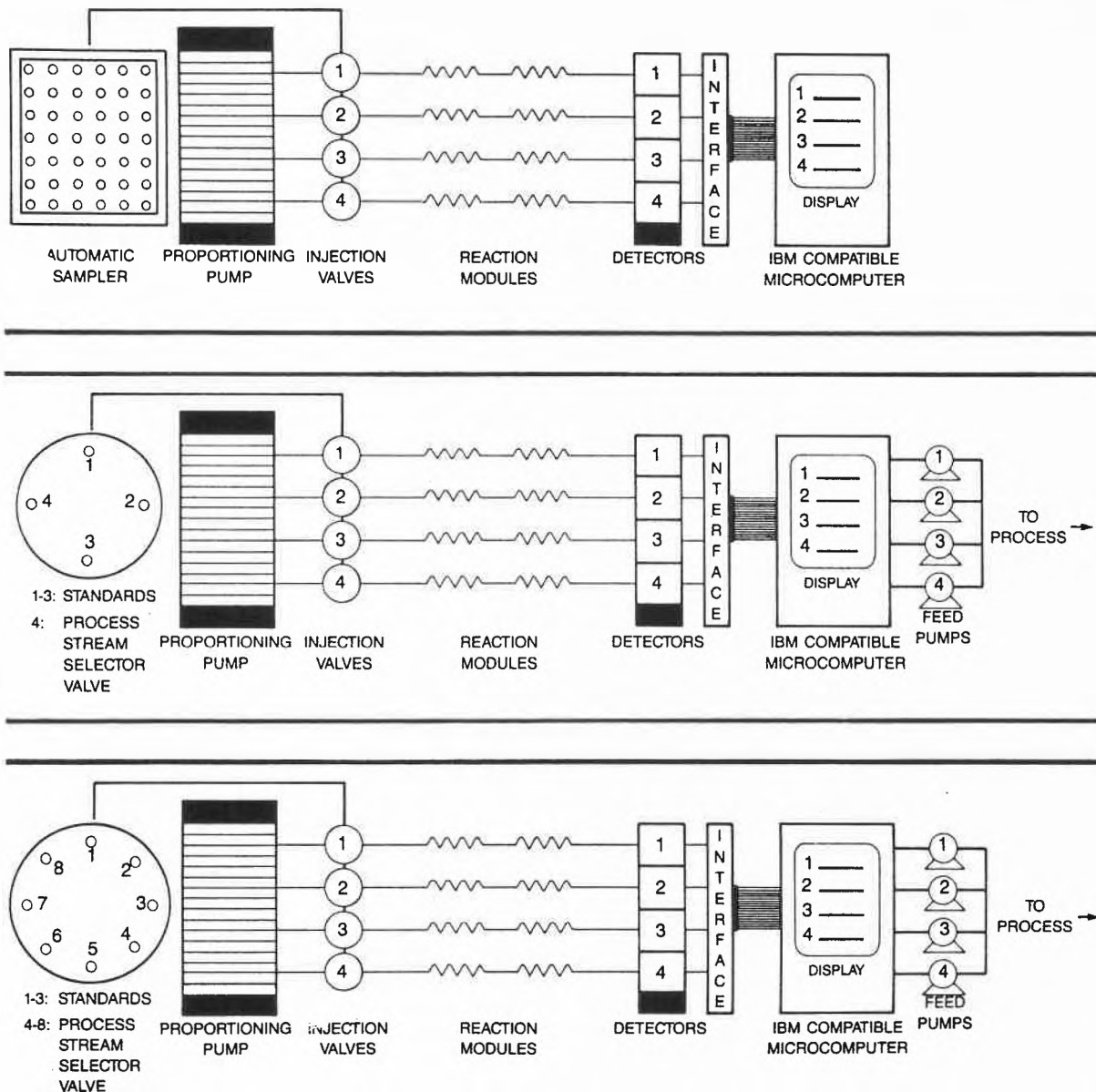


Fig. 6. «QuickChem BioProcess Monitor» in drei Varianten für (von oben nach unten): Laboratorium, Pilotanlage, Produktionsanlage.

Immer noch enttäuschend war das Instrumentenangebot auf dem Gebiet der *Flow Injection Analysis* (FIA), obwohl deren Vorteile in den PITTCON-Seminaren gepriesen werden. Noch immer glauben die meisten Gerätehersteller, dass FIA eine billige Methode sei. Oft sind denn auch die angebotenen Instrumente nicht eigentliche FIA-Systeme. So verkauft Alpkem Corporation einen raschen «Flow Analyzer» RFA 300, der auf dem Prinzip der «Continuous Flow Analysis» basiert. Dieses Gerät wäre zutreffender als kolorimetrischer Analysator zu bezeichnen.

Skalar bietet einen FIA-Monitor 9000 mit peristaltischen Pumpen an, der deshalb kaum allen Ansprüchen genügen kann. Ungewöhnlich ist aber der Detektor mit 10 oder 50 mm Länge und 2 Wellenlängen bei 880 und 340 nm. Der «Rinsing Valve Sampler» besitzt 62 oder 300 Positionen und bis 16 Kanäle.

The Foxboro Co. zeigte einen tragbaren Datalogger Air Monitor DL 332 F, der zusammen mit dem Miran Portable IR Luftproben analysieren kann.

Auf dem Gebiet der *Field Flow Fractionation* (FFF) hat Du Pont Company Konkurrenz erhalten, indem Prof. Giddings eine eigene Vertriebsfirma gründete, die FFFractionation Incorporated (Salt Lake City), die eine breite Palette von FFF-Geräten und Dienstleistungen anbietet, unter anderem Sedimentation-FFF für Submikron-Teilchen, Thermal-FFF für Polymere, Dienstleistungen zur routinemässigen Charakterisierung von Proben und Entwicklungsarbeiten für schwierige Problemlösungen. Als Apparaturen stehen Model S101 SdFFF und Model T100 ThFFF Polymer Separator auf der Verkaufsliste.

Interessante Ansätze gibt es auf dem Gebiet der Sensoren zu verzeichnen. Aber auch hier können nur wenige Beispiele erwähnt werden.

Universal Sensors Inc. ist eine von G. G. Guilbault (University of New Orleans) gegründete Firma, die insbesondere Biosensoren (z. B. Enzym-Elektroden) kommerzialisiert.

Yellow Springs Instr. Co. bietet Glu-

cose- und Lactosesensoren an für die Kontrolle von biotechnischen Prozessen (Model 2000) und für die chemische Produktionsüberwachung (Model 27).

Reichhaltig war die Geräteausstellung an Probeaufbereitungsapparaten und -modulen.

CDS, eine Division der Autoclave Engineering's Inc., präsentierte die CDS 120 Series Pyroprobe für unlösliche, nichtflüchtige Proben (Polymere, Fasern) und den CDS 335 Programmed Cryogenic Focuser («stand-alone»-Einheit zur Fokussierung von Substanzen in der CGC), der mit flüssigem  $N_2$  arbeitet, mikroprozessor-kontrolliert ist und Headspace- sowie Pyrolyseproben verarbeiten kann. Er wurde ursprünglich für den CDS 330 GC Sample Concentrator konzipiert. Dieser beruht auf der «Purge and Trap»-Technik, der thermischen Adsorption/Desorption, und bietet die Möglichkeit zur Kryofokussierung. Ein anderes Produkt ist das CDS 380 Automated Purge and Trap System, ein von der EPA anerkanntes Instrument zur Untersuchung von Trink- und Abwasser

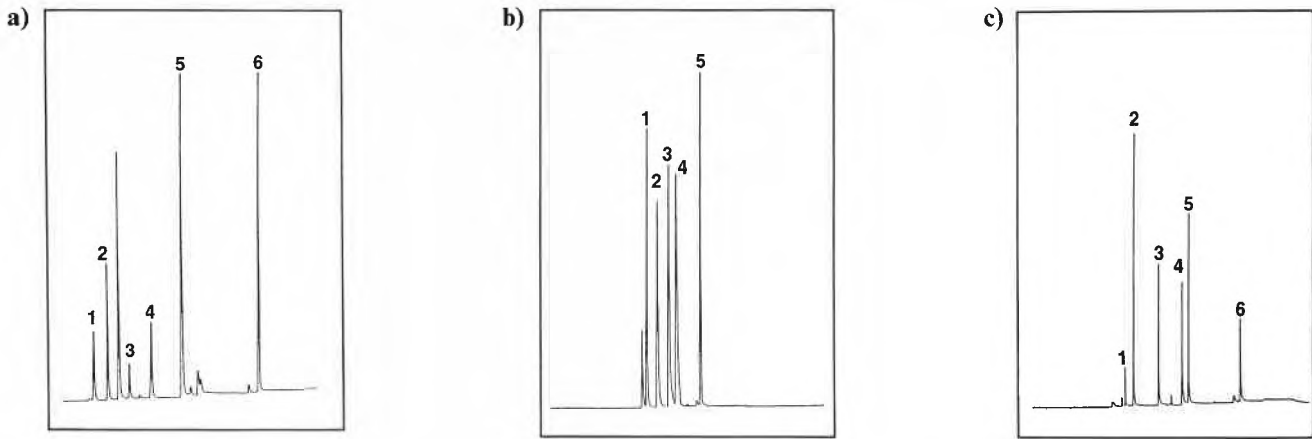


Fig. 7. Analysen nach von der EPA anerkannten Methoden – a) Halogenhaltige Kohlenwasserstoffe (Analysemethoden 601): 1 Methylenchlorid, 2 Chloroform, 3 Bromchlormethan, 4 1,1,2-Trichlorethan, 5 Chlorbenzol, 6 Dichlorbenzol. – b) Aromaten (Analysemethoden 602) unter Verwendung von CDS 380 Automated Purge and Trap System. 1 Benzol, 2 Toluol, 3 Chlorbenzol, 4 *o*-Xylol, 5 *o*-Dichlorbenzol. – c) «Priority Pollutants» unter Verwendung von CDS 335 Cryogenic Focusing und CDS 380 Purge and Trap: 1 Chloroform, 2 Benzol, 3 Toluol, 4 Chlorbenzol, 5 *o*-Xylol, 6 *o*-Dichlorbenzol.

(Fig. 7). Es kann bis zu 9 verschiedene Methoden speichern und abrufen. Die CDS 124 Pyroprobe führt die thermische Desorption und Pyrolyse in gepulsten oder programmierbaren Raten aus, und zwar mit Gasen, die sich vom Trägergas der anschließenden GC unterscheiden, so dass auch Medien benutzt werden können, die beim Nachweis im Detektor stören würden.

Die Firma Hamilton stellte das System Microlab 900 Series Diluter & Dispenser aus.

O. I. Corporation bot neben dem «Multiple Purging Model» MPM-16 einen «Purge and Trap Concentrator» 4460A für \$ 7000.– an sowie einen Autosampler für \$ 6000.–, der mit einem Photoionisations- und Elektrolytdetektor (Preis \$ 10 000.–) verbunden werden kann.

Die meisten Neuerungen auf dem Gebiet der Spektroskopie sind schon vorher erwähnt worden. Bemerkenswert erscheint auch das von Shimadzu Corp. vorgestellte RF-5000 Fluoreszenzspektrometer, das automatisch nach der optimalen Wellen-

länge sucht und mit einem «High-Speed Alternative Ex/Em Wavelength Scan» (9000 nm/min) ausgestattet ist. Eine quantitative Analyse wird durch Kurvenanpassung 1. bis 3. Ordnung (linear, log und log-log) erreicht. Das Signal/Rauschen-Verhältnis für die Raman-Wasserbande bei 350 nm erreicht Werte > 400 bei einer Bandenbreite von 10 nm. Das Gerät kann bis zu 15 Scans und 4 Eich-, 8 Parameter- sowie 4 Zeit-Files speichern. Addition, Subtraktion und Glätten von Spektren ist Routine geworden.

Varian Associates zeigte die neuen Atomabsorptions-Spektrometer SpectrAA-300 und -400 mit IBM PC/2 und ein UV/VIS-Spektrophotometer DMS 200 mit IBM PC/XT Software. Varian hat übrigens Analytchem International Inc. übernommen.

Auf dem Gebiet der Massenspektrometrie tut sich einiges. Finnigan MAT zeichnete sich durch das neue «Triple Stage Quadrupole MS/MS»-System TSQ 70 Series aus. Die Instrumentenkombination besteht aus zwei hyperbolischen Quadru-

polen und einer Kollisionskammer, erfasst einen Massenbereich bis  $m/z$  2000, der sogar bis  $m/z$  4000 erweitert werden kann, und arbeitet sowohl im EI- wie auch im CI-Modus. Das zugehörige Datensystem besteht aus einem Mikroprozessor-Netzwerk für Instrumentenkontrolle, Datensammlung und -verarbeitung. Das Gerät kann mit einem Thermospray-LC/MC-Interface, FAB, «Direct Exposure Probe» sowie andern Accessoires ausgerüstet werden (Fig. 8).

Delsi-Nermag stellte den Anagaz 200, einen kontinuierlich messenden Quadrupol-Gasanalysator, vor. Er operiert im Bereich bis 200 Masseneinheiten und führt die Probengase über eine geheizte Stahlrohrleitung kontinuierlich zu. Der Hersteller propagiert die Anwendung zur Überwachung von Fermentationen, Untersuchung biologischer Gase (z. B. Atem, Blut und Gehirn) sowie Kontrolle industrieller Prozesse. Das kompakte Gerät wird mit Spectral 10-Software betrieben. Vorgeführt wurde auch ein neues Plasmass Research Grade ICP/MS-System.

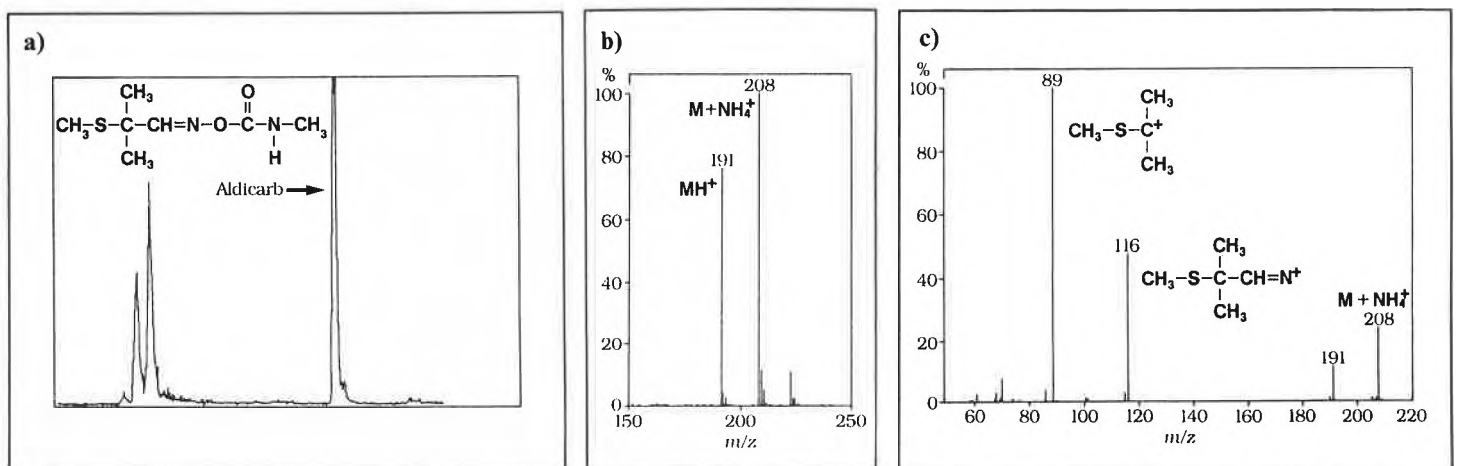


Fig. 8. Analysen mit dem Finnigan MAT TSQ 70 Quadrupol MS/MS: a) Thermospray-LC/MS-Chromatogramm von Aldicarb und seinen Sulfon- und Sulfoxid-Derivaten, b) Thermospray-Massenspektrum von Aldicarb ( $M_r = 190$ ) mit zusätzlichem  $\text{NH}_4^+$  von Puffer und  $\text{H}^+$  von Protonierung; c) Tochter-Ion im MS/MS-Spektrum des Addukts mit  $m/z$  208.

Extrel zeigte ein bereits 1987 eingeführtes ThermoBeam-Interface für LC/MS und SFC/MS.

Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS) erfuhren an der PITTCON '88 eine Renaissance. R. M. Jordan Company baute in Zusammenarbeit mit Quanta Ray, einer Division von Spectra Physics, ein System, das als «Laser Excitation»-MS bezeichnet werden kann und am Stand von Spectra Physics ausgestellt wurde. Das gezeigte TOF-Massenspektrometer kann auch allein erworben werden. Interessant sind die im System eingebaute «Pulsed Supersonic Valve» (PSV), das «Reflectron» (REF; ein Ionenreflektor zur Fokussierung) und ein «Fast Ion Gage» (FIG).

Bruker Instruments Inc. entwickelte ein ähnliches System, TOF-1, mit Ionenreflektor und Laserionisation, die eine «tunable Fragmentation» ermöglicht. Somit kann je nach Intensität des ionisierenden Lasers eine beliebige Fragmentierung der Moleküle im Molekularstrahl erreicht werden. Im System – es wurde leider nicht vorgeführt, aber beschrieben – werden die untersuchten Moleküle bis auf 2 K abgekühlt, so dass sie ganz scharfe Resonanzlinien aufweisen und daher selektiv angeregt werden können (Preis ca. \$ 350 000.–, ohne Laser \$ 250 000.–).

Interessante Neuerungen gab es auch auf dem Sektor der biochemischen Analytik. LKB zeigte ein GTi Bioseparation System, das die Trennung und Reinigung von kleinen und grossen Biomolekülen erlaubt, wobei isokratische und Gradientenelution sowie automatische Konfigurationen realisierbar sind. Die Baukomponenten bestehen aus Titan oder inertem Polymermaterial, denn neueste Untersuchungen haben gezeigt, dass an rostfreiem Stahl Denaturierungen stattfinden können.

Du Pont stellte einen Automat für Peptidsynthesen aus, mit dem gleichzeitig bis zu 25 verschiedene Peptide mit je bis zu 20 Aminosäuren synthetisiert werden können. Die Apparatur hat einen Incubator und 25 Kolonnen, wovon in jeder 50 mg eines bestimmten Peptids für immunologische Untersuchungen, «Epitop Mapping» etc. hergestellt werden.

Die thermoanalytischen Methoden erlangen heute durch rasche Software-Entwicklungen (Benchtop Computer) grosse Bedeutung in der Qualitätssicherung, insbesondere bei der Untersuchung von Rohmaterialien. Marktleader sind Mettler und Perkin Elmer.

Das von Mettler lancierte System TA 3000 eignet sich für «Differential Scanning Calorimetry» (DSC), Thermogravimetrische Analyse (TGA) und «Thermomechanical Analysis» (TMA). Über einen «Controller» hat man Zugang zur Methode der Wahl. Angeboten werden Evaluations-Software und Eich-Standards. Das Gerät kann modular aufgebaut werden (Preis < \$ 20 000.–).

Perkin-Elmer setzt ebenfalls auf den modularen Aufbau und somit auf Flexibilität, angeboten wurden Delta Series «Low Cost

Thermal Analysis» und 7 Series Thermal Analysis System, bestehend aus DSC-7, TGA-7 und TMA-7.

Cahn stellte die Systeme TG 171 (1700 °C), TG 131 und TG 121 (0.1 µg Empfindlichkeit) aus.

Unter den Anbietern von Software möchte ich Nelson Analytical hervorheben. Die Firma ist kürzlich von Perkin-Elmer übernommen worden. ACCESS\* CHROM ist eine Multiuser-/Multitask-Chromatographiesoftware für DEC VAX; sie erlaubt das «Reprocessing» von Chromatogrammen, reintegriert, vergleicht, addiert und subtrahiert. Die Datensammlung erfolgt auf Standard-ETHERNET-Protokollen und ermöglicht «Networking» sowie die Kommunikation mit andern VAX-Computern.

Nicolet praktiziert eine enge Zusammenarbeit mit IBM (VAD-Manufacturer, «Value-added Dealer»), ihre Vertretungen haben den Status autorisierter IBM PC-AT Service Center erworben. Neben VAX und MicroVAX von Digital Equipment Corporation ist der AT-PC IBM in den Laboratorien heute weit verbreitet.

Das Pittsburgh Conference Committee benutzte als Management Information System das Netzwerk DECnet. Dieses System wurde von Digital Equipment Corporation speziell für die Konferenz eingerichtet und bestand aus einem Computer MicroVAX II, drei Terminals VT340 und zwei Printern, die am Informationsstand des Convention Centers installiert waren, während im Rivergate Exhibition Center weitere drei Terminals und zwei Printer standen, die über DEC-Server 200 und Ethernet mit einem MicroVAX verbunden waren. Das Committee war aber nur Teil eines grösseren Netzwerks, das 35 Ausstellerfirmen umfasste, so dass jeder mit jedem frei kommunizieren konnte. Ähnliche Verbundnetze wurden schon in früheren Jahren an der PITTCON benutzt, umfassten jedoch 1986 erst 11 und 1987 immerhin 23 Teilnehmer. 1988 führten die 35 Teilnehmer nun mit dem erweiterten System 55 verschiedene Applikationen an 100 Computern unterschiedlicher Grösse aus; im Zentrum stand ein MicroVAX 3600 Computer. Auf diese Weise wurde ein «Integrated Laboratory Automation System» (ILAS) simuliert.

Das Resümee subjektiver Eindrücke lautet: Die SFC ist auf dem Vormarsch; die Kapillarelektrophorese gewinnt an Bedeutung und wird schon bald als kommerzielle Hardware auf dem Markt erscheinen; der LC/MS-Technik ist der Durchbruch zur Anwendung gelungen. Die allgemeine Tendenz der modernen Analytik führt weiterhin zur Untersuchung biochemischer Systeme und zur Sensortechnik. Die grosse Überraschung an der PITTCON'88 war aber das von IBM in der Schweiz entwickelte «Scanning Microscope». Damit ist dieser Jahrmarkt einmal mehr über sich hinausgewachsen – und diesmal auf etwas charmantere Art.

H. Michael Widmer

## EWI-Informationstagung:

### Dekontamination von mit anthropogenen Stoffen verunreinigtem Grundwasser und Boden («Altlastensanierung»)

Zürich, 29. April 1988

#### Programm

- 09.00 Begrüssung  
R. Pfister, Direktor der EWI  
09.15 «Das Problem der Altlasten»  
... aus politischer Sicht  
Dr. R. Chanson, Kantonsrat Kt. Zürich  
... aus technischer Sicht  
Dr. A. Bachmann, Leiter des Projektbereichs Altlasten und Abwassertechnik, EWI

- Theoretische Überlegungen  
10.45 «Physikalisch-chemisches Verhalten anthropogener Stoffe»  
PD Dr. R. Schwarzenbach, EAWAG, Kastanienbaum  
11.05 «Mikrobiologie anthropogener Stoffe»  
Prof. Dr. A. J. B. Zehnder, Landwirtschaftsuniversität Wageningen (NL)  
11.25 «Ökotoxikologische Aspekte anthropogener Stoffe»  
Dr. J. Zeyer, EAWAG, Kastanienbaum  
11.45 Diskussion  
Leiter: Dr. W. Giger, EAWAG, Dübendorf

- Von der Theorie zur Praxis  
14.00 «Analytik anthropogener Stoffe im Boden»  
Dr. M. Müller, Eidgenössische Forschungsanstalt Wädenswil  
14.20 «Numerische Methoden zur Simulation von Schadstoffausbreitung im Grundwasser»  
Dr. U. Weilenmann, Leiter der Abteilung UVP und Risikoanalyse, EWI

- Sanierungsfälle  
14.40 «Untersuchungen und Sanierungsfälle im Kt. Aargau»  
Dr. H. Burger, Abteilung Umweltschutz, Baudepartement Kt. Aargau, Koordinator für Untersuchung und Sanierung von Altlasten  
15.00 «Moffet Field, CA (USA)»  
N. Lanzarone, Umweltingenieur, EWI  
15.20 «Schweizerhalle in Basel»  
Dr. A. Bachmann, EWI  
15.40 Diskussion  
Leiter: Dr. W. Giger, EAWAG, Dübendorf

- Kontakt: H. Reller  
EWI Elektrowatt Ingenieurunternehmung AG  
Bellerivestrasse 36  
CH-8008 Zürich  
Tel.: (01) 385 29 41, Telex: 815 115 ewi ch  
Telefax: G3/G2 (01) 252 22 46

## IAEAC Symposium (and Short Course):

### Handling of Environmental and Biological Samples in Chromatography

Basel, 25–29 April 1988

For this 4th (1st Lausanne; 2nd Freiburg i. Br.; 3rd Mallorca) Symposium on «Handling of Environmental and Biological Samples» it is the intention to bring together specialists in this field who can give a good account of the state-of-art in their respective domain of matrix handling and chromatographic experience and present and discuss first-hand know-how in their problem area. Robotics, continuous flow extraction techniques, solid surface sample handling with pre-column technology (on-line and off-line), pre-chromatographic use of derivatization techniques, co-

lumn switching methodology of complex samples are some of the topics that will be treated and extensively discussed. Special emphasis will be placed on techniques with automation potential and actually automated procedures suitable for routine handling of larger series of samples. Much of this methodology and "philosophy" can be applied to different types of matrices and problem solving but it is the intention to concentrate on applications to biological (urine, blood, tissue, plant material) and environmental samples (water, waste water, air) and with drugs (pharmaceuticals) and priority pollutants as the analytes.

- Contact: Workshop Office IAEAC  
M. Frei-Häusler  
Postfach 46  
CH-4123 Allschwil 2  
Tel.: (061) 63 27 89 or 73 29 50

### Im Bereich Forschung und Entwicklung (F&E):

## Schweizer Chemie hält Spitzenposition

Mit Ausgaben für Forschung und Entwicklung von 4.2 Mia sFr, das sind 54% aller privatwirtschaftlicher F&E-Aufwendungen der Schweizer Wirtschaftszweige im Jahre 1986, nimmt die chemische Industrie wiederum die führende Position ein. Ihr folgt die Elektroindustrie mit 24% und die Maschinen- und Metallindustrie mit 16%. Dies hat der Vorort des Schweizerischen Handels- und Industrievereins in seiner bereits sechsten Erhebung über F&E ermittelt.

Zwei Aspekte der alle drei Jahre durchgeführten Forschungsumfrage bei rund 1160 Schweizer Unternehmen verdienen besondere Beachtung. Zum einen fällt die traditionell starke Konzentration der F&E-Ausgaben der drei Branchen chemische Industrie, Elektroindustrie sowie Maschinen- und Metallindustrie auf, die 94% der gesamten privaten Forschungsaufwendungen erbringen. Diese Konzentration hängt damit zusammen, dass die forschungsintensiven Branchen stark weltmarktorientiert sind, entfallen doch rund 74% des schweizerischen Aussenhandels auf diese Industriezweige. Ihr Innovationsbedarf bezüglich neuer Produkte und Verfahren ist deshalb sehr gross. Zweitens fällt das starke Auslandengagement der schweizerischen Industrie, insbesondere der Chemie und der Elektroindustrie, auf, entfallen doch nicht weniger als 38.7% der gesamten F&E-Ausgaben von 7.96 Mia sFr auf Forschungsaktivitäten im Ausland (1983: 38.2%). Von diesem starken Auslandsanteil entfällt der Löwenanteil auf die Chemie mit 69%, gefolgt von der Elektroindustrie mit 24% und der Maschinen- und Metallindustrie mit 6%. Diese hohe ausländische Präsenz, die hauptsächlich von den grossen international tätigen Gesellschaften wahrgenommen wird, ist speziell im Hinblick auf die Verfolgung der weltweiten Trends in Forschung, Entwicklung und Innovation ein wichtiges Potential. Sie hilft nicht nur mit, den Anschluss an den technologischen Fortschritt aufrechtzuerhalten, sondern bindet die Unternehmungen auch in das internationale Wissenschaftssystem ein. Von diesem weltweiten F&E-Netz zieht auch der Forschungsplatz Schweiz seinen Nutzen.

(Quelle: Infochemie Nr. 3/9. März 1988)

### Neue Dienstleistung: «ETH-Transfer»

## Wissenstransfer Hochschule-Industrie

Neuentwicklungen in der Industrie und Wirtschaft basieren immer wieder auf den Ergebnissen wissenschaftlicher Forschung. Zwar tragen vor allem die jungen Hochschulabsolventen laufend das neueste Wissen nach Abschluss ihrer Studien in die Praxis hinaus, wenn sie eine Stelle antreten. Der technische Fortschritt beschleunigt sich jedoch in vielen Bereichen, und Technologien erneuern sich heute oft in Zeitspannen, die kürzer sind als die Ausbildungs- und Einarbeitungszeit von Ingenieuren. Dies bedingt neue, zusätzliche Wege des Informationsflusses.

Die Eidgenössische Technische Hochschule Zürich hat deshalb eine neue Dienstleistung geschaffen, die zu

rascherem Wissenstransfer führt: die *Kontaktstelle ETH-Transfer*. Sie fördert die Zusammenarbeit zwischen Unternehmen und Hochschule schon während der Forschungs- und Entwicklungsarbeit.

- Die *Kontaktstelle ETH-Transfer* vermittelt
  - *Information* über neue Forschungsergebnisse für Anwendungen in der Praxis,
  - *Zugang* zu geeigneten Gesprächspartnern an der ETH Zürich,
  - *Beratung* im Zusammenhang mit Projektorganisation, Finanzierung und Patentfragen.

An der ETH Zürich arbeiten verschiedenste Forschungslaboratorien, so dass *ETH-Transfer* die persönliche Kontaktaufnahme mit dem richtigen Partner erleichtern kann. Schliesslich geht es auch darum, die am *besten geeignete Form der Zusammenarbeit* zu finden. *ETH-Transfer* bei der Stabsstelle Forschung und Wirtschaftskontakte der ETH Zürich (Leitung Dr. Thomas von Waldkirch) arbeitet unkompliziert; ihre Mitarbeiter kennen die Hochschulforschung und die Entwicklungsarbeit in der Industrie aus eigener Erfahrung. Für Auskünfte oder ein erstes Gespräch wenden Sie sich bitte an

- ETH Transfer: Dr. Balthasar Peyer  
ETH Zentrum, CH-8092 Zürich  
Tel.: (01) 256 20 82, Telex: 817 379 ehg ch  
Telefax: (01) 252 01 92

## Personalien

### Ehrungen

*Eduard Kellenberger*, Dr. phil., Dr. h. c., Prof. für Allgemeine Mikrobiologie am Biozentrum der Universität Basel, wurde von der Technischen Universität München mit dem Ehrendoktor für Medizin ausgezeichnet.

*Matti S. A. Leisola*, Dr., Leiter einer Forschungsgruppe am Institut für Biotechnologie der ETH Zürich, wurde für seine Arbeiten zum biologischen Abbau des Holzes, insbesondere für seine Beiträge zur Aufklärung des biologischen Lignin-Abbaus, mit dem Latsis-Preis der ETH Zürich ausgezeichnet.

*K. Alex Müller*, Dr. phil., Prof. für Festkörperphysik an der Universität Zürich, Träger des Nobel-Preises für Physik 1987 und vieler anderer Auszeichnungen, wurde zum Ehrendoktor der University of Boston ernannt.

*Hans Neukom*, Dr., Prof. im Ruhestand an der ETH Zürich, wurde kürzlich in Bern «in Anerkennung seiner Leistungen in Lehre und Forschung auf den Gebieten der Agrikulturchemie und Lebensmittelwissenschaften, insbesondere für seine grundlegenden Arbeiten über die Chemie und Biochemie von hochmolekularen Lebensmittelinhaltsstoffen und deren Bedeutung für die Praxis» die Werder-Medaille und der Werder-Preis überreicht.

*Joachim Seelig*, Dr. rer. nat., Prof. für Strukturbiologie am Biozentrum der Universität Basel, wurde zusammen mit Prof. Dr. med. *Jacques Louis*, Universität de Lausanne, der Cloetta-Preis 1987 zugesprochen.

*Bernhard Ulrich*, Dr. Prof., Direktor des Instituts für Bodenkunde und Waldernährung an der Universität Göttingen, wurde für seine Forschungs- und Öffentlichkeitsarbeit über die Immissionsbelastung von Waldökosystemen von der ETH Zürich mit der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften ehrenhalber ausgezeichnet.

*Gerhard Zbinden*, Dr. med., Prof. für Toxikologie an der ETH und der Universität Zürich, wurde zum Ehrenmitglied der European Society of Toxicology ernannt.

*Rudolf M. Zinkernagel*, Dr. med., a. o. Prof. für Experimentelle Pathologie an der Universität Zürich, erhielt den Immunology Award vom Cancer Research Institute in New York; «für seine hervorragenden Leistungen auf dem Gebiet der Immunologie und der Krankheiten, die mit der Immunabwehr zusammenhängen» erhielt er auch den mit 100 000 SFr. dotierten Otto-Naegeli-Preis 1988 der Bonizzi-Theler-Stiftung, eine der bedeutendsten schweizerischen Forschungsauszeichnungen.

## Ernennungen

*Marc Ballivet*, Dr., est nommé aux fonctions de Professeur ordinaire, à temps plein, au département de biochimie de la faculté des sciences de l'Université de Genève.

*Armino Boschetti*, Dr. phil., Privatdozent für Biochemie an der Universität Bern, wurde zum nebenamtlichen Extraordinarius ernannt.

*Hans R. Bosshard*, Dr. sc. nat., Assistenzprofessor für Biochemie an der Universität Zürich, wurde zum Extraordinarius an der Medizinischen Fakultät und der Philosophischen Fakultät II gewählt.

*Gion Calzaferri*, Dr. rer. nat., Privatdozent für spezielle Gebiete der Anorganischen und Physikalischen Chemie an der Universität Bern, wurde zum nebenamtlichen Extraordinarius für Physikalische Chemie ernannt.

*K. Alex Müller*, Dr. phil., Titularprofessor für Festkörperphysik an der Universität Zürich, tätig am IBM-Forschungslaboratorium Zürich, wurde zum Ordinarius mit beschränkter Lehrverpflichtung an der Philosophischen Fakultät II gewählt.

*Pierre-André Vaudano*, Dr. sc. tech., est nommé Professeur associé de chimie industrielle au faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel.

## Habilitationen

*Antony Buchala*, Dr., erhielt die *venia legendi* «en biologie botanique et phytochimie» au faculté des sciences de l'Université de Fribourg.

*David A. Deranleau*, Dr., habilitierte sich an der Universität Bern für das Lehrgebiet «Biophysik».

*Otto Hegg*, Dr., habilitierte sich an der Universität Bern für das Lehrgebiet «Geobotanik, insbesondere Vegetationskunde - Ökologie».

*Paul-Etienne Montadon*, Dr., est autorisé à donner, à titre de privat-docent, un cours sur les «éléments analytiques en génétiques moléculaire» au faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel.

*Eric Raddatz*, Dr., est autorisé à donner, à titre de privat-docent, un cours sur la «importance biologique de l'oxygène» au faculté des sciences de l'Université de Lausanne.

## Rücktritte

*Peter Böhlen*, Dr. phil., Assistenzprofessor für Biochemie an der Universität Zürich, trat auf den 29.02.1988 zurück.

## Geburtstage

*Ulrich Imobersteg*, Dr. phil., Chef Abt. ACS-D - Stab GGST, Gunten, Mitglied des SchV, feiert am 28.04.88 den 65. Geburtstag.

*Hans Känel*, Dr. sc. tech., Füllinsdorf, Mitglied des SchV, feiert am 02.05.88 den 65. Geburtstag.

*Franz R. Widmer*, Dr. sc. tech., Fribourg, Mitglied des SchV, feiert am 27.04.88 den 65. Geburtstag.

*Peter Zürcher*, Dr. phil., Reinach, Mitglied des SchV, feiert am 15.04.88 den 60. Geburtstag.

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SchV)

### Neue Mitglieder

*Riegler Norbert*, Dr. rer. nat. (Universität Heidelberg). In den Burgreben 12, D-7888 Rheinfelden.

*Wampfler Bruno*, Dr. sc. nat. (ETH Zürich), Nelkenstrasse 2a, 9032 Engelburg.

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des SchV zu richten.

# Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

## ANALYTICA 88: 583 Aussteller aus 24 Staaten

Vom 19. bis 22. April 1988 ist das Münchner Messegelände zum 11. Mal internationaler Treffpunkt für Analytiker aus Chemie, Biochemie, medizinischer Diagnostik, Umweltschutz, Wasserchemie und Lebensmittel-/Arzneimittelchemie. Noch stärker als bisher wird die ANALYTICA auch Forum für die Experten aus dem Bereich der Biotechnologie und Gentechnologie sein. Diese Internationale Fachmesse für biochemische und instrumentelle Analyse verzeichnet ein erheblich gestiegenes Beteiligungsinteresse: Bis Anfang März lagen die Anmeldungen von 583 Ausstellern und 55 zusätzlich vertretenen Firmen aus insgesamt 24 Staaten vor. Das bedeutet eine Erhöhung der Ausstellerszahl um 31% gegenüber der ANALYTICA 86, an der sich 445 Aussteller und 71 zusätzlich vertretene Firmen aus insgesamt 19 Staaten beteiligt hatten. Auch die Internationale Tagung «Biochemische Analytik» kann auf einen guten Anmeldestand verweisen. Dieser lässt darauf schliessen, dass die zur ANALYTICA 86 erreichte Zahl von 1239 Tagungsteilnehmern aus 31 Staaten wieder erreicht oder übertroffen werden wird.

Die ausländische Industrie ist an der ANALYTICA sehr stark beteiligt. Das wird besonders deutlich an den hohen Ausstellerkontingenten der Länder USA (50 Aussteller), Grossbritannien (35), Schweiz (20), Frankreich (17), Israel (12), Italien (10), Niederlande (9), Japan (5), Österreich (5), Schweden (5). Von den insgesamt 583 Ausstellern kommen 182, das sind 31% aus dem Ausland. Zusätzlich mit Gemeinschaftsständen sind vertreten die Länder Frankreich (6 Firmen), Grossbritannien (21), Israel (9), USA (25). Über die bereits genannten Länder hinaus sind auf der Fachmesse Unternehmen aus Australien, Belgien, Dänemark, DDR, Finnland, Irland, Kanada, Luxemburg, Spanien, Tschechoslowakei, Türkei, UdSSR, Ungarn vertreten. Dieser positiven Entwicklung musste mit einer Erweiterung der Hallenfläche von 34000 m<sup>2</sup> auf 39000 m<sup>2</sup> brutto Rechnung getragen werden.

Das grosse Beteiligungsinteresse an der Tagung «Biochemische Analytik» ist auf deren wissenschaftliche Bedeutung und internationale Ausrichtung zurückzuführen. Die Tagung gliedert sich in Symposien, Poster-Ausstellung und ANALYTICA-Forum München. Diese drei Formen der Wissensvermittlung und -Präsentation beinhalten die «Highlights» des aktuellen Kenntnisstandes und die neuen industriellen Entwicklungen im gesamten Bereich der biochemischen und instrumentellen Analytik. Themen aus den Bereichen Gentechnologie und Biotechnologie, die auch bei früheren Veranstaltungen behandelt wurden, stellen auch diesmal einen wesentlichen Teil der Internationalen Tagung dar. Der Bedeutung dieser Wissenschaftsbereiche wird nicht zuletzt im Rahmen der Eröffnung der ANALYTICA Rechnung getragen: Prof. Dr. Hubert Markl, Präsident der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn, hält den Festvortrag unter dem Thema «Evolution und Gentechnik».

Im Rahmen der Tagung finden 14 Symposien statt mit insgesamt 84 Referenten aus dem In- und Ausland. Für die traditionelle und sehr erfolgreiche Poster-Präsentation in der Halle 1 liegen bereits 111 Anmeldungen vor.

Im Rahmen des ANALYTICA-Forums München informieren ausstellende Firmen in 15minütigen Vorträgen über Geräte- und Reagentien-Neuheiten und -Weiterentwicklungen. Es sind insgesamt 84 Vorträge von Firmen aus der Bundesrepublik, Grossbritannien, Israel, Jugoslawien, Schweiz und USA angemeldet.

Aus Anlass der Internationalen Tagung und der Internationalen Fachmesse entsenden immer mehr internationale Dachorganisationen Arbeitsgruppen von Biowissenschaftlern zu Diskusstreffen nach München. Bis Mitte März waren bereits 21 solcher «Expert Meetings» angemeldet.

► Münchener Messe- und Ausstellungsgesellschaft mbH, Postfach 12 10 09, D-8000 München 12, Tel.: (089) 51 07-0, Telefax: (089) 51 07-506

Leserdienst 51

## Seminar zum Thema «Drehschieber-Vakuumpumpen für die chemische Industrie»

Eintägiges Fachseminar (Leitung: Dr.-Ing. K. Busch) im Kongresszentrum Mittenza in Muttentz am Donnerstag, 5. Mai 1988: Die wichtigsten Aspekte der Technik und des praktischen Einsatzes von frischölgeschmierten und trockenlaufenden Drehschieber-Vakuumpumpen werden behandelt. Das ausführliche Seminarprogramm mit den Anmeldeunterlagen ist beim Veranstalter erhältlich:

► Busch AG, Hardstrasse 45, CH-4132 Muttentz, Tel.: (061) 61 71 50, Telefax: (061) 61 71 04.

Leserdienst 52

Leserdienst Nr. 17

# BIS AUF DEN LETZTEN TROPFEN.



Bei uns finden Sie nicht nur ein aussergewöhnlich breites Sortiment an bewährten Merck-Reagenzien. Sie können sich auch auf unsere beispielhafte Lagerhaltung und den schnellen ABS-Lieferservice verlassen. Und darum ruhig auf den letzten Tropfen warten

Das ABS-Verkaufsprogramm orientiert sich an den Grundsätzen von Qualität und Wirtschaftlichkeit. Es wird ergänzt durch grosszügige Serviceleistungen, prompte Lieferbereitschaft und anwendungsbezogene Kundenberatung.

4002 Basel Postfach, Münchensteinerstr. 87, Telefon 061 50 50 80, Telex 963 073.  
8953 Dietikon Postfach, Rüchligstrasse 20, Telefon 01 741 14 44, Telex 825 254.  
1227 Carouge-Genève, 16 rue des Moraines, Téléphone 022 42 32 00, Télex 429 863.

ABS AUER BITTMANN SOULIÉ AG



Bringt Qualität ins Labor

Lagern  
Gären  
Mischen  
Transportieren



Behälter

Edelstahl  
Kunststoff  
Aluminium

Transport-Container  
Stapeltanks  
Stapelkästen  
Wannen  
Paletten  
Paletiboxen  
Rechtecktanks  
Maischetanks  
Fässer  
Kessel



Aluminium-  
Schweisswerk AG  
8952 Schlieren  
Bernstrasse 63  
Tel. 01/730 88 44  
Telex 827 759 ASS CH  
Telefax 01/730 77 06

Leserdienst Nr. 16

### Sterilisierbare Elektroden für die Biotechnologie

Speziell für die Biotechnik bietet Schott sterilisierbare pH- und Redox-Einstabmessketten mit zugehörigen Einbaugebern an. Die heissdampfsterilisierbaren Einstabmessketten, die auch nach zahlreichen Sterilisationszyklen noch sehr gute Messeigenschaften haben, sind für den Einsatz mit und ohne Druckkompensation des Bezugselektrolyten konzipiert. Membranglas, Ableitung und Innenpuffer sind so aufeinander abgestimmt, dass Elektroden-Nullpunkt und -Steilheit konstant bleiben trotz der harten Beanspruchung durch hohe Temperaturen und überhitzten Wasserdampf.

Für den druckfesten Einbau, z. B. in Fermenter oder Prozessleitungen, stehen Einstabmessketten mit grossem Elektrolytgefäss und die zugehörigen Einbaugeber der Typenreihe 9961 zur Verfügung. Diese Kombination stellt eine zuverlässige und servicefreundliche pH-

Messeinrichtung dar. Die Einbaugeber sind mit Standardgewinde G 1 1/4" ausgestattet. Teile, die mit dem Messmedium in Kontakt stehen, sind aus Edelstahl. Die Sichtfenster ermöglichen die KCl-Füllstandskontrolle durch den Duran-Glaszylinder.

Bei drucklosem Einbau, z. B. in Laborfermenter, gibt es serienmässig Elektroden mit Doppелеlektrolytssystem. Dadurch wird eine hohe Messgenauigkeit bei langer Lebensdauer erreicht. Alle sterilisierbaren Elektroden haben das millionenfach bewährte Schott-Steckkopfsystem. Dadurch wird ein einfacher Elektrodenwechsel im Wartungsfall ermöglicht.

Die sterilisierbaren Elektroden und Einbaugeber sind in einer neuen Broschüre beschrieben, die beim Hersteller angefordert werden kann:

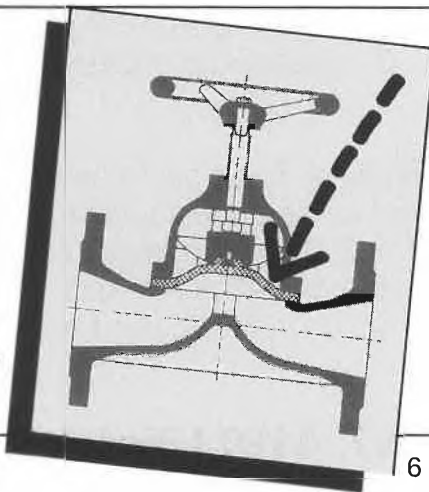
► Schott-Geräte GmbH, Postfach 1130, D-6238 Hofheim/Ts.

Leserdienst 53



### Membranventile

ERHARD Membran-Absperrorgane sind universell verwendbar für Gas, Luft, Wasser, Säure, Lauge, Öl, Fett, Treibstoff, Lebensmittel, Arzneimittel, dickflüssige Massen sowie Flüssigkeiten mit Feststoffanteilen für Drücke bis 10 bar und -20°C bis +120°C. **Ideal für die Chemische Industrie!**



# vögtlin®

Willi Vögtlin  
Aktiengesellschaft  
4015 Basel  
Telefon 061/54 15 00  
Telefax 061/54 12 67

Büro Frauenfeld:  
Tel. 054/21 55 39  
Bureau Nyon:  
Tel. 022/67 15 77



Leserdienst Nr. 18

6

esp

Wir suchen für die Recherchen- und Dokumentationsgruppe unserer Patent- und Markenabteilung eine(n)

## Hochschulchemiker(in) als Patentrechercheur(in)

### Aufgaben:

Neuheits- und Verletzungsrecherchen in internen und externen chemischen, medizinisch-pharmazeutischen und Patent-Datenbanken sowie in weiteren chemischen Dokumentationssystemen; Auswerten des ermittelten Materials und Abfassen von Recherchenberichten.

### Anforderungen:

Hochschulchemiker mit Erfahrung oder Qualifikation in Informatik (on-line Recherchen) oder Informationswissenschaftler mit sehr guten organisch-chemischen Kenntnissen; wenn möglich Kenntnisse auf dem Gebiet von Genetic-Engineering; Deutsch und/oder Englisch in Wort und Schrift sowie Französischkenntnisse.

Interessentinnen und Interessenten für diese Stelle bitten wir um eine schriftliche Bewerbung.

Sandoz AG, Personalabteilung, Ref. 8714, Postfach, 4002 Basel, Tel. 061 24 58 58 (Herr J. Bieri)

# SANDOZ

Leserdienst Nr. 19

Für einen unserer Mandanten, ein junges, sehr erfolgreiches und international tätiges Pharmaunternehmen in der Nordwestschweiz, spezialisiert in der Entwicklung/Abfüllung von Flüssig- und Halbflüssigsubstanzen in Hartgelatine kapseln suchen wir per 1. Juli oder nach Übereinkunft einen

# **APOTHEKER/CHEMIKER**

für die GMP-konforme Herstellung und Analytik als

## **Fabrikationsleiter**

In einem überschaubaren Unternehmen, mit exklusiver pharmazeutischer Technologie, erwartet Sie ein sehr breites Tätigkeitsfeld mit einer grossen Portion Verantwortung. Sie werden von einem technisch versierten Mitarbeiterstab unterstützt. Die Position ist direkt der Geschäftsleitung unterstellt.

Neben der fachlichen Erfahrung erfordert diese Stelle ein hohes Mass an Führungs- und Organisationstalent sowie Selbständigkeit und Freude an neuen technischen, analytischen und galenischen Entwicklungen. Gute Englischkenntnisse sind erwünscht. Die Anstellungsbedingungen entsprechen unseren hohen Anforderungen. Falls Sie weitere Fragen haben, so rufen Sie uns an oder senden Sie uns vorerst eine Kurzbewerbung mit Lebenslauf, z. Hd. Frau M. Bruderer.

**Gebro AG, Industriestrasse 7, 4410 Liestal, Tel. 061/94 75 93**

Leserdienst Nr. 20

### **Wollen Sie Anwalt für Erfindungen werden?**

Wir suchen für ein internationales Team in unserer Patent- und Markenabteilung

### **einen Chemiker oder eine Chemikerin organischer Richtung**

der (die) für unsere Erfindungen aus dem Bereich der Division Chemikalien Patentanmeldungen verfasst, sie im In- und Ausland vor den Behörden und Gerichten verteidigt, gegen Angriffe von Dritten auftritt und Lizenzverhandlungen führt.

Wir bieten Ihnen eine vielseitige und abwechslungsreiche Arbeit, die mit Reisen verbunden ist, sowie eine fachspezifische Ausbildung, die auf Wunsch mit der Europäischen Patentanwaltsprüfung abgeschlossen werden kann.

Wir erwarten von Ihnen – neben einem Hochschulabschluss – ein lebhaftes Interesse für juristische Fragen und sprachliches Flair für die Formulierung von Patentanmeldungstexten und Gutachten. Beherrschung von Fremdsprachen sollte selbstverständlich sein. Weil die fachliche Ausbildung mehrere Jahre in Anspruch nimmt, sollte Ihr Alter nicht über 35 Jahre sein.

Interessentinnen und Interessenten für diese Stelle bitten wir um eine schriftliche Bewerbung.

Sandoz AG, Personalabteilung, Ref. 8712, Postfach, 4002 Basel, Tel. 061 24 58 58 (Herr J. Bieri)

**SANDOZ**

Leserdienst Nr. 21

# EDITORIAL

## Revolution der Publikationstechnik aus der Sicht eines Konsumenten

Als ich vor zwei Jahren von einer USA-Reise das Zeichenprogramm ChemDraw™ für den damals einzigen Apple Computer unserer Arbeitsgruppe mitgebracht hatte, wurden kurz danach die Zeichenbretter, Schablonen, Tuscheschreiber, Mappen voller Lettraset-Bögen und Stapel Pergamentpapier von DIN A3 Format auf den Speicher geschafft, ja beinahe von den Mitarbeitern in einem Freudenfeuer verbrannt. Eine neue Zeit war auch für mich, den eifrigen Publizierer und fleissigen Vortragsreisenden angebrochen. Musste ich früher mindestens zwei Wochen vor dem Termin die Entwürfe für neue Diapositive bei den betreffenden - und oft betroffenen - Mitarbeitern abliefern, so liegt heute der Engpass beim Photographieren - *noch*, denn ein neues System von Polaroid ist im Anrollen, mit dem der Bildschirminhalt direkt in ein 4x4-Dia umgesetzt werden kann. Der Laser-Drucker lieferte für die Veröffentlichungen gestochen scharfe Formelschemata auf Papier, Pergament oder Klarsichtfolie von einer Qualität und Auflösung, die der Überprüfung auch durch den strengsten Redaktor für die direkte Reproduktion standhielten. Gleichzeitig musste ich nicht mehr mit Engelszungen meine Mitarbeiter dazu überreden, Änderungen, oft ästhetische Verbesserungen in den Vorlagen für Dias oder Publikationen vorzunehmen. Wir setzten uns vielmehr an den Bildschirm, und Minuten später schwebten aus dem Drucker fast lautlos beliebige Varianten, eine schöner als die andere.

Etwa um dieselbe Zeit wurden die Sekretariate der ETH Zürich mit Textverarbeitungssystemen ausgerüstet. Nach einem früheren erfolglosen Anlauf mit einem Schreibsystem, das man nur als Sekretärinnenschreck bezeichnen kann, hat sich für die Anfertigung von Manuskripten das MacWrite™ - und Word™ - Programm schnell bewährt. Nicht nur konnten spielend Verbesserungen und Einfügungen vorgenommen werden, und ganze experimentelle Teile von elektronisch gespeicherten Doktorarbeiten übernommen werden, auch verschiedene Schriftgrößen und -typen, griechische Buchstaben und Hoch-Tief-Stellungen standen ohne enervierendes Auswechseln von Kugelköpfen oder Typenrädern auf Knopfdruck zur Verfügung, und sogar die gesamte Gestaltung des Textbildes einschliesslich Placierung der Formeln wurde, vor allem mit einem "Megascreen™", möglich, auf dem man die gesamte Seite in Hoch- oder Querformat darstellen kann.

Die Enttäuschung kam dann mit den korrigierten Manuskripten und den Probedrucken von den Redaktionen der Zeitschriften, denen das jeweilige Manuskript eingereicht worden war. Man hatte nicht nur berechtigte Korrekturen vorgenommen und Kritik von Gutachtern berücksichtigt: Die Redaktoren hatten andere Vorstellungen darüber, welche Textstellen in Petit oder kursiv erscheinen sollten, und sie missverstanden zum Teil die Intentionen von uns Autoren, und die Setzer - auch nur Menschen - machten Fehler, die vor allem im Zahlen- und Buchstabendickicht des experimentellen Teils bis in den endgültigen Druck unentdeckt blieben. Die Formelbilder erschienen an unpassender Stelle. Wir Autoren waren nach wie vor bis zum Erscheinen des Heftes nicht sicher, wie das "Manuskript" im Druck aussehen würde. Also kein Fortschritt gegenüber der Zeit der mechanischen Schreibmaschine?!

In einem Moment der Frustration war ich zu einer Wette mit einem Redaktor bereit, dass wir mit dem Computer/Laserdrucker ein "Printout" herstellen könnten, welches allenfalls ein Fachmann des Druckereigewerbes von einem in seinem Betrieb

erzeugten Schriftbild zu unterscheiden vermöchte. Auch die Korrekturen würden wir selbst übernehmen, bis alle Beteiligten zustimmten, dass eine Gut-zum-Druck-Folie vorliege. Gesagt, getan. Man nennt so etwas heute "desktop publishing", frei übersetzt "Publikation vom Schreibtisch weg", siehe z.B. die kürzlich erfolgte Ankündigung von Pergamon Press über die bevorstehende Einführung einer internationalen Zeitschrift zur schnellen Publikation (*Tetrahedron Computer Methodology*), die Meldung des *Journal of Physical Chemistry*, dass Manuskripte elektronisch über BITNET oder FAX angenommen würden (*Chemical & Engineering News* 65 (1987) No.45, p.24) oder das Angebot von entsprechenden Programmen durch die Aldrich Chemical Company (*Aldrichimica Acta* 20 (1987) No.3 und *Computer Applications in the Biosciences* 2 (1986) 333). Mit grossem Einsatz und mit der Begeisterung des staunenden Laien machten wir uns an die Arbeit - auch der vorliegende Leitartikel ist ein Produkt dieser Aktivität.

Es zeigte sich, dass die Gestaltung der endgültigen Version, haargenau wie sie in der Zeitschrift erscheinen würde, grosse Freude bereitete. Die Coautoren, die mit den verwendeten Programmen (siehe dieses Heft, S. 142) am besten vertrauten Mitarbeiter und gelegentlich der Redaktor sass um den Bildschirm und riefen bei einer besonders erfolgreich gelungenen Umstellung: "Ja!, So!, Schön!". Der Chemiker, zumindest der Anorganiker und der Organiker, ist ein visueller Mensch. Er tauscht Informationen über Formeln und Schemata aus, er ist auf Mustererkennung trainiert, er denkt bei der Durchführung von Synthesen in dreidimensionalen Strukturen, er kann nur mit einem Blatt Papier, an einer Tafel, über Telefax oder andere bildliche Telekommunikation mit einem Kollegen diskutieren (die systematische, geschriebene chemische Nomenklatur ist von der IUPAC in einem Masse "entmenschlicht" worden, dass sie nur noch von einigen Spezialisten, die in den Redaktionsstuben und bei *Chemical Abstracts* sitzen, korrekt benutzt werden kann). Das neue Medium erlaubt dem Chemiker wie beim Entwurf eines Posters oder eines Schemas für eine Veröffentlichung, für ein Diapositiv oder eine Hellraumprojektionsfolie die Darstellung seiner Ergebnisse, das heisst der zu übermittelnden Information bis in alle Einzelheiten selber festzulegen. Er kann dabei gestalterische Phantasie, sowie graphische und didaktische Fähigkeiten entfalten, lernt aber auch, sich Disziplin bei der rationellen Darstellung aufzuerlegen. Die Anfertigung der endgültigen Version einer Publikation auf dem Schreibtisch des Autors unterscheidet sich grundlegend von der Methode der "camera ready" Typoskripte für die Offset-Vervielfältigung, wie sie auf dem Gebiet der Chemie so erfolgreich von Zeitschriften wie *Tetrahedron* und *Tetrahedron Letters* eingeführt wurde und praktiziert wird. Dort müssen letztlich die Herausgeber nehmen was kommt. Die sorgfältige redaktionelle Bearbeitung entfällt, die Autoren veröffentlichen einen persönlichen Brief, das Endprodukt ist - abgesehen vom Inhalt - qualitativ sehr heterogen und sieht entsprechend aus.

Es ist meine Überzeugung, dass in naher Zukunft Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Chemie vom Autor über die Redaktionen bis zum Druck mit aufeinander abgestimmten ("compatiblen") Datenverarbeitungssystemen zustandekommen werden. Die Diskussion hierüber ist in allen Redaktionen im Gang. Natürlich läuft dies auf eine weitgehende Verlagerung der Arbeit von Redaktor, Lektor und Setzer in die Werkstatt der Autoren hinaus, was wir im vorliegenden Fall am eigenen Leib erleben mussten, als wir schwitzend dasassen, nochmals ein "Layout" fabrizierten und letzte Fehler ausmerzten. Auch "Originalität" hat ihren Preis.



(Dieter Seebach, Vorsitzender  
Chimia Advisory Board)

*Alle Sprachformen sind Symbole, nicht die Dinge selbst, nicht verabredete Zeichen, sondern Laute, welche mit den Dingen und Begriffen, die sie darstellen, durch den Geist, in dem sie entstanden sind und immerfort entstehen, sich in wirklichem, wenn man es so nennen will, mystischem Zusammenhang befinden.*

(W.von Humboldt)

# The Sun as Source of Radiation\*\*

Rudolf Minder\*, Martin Wolf, and Jean-René Leidner

Many research programs in the fields of photochemistry, photoelectricity, and photo-electrochemistry are aiming at processes for solar energy utilization. The sun as source of radiation, however, exhibits some characteristics which are very different from those of artificial light sources usually used in the laboratory. – The scope of this paper is to acquaint the researcher not already familiar with radiation meteorology, with some basic principles and facts. The most important properties of the sun as a source of radiation are surveyed and the different aspects of radiation and their relationships discussed. The intensity of radiation, an important property, is described with some statistical examples. After some remarks on radiation variability and transients, this account finally looks at the spectral distribution of radiation under different conditions.

## 1. Introduction

At present, the fields of photochemistry and photoelectricity are being investigated mainly for the purpose of producing energy carriers and raw materials with solar energy. Research takes mostly place in laboratories where artificial light is used. In this way, it is possible to vary the characteristics of the source of radiation within wide ranges. However, the results of these experiments are representative only for these conditions. Should the same photochemical process be taken outside, using the sun as radiation source, results will inevitably be different. It may therefore be useful – even for the laboratory researcher – to better understand the basic characteristics of the sun.

Bandwidths and ranges of some characteristic parameters of the sun as a source of radiation will be shown by means of examples. Researchers in photochemistry will then be able to compare these conditions with those required by the application being considered. Certainly, a meteorological data base (e. g. Ref.<sup>[5]) should be consulted for more detailed information and especially for model calculations.</sup>

## 2. The Sun

Nuclear fusion has been taking place for the past  $5 \cdot 10^9$  years in the sun, converting hydrogen into helium. The gain of energy from this reaction amounts to 640000 GJ per kilogram of hydrogen. By burning  $2.16 \cdot 10^{15}$  kg of hydrogen per hour, the sun has a power of  $3.85 \cdot 10^{20}$  MW. The fuel reserve in the sun will still last for another  $5 \cdot 10^9$  years. The most important data concerning the sun is presented in Table 1.

The earth circles in an elliptical orbit around the sun. The average distance is 149.6 million kilometres. The distance between the sun and earth is longest in summer and shortest in winter, varying by 1.7% around the average.

The sun's energy output is mostly in the form of electromagnetic radiation which is evenly spread out into space. Given the average distance  $R_0$  between earth and sun, the power of radiation reaching the earth outside the atmosphere amounts to:

$$4\pi R_0^2 \cdot I_0 = 4\pi \cdot (1.496 \cdot 10^{11})^2 \cdot I_0 = 3.85 \cdot 10^{26} \text{ W} \quad (1)$$

$$I_0 = 1367 \text{ W/m}^2 \quad (\text{data of 1981})$$

Table 1. Data of the sun.

Solar Characteristics	Values
power of radiation	$3.85 \cdot 10^{26}$ W
diameter	$1.39 \cdot 10^9$ m
mass	$1.9891 \cdot 10^{30}$ kg
constant of gravity	$273.4 \text{ m s}^{-2}$
age	$4.55 \cdot 10^9$ a
composition	75% hydrogen 23% helium 2% heavy elements

*Rudolf Minder: Born 1946 in Basel. Concluded his university education with a Ph.D. thesis in solid state physics in 1973 at the Universität Basel. During 1974 and 1975 he worked with the electronics group of the Università di Modena, Italy, in semiconductor physics. In 1975 he joined Electrowatt Engineering Services Ltd., Zürich, where he is actually heading the alternative energy department.*

*Martin Wolf is a student at the electrical engineering department of the Swiss Federal Institute of Technology, Zürich. He was with Electrowatt's alternative energy department from October to December, 1987 for a practical stage.*

*Jean-René Leidner: Born 1946 in Colombia, S. A., is a graduate physicist (1971) from the Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne and holds an MBA degree from IMEDE Management Development Institute, Lausanne. Since 1981 he is working as consultant and project engineer at Electrowatt's alternative energy department.*

This average value is called «solar constant». Today it is being measured with satellites. Previous estimates were calculated from measurements taken with balloons. Therefore, values like 1322, 1353, or 1370 W/m<sup>2</sup> are still in use. Because of the varying distance from sun to earth due to earth's elliptical orbit, the resulting radiation intensity outside earth's atmosphere changes by  $(1 \pm 1.7\%)^2 = 1 \pm 3.3\%$ .

At the surface of the earth, solar radiation intensity is reduced to approximately 1 kW/m<sup>2</sup> with clear skies. Under special atmospheric conditions, higher values of 1.2 kW/m<sup>2</sup> or more may appear for short periods of time. In the specifications for photovoltaic cells, 1 kW/m<sup>2</sup> is usually taken as reference input value. Average intensity is significantly less, depending on the geographic situation and local climate.

As an example, average intensity amounts to only 120 W/m<sup>2</sup> in the Swiss plateau with regard to a horizontal surface. In desert areas, values above 300 W/m<sup>2</sup> can be observed.

## 3. The Components of Solar Radiation

For the purpose of exploiting solar energy, three components of radiation are usually defined:

- direct radiation*,  $\hat{B}$  [W/m<sup>2</sup>], is the radiation which comes directly from the sun, without being reflected or absorbed;
- diffuse radiation*,  $\hat{D}$  [W/m<sup>2</sup>], is the radiation component coming in at all angles, spread by clouds, dust particles, or the atmosphere itself;
- reflected radiation* contains diffuse radiation and that portion of direct radiation which is reflected from the surroundings onto the surface being considered.

All three components add up to the *global radiation*,  $\hat{G}$  [W/m<sup>2</sup>]. The global radiation outside the atmosphere is known as  $\hat{G}_0$  [W/m<sup>2</sup>]. Fig. 1 illustrates the three components mentioned above.

Besides these values and their integrals (sums over hours, days, and years), the sunshine duration (i. e. the cumulative pe-

\* Correspondence: Dr. R. Minder  
EWI Elektrowatt Ingenieurunternehmung AG  
Bellervestrasse 36  
CH-8022 Zürich

\*\* This article is based on a paper presented at the Workshop «Photochemical Transformation and Storage of Solar Energy; Conversion of CO<sub>2</sub> and Fuel Cells» in Kulturzentrum Appenberg in Zäziwil, November 9/10, 1987, organized by Prof. G. Calzaferri (Universität Bern), sponsored by the Bundesamt für Energiewirtschaft.

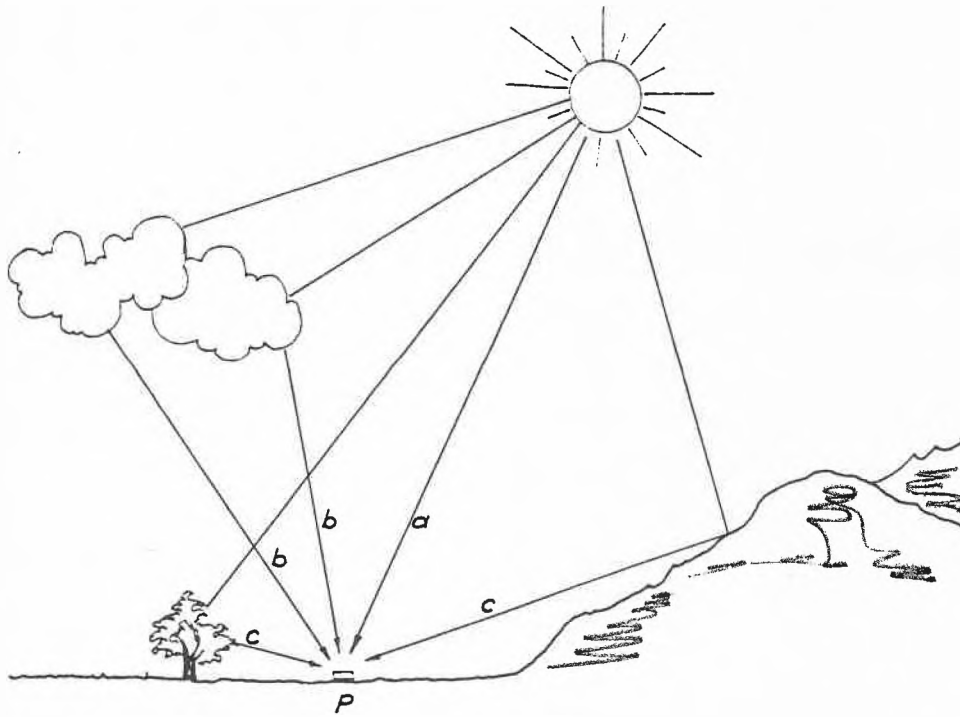


Fig.1. The components of solar radiation (a: direct radiation, b: diffuse radiation, c: reflected radiation).

riods when the sun is visible) is often used. A difference is made between the absolute sunshine duration,  $S$  [h], the maximum possible sunshine duration,  $S_g$  [h], and the relative sunshine duration,  $S_r = S/S_g$ .

$S$  stands for the hours during which we observe the sun in reality, depending on the presence of clouds and shades.  $S_g$  can be measured if the sky is absolutely clear, its value however is usually calculated.

$S$  (and therefore also  $S_r$ ) is not very exactly defined, as it depends on the inferior limit of radiation intensity still leading to registration in a measuring instrument. This lower limit in turn depends on the type of measuring instrument used. Despite this ambiguity, there is a simple, useful relationship between  $\bar{G}$ ,  $\bar{D}$ , and  $S_r$ , known as the Angstrom equation<sup>(1)</sup>:

$$G/G_0 = (a + b \cdot S_r) \quad (2)$$

with  $G = \int \dot{G} \cdot dt$   
 $G_0 = \int \dot{G}_0 \cdot dt$   
 $a, b$  are constants that depend on the local climate;  
 $G, G_0,$  and  $S_r$  are monthly averages of daily values.

FREQUENCY HISTOGRAM OF RADIATION  
Kloten 1968

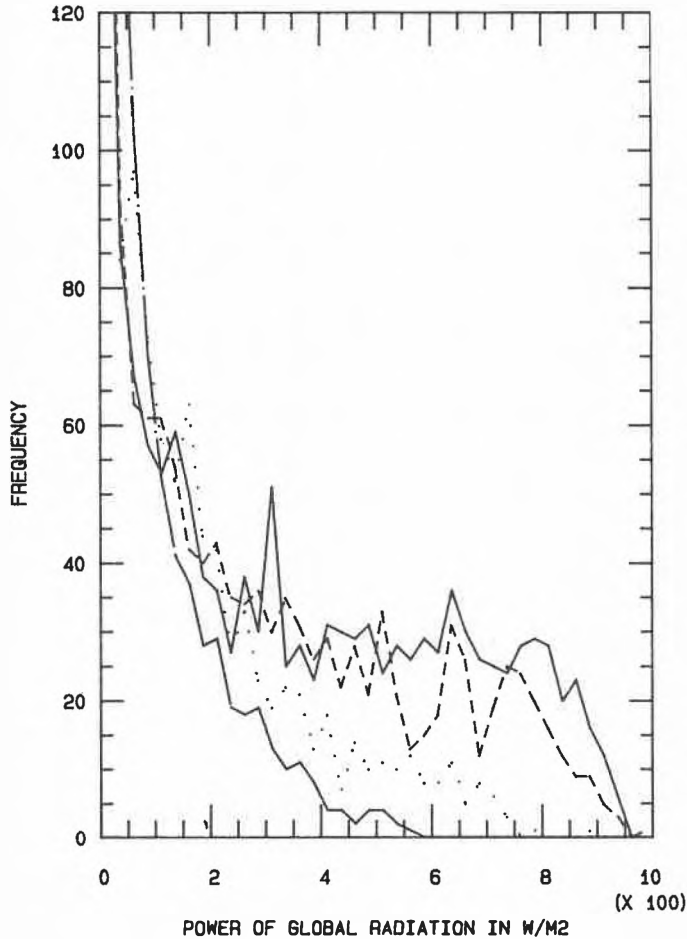


Fig.2. Frequency diagram (number of hours) of global radiation on a horizontal surface for the four seasons (Kloten 1968).

ENERGY VERSUS POWER OF RADIATION  
SEASONS

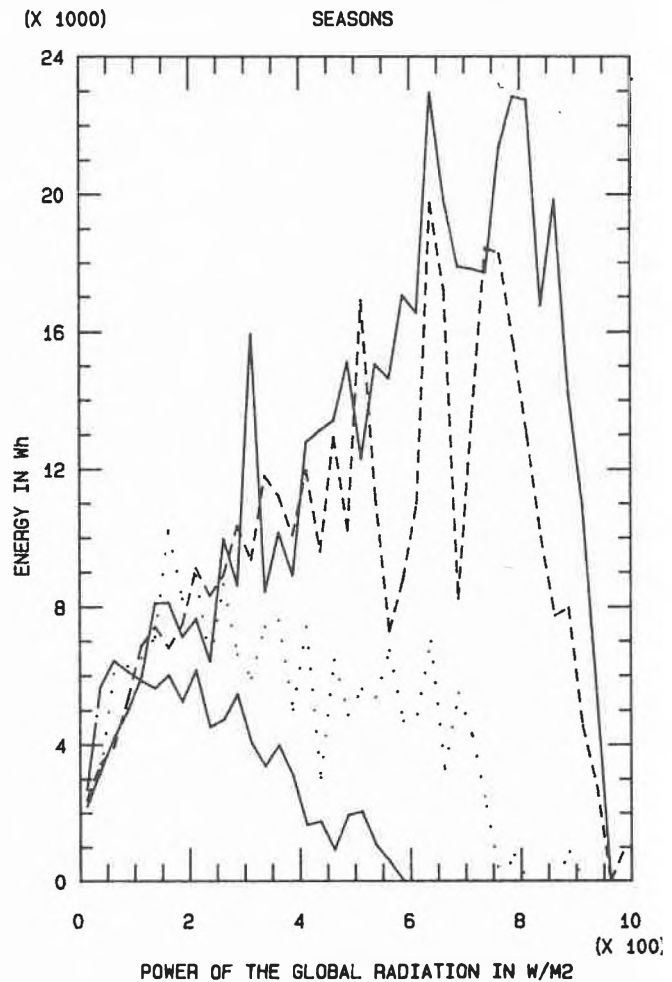


Fig.3. Distribution of energy vs. intensity (hourly averages; Kloten 1968, global radiation on a horizontal surface for the four seasons).

SPECTRA OF THREE DAYS WITH CLEAR SKY

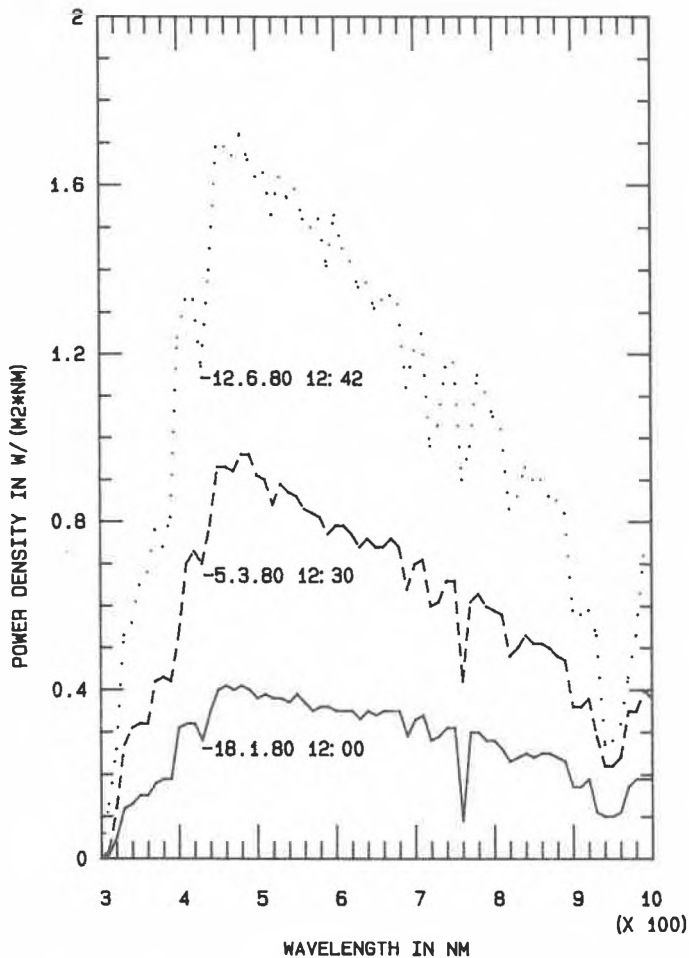


Fig. 4. Spectra of three days with clear sky.

SPECTRA OF THREE DAYS WITH COVERED SKY

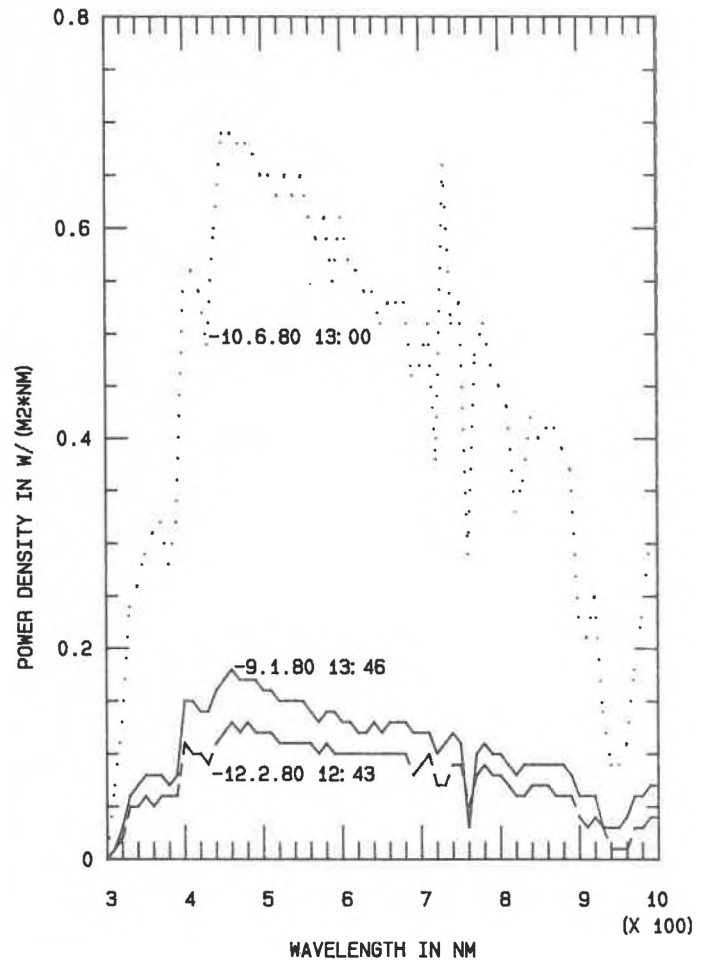


Fig. 5. Spectra of three days with covered sky.

The constants *a* and *b* can be determined by linear regression from a set of measurements of *G* and *S<sub>i</sub>*. With defined values of *a* and *b*, *G* can be determined for regions with similar climatic conditions when values of *S<sub>i</sub>* are known, and vice versa.

There are also a number of widely used similar empiric relations regarding the diffuse component of radiation, e.g. the equation of *Liu and Jordan*<sup>[2]</sup>, but we will not discuss them within the frame of this paper.

**4. Examples of Statistical Descriptions**

In order to evaluate the performance of processes, it is often useful to reduce data of meteorological networks by statistical methods to a quantity which can easily be handled. Two examples will be discussed:

- Most of the processes which use the sun as source of energy are non-linear. Averages are therefore of limited use. To be able to compute with a reasonable level of precision, additional statistical data is required, such as a frequency diagram of radiation intensity (see Fig. 2). From this frequency diagram, a cumulative

frequency diagram can be drawn. Should a process require a certain threshold intensity, the cumulative frequency diagram will show how often this process will work.

- Besides the frequency diagram of intensity, it is also important to know how much energy is received at each intensity. This is illustrated in Fig. 3 for all four seasons. For instance, should a process require a threshold intensity of 200 W/m<sup>2</sup>, half of the energy in winter is not usable, whereas only about 10% of the energy available in summer is not usable.

These two examples show how the source of radiation influences the process. Using the sun as source of energy is quite different from the classic procedure where first the process is defined and then the source of energy is adapted to the process' needs.

Besides frequency distributions, dynamic aspects are also of interest. When a process is sensitive to transients, this factor cannot be overlooked. In principle, it is possible to use Fourier analysis of time series of radiation measurements. Climatological stations, however, usually supply data with a maximum resolution of 10

minutes whereas radiation intensity may change significantly within 0.1 seconds (10 Hz).

**5. Radiation Spectrum**

The last characteristic of solar radiation which will be looked at is the spectral distribution. The spectrum shows the distribution of photons as a function of photon energy (wavelength). Thus it is an important factor for all processes with non-thermal absorption of photons. Just as radiation intensity, the spectrum varies geographically and in time.

Outside the atmosphere, the sun is fairly similar to a black body with a temperature of 5500 K. At this temperature, maximum radiation intensity is to be found at  $\lambda = 560$  nm, corresponding to the color green. Most of the radiative power lies within the visible part of the spectrum. In other words, the human eye is sensitive to the most important part of the solar spectrum. Under clear skies, the solar spectrum on earth is still quite well approximated by black body radiation.

Spectral changes (i.e. distribution changes at different wavelengths) are observed (i) at different times of the day, due to the varying airmass crossed by solar rays and (ii) with varying weather conditions. To our knowledge, there are no systematic measurements of the solar spectrum for Switzerland. The following examples are therefore based on data from the Royal Institute of Belgium<sup>[3,4]</sup>.

Spectral data from three days with clear skies and three days with covered skies were chosen in order to show spectral changes in the course of the year. Fig. 4 and Fig. 5 show that, although the spectral envelopes practically do not change under different sky conditions, some absorption lines and absorption windows are significantly different.

Radiation distributions in the wavelength range between 300 and 1000 nm, and above 1000 nm are shown in Table 2. The fraction of the latter varies from 7 to 23%. It tends to be less when the sky is covered but a simple correlation with radiation intensity cannot be seen.

Looking at spectral distribution changes during a day with clear sky, one recognizes small relative movements. The fraction of radiation at short wavelengths is smaller in

Table 2. Radiation values [W/m<sup>2</sup>] at bandwidth between 300 and 1000 nm, remaining radiations at superior wavelengths, in absolute and relative terms.

Date	Weather	Global Radiation ( $\bar{G}$ )	Radiation 300-1000 nm	Radiation > 1000 nm	idem, as a % of $\bar{G}$
18.01.80	clear	245	188	57	23
05.03.80	clear	536	415	121	23
13.06.80	clear	875	743	132	15
09.01.80	covered	88	73	15	17
12.02.80	covered	58	54	4	7
10.06.80	covered	375	308	67	18

the morning and in the evening, the fraction at long wavelengths larger than in the middle of the day. Fig. 6 illustrates this.

Besides instantaneous spectra, sums over longer periods are also of interest. Fig. 7 illustrates an example of sums of radiation energy for three different months.

Concluding, one must recognize that very limited statistically relevant data exists on spectral distributions. As a complement to research and development in the areas of photochemistry and photovoltaics, additional systematic investigations on this subject would be highly desirable.

**6. Conclusions**

The advantage that the sun is a free source of energy must be paid by a number of disadvantages, particularly in the temperate climatic zones. Radiation density is small and radiation intensity as well as spectrum are subject to strong periodic and stochastic changes. These properties set a big challenge to the flexibility of processes which would use the sun as source of energy.

Scientists working in basic research, e.g. in photochemistry, should be aware of how their processes fit with solar characteristics. It is certainly even more important for the engineer, who puts such processes

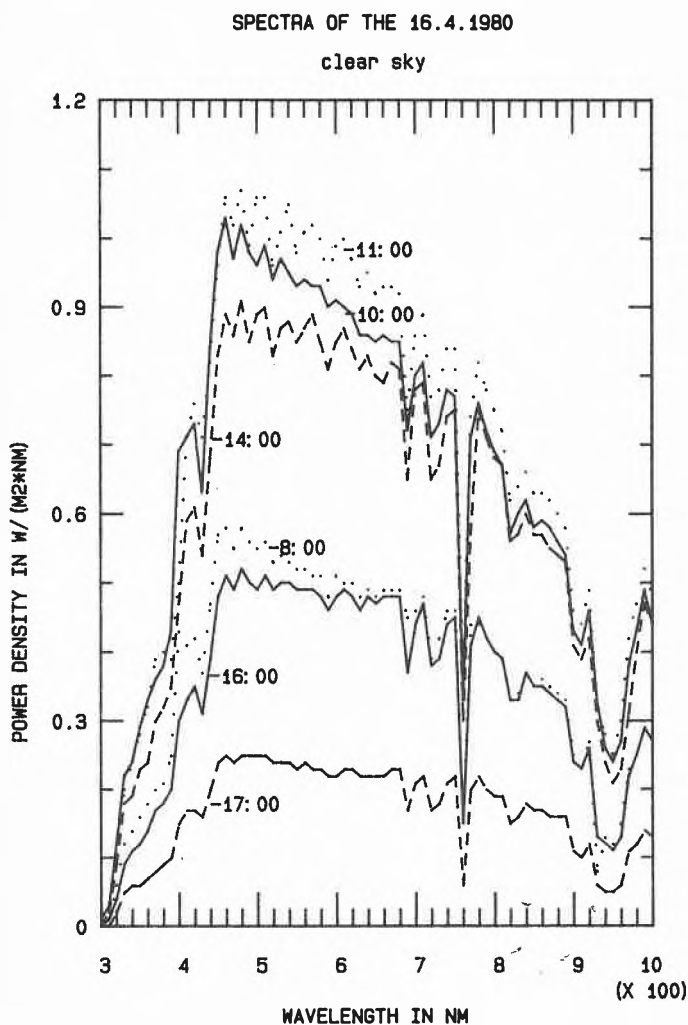


Fig. 6. Spectrum of one day at different times of the day.

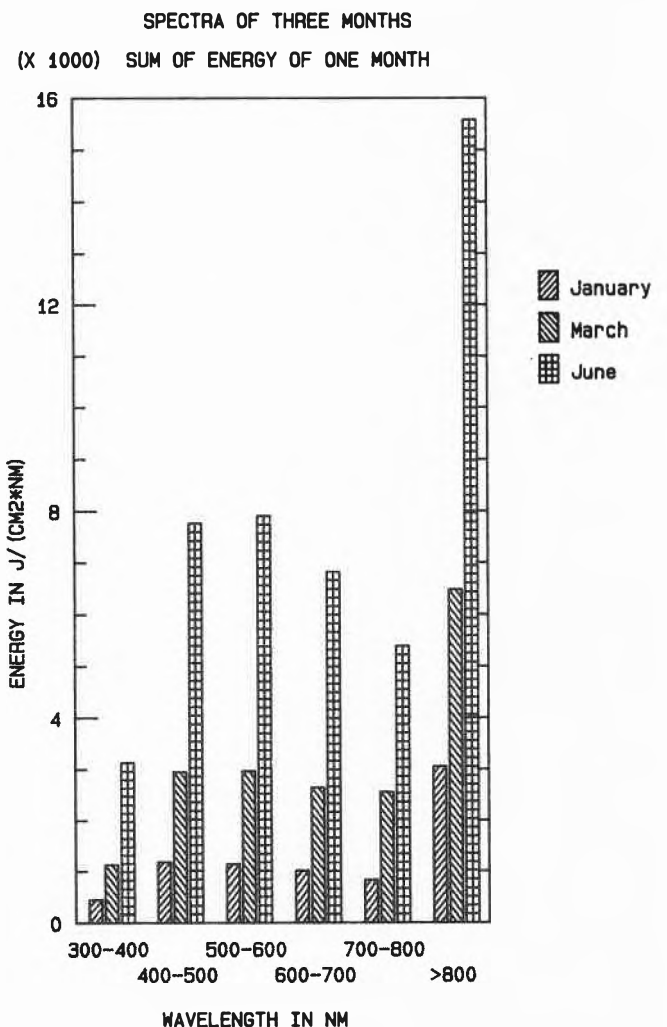


Fig. 7. Spectral distribution of radiation energy for three different months.

into practice. Only the knowledge of solar characteristics will make it possible to plan and construct sensible and efficient systems.

Received: January 12, 1988 [FR 51]

[1] A. Angstrom, «On the computing of global radiation from records of sunshine», *Ark. Geofys.* 2 (1956) Nr 22.

- [2] B.Y.H. Liu, R.C. Jordan, «The interrelationship and characteristic distribution of direct, diffuse, and total radiation», *Sol. Energy* 4 (1960), Nr 3, 1.
- [3] R. Dogniaux et al., «Distribution spectrale du rayonnement solaire a Uccle», Institut Royal de Belgique, Section de Radiometrie, Avenue Circulaire 3, B-1180 Bruxelles (1981).
- [4] «Development of Discrete and Continuous Spectral Measurements of Global Solar Radiation», Report EUR 7375EN, Commission of the European Communities (1981).
- [5] «Meteonorm» Theorie; Daten; Rezepte; Rohdaten

(4 Vol.) für den Solarplaner, Bundesamt für Energiewirtschaft (BEW), CH-3003 Bern (1985), Verteiler: INFOSOLAR, Postfach 311, CH-5200 Brugg.

Other relevant literature:

S.T. Henderson: *Daylight and its Spectrum*, Adam Hilger Ltd., Bristol (1977); H. Smith: *Plants and the Daylight Spectrum*, Academic Press, New York (1981); B. de Jong: *Net Radiation Received by a Horizontal Surface at the Earth*, Delft University Press, Delft (1973).

# The Effect of Light Intensity on the Efficiency of Photochemical Energy Conversion through Electron Transfer\*\*

Paul Suppan\*

*The thermodynamic properties of light have been the subject of debate for many years. The fundamental question of whether light has a thermodynamic entropy has been discussed of theoretical grounds but so far no experimental data have been available to settle the argument one way or the other. Yet the implications of an entropy content of light are far-reaching from the point of view of practical applications (energy conversion) as well as from that of fundamental knowledge: If light has a thermodynamic entropy, then it cannot be converted entirely into electrical or mechanical energy and the conversion efficiency decreases with the intensity of light. – In this paper the basic assumptions of the entropic and non-entropic models of light are briefly reviewed. It is then shown that the photochemical electron transfer reaction which is involved in the quenching of the fluorescence of some oxonine dyes by electron donor aromatic molecules supports the non-entropic model, which means that the entire energy of light is in principle available in the form of chemical free energy (or electrical or mechanical energy) independently of light intensity.*

## 1. The Nature of Light in Thermodynamics

In any process of transformation of the energy of light into other forms of energy – electrical energy in particular – the effi-

ciency which can be attained is of prime importance. Among the various factors which can limit the conversion efficiency the most general is thought to be the thermodynamic limitation linked to the entropy of light.

In its simplest form this entropy of light is that lost by the source of temperature  $T_R$  which has radiated an energy  $E$ ,  $\Delta S = E/T_R$ . The temperature  $T_R$  is then also a temperature of the light<sup>(1)</sup>, and this can be expressed according to the Planck radiation law as

$$T_R = \frac{hc}{k\lambda \ln \left( 1 + \frac{2hc^2\Omega}{\lambda^5 E_\lambda} \right)}$$

*Paul Suppan: Born in 1938. Studied in Lausanne and later in Sheffield, England for the Ph.D. with Sir George Porter. Joined the Université de Fribourg in 1981 where he was appointed as Professeur titulaire in 1987. – His research interests include photophysics, photochemistry, and spectroscopy, in particular solvent effects on photochemical reactivity and photoinduced electron transfer.*

It is further held that the temperature of a directional beam of light (concentrated in a solid angle  $\Omega$ ) is lowered when it is absorbed since its entropy increases as the directionality is lost; the relevant solid angle increases from  $\Omega$  to  $4\pi$  and the temperature of the absorbed or scattered light becomes simply

$$T_{RS} = \frac{hc}{k\lambda} \cdot \frac{1}{\ln \left( 1 + \frac{8\pi hc^2}{\lambda^5 E_\lambda} \right)}$$

For a fixed narrow frequency range the temperature of light depends then only on the irradiance  $E_\lambda$ , that is on the intensity expressed for instance in watt per square metre. The calculation shows that the maximum energy conversion efficiency

$$\eta = (T_R - T_S)/T_R$$

is of the order of 0.7–0.8 for sunlight if the temperature  $T_S$  of the absorbing sample is of around 300 K. As the intensity of the light decreases the maximum conversion efficiency decreases very slowly on account of the logarithmic dependence of  $T_R$  on irradiance.

This model of light as a form of heat, that is a form of energy endowed with entropy, suggests that the population  $N^*$  of excited molecules must be related to the population  $N^0$  of ground state molecules through a Boltzmann distribution:

$$N_d^* = N^0 \exp(E/kT_S)$$

in the dark, and

$$N_l^* = N^0 \exp(E/kT_R)$$

in the light, for an excited state energy  $E$ . This is a clear analogy between the effects of light and of heat on a chemical sample.

\* Correspondence: Prof. Dr. P. Suppan  
Institut de Chimie Physique de l'Université  
Pérolles, CH-1700 Fribourg

\*\* This article is based on a paper presented at the Workshop «Photochemical Transformation and Storage of Solar Energy; Conversion of CO<sub>2</sub> and Fuel Cells» in Kulturzentrum Appenberg in Zäziwil, November 9/10, 1987, organized by Prof. G. Calzaferri (Universität Bern), sponsored by the Bundesamt für Energiewirtschaft. – The work described therein is part of Project No. 2.044–0.86 of the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

This requirement for the relative excited state population  $N^*/N^0$  to be determined solely by the intensity of the incident light appears however to be unrealistic. The excited state population  $N^*$  is determined by the number of photons absorbed, not by the number of photons incident; for any given irradiance this depends on the absorbance of the sample, that is on the extinction coefficient of the light absorbing species as well as on the concentration of ground state species. The relative excited state population  $N^*/N^0$  cannot therefore be determined solely by the «temperature» of light, whereas for a sample in the dark the Boltzmann distribution  $N^*/N^0 = \exp(E/kT)$  undoubtedly applies.

This leads us to reconsider the basic assumptions of the «light as heat» model<sup>[2]</sup>. Indeed, there is a fundamental difference between the actions of heat and of light of frequencies corresponding to electronic excitations of molecules: the heat energy is necessarily distributed among all the particles of the sample, and it is not possible to pick out certain species as being energy rich while other species remain unaffected; but the energy of light can be channelled into one specific type of molecule, all others remaining unchanged. Similarly, heat energy distributes itself among all the different energy levels, translational, rotational, vibrational as well as electronic, whereas the energy of light produces in the first place only electronically excited molecules. Thus the statistical basis of the Second Law of thermodynamics is not fulfilled for an illuminated sample which contains electronically excited molecules.

Indeed, if the illuminated sample differs from the dark sample only by the presence of a new chemical species (the excited molecules) without any change in the translational, rotational, and vibrational motions of the molecules, it seems logical to consider that the thermodynamic entropy of the system also remains unchanged.

If this is true, then light has no thermodynamic entropy and it must be a form of «high-grade» energy akin to electrical or mechanical energy; it follows then that there is no thermodynamic limitation to the conversion efficiency of light in photochemical systems.

However, if light is a form of energy without thermodynamic entropy the question does arise of the fate of the entropy of a radiating hot body: the energy of the hot (e.g. incandescent) body is in the form of heat, so that an entropy  $dQ/T$  is lost as heat  $dQ$  is transformed into light  $dE = dQ$ . The following answer can be suggested to this problem:

An incandescent body does not bring heat directly to the absorbing sample; in the first place it forms radiation (light) in the empty space which surrounds it, and this radiation may be absorbed at some later stage by a distant sample. The pro-

cess of production of radiation is therefore a transfer of heat energy at a temperature  $T$  to empty space at 0 K, and this is equivalent to a heat engine which works between a hot source at a temperature  $T$  and a cold source at 0 K: according to the Carnot theorem heat can be transformed completely into «work» (high-grade energy) since the conversion efficiency is

$$\eta = (T_r - 0)/T_r = 1$$

## 2. Photochemical Electron Transfer and the Rehm-Weller Equation

Electron transfer processes are probably the most suitable types of photochemical reactions for energy storage, the stored energy then being in the form of electricity or hydrogen gas for example. In addition, absorbers can be used to cover a wide spectral range of sunlight, such as the porphyrins on which many natural pigments are based.

The energy balance of a photoinduced electron transfer reaction is given by the Rehm-Weller equation in the usual form<sup>[3]</sup>

$$\Delta G = E_{\text{ox}}(\text{D}) - E_{\text{red}}(\text{A}) - E^* + C$$

Here  $\Delta G$  is the free energy of the reaction,  $E_{\text{ox}}(\text{D})$  being the oxidation potential of the donor molecule D and  $E_{\text{red}}(\text{A})$  the reduction potential of the acceptor molecule A; these potentials must be measured against a common reference potential, and a correction  $C$  must be applied to them if the resulting particles are charged and if the distance at which electron transfer takes place is of the order of molecular dimensions. The energy of  $E^*$  is that of the electronically excited state involved in the reaction.

Although the final result is meant to be the reaction free energy ( $\Delta G$ ), this is expressed in terms of a mixture of macroscopic ( $E_{\text{ox}}$ ,  $E_{\text{red}}$ ) and molecular ( $E^*$ ) quantities. The implication is that the entire energy  $E^*$  of the electronically excited molecules is available in the form of free energy, and this is in contradiction with the «light as heat» model (but in agreement with the «light as high-grade energy» model).

In terms of macroscopic quantities the Rehm-Weller equation can be written as

$$\Delta G = E_{\text{ox}}(\text{D}) - E_{\text{red}}(\text{A}) + C - \eta E_{\text{hv}}$$

if  $E_{\text{hv}}$  is the total energy of light absorbed and  $\eta$  is the conversion efficiency of this light into chemical free energy. This conversion efficiency is itself the product of factors which represent:

$\eta_s$ , the spectral overlap of the absorption spectrum of the absorber with the spectrum of the incident light (e.g. sunlight);  $\eta_d$ , the loss of energy through radiationless

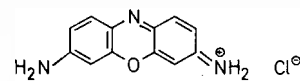
transition from the state reached through absorption to the reactive state;  $\eta_T$ , the entropic limitation in the light-as-heat model.

The first two conversion efficiency factors apply to both models of the thermodynamic properties of light. In principle these two factors  $\eta_s$  and  $\eta_d$  can be made to be ideally close to unity if the excitation light is highly monochromatic and if the electron transfer step originates from the state reached through absorption: the factor  $\eta_T$  of around 0.75 is on the other hand inherent to the light-as-heat model. It now appears that the Rehm-Weller equation is based implicitly on the light-as-high-grade-energy model, since only then can  $E^*$  be used as free energy (in the light-as-heat model only  $\eta_T E^*$  can be used). Since  $\eta_T$  can be as low as 0.7 when the light intensity is low, a number of photoinduced electron transfer processes are predicted to be exergonic if light is a form of high-grade energy but endergonic if light is a form of heat.

## 3. Fluorescence Quenching of Oxonine Dyes by Electron Donors

For a test of the two thermodynamic models of light the quenching of some oxonine dyes through electron transfer from amines and methoxy compounds has been chosen, largely because the reaction free energy can be obtained accurately from electrochemical and spectroscopic data. Both the reactants and the products include one singly charged species and one uncharged species, so that the Coulomb term  $C$  is zero; this is an important condition since the estimation of this term is still open to doubt.

It has been found that the quenching of the fluorescence of the oxonine dye



by various electron donors is close to the diffusion-controlled limit even when the calculated free energy is as small as  $-0.12$  eV<sup>[4]</sup>. Since the energy of the reactive state is 2.07 eV, such a process would be endothermic by up to 0.4 eV according to the light-as-heat model (the available energy would then be  $\eta E^* = 0.77 \times 2.07$  eV, taking a thermodynamic efficiency close to that of sunlight. If the intensity of light is much lower, the endothermicity becomes even greater.

The fluorescence quenching of oxonine can be monitored in conditions of extremely low light intensities by means of the single photon counting technique. The electron transfer process still proceeds at a nearly diffusion-controlled rate independently of light intensity, and this is not expected according to the light-as-heat model; a reaction which is endergonic to some 0.5 eV would not be able to com-

pete with fluorescence emission of a rate constant of around  $10^9 \text{ s}^{-1}$ . The experimental evidence based on the energetics of photoinduced electron transfer is therefore firmly in favour of the model of light as a form of high-grade energy.

#### 4. Conclusion

We have started with a theoretical discussion of the thermodynamic properties of light, the fundamental question being whether light (or electromagnetic radiation in general) contains a thermodynamic entropy related to light intensity. If this were the case, then the maximum attainable efficiency of conversion of the energy of light into chemical free energy would

be limited and would depend on light intensity.

The actual conversion efficiency can be measured through the energy balance of photoinduced electron transfer reactions. These reactions take place with high efficiency even in conditions in which the entropic model of light implies that they should be highly endergonic, thus giving firm support to the non-entropic model of light (light as a form of high-grade energy, against light as a form of heat energy).

This conclusion reinforces the justification for the development of photo-physical/photochemical methods for the conversion of solar energy into other forms of high-grade energy anywhere in

the world; the conversion efficiency would be quite as high on a rainy day in Switzerland as on a blistering day in the Sahara.

Received: February 22, 1988 [FR 52]

- [1] a) R. T. Ross, M. Calvin, *Biophys. J.* 7 (1967) 595; b) R. S. Knox, *ibid.* 9 (1969) 1351; c) R. G. Mortimer, R. M. Mazo, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 1013; d) G. Porter: *Photochemical Conversions*, Presses Polytechniques Romandes, Lausanne (1983).
- [2] P. Suppan, paper E114 of the Int. Congr. «The Sun in the Service of Mankind», UNESCO, Paris (1973).
- [3] D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 73 (1969) 834; *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 69 (1970) 183.
- [4] P. Iwa, U. E. Steiner, E. Vogelmann, H. E. A. Kramer, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 1277.

# Photoelectrochemical Investigation of Solar Cell Materials\*\*

Thomas Cotting, Elisabeth Müller, Hans von Känel\*, and Ruedi Hauger  
Günther Leicht and Francis Lévy

*This contribution deals with some principles and problems of photoelectrochemical solar energy conversion and their influence on current semiconductor materials research. Can hydrogen production by photoelectrolysis be expected to become of any importance in the future? We outline the physical principles governing the behaviour of illuminated semiconductor electrodes in aqueous electrolytes. As an example characterization of the p-type, single crystal, ternary chalcopyrites  $\text{CdSiAs}_2$  and  $\text{ZnSnP}_2$  is presented.*

## 1. Introduction

Increasing air pollution and its consequences, and in the long run limited reserves demand the investigation of substitutes for the fossil fuels. Hydrogen as a fuel has many attractive features such as the possibility of either clean combustion

in engines or the direct conversion to electricity in fuel cells<sup>[1]</sup>. Today hydrogen gas is used in large quantities in the chemical industry and is produced by reaction of natural gas ( $\text{CH}_4$ ) with water or by the gasification of coal. Future large-scale hydrogen production might not depend on fossil fuels as a raw material. But the splitting of water into hydrogen and oxygen by conventional electrolysis needs a tremendous quantity of electrical energy which has to be produced first. Since the production of electricity by nuclear power has become a highly politicized topic, for the future great emphasis has to be put on the investigation of renewable energies like solar energy<sup>[2]</sup>.

There are several methods in using solar energy for water splitting. One of it is the photoelectrolysis by semiconductor electrodes. In this paper we would like to

*Thomas Cotting: Born 1959. Studied physics at ETH Zürich; 1984 diploma in physics; 1984 start of a dissertation on semiconductor photoelectrochemistry at the Laboratorium für Festkörperphysik, ETHZ.*

*Elisabeth Müller: Born 1964. Studied physics at ETH Zürich; 1988 diploma in physics.*

*Hans von Känel: Born 1950. Studied physics at ETH Zürich; 1974 diploma in physics; 1974–1978 dissertation at the Laboratorium für Festkörperphysik, ETHZ. 1979–1981 post-doc at the Massachusetts Institute of Technology. Since 1981 leader of the project «Photoelectrolysis of water with semiconductor electrodes» at ETHZ.*

*Ruedi Hauger: Born 1930. Studied chemistry at the Universität Saarbrücken; 1961 diploma in chemistry. Employments in several companies of chemical industry. Since 1967 research associate at the Laboratorium für Festkörperphysik, ETHZ.*

*Günther Leicht: Born 1960. Studied physics at the Universität Konstanz; 1986 diploma in physics. Since 1986 research assistant at the Institut de physique appliquée, ETH Lausanne.*

*Francis Lévy: Born 1940. Studied physics at the ETH Zürich; 1963 diploma in physics; 1963–1969 dissertation at the Laboratorium für Festkörperphysik, ETHZ. 1969–1987 senior scientist at the Institut de physique appliquée, ETH Lausanne. Since 1987 Professor of Physics at EPFL.*

show some basic principles and problems, and how they affect our semiconductor materials research.

## 2. Principles and Problems

For simplicity let us look at an electrolyte containing only one potential-controlling redox couple, e.g.  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ . The electrochemical potential is determined by the standard potential of this redox couple, the ratio between the concentrations of the reduced and the oxidized compo-

\* Correspondence: Dr. H. von Känel  
Laboratorium für Festkörperphysik  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich  
ETH-Hönggerberg, HPF F15  
CH-8093 Zürich

\*\* This article is based on a paper presented at the Workshop «Photochemical Transformation and Storage of Solar Energy; Conversion of  $\text{CO}_2$  and Fuel Cells» in Kulturzentrum Appenberg in Zäziwil, November 9/10, 1987, organized by Prof. G. Calzaferri (Universität Bern), sponsored by the Bundesamt für Energiewirtschaft.

ment, and the temperature. The electrochemical potential of a semiconductor (i.e. the Fermi level) depends on its kind, the temperature, and the doping (Fig. 1). Upon immersing the semiconductor in the electrolyte an electrical charge exchange occurs across the interface by diffusion (diffusion current), due to the pre-

viously different electrochemical potentials. Thermodynamical equilibrium between the two phases is reached when the electrical field inside the semiconductor resulting from this charge transfer intro- duces a drift current which will compensate the diffusion current. The energy band scheme resulting from this semiconductor/electrolyte configuration is comparable to that one for a semiconductor/ metal interface and may be treated in first order by the simple Schottky theory.

Fig. 2 illustrates the above mentioned process for a n-type semiconductor. As long as no thermodynamical equilibrium is reached, electrons diffuse from the semiconductor into the electrolyte reducing the oxidized component  $Cr^{3\oplus}$ . Since some of the ions in the semiconductor are no longer compensated a positive space charge is left near the interface (space charge layer or depletion layer) while in the electrolyte a negative counter charge of solvated negative ions occurs (Helmholtz layer). Since the cell resistance should be small relatively high concentrated electrolytes (1M) are used and so the potential drop in the electrolyte is nearly totally localized in the Helmholtz layer.

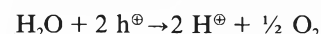
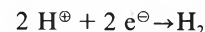
The consequence of this charge distribution is an electrical field, correlating with the depicted potential drop and energy band scheme. Since the electrodes are not metals but semiconductors the Fermi level lies between the valence band and the conduction band in the forbidden zone, called energy gap. In the case of a n-type semiconductor the Fermi level is situated near the lower conduction band edge (Fig. 1) indicating the presence of donor centers inside the energy gap near the conduction band (giving up electrons to the latter). In the case of p-type semiconductors the Fermi level lies near the upper valence band edge indicating acceptor centers near the valence band. Once all acceptors or donors are ionized additional charge carriers can only be generated by interband transition like the photogeneration of an electron-hole pair. This means that an electron in the valence band is excited by an incident photon to

the conduction band leaving behind a positively charged hole. But the energy of the photon has to be at least of the same size as the energy gap.

As we have seen the band bending depends on the inner electrical field and can therefore be influenced more or less by the choice of the redox couple.

In a photoelectrochemical solar cell consisting of a semiconductor with an ohmic back contact, an electrolyte with a redox couple, a metallic counter electrode, and a resistive load the electrical field in the space charge layer is used to separate optically generated electron-hole pairs. In the case of a n-type semiconductor the minority carriers, the holes, drift to the semiconductor/electrolyte interface where they oxidize the reduced component of the electrolyte while the electrons move through the bulk, the back contact, and the load to the counter electrode where the inverse process takes place. Since the maximal achievable photovoltage depends on the band bending in the dark a redox potential near the valence band is desirable.

The function of a photoelectrolysis cell is nearly the same. But there is not just one redox couple which can be chosen more or less at will. Instead we have two redox couples ( $H^{\oplus}/H_2$  and  $H_2O/O_2$ ) with fixed redox potentials (at fixed pH). In the case of a p-type semiconductor in contact with an aqueous electrolyte optically generated minority carriers (electrons) reduce  $H^{\oplus}$  to  $H_2$  while at the counter electrode the holes oxidize the water (Fig. 3).



### 3. Semiconductor Materials

For the design of a photoelectrochemical solar cell or a photoelectrolysis cell we have to know some basic parameters of the semiconductor/electrolyte interface, such as the quantum efficiency, the size and kind of the energy gap, the

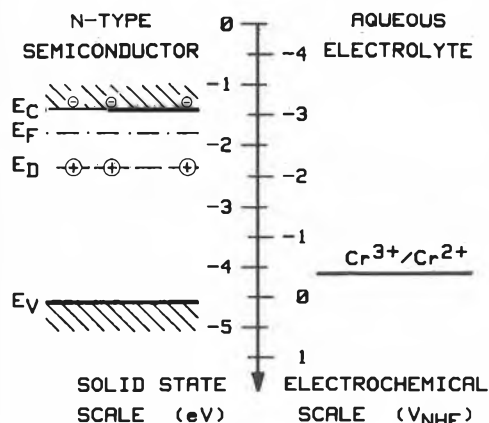


Fig. 1. Energy levels for a n-type semiconductor and an aqueous electrolyte containing the redox couple  $Cr^{3\oplus}/Cr^{2\oplus}$  before electrode immersion. The following abbreviations were made:  $E_C$  = lower conduction band edge,  $E_V$  = upper valence band edge,  $E_D$  = energy level of the donors,  $E_F$  = Fermi level in the semiconductor. The relation between the energy scale used in solid state physics and the electrochemical scale is approximately given by the formula:  $E[eV] = -q \cdot V_{NHE} - 4.5$ .

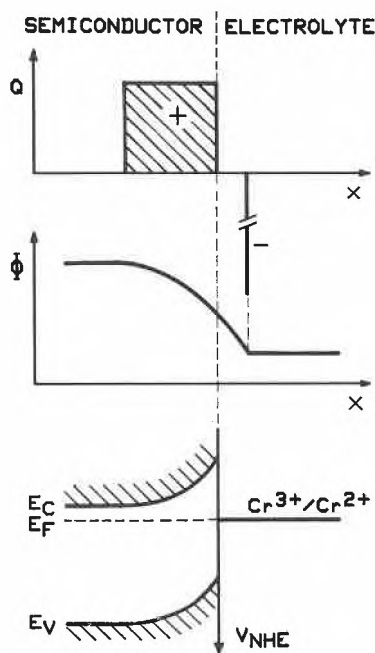


Fig. 2. Illustration of the charge distribution, the electric potential, and the band scheme (from top) after the thermodynamical equilibrium between a n-type semiconductor and an aqueous electrolyte (with  $Cr^{3\oplus}/Cr^{2\oplus}$ ) has been reached.

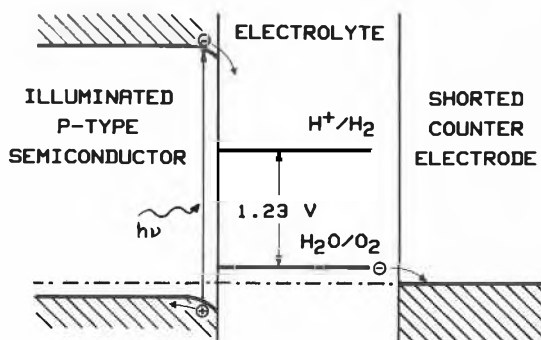


Fig. 3. Photoelectrolysis cell with a p-type semiconductor under illumination. In an ideal cell, without any external bias, the  $H^{\oplus}/H_2$  redox level lies below the conduction band edge and the  $H_2O/O_2$  level lies above the valence band edge.

flatband potential, corrosion behaviour, etc.

*Quantum efficiency:*

The quantum efficiency shows the capability of a semiconductor to convert light to electricity. It is defined as the ratio between the number of incident photons and the number of produced and separated electron-hole pairs which contribute to the photocurrent.

*Energy gap:*

The optimal bandgap of a semiconductor in a photovoltaic device lies around 1.5 eV. An older reference gives a range of about 1.3 to 1.6 eV for a cloudy day<sup>[3]</sup>. A new one shows that a large part of the infrared spectrum is absorbed under special conditions like covered sky what would shift the ideal bandgap to a higher value<sup>[4]</sup>. Incident light with an energy smaller than the bandgap does not contribute to the photocurrent since it cannot lift an electron to the conduction band. On the other hand maximal band bending in the dark and hence the achievable photovoltage is higher the larger the gap. In a photoelectrolysis cell where 1.23 V for the splitting of water are required at zero current the gap energy would have to be larger than 2.3 eV with only one absorber material and without an external bias due to the large overvoltages, especially for O<sub>2</sub>-generation<sup>[5]</sup>. A direct optical transition (no phonons involved) is preferable since then the absorption is higher and thin film solar cells are possible.

*Flatband potential:*

The flatband potential is the potential which has to be applied to the semiconductor in order for the initial band bending to vanish. If this value is known, the energetics (like band bending under different redox couples) of the semiconductor/electrolyte interface can be estimated and eventually optimized by the choice of the redox couple.

*Corrosion behaviour:*

A main problem in semiconductor photoelectrochemistry is the photocorrosion. Specially the n-type semiconductors suffer under the selfdestroying by photooxidation while the p-type semiconductors seem to be more stable.

Good results in photoelectrochemical solar cells were achieved with semiconductors of zincblende structure like InP or GaAs which both have a direct optical fundamental but relatively small gap (1.3 eV and 1.4 eV). The close relationship between the bandstructures of zincblende and chalcopyrite semiconductors have led us to expect similar properties for the latter. In this paper we report some results of our investigations on the p-type, single crystal, ternary chalcopyrites CdSiAs<sub>2</sub> and ZnSnP<sub>2</sub>. Crystal growth and preparation is described elsewhere and has not to be repeated here<sup>[6,7]</sup>.

**4. Experimental, Results and Discussion**

Measurements were made using the standard three-electrode configuration with working electrode, platinum counter electrode, and saturated calomel reference electrode. Photovoltage, capacity, and electroreflection measurements were made using lock-in techniques. Monochromatic light was provided by a halogen lamp (100 W) and a double-prism monochromator.

*Quantum efficiency:*

Fig. 4 shows the quantum efficiency for CdSiAs<sub>2</sub> and ZnSnP<sub>2</sub> in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uncorrected for reflection and electrolyte absorption losses. CdSiAs<sub>2</sub> has an efficiency between 50 and 60% over a broad spectral range for the polarization direction  $\vec{E} \parallel \vec{c}$  where  $\vec{c}$  is the tetragonal axis. In the case of ZnSnP<sub>2</sub> the efficiency for non-polarized light is in the same order but with a slower increase for energies above the energy gap.

*Energy gap:*

The energy gap can be measured e.g. optically by an absorption measurement or by electrolyte electroreflectance (EER). In the latter the reflection is measured under the influence of the modulated electrical field in the space charge region. In

practice this is accomplished by modulating the electrode potential. The easiest way to apply this technique is based on the validity of the low-field approximation<sup>[8]</sup>.

In the low-field limit the electroreflectance signal can be described by the formula

$$\Delta R/R \approx (2 \cdot e \cdot N_A \cdot V_{SC}/\epsilon) \cdot L(h\nu) \quad (1)$$

where

$$L(h\nu) \approx Re(C \cdot e^{i\theta} \cdot (h\nu - E_g + i\Gamma)^{-n}) \quad (2)$$

$V_{SC}$  is the fundamental harmonic component measured by phase-sensitive detection of the time-dependent potential  $V(t)$ .  $L(h\nu)$  is a line-shape function describing the spectral dependence of the signal. As it can be seen in Equation (2) the electroreflectance signal depends among other things on the gap energy  $E_g$ . Aspnes has introduced a simple 3-point graphical technique for the determination of  $E_g$  from the EER spectrum<sup>[8]</sup>. Applying this method for CdSiAs<sub>2</sub> a gap energy of 1.55 eV was found, while  $E_g = 1.68$  eV in the case of ZnSnP<sub>2</sub>. Both values are in good accordance with the literature where  $E_g(\text{CdSiAs}_2) = 1.55$  eV and  $E_g(\text{ZnSnP}_2) = 1.66$  eV<sup>[7]</sup>. Fig. 5 shows an EER-spec-

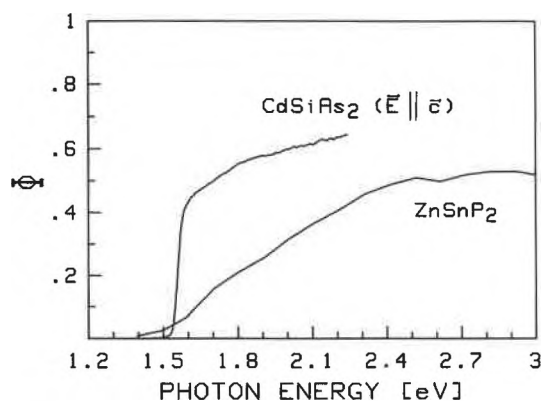


Fig. 4. Quantum yield spectra of CdSiAs<sub>2</sub> and ZnSnP<sub>2</sub> in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The CdSiAs<sub>2</sub> spectrum was measured with polarized light and  $\vec{E} \parallel \vec{c}$ , where  $\vec{c}$  is the tetragonal axis.

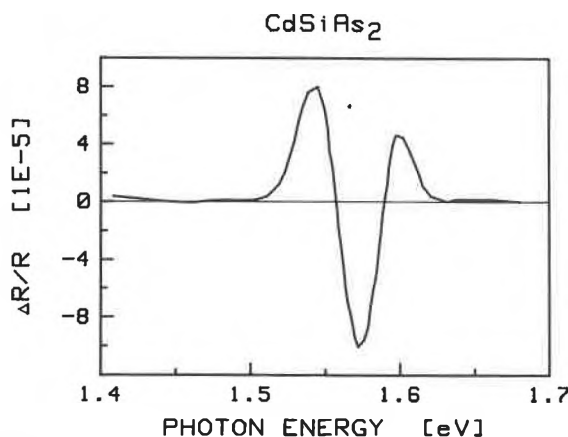


Fig. 5. Electrolyte-electroreflectance spectrum of CdSiAs<sub>2</sub> in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for  $\vec{E} \parallel \vec{c}$ . Modulation: 100 mVpp and 115 Hz. Electrode potential:  $-0.2 V_{SCE}$ .

trum of CdSiAs<sub>2</sub> in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The periodic change of the electric field was achieved by modulating the electrode potential with 100 mVpp around the bias of -0.2 V<sub>SCE</sub>. The modulation frequency was 115 Hz.

**Flatband potential:**

The flatband can be measured by different methods like impedance measurement or EER measurement. The capacity of the space charge layer follows from complex impedance measurements after the analysis with a more or less simple equivalent circuit. The intersection of the 1/C<sup>2</sup> vs. potential plot with the potential axis leads to V<sub>fb</sub> according to the Mott-Schottky theory<sup>[9]</sup>:

$$1/C^2 = 2/(q \cdot N_{sc} \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot A^2) \cdot (V - V_{fb} - kT/q)$$

Fig. 6 shows Mott-Schottky plots for a CdSiAs<sub>2</sub> and a ZnSnP<sub>2</sub> electrode in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and a modulation frequency of 50 kHz. The modulation amplitude was 20 mVpp. For freshly etched CdSiAs<sub>2</sub> a flatband value of +0.22 V<sub>SCE</sub> was found by extrapolation of the curves. A fast cathodic shift for the flatband to -0.2 V<sub>SCE</sub> could be observed after the etching. Perfectly linear Mott-Schottky plots were obtained for frequencies from 700 Hz up to

70 kHz. Though the plots do show some frequency dependence which is mainly visible in the variation of the slopes, at steady state conditions the deduced flatband value remains nearly constant tending towards -0.2 V<sub>SCE</sub> for frequencies higher than 5 kHz. The measurement for ZnSnP<sub>2</sub> over the same frequency range shows again a slight variation in the slopes but also no dependence in the evaluated «flatbands» which lie at +0.72 V<sub>SCE</sub>.

Due to the obvious shortcomings of this technique an additional method for the determination of the flatband is preferable. This technique is again based on the EER measurement. Since the EER signal detected by the lock-in technique changes phase by 180 degrees compared with the modulation reference at the moment of flatband transition, a change of sign occurs<sup>[10]</sup>. In the point-by-point method EER flatband determination was performed by measuring the EER spectra at different electrode potentials. The value of the highest peak in each spectrum was plotted as a function of the potential. In the other method, E<sub>phot</sub> was set to the highest peak in the spectra and then the potential was swept slowly towards the flatband. Since the flatband condition could not be reached due to excessive anodic current, the resulting curve

did not exhibit a sign change. Approximate values for the flatband potential were found in both methods by extrapolating the decreasing part in the plots giving V<sub>fb</sub> ≈ +0.3 V<sub>SCE</sub> for CdSiAs<sub>2</sub> (Fig. 7). First measurements for ZnSnP<sub>2</sub> with the second method resulted in an approximate value of V<sub>fb</sub> ≈ +0.7 V<sub>SCE</sub> which corroborates again the value determined from the impedance measurements.

**5. Conclusions and Outlook**

In conclusion we can state that both materials CdSiAs<sub>2</sub> and ZnSnP<sub>2</sub> are attractive for further investigation for their suitability for photovoltaic devices. The direct bandgaps lie near the value for optimal conversion efficiency. The quantum efficiency exceeds 50% but with a slow increasing at the band edge in the case of ZnSnP<sub>2</sub>. Flatband shift after etching the surface specially seen by CdSiAs<sub>2</sub> has to be inhibited perhaps by specific adsorption of positive ions. Due to this and the size of the gap which lies very near the optimum CdSiAs<sub>2</sub> is better suited for dry applications. The larger gap and the relatively high flatband potential make ZnSnP<sub>2</sub> to a promising candidate for photoelectrochemical energy conversion. It could be used, e.g. as a photocathode in a two-electrode photoelectrolysis cell (with an additional photoanode) or as a single photocathode with an additional external bias in photoassisted electrolysis.

The question whether photoelectrolysis will ever cover a significant part of the world energy needs still hinges upon the crucial problem to find efficient and stable electrode materials which can be manufactured at sufficiently low costs.

*We would like to thank Dr. O. E. Hüsser for many valuable discussions and Mr. H. Gübeli for the technical assistance. Financial support of the Federal Office for Education and Science is gratefully acknowledged.*

Received: January 19, 1988 [TR 26]

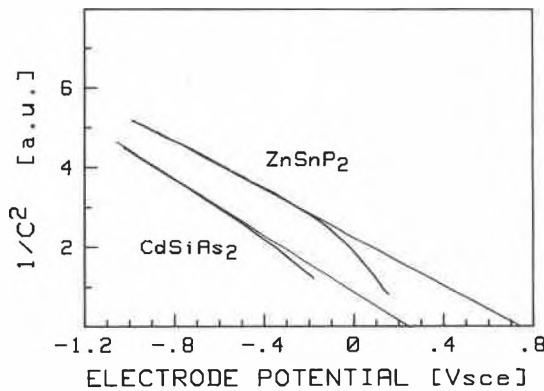


Fig. 6. Mott-Schottky plots in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for a ZnSnP<sub>2</sub> and a freshly etched CdSiAs<sub>2</sub> electrode. Modulation frequency was 50 kHz and the modulation amplitude 20 mVpp.

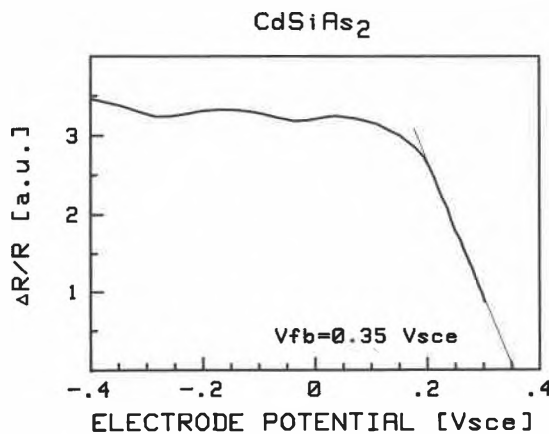


Fig. 7. Electrolyte-electroreflectance flatband plot in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for CdSiAs<sub>2</sub> at E<sub>phot</sub> = 1.575 eV for E<sub>vec</sub> || c̄. Modulation: 50 mVpp and 110 Hz.

[1] S. Stucki, *Chimia* 42 (1988) 94.  
 [2] P. Suter, *Chimia* 42 (1988) 85.  
 [3] J. J. Loferski, *J. Appl. Phys.* 27 (1956) 777.  
 [4] R. Minder, M. Wolf, J.-R. Leidner, *Chimia* 42 (1988) 124.  
 [5] M. F. Weber, M. J. Dignam, *Proc. 5th World Hydrogen Energy Conf. (Toronto)* 3 (1984) 657.  
 [6] T. Cotting, H. von Känel, G. Leicht, H. Lévy, «Photoelectrochemical investigations of CdSiAs<sub>2</sub>», *J. Electrochem. Soc.*, in press.  
 [7] J. L. Shay, J. H. Wernick: *Ternary Chalcopyrite Semiconductors*, Pergamon Press, Oxford (1975).  
 [8] D. E. Aspnes, in M. Balkanski (Ed.): *Handbook on Semiconductors*, North-Holland, Amsterdam (1980).  
 [9] S. R. Morrison: *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum, New York (1980).  
 [10] T. Cotting, H. von Känel, *Surf. Sci.* 162 (1985) 796.

## Photochemical Experiments with Ag/AgCl Electrodes\*\*

Robert Beer, Gion Calzaferri\*, and Werner Spahni

**Abstract:** Quantitative experiments on the photo-induced chlorine evolution in aqueous dispersions of silver zeolites containing chloride ions have shown that the system is capable of spectral sensitization, an effect we call self-sensitization. There was an argument that the photoproduction of chlorine with visible light is only possible immediately after exposing the system to UV-photons. We now deliver experimental results which unequivocally prove that this is wrong. The large driving force of the back reaction  $\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \rightarrow \text{AgCl}$  of  $E^0 = 1.14 \text{ V}$  must be considered to approve the photoproduction of chlorine with visible light. Despite of the high electrochemical potential, the recombination reaction is kinetically blocked. Based on these observations we have succeeded to construct a photogalvanic  $\{\text{Ag}/\text{AgCl}||\text{Cl}^-/\text{Cl}_2\}$  cell with a theoretical open-circuit potential of 1.14 V. Experimental open-circuit potentials of 1.05 V are regularly obtained and the power voltage curves exhibit a maximum around 730 mV. Encouraging experiments carried out with sunlight show the interesting performance of the system and the advantage of the short-time storage capacity.

Ag<sup>+</sup>-exchanged zeolites are sensitive to light. In aqueous dispersions under irradiation, they evolve oxygen from water while Ag<sup>+</sup> is reduced to Ag. Quantitative experiments have shown that the system is photoactive in the whole visible spectrum due to an effect we call self-sensitization<sup>[1]</sup>. In presence of Cl<sup>-</sup> at low pH, the system evolves Cl<sub>2</sub> with high quantum yield when irradiated in the region of  $\lambda = 370 \text{ nm}$ <sup>[2]</sup> and it reveals a similar type of self-sensitization as the photo-oxygen evolution<sup>[3]</sup>. A precipitation of AgCl evolves chlorine too under the same conditions but with much lower efficiency.

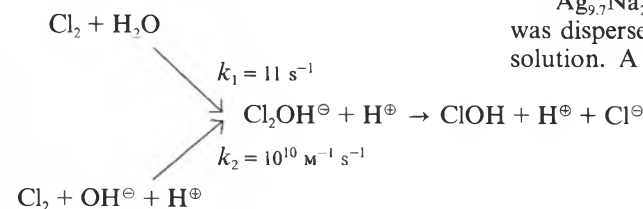
In his investigations to the question «How does light act on pure silver chloride, silver bromide, and silver iodide?» *Hermann Vogel*<sup>[4]</sup> points out that in the year 1777 – 87 years before the photographic process was invented – *Scheele* was the first to study the effect of sunlight on silver chloride. *Scheele* observed that

sunlight blackens silver chloride. After treating the irradiated samples with ammonia, he observed that metallic silver remained and concluded that sunlight decomposes silver chloride into silver and chlorine. *Vogel* himself concluded from indirect observations that silver chloride, silver bromide, and silver iodide decompose into silver and the halogens under exposure to sunlight. 210 years after the discovery of *Scheele*, why do we still look into the reaction  $\text{AgCl} \xrightarrow{h\nu} \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ ?

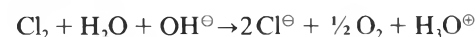
Chlorine is thermodynamically stable only at low pH and reacts with water to chloride and hypochlorous acid at pH > 4 according to:



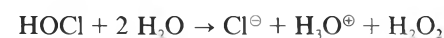
The kinetics of this reaction has been studied, with the finding that the major pathway for the hydrolysis involves attack of H<sub>2</sub>O and/or OH<sup>-</sup> at the Cl<sub>2</sub> molecule to displace Cl<sup>-</sup> and form HOCl. For the pathway involving attack of H<sub>2</sub>O upon the halogen, the rate-controlling step is the formation of the intermediate Cl<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>; whereas for attack on Cl<sub>2</sub> by OH<sup>-</sup>, the rate-controlling step appears to be the dissociation of Cl<sup>-</sup> from Cl<sub>2</sub>OH<sup>+</sup><sup>[5]</sup>:



In aqueous alkaline solution, Cl<sub>2</sub> decomposes more or less rapidly to chloride liberating oxygen depending on the conditions<sup>[6]</sup>:

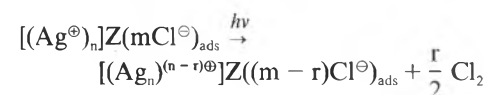


Tracer studies have revealed that, in addition to H<sub>2</sub>O attack upon HOCl to form H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,



oxygen exchange between H<sub>2</sub>O and HOCl occurs in hypochlorite solutions<sup>[7]</sup>.

The photo-chlorine evolution can be described as follows<sup>[8]</sup>:



where Z represents the negatively charged zeolite lattice.

A study of the pH dependence of the photo-chlorine and of the photo-oxygen evolution from an aqueous silver zeolite A dispersion in presence of Cl<sup>-</sup> revealed the result that at pH 4 a strong signal for chlorine can be observed which decreases with increasing pH and vanishes in the strongly alkaline region. A significant oxygen-signal can be observed only above pH 9. We assume that in slightly acidic to slightly alkaline environment hypochlorite is formed which, however, could not be detected with the oxygen- and the chlorine-sensitive sensors applied in these experiments<sup>[8]</sup>.

As already mentioned, quantitative experiments of the photo-oxygen evolution in aqueous dispersions of silver zeolites have shown that the system exhibits spectral sensitization<sup>[1]</sup>. This «self-sensitization» was also observed in the case of photo-chlorine evolution<sup>[9]</sup>: a system which is insensitive to longer wavelengths shifts its photosensitivity to the visible range after having been irradiated with UV-photons. There was an argument that the photo-chlorine production with visible light is only possible immediately after exposure to UV-photons. This implies that the system must first store the energy of the UV-photons which then, together with visible light, induces the Cl<sub>2</sub> evolution. This argument which is unnecessary from an energetic point of view, has already become very improbable because of experiments reported by us<sup>[1,3]</sup>. With the results shown in Fig. 1, however, we deliver unequivocal proof that it is wrong.

In the experiment reported 400 mg of Ag<sup>+</sup>-exchanged zeolite Linde 4A

$\text{Ag}_{9.7}\text{Na}_{2.3}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$  was dispersed in 100 mL of an 0.2M KCl solution. A pH of 3.8 was obtained by

\* Correspondence: Prof. Dr. G. Calzaferri  
Institut für Anorganische, Analytische und  
Physikalische Chemie  
Universität Bern  
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

\*\* This article is based on a paper presented at the Workshop «Photochemical Transformation and Storage of Solar Energy; Conversion of CO<sub>2</sub> and Fuel Cells» in Kulturzentrum Appenberg in Zäziwil, November 9/10, 1987, organized by Prof. G. Calzaferri (Universität Bern), sponsored by the Bundesamt für Energiewirtschaft. – The work described therein is part of grant NEFF 329, financed by the Schweizerischer Nationaler Energieforschungsfonds. Niklaus Gfeller is gratefully acknowledged for his contribution to some of the measurements.

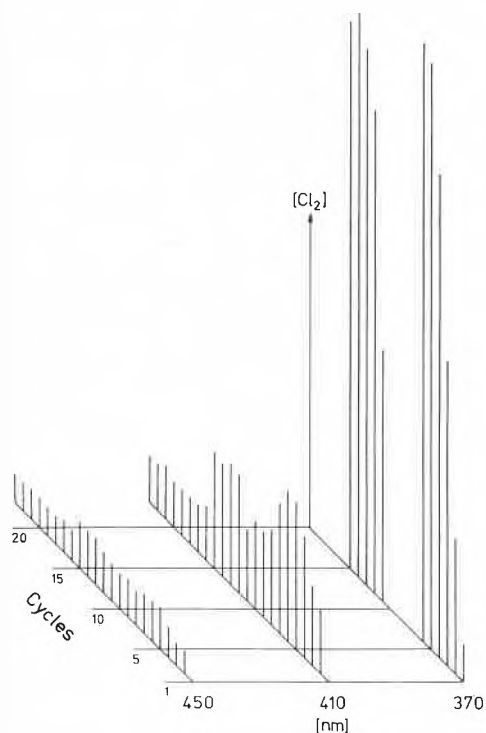


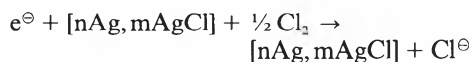
Fig. 1. Self-sensitization of the photo-chlorine evolution in an aqueous dispersion of silver zeolite A. The UV-illumination is omitted for some cycles.

adding hydrochloric acid. The experiment consists of more than 20 illumination cycles, each starting at  $\lambda = 450$  nm. The light flux was approximately 9 mW and the total illuminated area was 25 cm<sup>2</sup>. At each wavelength indicated, the dispersion was irradiated for 5 min followed by a 25 min dark period. The photo-produced chlorine was completely removed by immersing a graphite rod in the dispersion between the exposures. Cl<sub>2</sub> diffuses very rapidly into graphite. The slit width of the monochromator corresponded to 30 nm. To make sure that no stray-light affected the observation, cut-off filters were employed: 389 nm for the 410 nm irradiation and 435 nm for the 450 nm irradiation. Each cycle took 2 h to be completed. For further experimental details we refer to previous publications<sup>[1,3]</sup>. The important property of the self-sensitization effect can be seen in the first cycle: no evolution of chlorine occurs above 400 nm and at 370 nm only a weak signal is detected. But already the second cycle shows photoactivity at longer wavelengths. After the 6th cycle the illumination at 370 nm was omitted for the four following cycles and switched on after the 10th and off again after the 15th cycle. The results reported in Fig. 1 show that after omitting the UV-exposure, the photo-chlorine evolution at 450 nm remains approximately constant thus proving that UV-photons are no longer necessary after an initial build-up period.

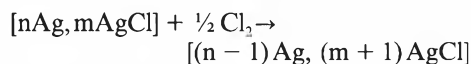
For an approval of the photo-chlorine production the large driving force of the back reaction  $\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \rightarrow \text{AgCl}$  must be considered:



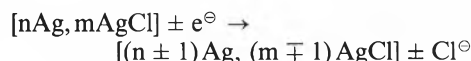
Despite of this high electrochemical potential, the recombination reaction does not occur. The following simple experiment illustrates it: a sheet of silver with an AgCl layer put into a HCl solution still shows the Ag/AgCl-potential after addition of Cl<sub>2</sub>. This means that the electrode reaction



and the oxidation of the silver



are very slow, thus kinetically blocked. But as known from the high reversibility of the Ag/AgCl electrodes, the following reaction is very fast:

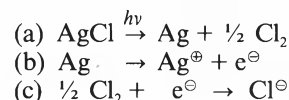


As a consequence, the photo-produced chlorine can easily be separated from the solution. Hence we do understand phenomenologically the fact that chlorine is rather slowly reduced in presence of an Ag/AgCl electrode or in presence of a partially reduced silver zeolite dispersion.

Based on these observations we have intended to construct a photoelectrochemical silver chloride cell with an open-circuit potential of 1.14 V. Photoelectrochemical experiments with silver chloride, silver bromide, and silver iodide have been published by several authors; see e.g.<sup>[10-14]</sup>. The photopotentials reported, however, were small with respect to the 1.14 V envisaged by us. Due to its low electrical conductivity, we have unfortunately not yet succeeded to realize a useful photoelectrode based on a silver zeolite, although such a device would be very interesting. But recently we have found that it is possible to realize such a cell by anodic oxidation of a silver sheet in a 0.2M KCl solution at pH 2 and a current density of 25 mA/cm<sup>2</sup> during several minutes. With two of these cells in series

we have achieved photoelectrochemical water decomposition, thus demonstrating that the principle really works<sup>[9]</sup>. In this paper we report significant improvement of the cell and demonstrate first experiments carried out with sunlight.

The principle of our device is sketched in Fig. 2A. The silver sheet with the photosensitive silver chloride is immersed in an acidic potassium chloride solution and connected via the resistor R with the graphite counter-electrode. As already explained, illumination of the silver chloride layer produces chlorine (reaction (a)). The discharge of the cell generating electricity follows reaction (b) at the silver electrode and reaction (c) at the counter-electrode.



According to the accepted definition<sup>[15-17]</sup>, a photogalvanic cell is a device where, in a homogeneous or heterogeneous photoreaction, products are formed, which can generate electricity at proper electrodes. The photoelectrochemical {Ag/AgCl||Cl<sup>⊖</sup>/Cl<sub>2</sub>} cell has to be classified therefore as a photogalvanic cell.

The photocurrent which can be delivered by such a cell depends on the rate of the Cl<sub>2</sub> production and on the electrode kinetics which is transport-controlled. At high enough Cl<sup>⊖</sup> concentration the transport properties of the cell are dominated by Cl<sub>2</sub>, however, the solubility equilibria of the silver chloride complexes must be taken into account. A good cell should therefore have a large photoactive surface and an optimal cell geometry. General studies on current-voltage and power characteristics of photogalvanic cells have been carried out by *Albery* and *Archer*<sup>[15,18]</sup> and others<sup>[19]</sup>. These studies are based on a different type of systems than the photogalvanic {Ag/AgCl||Cl<sup>⊖</sup>/Cl<sub>2</sub>} cell and we have to find out which of these earlier results can be applied. For this reason we have designed the cell shown in Fig. 2B which helps to obtain preliminary information about important parameters, thus delivering an experimental basis for first optimization studies. A fine-meshed

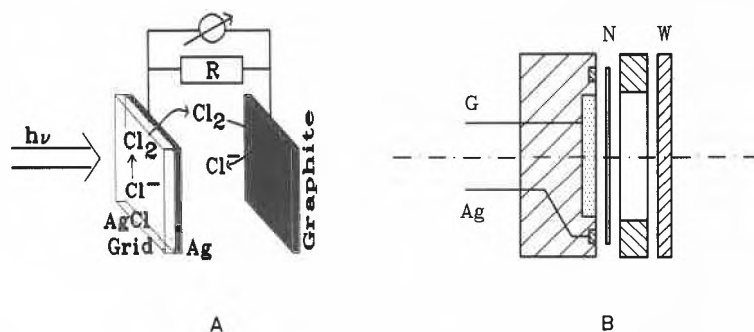


Fig. 2. The photogalvanic {Ag/AgCl||Cl<sup>⊖</sup>/Cl<sub>2</sub>} cell: A) schematic diagram; B) construction plan.

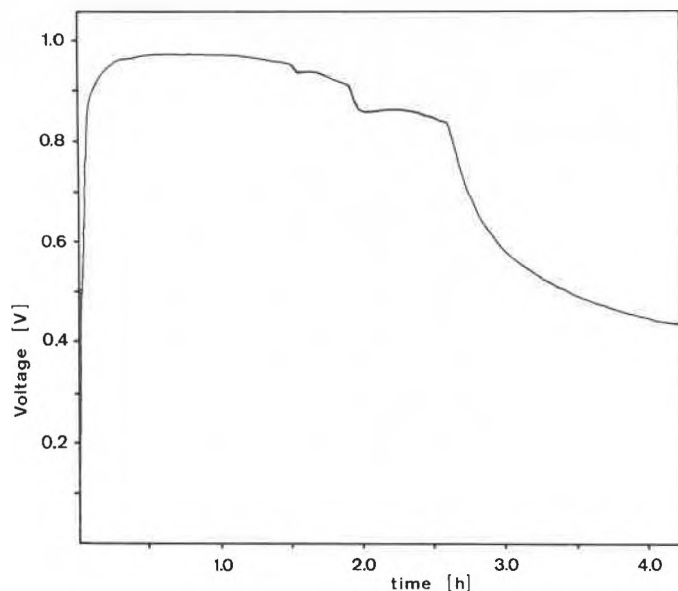


Fig. 3. Photopotential of the  $\{Ag/AgCl||Cl^-/Cl_2\}$  cell.

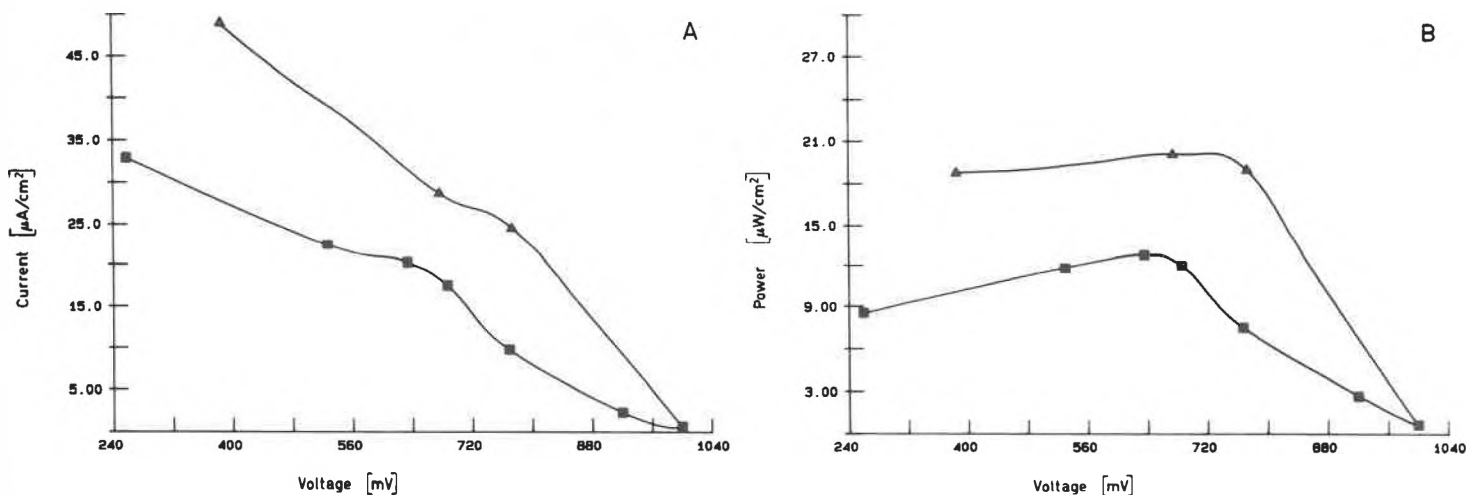


Fig. 4. Performance of the  $\{Ag/AgCl||Cl^-/Cl_2\}$  cell: A) current/voltage diagram; B) power/voltage diagram (number of silver nets: 1 ■, 2 ▲).

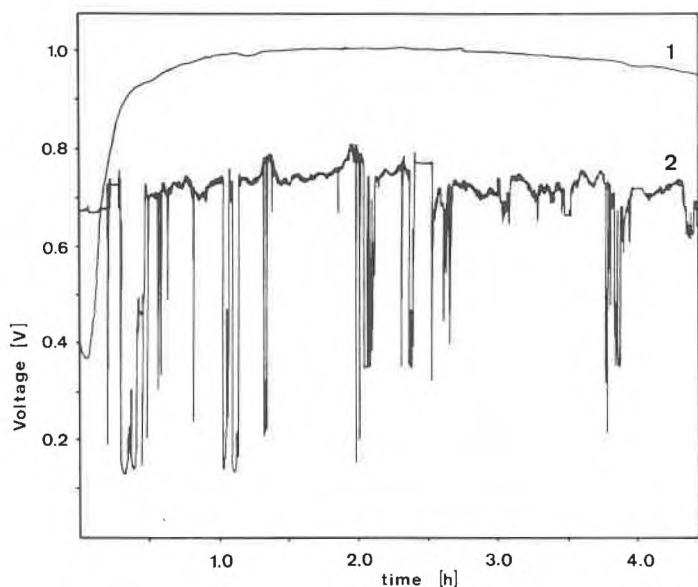


Fig. 5. Photopotential under solar irradiation: 1) photovoltage of the  $\{Ag/AgCl||Cl^-/Cl_2\}$  cell; 2) relative solar intensity measured by a silicon cell.

silver net (360 mesh) N serves as silver electrode. A porous silver chloride layer is achieved by anodic oxidation of the silver net in a 0.2M KCl/1M HCl solution at a current density of 68 mA/cm<sup>2</sup> during 100 s (500 μeq). The distance between the graphite counter-electrode G and the Ag/AgCl electrode is about 1 mm. Ohmic contact between the graphite and a silver wire is realized by using conductive carbon cement (after Göcke, Neubauer Chemicals). The so prepared electrode G is poured in a block of araldit (Araldit D, hardening agent HY 951; 100:8) together with a silver contact Ag, consisting of a silver ring on which a silver wire is welded. Pressing the quartz window W, the spacer, the silver net, and the araldit block together seals the cell and provides ohmic contact between the net and the silver ring. The area of the active electrode is about

0.8 cm<sup>2</sup> and the electrolyte consists of aqueous KCl + HCl solutions.

Fig. 3 shows a typical photopotential response of this cell. Illumination started at time  $t = 0$  with a high-pressure mercury source (150 W), the infrared part of which was filtered by a 10 cm thick water cuvette. After 5 min of irradiation 90% of the maximum open-circuit potential was reached. The maximum potential observed in this experiment was 960 mV. It remained stable during 1 h and then decreased slowly. Decreasing the aperture, thus decreasing the light intensity, caused the breaks in the potential. At  $t = 2.6$  h the aperture was completely closed. Photopotentials up to 1.05 V have regularly been obtained in other experiments. Playing with the HCl + KCl electrolyte we found pH = 0, 0.2M KCl, 1.0M HCl to be a good choice in conformity with the theoretical considerations given above. Varying the resistance R between the electrodes results in the current/voltage char-

acteristics and the power/voltage characteristics shown in Fig. 4. To get comparable results we prepared a new photoelectrode for each new value of the resistance. The maximum potential was reached and tabulated after an illumination time of about 15 min.

The maximum power density extrapolated to zero per cent transmission of the silver net was  $17.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  at a cell potential of 630 mV. Our silver nets had a light transmission of about 25% and two of them, one behind the other, had a transmission of about 9%. When carrying out the experiments with the two silver nets, one behind the other, we observed a somewhat higher increase of power density than expected from the decreasing transmission, i.e.  $21.3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  at 730 mV.

Remarkable results have been obtained by exposing the cell to the sunlight. Curve 1 in Fig. 5 shows the open-circuit potential of the cell. It looks similar as in the laboratory experiments but it takes more time to reach the maximum potential. Interestingly enough, the system seems to be more stable and shows better performance when irradiated by sunlight than by the high-pressure mercury lamp. Curve 2 indicates the relative intensity of the sun-

light registered with a silicon sensor during the exposure of the photogalvanic cell. As can be seen from the fluctuations of the silicon cell response, the sky was not clear. When the sun vanished for even more than 5 min, there was no notable decrease of the potential which shows a special quality of the photogalvanic  $\{\text{Ag}/\text{AgCl}||\text{Cl}^\ominus/\text{Cl}_2\}$  cell. It demonstrates the short-time energy storage capacity of the system.

After these encouraging results which hopefully help to change the idea that AgCl electrodes behave simply as semiconductors when irradiated<sup>[12,20]</sup>, we shall intensify our studies of the photogalvanic  $\{\text{Ag}/\text{AgCl}||\text{Cl}^\ominus/\text{Cl}_2\}$  cell.

Received: January 11, 1988 [FC 133]

- [1] G. Calzaferri, S. Hug, T. Hugentobler, B. Sulzberger, *J. Photochem.* 26 (1984) 109; B. Sulzberger, Ph.D. Thesis, Universität Bern (1983); G. Calzaferri, L. Forss, W. Spahni, *Chem. Unserer Zeit* 21 (1987) 161.  
 [2] G. Calzaferri, *Chimia* 35 (1981) 209.  
 [3] G. Calzaferri, W. Spahni, *J. Photochem.* 32 (1986) 151.  
 [4] H. W. Vogel, *Ann. Phys.* CXIX (1863) 407.  
 [5] M. Eigen, K. Kustin, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 1355.  
 [6] *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8.

- Auß., *Chlor, Suppl. A*, Springer, Berlin (1968), p. 245; A. J. Bard (Ed.): *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. I, Marcel Dekker, New York (1973), p. 1–55.  
 [7] M. Anbar, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1073.  
 [8] G. Calzaferri, W. Spahni, *Chimia* 40 (1986) 435.  
 [9] G. Calzaferri, W. Spahni, *Chimia* 41 (1987) 200.  
 [10] A. W. Copeland, O. D. Black, A. B. Garrett, *Chem. Rev.* 31 (1942) 177.  
 [11] S. Zaromb, M. E. Lasser, F. Kalhammer, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 42.  
 [12] H. Meier, W. Albrecht, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 69 (1965) 160.  
 [13] M. D. Archer, *J. Appl. Electrochem.* 5 (1975) 17.  
 [14] M. A. Butler, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1985.  
 [15] W. J. Albery, M. D. Archer, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 1155.  
 [16] M. D. Archer, in J. Rabani (Ed.): *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Part B, The Weizmann Science Press of Israel, Jerusalem (1982), p. 39–42.  
 [17] G. Calzaferri, in J. Rabani (Ed.): *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Part A, The Weizmann Science Press of Israel, Jerusalem (1982), p. 81–113.  
 [18] W. J. Albery, M. D. Archer, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 688; *J. Electroanal. Chem.* 86 (1978) 1, 19.  
 [19] Mei Hsu Dung, J. J. Kozak, *J. Photochem.* 14 (1980) 205; C. Daul, O. Haas, A. von Zelewsky, *J. Electroanal. Chem.* 107 (1980) 49; J. Baumann, H.-R. Grüniger, G. Calzaferri, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 118 (1979) 11.  
 [20] T. H. James: *The Theory of the Photographic Process*, 4th Ed., Macmillan, London (1977).

## Indazole: Photoleitfähigkeit und Oxidationspotentiale

Bernhard Albert\*, Peter Neumann und Gerhard Hoffmann

Professor Helmut Dörfel zum 60. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** In sensitized electrophotographic layers, excellent charge transport properties are exhibited by 2-(*p*-aminophenyl)indazoles (**1**). Corresponding 2-aminoindazoles (**2**) are ineffective. – Conclusions as to charge transport efficiency, which is effected via radical cations, are drawn from the oxidation potentials of the indazoles.

Elektrophotographische Schichten aus organischen Materialien gewinnen neben den herkömmlichen Silicium- und Selen-Photoleitern an Bedeutung, insbesondere für Kopierfolien<sup>[1–3]</sup> und elektrophotographische Offsetdruckplatten<sup>[3,4]</sup>. Unter den möglichen Ausprägungsformen<sup>[1]</sup> haben in letzter Zeit die sogenannten homogen sensibilisierten amorphen Photoleiterschichten auf der Basis von Defektelektronenleitern besonderes Interesse gefunden. Diese

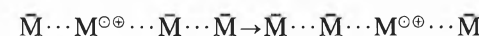
Defektelektronenleiter sind niedermolekulare organische Verbindungen, vorwiegend *p*-Aminophenyl-Derivate<sup>[3]</sup>. Aus ihrer chemischen Struktur kann die Effizienz des Ladungstransports bisher nicht vorhergesagt werden, da allgemeingültige Struktur/Wirkungs-Beziehungen sowie Kenntnisse über den Einfluss der direkten Umgebung im molekularen Bereich noch nicht vorliegen. Es gibt allerdings einige wenige Regeln zumeist qualitativer Natur bezüglich bestimmter Strukturmerkmale sowie Zusammenhänge zwischen molekularen Parametern (wie Ionisations- oder Oxidationspotential, spektrale Absorption, Fluoreszenz, Polarisierbarkeit) und elektrophotographischen Eigenschaften<sup>[1–5]</sup>.

Insbesondere für die industrielle Forschung stellt sich bei der Suche nach neuen Systemen mit verbesserten Eigenschaften die Aufgabe, Modellvorstellungen zu entwickeln, die eine Korrelation zwischen der Effizienz der Defektelektronenleitung in der elektrophotographischen Schicht und leicht messbaren charakteristischen Parametern der organischen Verbindungen ermöglichen.

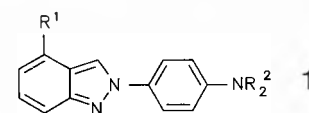
Eine Möglichkeit scheint uns das Oxidationspotential der photoleitenden Verbindung **M** zu sein, das die Bereitschaft widerspiegelt, in das Radikalkation  $\text{M}^{\oplus\oplus}$  überzugehen:



Erst über dieses Radikalkation kann dann der Ladungsträgertransport in einem elektrischen Feld erfolgen (Hopping-Mechanismus)<sup>[9,10]</sup>:

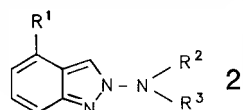


Wir haben an den neuen Indazolderivaten **1**<sup>[6]</sup> und **2** Photoleitung und Oxidationspotential<sup>[14]</sup> mittels Cyclovoltammetrie<sup>[11,13,15]</sup> untersucht.



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Cl}; \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$

\* Korrespondenz: Dr. B. Albert  
 BASF Aktiengesellschaft, Zentralbereich Forschung  
 D-6700 Ludwigshafen  
 (Bundesrepublik Deutschland)

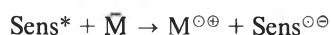


R<sup>1</sup> = H, Cl; R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Es ist bekannt, dass Defektelektronenleiter vom Amin-Typ in sauren Matrices besonders gute Ladungstransporteigenschaften aufweisen. Dies hat sich auch an den Indazolderivaten **1** bestätigt. So ergibt die Kombination mit Copolymerisaten aus Styrol, Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid Schichten mit guter Filmbildung, hochglänzenden Oberflächen und guten elektrophotographischen Eigenschaften, insbesondere hohe Defektelektronenleitung bei gleichzeitig niedriger Dunkelleitfähigkeit (vgl. Tabelle 1).

Wie bei vielen anderen Defektelektronenleitern wird auch an den Indazolen **1** und **2** eine Ladungsträgererzeugung bei Einstrahlung in ihre längstwellige Absorptionsbande nur in untergeordnetem Masse beobachtet, so dass sie einer Sensibilisierung bedürfen. Hierfür eignen sich besonders molekulardispers gelöste Xanthenfarbstoffe, beispielsweise Rhodamin B, das häufig in der Praxis angewendet wird.

Nach der einschlägigen Modellvorstellung findet nach der elektronischen Anregung des Sensibilisators ein Elektronentransfer vom Defektelektronenleiter auf das Sensibilisatormolekül (Sens) statt, was der Injektion eines Defektelektrons in den Defektelektronenleiter ( $\bar{M}$ ) entspricht:



Dieses Defektelektron wird dann unter der Richtwirkung eines von aussen angelegten elektrischen Feldes in der Schicht transportiert. Die Bildung des Radikalkations  $M^{\ominus\oplus}$  ist ein Oxidationsvorgang, so dass zwischen der Effizienz der makroskopisch beobachtbaren Photoleitung und dem Oxidationspotential des Defektelektronenleiters innerhalb des gegebenen Systems eine Korrelation bestehen sollte<sup>[16,17]</sup>. In Tabelle 1 sind für die Indazolderivate **1** und **2** die wichtigsten elektrophotographischen Messgrößen, wie sie den jeweiligen «Xerogrammen» (vgl. Fig. 1) entnommen werden, den Oxidationspotentialen gegenübergestellt.

Demnach beobachten wir in unserem System aus Defektelektronenleiter (**1a–1d**, **2a–2d**), Bindemittel und Rhodamin B einen signifikanten Unterschied zwischen den Indazolen der Struktur **1** und denen der Struktur **2**: Die Verbindungen **1a** bis **1d** weisen alle einen hohen lichtinduzierten Potentialabfall (PHA) auf, und ihre Oxidationspotentiale betragen  $950 \pm 150$  mV. Hingegen wird bei den Verbindungen **2a** bis **2d** überhaupt kein lichtinduzierter Potentialabfall gemessen, und die Oxidationspotentiale liegen durchweg bei oder oberhalb von 1400 mV.

Tabelle 1. Elektrophotographische Daten und elektrochemische Oxidationspotentiale (rev.: reversibel, Angabe des Halbstufenpotentials; irr.: irreversibel, Angabe des Peakpotentials; siehe Arbeitsvorschrift).

Verbindung	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	PA [V]	DLF [V]	PHA [V]	Ox.-Pot. [mV]
<b>1a</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		1160	167	979	+1040 (irr.)
<b>1b</b>	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		1070	265	745	+1100 (rev.)
<b>1c</b>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		700	189	447	+ 830 (rev.)
<b>1d</b>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		1150	253	740	+ 860 (rev.)
<b>2a</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1390	424	0	+1410 (irr.)
<b>2b</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	1200	486	0	+1400 (irr.)
<b>2c</b>	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1350	203	0	+1520 (irr.)
<b>2d</b>	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	1490	313	0	+1540 (irr.)

PA: Potentialakzeptanz, DLF: Dunkelleitfähigkeit, PHA: Photoabfall.

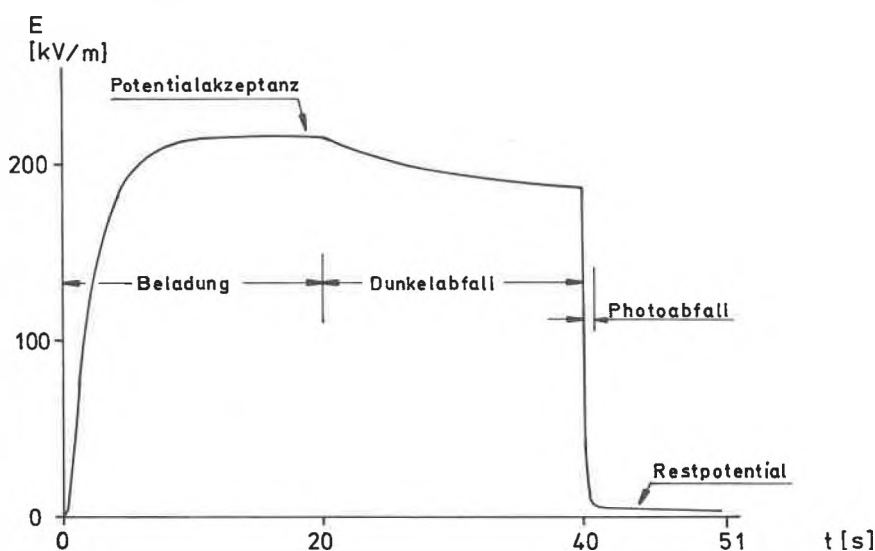
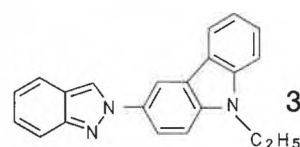


Fig. 1. Messsignal (Xerogramm) zur Bestimmung elektrophotographischer Kennwerte (xerographische Methode)<sup>[7]</sup>. Folgende Messgrößen werden im Zusammenhang mit den hier beschriebenen Untersuchungen diskutiert: a) Die Potentialakzeptanz PA, gemessen in Volt; sie ist das Oberflächenpotential, das mit einer Coronaspaltung von  $-8.0$  KV im Abstand von  $10$  mm in  $20$  Sekunden erreicht wird. – b) Der Potentialverlust DLF (in Volt) während einer Dunkelphase von  $20$  Sekunden nach Beladung; damit wird die Dunkeleigenleitung der Schicht charakterisiert. – c) Der photoinduzierte Potentialabfall PHA (in Volt), der durch Bestrahlung mit dem weissen Licht einer  $150$  W-Xenonhochdrucklampe bei einer Beleuchtungsstärke von  $0.60$  J m<sup>-2</sup> in der Schichtebene erreicht wird.

Wir postulieren daher für dieses System einen Grenzwert für das Oxidationspotential, oberhalb dessen die Injektion von Defektelektronen durch den Sensibilisator unterbleibt, wodurch ein lichtinduzierter Potentialabfall nicht mehr auftreten kann. Unter den gewählten Bedingungen lässt sich der Grenzwert des Oxidationspotentials auf etwa  $\leq 1300$  mV abschätzen.

Diese Annahme wird durch Messdaten der Verbindung **3**, die mit den Indazolen vom Typ **1** verwandt ist, gestützt: Hier finden wir ein Peakpotential nahe dem postulierten Grenzwert, nämlich  $1250$  mV. Dementsprechend ist der photoinduzierte Potentialabfall PHA gering; er beträgt nur  $112$  V, das sind  $9\%$  des unmittelbar vor der Belichtung gemessenen Potentials, gegenüber  $979$  V ( $98.5\%$ ) bei der Verbindung **1a**.



### Arbeitsvorschrift

Synthese<sup>[16,17]</sup> der Indazole **1**, **2**, **3**:  $30$  mmol der entsprechenden Schiff-Base (im Falle von **1** und **3**) oder des entsprechenden Hydrazons (im Falle von **2**) werden mit  $90$  mmol Triethylphosphit langsam auf  $150^\circ\text{C}$  erhitzt und  $8$  h bei dieser Temperatur belassen. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand in wenig Methylchlorid gelöst und an Aluminiumoxid (neutral) chromatographiert. Die so erhaltenen Produkte werden noch umkristallisiert.

Alle Verbindungen wurden durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektren und folgende Daten charakterisiert:

- 1a**: m.p.  $156\text{--}157^\circ\text{C}$  (Hexan); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.9\text{--}7.4$  (m, 15H),  $7.6\text{--}7.8$  (m, 2H),  $8.2$  (s, 1H);  $\lambda_{\text{max}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $351, 302$  nm.
- 1b**: m.p.  $139\text{--}140^\circ\text{C}$  (Hexan); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.0\text{--}7.3$  (m, 14H),  $7.65\text{--}7.75$  (m, 3H),  $8.4$  (s, 1H);  $\lambda_{\text{max}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $300, 357$  nm.
- 1c**: m.p.  $105\text{--}106^\circ\text{C}$  (EtOH, H<sub>2</sub>O); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $1.15$  (6H, t),  $3.40$  (4H, q),  $6.75$  (2H, AA' BB')  $7.10$  (1H, m),  $7.30$  (1H, m),  $7.70$  (3H, AA' BB' + m),  $7.80$  (1H, m),  $8.30$  (1H, s);  $\lambda_{\text{max}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $339$  nm.
- 1d**: m.p.  $139\text{--}140^\circ\text{C}$  (EtOH); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $1.15$  (6H, t),  $3.40$  (4H, m),  $6.80$  (2H, AA' BB'),  $7.20$  (1H, m),  $7.30$  (1H, m),  $7.70$  (1H, m),  $7.95$  (2H, AA' BB'),  $9.00$  (1H, s);  $\lambda_{\text{max}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $349$  nm.
- 2a**: m.p.  $115\text{--}117^\circ\text{C}$  (Hexan); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $6.95\text{--}7.40$  (m, 12H),  $7.65\text{--}7.80$  (m, 2H),  $8.3$  (s, 1H);  $\lambda_{\text{max}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $279$  nm.

- 2b:** *m.p.* 89–91 °C (Hexan); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3.55 (3H, s), 6.55 (2H, m), 6.95 (1H, m), 7.10–7.30 (3H, m), 7.30–7.40 (1H, m), 7.75 (2H, m), 8.15 (1H, s); λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 281 nm.
- 2c:** *m.p.* 68–70 °C (Hexan); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6.95–7.35 (12H, m), 7.65 (1H, m), 8.30 (1H, s); λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 281 nm.
- 2d:** *m.p.* 82–84 °C (Hexan); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3.55 (s, 3H), 6.55 (2H, m), 6.95 (1H, m), 7.10 (1H, m), 7.25 (3H, m), 7.60 (1H, m), 8.20 (1H, s); λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 285 nm.
- 3:** *m.p.* 142–143 °C (Cyclohexan); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.40 (3H, t), 4.30 (2H, q), 7.10 (1H, m), 7.20–7.50 (5H, m), 7.70 (1H, m), 7.85 (2H, m), 8.15 (1H, m), 8.40 (1H, s), 8.85 (1H, d); λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 301 nm.

Zur Herstellung der homogen sensibilisierten elektrophotographischen Schichten wurde jeweils eine 15gewichtsprozentige Lösung von 55 Gewichtsteilen eines Copolymerisats aus Styrol, Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid (70:24:6) mit einem mittleren Molekulargewicht von 1800, 45 Gewichtsteilen des betreffenden Indazolderivats und 0.6 Gewichtsteilen Rhodamin B-Base in Tetrahydrofuran mittels einer Rakelvorrichtung in einer solchen Nassschichtdicke auf eine aluminiumbedampfte Polyesterfolie aufgetragen, dass nach der Trocknung bei 80 °C eine Schichtdicke von 4.5 ± 0.25 µm hinterblieb.

Die elektrochemischen Messungen<sup>[18]</sup> erfolgten mit Platinelektroden als Arbeits- und Gegenelektrode in trockenem Acetonitril in Gegenwart von Aluminiumoxid mit *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> als Leitsalz; als Referenz diente eine Ag/AgCl-Elektrode; der Spannungsvorschub betrug 50 mV/s bei den reversiblen Oxidationen, bei den irreversibel verlaufenden Oxidationen wurde das Peakpotential mit 200 mV/s ermittelt; die Eichung erfolgte gegen Bis(biphenyl)chromiodid (Potential: -0.69 V)<sup>[19]</sup>.

Eingegangen am 25. Februar 1988 [FC 131]

- [1] W. Wiedemann, *Chem. Ztg.* 106 (1982) 275, 313.  
 [2] E. M. Williams: *The Physics and Technology of Xerographic Processes*, Wiley, New York (1984).  
 [3] H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 99.  
 [4] W. Frass, *Chem. Unserer Zeit* 17 (1983) 10.  
 [5] J. Rochlitz, *Chem. Ztg.* 96 (1972) 561.  
 [6] B. Albert, G. Hoffmann, P. Neumann, DE-OS 33 38 903 (1983), BASF AG; *Chem. Abstr.* 103 (1983) 150 907 k.  
 [7] H. Meier: *Organic Semiconductors*, Verlag Chemie, Weinheim (1974).  
 [8] H. W. Gibson, G. R. Olin, J. M. Pochan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1981) 1267, und zit. Lit.

- [9] S. Kivelson, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 5755.  
 [10] J. Mort, G. Pfister: *Electronic Properties of Polymers*, Wiley, New York (1982), p. 215–266.  
 [11] A. J. Bard, L. R. Faulkner: *Electrochemical Methods*, Wiley, New York (1980).  
 [12] a) B. R. Hsieh, M. H. Litt, K. Abbey, *Macromolecules* 19 (1986) 521, und zit. Lit.; b) H.-H. Hördhold, H. Räthe, M. Helbig, J. Opfermann, *Makromol. Chem.* 188 (1987) 2083.  
 [13] a) B. Speiser, *Chem. Unserer Zeit* 15 (1981) 62; b) P. T. Kissinger, W. D. Heinemann, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 702; c) J. Heinze, *Angew. Chem.* 96 (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 831.  
 [14] Zur Elektrochemie von azavinylogenen Indazolen vgl.: S. Hünig, H. C. Steinmetzer, *Liebigs Ann. Chem.* (1976) 1060.  
 [15] Zur Klassifizierung mehrstufiger Redoxsysteme vgl.: K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* 90 (1978) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 875.  
 [16] J. I. G. Cadogan, *Synthesis* (1969) 11.  
 [17] T. Nishiwaki, T. Takahashi, *Synthesis* (1973) 363.  
 [18] A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* (1986) 165, und zit. Lit.  
 [19] a) E. O. Fischer, D. Sens, *Chem. Ber.* 89 (1956) 1809; b) V. Gutmann, R. Schmid, *Monatsh. Chem.* 100 (1969) 2113.

## Perhydropyren, ein beim Phasenübergang hüpfender Kohlenwasserstoff\*\*

Bernd Kohne, Klaus Praefcke\* und Gerhard Mann

**Abstract:** Polarizing microscopy and differential scanning calorimetry measurements on crystals of three (**1a–c**) of the 14 diastereoisomers of perhydropyrene (hexadecahydropyrene) led in the case of **1a**<sup>[1]</sup> to the discovery of a reversible solid-solid phase transition ( $\Delta H \approx \pm 1.4$  kJ/mol) originating an unusual, interesting combined mechanical and optical behaviour. On heating above ca. 71.5 °C as well as on subsequent cooling below ca. 65.5 °C crystals of **1a** show abrupt vigorous movements and a change of interference colours, each time these two temperatures are passed; especially in the cooling process loose, uncovered crystals may hop about 6 cm high! This «colour and hopping effect» of **1a** can be observed many times on taking the same sample through this heating and cooling cycle. – In comparison to **1a** a derivative of hexahydroxycyclohexane (*myo*-inositol) is discussed briefly which displays this «colour and hopping effect» even at *two* temperatures.

Mit der Absicht, den Cyclohexanring als potenten «Kern» thermotrop discotisch-flüssigkristalliner Verbindungen<sup>[2]</sup> durch

andere, *anelierte* und ebene Ringsysteme zu ersetzen, interessieren wir uns auch für die Chemie und die physikalischen Eigenschaften gesättigter polycyclischer Kohlenwasserstoffe. Dabei fiel unser Augenmerk auf das tetracyclische Perhydropyren-Isomer **1a** (vgl. dazu Fig. 1)<sup>[1,3]</sup>, einen schon seit 26 Jahren bekannten Kohlenwasserstoff, der wegen seiner ebenen Molekülgestalt als zentrale Struktureinheit für discotische Flüssigkristalle vielversprechend erscheint.

Da bereits Cyclohexan mit sechs sehr kurzen Substituenten (Acetoxygruppen) in jeweils equatorialer Anordnung eine discotische Mesophase bildet<sup>[2b]</sup> und kürzlich sogar über einen mesomorphen Zustand des unsubstituierten Cyclotetradecans berichtet worden war<sup>[4]</sup>, hofften wir, bereits an der Stammverbindung **1a** Hinweise auf ein

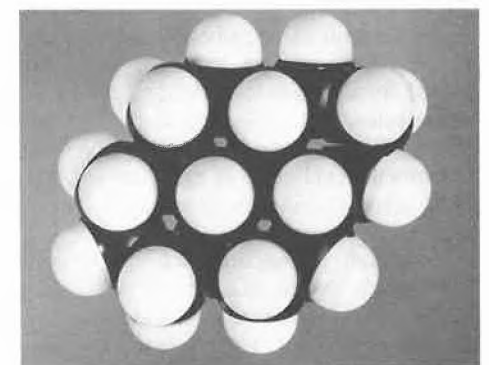
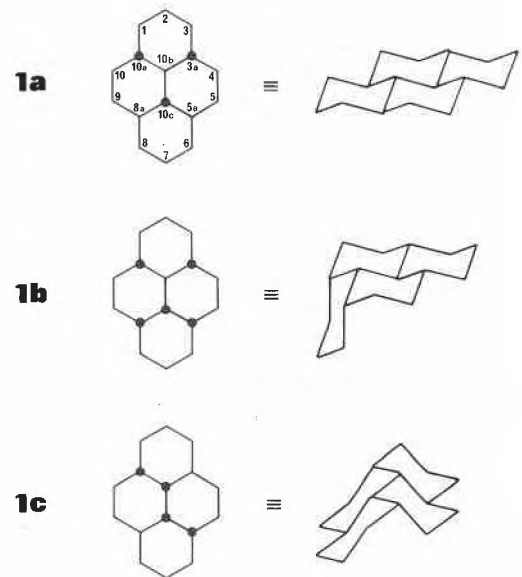


Fig. 1. Stuart-Briegleb-Kalottenmodell des Perhydropyren-Isomers **1a** in Draufsicht, welche an einer Molekülseite die im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu sehr starker Hochfeldverschiebung führende Situation der jeweils von sechs Wasserstoffatomen hexagonal umgebenen Protonen 10b-H (Oberseite) bzw. 10c-H (Unterseite) zeigt (vgl. Formel und Abschnitt «Experimentelles»).

\* Korrespondenz: Prof. Dr.-Ing. K. Praefcke  
 Institut für Organische Chemie, C3  
 Technische Universität Berlin  
 Strasse des 17. Juni 135  
 D-1000 Berlin 12

Prof. Dr. G. Mann  
 Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität  
 DDR-7010 Leipzig

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Technischen Universität Berlin (P und PA 1) unterstützt. – K.P. dankt den Kollegen Prof. J. Pickardt und Prof. R. Schöllhorn, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, wie auch Prof. W. Saenger, Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin, für Diskussionen und Prof. R. Gigg, National Institute for Medical Research, London, für eine Substanzprobe seines «thermosolient solid»<sup>[5]</sup> zu Vergleichsstudien.

besonderes Schmelzverhalten zu bekommen. Deshalb haben wir zunächst Kristalle von **1a** in Abhängigkeit von der Temperatur polarisationsmikroskopisch untersucht. Über das unerwartete und erstaunliche Ergebnis dieser Untersuchungen berichten wir im folgenden.

Die mikroskopische Betrachtung der Kristalle von **1a** zwischen gekreuzten Polarisatoren bei Raumtemperatur zeigt längliche, stark doppelbrechende prismatische Nadeln mit gerader Auslöschung. Bei langsamem Aufheizen (0.5 K/min) bleibt dieses PM-Bild bis ca. 71 °C unverändert, bei ungefähr 71.5 °C<sup>[5]</sup> bewegen sich die Kristalle jedoch plötzlich so heftig, dass sie mitunter abrupt aus dem Sichtfeld des Mikroskops geschleudert werden. Weiteres Heizen führt dann unter starker Sublimation zum Schmelzen bei 102.8 °C.

Den beobachteten Bewegungseffekt deuteten wir zunächst als Zersplittern der Kristalle durch eventuell eingeschlossene Lösungsmittelreste, eine nicht seltene Erscheinung beim Erwärmen von Kristallen organischer Verbindungen. Diese Deutung musste allerdings fallengelassen werden, als sich bei näherer Untersuchung herausstellte, dass nicht nur so bewegte Kristalle von **1a** meist unbeschädigt waren, sondern dass der «Hüpfeffekt» auch auftrat, wenn man die Kristalle langsam von Temperaturen oberhalb 72 °C auf ca. 65 °C abkühlte!

Bei wiederholtem Durchlaufen des Heiz- und Kühlzyklus im Temperaturbereich 65–72 °C liess sich der «Hüpfeffekt» viele Male an der gleichen Probe sowohl aufheizend als auch abkühlend beobachten.

Sehr eindrucksvoll kann das Hüpfen ausserhalb des Mikroskops demonstriert werden, wenn eine auf einem Glasobjektträger oder Metallblech befindliche Probe von **1a** zunächst schnell auf ca. 90 °C aufgeheizt (z. B. Kofler-Bank) und dann auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Etwa 1 mm lange Kristalle hüpfen dabei besonders im Abkühlvorgang vereinzelt ca. 6 cm hoch!

Dass es sich hierbei offenbar um mechanische Auswirkungen einer reversiblen Umwandlung zwischen zwei festen Phasen handelt, kann sowohl durch Polarisationsmikroskopie (PM) an fixierten Kristallen von **1a** (z. B. Auflegen eines Deckglases oder Ankleben) als auch durch Differentialkalorimetrie (DSC) bestätigt werden.

Mikroskopische Untersuchungen an einem einseitig fixierten Kristall des Isomers **1a** zeigen zwischen gekreuzten Polarisatoren bei Erreichen der «Hüpftemperatur» (71.5 °C<sup>[5]</sup>) eine Änderung der Interferenzfarben, welche mit einer scharf begrenzten Front in Längsrichtung durch den Kristall wandert. Dieser Vorgang ist in einem 1–2 mm langen Kristall in ca. 1 s abgeschlossen. Gleichzeitig kann eine geringfügige Verlängerung um ca. 1–2% und vorübergehende Verwerfung des betreffenden Kristalls beobachtet werden. Nach beendeter Umwandlung scheint der ursprüngliche Kristallhabitus erhalten geblieben zu sein<sup>[6]</sup>. Die Änderung der Interferenzfar-

ben lässt auf eine Verminderung der Doppelbrechung beim Übergang in die Hochtemperaturmodifikation schliessen. – Wieder abkühlend (0.5 K/min) setzt bei ca. 65.5 °C<sup>[5]</sup> die Rückumwandlung in die Tieftemperaturmodifikation mit der Wiederherstellung der ursprünglichen Interferenzfarben schlagartig ein, wobei der Kristall auf seine vorherige Länge schrumpft. Bei Abkühlung einer isotropen Schmelze von **1a** kristallisiert die Probe bei ca. 95 °C unter Bildung einer Mosaiktextur mit geringer Doppelbrechung. Die Umwandlung in die Tieftemperaturform wird bei weiterer Abkühlung auf 65.5 °C<sup>[5]</sup> durch geringfügige Änderung der Doppelbrechung und Rissbildung angezeigt.

Bei DSC-Messungen an **1a** wird für diese Vorgänge aufheizend ein Peak mit Vorumwandlung bei 72 °C ( $\Delta H \approx 1.4$  kJ/mol) und abkühlend einer bei 65.8 °C ( $\Delta H \approx -1.4$  kJ/mol) registriert<sup>[5]</sup>, und zwar unabhängig davon, ob lose, sprungfähige Kristalle oder ob eine durch Abkühlung isotroper Schmelze erhaltene, polykristalline Probe untersucht wird (vgl. Fig. 2).

Kristalle der nicht-ebenen Perhydropyren-Isomere **1b** und **1c** zeigen den bei **1a** beobachteten «Hüpfeffekt» nicht. Beide Verbindungen **1b** und **1c** erfahren nach DSC-Messungen von –100 °C bis zu ihren Schmelzpunkten bei 90.4 °C bzw. 33.4 °C keine weitere Phasenumwandlung. Als Besonderheit tritt lediglich bei dem niedrigschmelzenden Isomer **1c** unter Abkühlung der Schmelze bei –4.2 °C eine neue Kristallmodifikation auf, deren Schmelzpunkt wieder aufheizend bei 5.8 °C gefunden wird<sup>[7]</sup>.

Unseres Wissens ist ein ähnliches «Hüpfverhalten» wie das von **1a** bisher einmal, und zwar erst vor wenigen Wochen von einem Derivat des *myo*-Inositols («jumping crystals», «thermosalient solids») beschrieben worden<sup>[8a]</sup>. Hierbei handelt es sich im Unterschied zum ebenen,

unsubstituierten, rautenförmigen Kohlenwasserstoff **1a** um ein Di-*O*-acetyl-tetra-*O*-benzyl-*myo*-inositol, d. h. um ein Cyclohexanderivat mit sechs heteroatomhaltigen Lateralfunktionen. Nach Strukturanalysen bei verschiedenen Temperaturen am Einkristall ist die Phasenumwandlung fest/fest in diesem Naturstoffabkömmling durch Konformationsänderungen der Benzylgruppen und durch geringe Verschiebungen der Moleküle gegeneinander bestimmt, die den «Hüpfeffekt» dieser Kristalle zur Folge haben<sup>[8]</sup>. Aber zumindest der erste Grund entfällt beim einfacheren substituentenfreien Kohlenwasserstoff **1a** als Anlass zum Hüpfen der Kristalle.

Wie unsere ergänzende Untersuchung des *myo*-Inositolderivats<sup>[9]</sup> jetzt ergeben hat (Fig. 2), findet hier nicht nur eine<sup>[8]</sup>, sondern es finden vielmehr zwei reversible Umwandlungen fest/fest statt, die jede für sich mit einem «Hüpfeffekt» verbunden ist, und zwar aufheizend um 30 °C und um 70 °C bzw. abkühlend um 40 °C und um 11 °C (vgl. Fig. 2); die aufheizend bzw. abkühlend ermittelten Umwandlungsenthalpien betragen 3.7 und 4.5 kJ/mol bzw. –5.5 und –4.1 kJ/mol (weitere Daten siehe Experimentelles). Im Gegensatz zu **1a** war beim *myo*-Inositolderivat der Nachweis der reversiblen Phasenumwandlungen an schon einmal geschmolzenen Proben bisher nicht möglich, da diese bei Abkühlung auch im Verlauf mehrerer Tage nicht kristallisieren. Im Polarisationsmikroskop – zwischen gekreuzten Polarisatoren – zeigen Kristalle des *myo*-Inositolderivats sowohl aufheizend als auch abkühlend beim Durchlaufen der oben angegebenen Temperaturbereiche jeweils eine plötzliche starke Bewegung, die bei den meisten der beobachteten Kristalle mit einer Änderung der Interferenzfarbe einhergeht.

Verglichen mit dem Kohlenwasserstoff **1a** ist die «Hüpfbarkeit» des sehr feinkri-

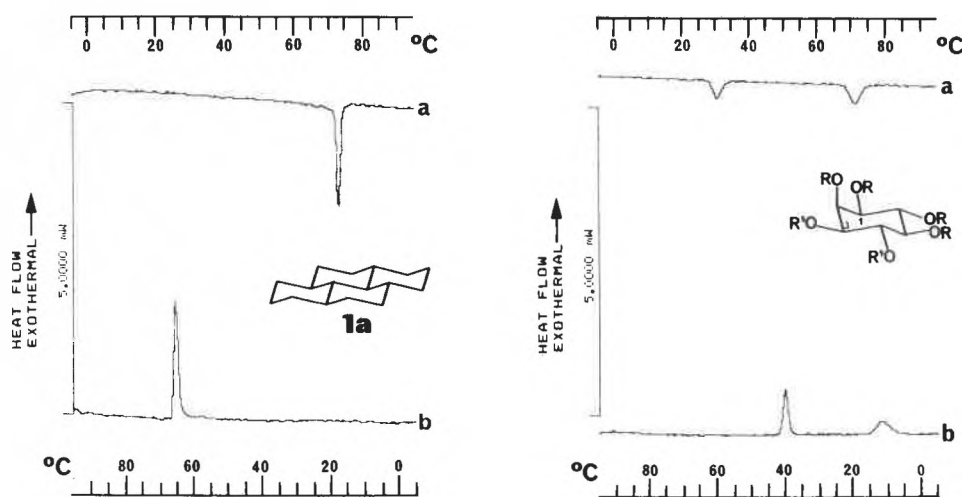


Fig. 2. DSC-Kurven (a: aufheizend, b: abkühlend; vgl. experimentelle Angaben) nicht geschmolzener Proben des Hexadecahydropyren-Isomers **1a** und des 3,4-Di-*O*-acetyl-1,2,5,6-tetra-*O*-benzyl-*myo*-inositols<sup>[9]</sup> (mit  $R = C_6H_5-CH_2$ ,  $R' = CH_3-CO$  in der Formel).

stallinen *myo*-Inositolderivats relativ bescheiden. Bei Betrachtung mit dem blossen Auge werden für die Umwandlung bei hoher Temperatur aufheizend wie auch abkühlend Sprunghöhen von maximal ca. 1.5 cm beobachtet, während die durch die Umwandlung bei tieferer Temperatur ausgelösten Bewegungen so praktisch nicht mehr sichtbar sind.

Schliesslich seien aus den spektroskopischen, insbesondere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten noch einige Folgerungen bezüglich der Konfigurationen von **1a**–**1c** mit den vier anellierten Cyclohexanringen jeweils in der energetisch günstigen Sesselkonformation gezogen:

1) die bereits früher<sup>[3]</sup> dem thermodynamisch stabilsten aller 14 Diastereoisomere des Perhydropyrens<sup>[10]</sup> zugeordnete Struktur **1a** (Punktgruppe  $C_{2h}$ ) wird durch seine fünf  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzsignale (zwei Dubletts und drei Triplets in den Intensitätsverhältnissen 1:2 bzw. 1:2:2<sup>[12]</sup>) für die sechs tertiären bzw. zehn sekundären Kohlenstoffatome bestätigt;

2) wie erwartet zeigt das 1962<sup>[3a]</sup> isolierte Isomer **1b** (Punktgruppe  $C_s$ ), dessen Konfigurationszuordnung<sup>[3b]</sup> noch nicht eindeutig belegt zu sein scheint, gegenüber **1a** eine Verdoppelung dieser Signalarten für analoge Kohlenstoffatome mit Intensitätsverhältnissen 1:1:2:2 bzw. 1:1:2:2:2<sup>[12]</sup>;

3) das Isomer **1c** (Punktgruppe  $C_2$ ) mit im Unterschied zu **1a** und **1b** *cis*-verknüpftem zentralem Ringpaar, dessen Strukturzuordnung bisher noch nicht belegt worden ist, zeigt nun in der Tat korrekt drei Dubletts und fünf Triplets mit jeweils untereinander gleichen Intensitäten<sup>[13]</sup>.

Sechs der 14 Diastereoisomere, deren 16 Kohlenstoffatome aus Symmetriegründen je ein separates  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzsignal erwarten lassen, können daher ausgeschlossen werden, so dass die Konfigurationen für **1a**–**1c** (mit gewissen Einschränkungen<sup>[12,13]</sup> bei **1b** und **1c**) nun aufgrund unserer Schlussfolgerungen als weitgehend gesichert gelten können. Röntgen-Strukturanalysen sind in Arbeit.

### Experimentelles

Phasenumwandlungsdaten<sup>[5]</sup> sowie spektroskopische Daten der Hexadecahydropyrene **1a**–**1c** und Phasenumwandlungsdaten<sup>[5]</sup> des 3,4-Di-*O*-acetyl-1,2,5,6-tetra-*O*-benzyl-*myo*-inositols<sup>[9]</sup>.

**1a**<sup>[1]</sup>, farblose Nadeln, *m.p.* 103 °C<sup>[1]</sup>. – Polarisationmikroskopie (Leitz Laborlux 12 Pol mit Heitzisch Mettler FP 82, Heiz-/Kühlgeschwindigkeit 0.5 K/min; K = kristalline, I = isotrope, flüssige Phase) und Thermoanalyse (Mettler TA 3000/DSC 30 mit Silberofen, Heiz-/Kühlgeschwindigkeit 5 K/min), entsprechende Temperatur- und Enthalpieangaben in Klammern: a) aufheizend,  $K_1 \rightarrow K_2$  71.5 °C (72.0 °C,  $\Delta H$ : 1.3 kJ/mol),  $K_2 \rightarrow I$  *m.p.* 102.8 °C (103.4 °C,  $\Delta H$ : 19.5 kJ/mol, DSC-Reinheit 100 mol%); b) abkühlend,  $I \rightarrow K_2$  ca. 95 °C

(100.5 °C,  $\Delta H$ : -19.6 kJ/mol),  $K_2 \rightarrow K_1$  65.5 °C (65.8 °C,  $\Delta H$ : -1.4 kJ/mol). – IR (Beckman IR 9, KBr)<sup>[14]</sup>:  $\nu = 2920, 2910, 2855$  (alle vs), 1450 (w), 1440 (w), 1355, 1337, 1290, 1225, 1215, 1163, 1068 (alle vw), 1037 (w), 960, 948, 894, 840, 832, 823 (alle vw)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR (Bruker WM 400,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.38$  (m, zentr.; 2 H, 10b- und 10c-H), 0.88–1.06, 1.23–1.35 und 1.50–1.70 (3 m; 12 H, 2 H und 10 H, restliche H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (Bruker AM 270,  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel und innerer Standard mit  $\delta = 77$  ppm):  $\delta = 26.02$  (t; C-2 und C-7), 33.60 und 34.42 (2 t; C-1, -3, -6 und -8 bzw. C-4, -5, -9 und -10 oder umgekehrt), 41.78 (d; C-3a, -5a, -8a und -10a), 51.63 (d; C-10b und C-10c). – MS (Varian MAT 711, 25 °C, Direkteinlass<sup>[14]</sup>):  $m/z$  (%) = 218 ( $M^+$ , 100), 189 (3), 177 (29), 176 (5), 175 (15), 135 (95), 95 (24), 81 (18), 67 (17); zahlreiche weitere Signale  $m/z \leq 161$  mit Intensitäten  $\leq 14\%$ .

**1b**, farblose Kristalle, *m.p.* 90 °C<sup>[3a]</sup>. – PM und DSC (vgl. Angaben bei **1a**): a) aufheizend,  $K \rightarrow I$  *m.p.* 89.9 °C (90.4 °C,  $\Delta H$ : 20.9 kJ/mol, DSC-Reinheit 99.8 mol%); b) abkühlend,  $I \rightarrow K$  mikroskopisch nicht bestimmbar<sup>[15]</sup> (58.6 °C,  $\Delta H$ : -19.2 kJ/mol). – IR (Beckman IR 9, KBr):  $\nu = 2920$  (vs), 2862 (vs), 2858 (s), 2840 (vw), 1455, 1445, 1433 (alle w), 1377, 1349, 1337, 1327, 1291, 1156 (alle vw), 1040 (w), 859, 835, 820 (alle vw)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR (Bruker WM 400,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.85$ –1.82 (6 m). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (vgl. Angaben bei **1a**):  $\delta = 26.02$  und 27.05 (2 t; C-2 und C-7, ohne Zuordnung), 26.26, 29.12, 32.02 und 34.38 (4 t gleicher Intensität, 4 C-Paare: C-1, -3, C-4, -10, C-5, -9 und C-6, -8, ohne Zuordnung), 37.35 und 42.57 (2 d; 2 C-Paare: C-3a, -10a und C-5a, -8a, ohne Zuordnung), 41.60 und 43.80 (2 d; C-10b und C-10c, ohne Zuordnung). – MS (vgl. Angaben bei **1a**):  $m/z$  (%) = 218 ( $M^+$ , 100), 190 (14), 189 (12), 177 (12), 176 (19), 175 (87), 135 (20), 95 (23), 81 (17), 67 (23); zahlreiche weitere Signale  $m/z \leq 161$  mit Intensitäten  $\leq 17\%$ .

**1c**, farblose Kristalle, *m.p.* 31.5 °C<sup>[3a]</sup>. – PM und DSC (vgl. Angaben bei **1a**): a) aufheizend,  $K_1 \rightarrow I$  *m.p.* 32.8 °C (33.4 °C,  $\Delta H$ : 13.8 kJ/mol),  $K_2 \rightarrow I$  *m.p.* 11<sup>[6]</sup> mikroskopisch nicht bestimmbar<sup>[15]</sup> (5.8 °C,  $\Delta H$ : 6.2 kJ/mol, DSC-Reinheit 99.8 mol%); b) abkühlend,  $I \rightarrow K_2$  mikroskopisch nicht bestimmbar<sup>[15]</sup> (-4.2 °C,  $\Delta H$ : -6.2 kJ/mol). – IR (Beckman IR 9, KBr):  $\nu = 2920, 2861, 2821$  (alle vs), 1453 (w), 1445 (s), 1435 (vw), 1290, 1023, 1012, 922, 890, 850, 830 (alle vw)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR (Bruker WM 400,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.76$ –1.70 (3 m). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (vgl. Angaben bei **1a**):  $\delta = 21.62, 26.63, 32.55, 34.87$  und 35.01 (5 t gleicher Intensität, 5 C-Paare: C-1, -6, C-2, -7, C-3, -8, C-4, -9 und C-5, -10 ohne Zuordnung), 31.45, 37.48 und 46.50 (3 d gleicher Intensität, 3 C-Paare: C-3a, -8a, C-5a, -10a und C-10b, -10c, ohne Zuordnung). – MS (vgl. Angaben bei **1a**):  $m/z$  (%) = 218 ( $M^+$ , 100), 190 (7), 189 (30), 177 (8), 176 (7), 175 (19), 135 (15), 95 (21), 81 (21), 67 (26); zahlreiche weitere Signale  $m/z \leq 161$  mit Intensitäten  $\leq 25\%$ .

3,4-Di-*O*-acetyl-1,2,5,6-tetra-*O*-benzyl-*myo*-inositol,  $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_8$ <sup>[9]</sup>, farblose Kristalle, *m.p.* 106–107 °C<sup>[8a]</sup>. – PM (hier Heiz-/Kühlgeschwindigkeit 1 K/min) und DSC (vgl. Angaben bei **1a**): a) aufheizend,  $K_1 \rightarrow K_2$  28.3–30.5 °C (31.2 °C,  $\Delta H$ : 3.7 kJ/mol),  $K_2 \rightarrow K_3$  67.2–72.6 °C (70.3 °C,  $\Delta H$ : 4.5 kJ/mol),  $K_3 \rightarrow I$  *m.p.* 105.8 °C (107.0 °C,  $\Delta H$ : 32.2 kJ/mol, DSC-Reinheit 99.8 mol%); b) abkühlend aus der Schmelze (5 bzw. 1 K/min) kristallisieren Proben nicht, sondern erstarren mit einer Glasumwandlung bei 2.9 °C; folgende Daten sind an einer nicht geschmolzenen Probe ermittelt worden:  $K_3 \rightarrow K_2$  41.4–37.8 °C (40.2 °C,  $\Delta H$ : -5.5 kJ/mol),  $K_2 \rightarrow K_1$  mikroskopisch nicht bestimmbar (11.1 °C,  $\Delta H$ : -4.1 kJ/mol).

Eingegangen am 22. Februar 1988 [FC 132]

[1] Das *trans*, *trans*, *anti*, *trans*, *trans*-Konfigurationsisomer **1a** mit der Bezeichnung (1,2,3,3a,4,5,5a,6,7,8,8a,9,10,10a,10b,10c)-Hexadecahydropyren besitzt  $C_{2h}$ -Symmetrie und ist das thermodynamisch stabilste von 14 Diastereoisomeren dieses

Kohlenwasserstoffs, welches seit 1962 bekannt ist<sup>[3a]</sup>. Nach Stuart-Briegleb-Kalottenmodellen ist das Molekül **1a** rautenförmig und eben (vgl. Fig. 1).

- [2] Hierbei handelt es sich um zahlreiche Derivate des 1,2,3,4,5,6-Hexa(e)hydroxycyclohexans, des Naturstoffs *scyllo*-Inositol, siehe z. B.: a) B. Kohne, K. Praefcke, *Chem. Ztg.* 109 (1985) 121; b) B. Kohne, K. Praefcke, J. Billard, *Z. Naturforsch. B41* (1986) 1036; c) B. Kohne, P. Marquardt, K. Praefcke, P. Psaras, W. Stephan, *Chimia* 41 (1987) 63; und unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] a) K. Smeykal, G. Zimmermann, *J. Prakt. Chem.* 15 (1962) 105; b) E. Langer, H. Lehner, *Monatsh. Chem.* 104 (1973) 1154.
- [4] H. Drotloff, H. Rotter, D. Emeis, M. Möller, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7797.
- [5] Die Temperaturdaten können insbesondere bei der Umwandlung fest/fest sowohl nach der PM als auch nach der DSC-Methode um wenige 0.1 K schwanken. Die angegebenen Zahlen sind aus mehreren Messungen ermittelte Durchschnittswerte. Die für das *myo*-Inositolderivat<sup>[9]</sup> angegebenen, mikroskopisch ermittelten Werte beschreiben den Temperaturbereich, in dem die Phasenumwandlung an einer aus vielen Kristallen bestehenden Probe beobachtet werden kann.
- [6] Bei oftmaligem Durchlaufen des Umwandlungszyklus wird an fixierten Kristallen von **1a** allerdings ein Alterungsprozess beobachtet, der sich durch Rissbildung quer zur Kristalllängsachse bemerkbar macht und zum allmählichen Zerbrechen führen kann; zusätzlich tritt bei längerem Tempern oberhalb 72 °C ein Substanzverlust durch Sublimation ein.
- [7] In der mikroskopischen Untersuchung ist bei sehr schneller Abkühlung (flüssiges  $\text{N}_2$ ) einer Schmelze von **1c** die Bildung einer weiteren festen Phase zu beobachten, die sich wieder aufheizend – weit unter 0 °C – sehr schnell in die bei 5.8 °C schmelzende Form umwandelt. Die Natur dieser Umwandlung ist noch ungeklärt.
- [8] a) J. Gigg, R. Gigg, S. Payne, R. Conant, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1987) 2411; b) Röntgen-Strukturuntersuchung hierzu: T. Steiner, W. Hinrichs, W. Saenger, R. Gigg, Posterreferat «Phasenübergang lässt Kristalle hüpfen», 27. Jahrestagung der Arbeitsgemeinschaft Kristallographie, 28.–30. März 1988, Universität Konstanz.
- [9] Eine Substanzprobe des 3,4-Di-*O*-acetyl-1,2,5,6-tetra-*O*-benzyl-*myo*-inositols<sup>[8a]</sup> (siehe Formel in Fig. 2) ist uns freundlicherweise von Prof. R. Gigg, M. R. C., London, mit Schreiben vom 23. Februar 1988 zur Verfügung gestellt worden.
- [10] G. Mann, A. Sicker, K. Praefcke, noch unveröffentlicht.
- [11] Drei alternative Konfigurationen, die ebenfalls dieses Resonanzmuster erwarten lassen, scheiden unter anderem wegen leichter Umwandelbarkeit<sup>[3b]</sup> in das stabilste Isomer **1a** dieser Kohlenwasserstoffreihe aus.
- [12] Formal kommt aufgrund dieser  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten als Strukturalternative für **1b** nur noch ein weiteres, thermodynamisch instabileres Stereoisomer in Betracht, dessen zwei zentrale Ringe *cis*-verknüpft sind und jeweils in Bootkonformation vorliegen können<sup>[10]</sup>.
- [13] Für dieses Resonanzmuster gibt es eine *einzig*, thermodynamisch instabilere Strukturalternative zu **1c**, wobei die zwei zentralen Ringe zwar ebenfalls *cis*-verknüpft sind, aber jeweils Bootkonformation besitzen<sup>[10]</sup>.
- [14] Vgl. frühere Angaben<sup>[3b]</sup>.
- [15] Auf die mikroskopische Bestimmung der Kristallisationstemperaturen wurde in diesen Fällen wegen der schlechten Reproduzierbarkeit oder/und in Ermangelung einer präzise arbeitenden Kühleinrichtung verzichtet.
- [16] Dieser Schmelzpunkt *II* kann nur an einer Probe von **1c** beobachtet werden, die durch Abkühlung (5 K/min) einer Schmelze auf ca. -5 °C in die feste Modifikation  $K_2$  umgewandelt worden ist.

# Large-Scale Preparation of (S) - $\alpha$ - Methylmethionine from the Parent Amino Acid \*\*

Albert K. Beck and Dieter Seebach\*

**Abstract:** The sodium salt of methionine is treated with pivalaldehyde to give an imine which is cyclized to an 1,3-oxazolidin-5-one by treatment with benzoyl chloride. The 2,4-*cis*-substituted heterocycle (6) is isolated by crystallization, methylated through the Li-enolate, and hydrolyzed to give the title compound with overall retention of configuration (ca. 10 g of title compound from 45 g of methionine).

The principle outlined in Scheme 1 allows a stereoselective substitution to be carried out at the one and only stereogenic center of simple chiral compounds (such as amino- and hydroxy-acids) through acetal intermediates.

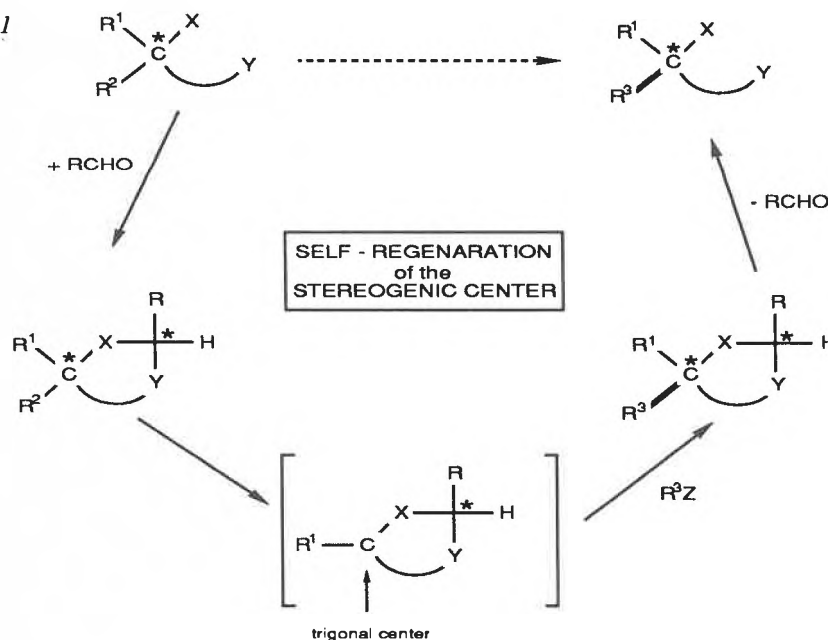
In this way, the original tetrahedral center can be temporarily rendered trigonal without producing racemic products, and without employing a chiral auxiliary. It has already been amply demonstrated<sup>[1]</sup> that the intermediate trigonal center at the former site of the stereogenic center may be part of a C,C double bond which is hydrogenated<sup>[2]</sup> and may have nucleophilic (anion)<sup>[3]</sup>, electrophilic (cation)<sup>[4]</sup>, or radical reactivity<sup>[5]</sup>.

The  $\alpha$ -alkylation of amino acids **1** as exemplified by the procedure reported herein gives enantiomerically pure  $\alpha$ -branched, i.e.  $\alpha$ -persubstituted amino acids **2** or *ent*-**2**, depending upon whether the *cis*- (**3**) or the *trans*-substituted hetero-

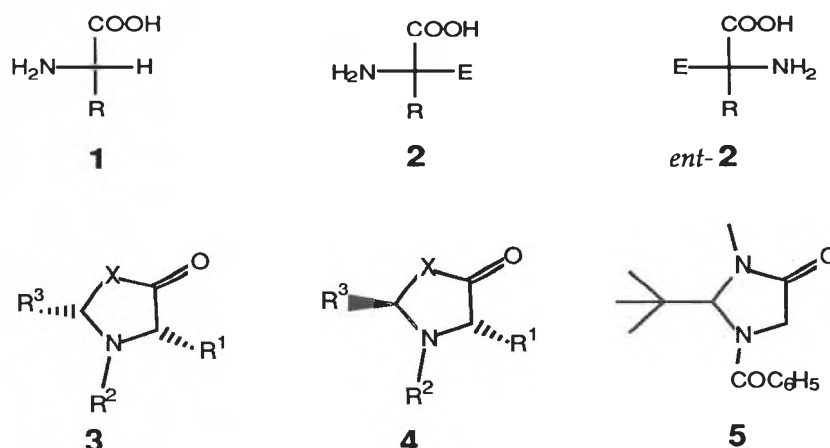
cycles (**4**) are used, see Scheme 2. The most generally useful heterocycles for the alkylation of simple amino acids by this method are the imidazolidinones (**3**, **4**: X = NCH<sub>3</sub>)<sup>[6]</sup>; the parent system **5**, a chiral glycine derivative (prepared by resolution)<sup>[7]</sup> being commercially available. The oxazolidinones (**3**, **4**: X = O, R<sup>1</sup>  $\neq$  H)<sup>[8]</sup> have the advantage of being much more readily hydrolyzed. On the other hand, their preparation is usually more tricky and their enolates are less stable and are poorer nucleophiles. Thus, in order to obtain the previously reported yields<sup>[9]</sup> the conversion of each amino acid to the corresponding oxazolidinone may require painstaking optimization and elaboration of conditions<sup>[10]</sup>. Also, only the more reactive electrophiles (methyl, allyl, benzyl halides, aldehydes, acid chlorides, nitroolefins) may be employed<sup>[10]</sup>.

Here we describe modified, carefully optimized procedures for the preparation of (S)-(+)-2-methylmethionine from (S)-methionine via methylation of (2*S*,4*S*)-3-benzoyl-2-*tert*-butyl)-4-

Scheme 1



Scheme 2



[(R) or (S) configuration]

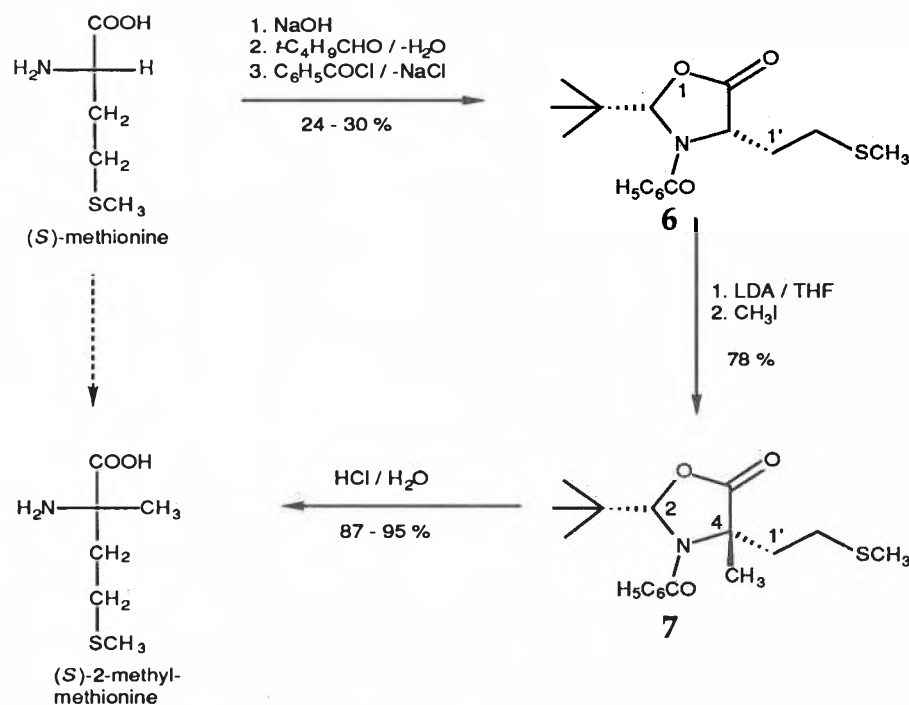
\* Correspondence: Prof. Dr. D. Seebach

Laboratorium für Organische Chemie  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich  
ETH Zentrum, Universitätstrasse 16  
CH-8092 Zürich

**Acknowledgements:** We thank Dr. A. Fadel and S. Müller for performing preliminary experiments, Y. Habersack for technical assistance, H. Gründler and T. M. Vettiger for help with the manipulation of the computer programs. – Generous supply of pivalaldehyde (BASF AG, D-Ludwigshafen) and of methionine (DEGUSSA AG, D-Hanau) is gratefully acknowledged.

\*\*This Paper has been written ready to print on a Macintosh Plus<sup>®</sup> using a Laserwriter Plus<sup>®</sup>, Word 3.01<sup>®</sup>, Pagemaker 2.0a<sup>®</sup>, and Chemdraw 2.0<sup>®</sup>.

Scheme 3



(3-thiabutyl)-1,3-oxazolidin-5-one (**6**  $\rightarrow$  **7**), a cyclic N,O-acetal of pivalaldehyde (Scheme 3).

Despite the rather modest yield in the cyclization step the present method allows the large-scale preparation of methylmethionine (up to 10 g from 45 g of methionine). The facile isolation of the crystalline *cis*-oxazolidinone **6** obviates the need for chromatographic separation which would be scale-limiting. To the best of our knowledge, no preparation of enantiomerically pure  $\alpha$ -methylmethionine has been published so far. For racemic mixtures, a patent, and reports about physiological activity see the references [11,12] and [13], respectively.

There are other published methods of preparing enantiomerically pure  $\alpha$ -branched  $\alpha$ -amino acids. In all cases either a resolution or an enantioselective synthesis using some sort of a chiral auxiliary (stoichiometric or catalytic) is applied [14].

### Experimental Part

**General remarks:** Melting points (uncorrected) were determined using a Büchi 510, or for over 200 °C a Culatti apparatus. The optical rotations were measured with a Perkin-Elmer 241 Polarimeter at room temperature. IR spectra ( $\text{cm}^{-1}$ ) were taken with a Perkin-Elmer 983 spectrometer.  $^1\text{H-NMR}$  spectra were recorded on a Varian EM-390 (90 MHz) and a Bruker WM 300-WB (300 MHz); chemical shifts are given in ppm (TMS was used as internal standard), coupling constants ( $J$ ) in Hz.  $^{13}\text{C-NMR}$  spectra were measured with a Varian XL-300 (75 MHz).

(2*S*,4*S*)-(+)-3-Benzoyl-2-*tert*-butyl-4-(3-thiabutyl)-1,3-oxazolidin-5-one (**6**) from (*S*)-methionine: A 1-L round-bottomed flask containing a large magnetic stirring bar, is charged

with (*S*)-methionine (44.8 g, 0.3 mol) and ethanol (95%, 100 mL). A solution of NaOH (12 g, 0.3 mol) in water (300 mL) is added to the stirred white suspension. After 10 min, the clear solution is evaporated to dryness under reduced pressure in a rotary evaporator. The white residue is dried for 14 h (room temperature / 0.1 Torr) to give 53 - 55 g of the methionine sodium salt.

The flask containing the salt is now equipped with a Claisen adapter. A Hershberg stirrer is introduced and a Dean-Stark trap carrying a reflux condenser with a drying tube is attached. Pentane (500 mL) and pivalaldehyde *p.a.* (52 mL, 0.47 mol) are added<sup>15</sup>, and the vigorously stirred mixture is heated at reflux. The water formed is azeotropically removed (8 - 10 mL). After 6 h no more water is separated, the solvent is removed in a rotary evaporator, and the residue is dried for 14 - 16 h (room temperature / 0.1 Torr) to give 69 - 70 g (96 - 99% yield) of the Schiff base salt. Some characteristic  $^1\text{H-NMR}$  signals (90 MHz,  $d_6$ - $\text{Me}_2\text{SO}$ ) of Schiff base sodium salt are:  $\delta = 1.0$  (s, *tert*-butyl), 2.0 (s,  $\text{SCH}_3$ ), 7.4 (s, N=CH). This product is used without further purification.

The round-bottomed flask is equipped again with a Claisen adapter carrying a drying tube. After adding  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (600 mL) and benzoyl chloride *p.a.* (65 g, 0.46 mol) a Hershberg stirrer is introduced and the mixture is stirred at room temperature for 16 - 18 h. For workup, the mixture is poured into a 1-L separatory funnel containing half-saturated  $\text{NaHCO}_3$ -solution (200 mL), the combined aqueous layers are then extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (200 mL). The combined organic layers are washed with half-saturated  $\text{NaHCO}_3$ -solution (100 mL) and with  $\text{H}_2\text{O}$  (100 mL). After drying over  $\text{MgSO}_4$  and removing the solvent in a rotary evaporator, the crude product is dried for 14 h (room temperature / oilpump vacuum) to yield 110 - 114 g of a brownish semi-solid. To this crude product, containing benzoyl chloride and a ca. 3:1 mixture of the *cis*- and *trans*-oxazolidinone (ratio by  $^1\text{H-NMR}$ )<sup>16</sup>, is added ether (200 mL), and the mixture is stirred with a magnetic stirring bar for 1 h at room temperature. During this time, the coloured impurity goes into solution and filtration through a Buechner funnel with washing of the filter cake with ether (2x50 mL) gives ca.

40 g of colourless crystals containing the *cis*- and the *trans*-isomer in a ratio of ca. 6:1. In a 1-L round-bottomed flask, 39.0 g of an oxazolidinone sample consisting of a 5.8:1 mixture of diastereoisomers is heated at reflux with ether (280 mL)<sup>17</sup> for 4 h. After decanting and washing the residue with ether (2x50 mL), the crystalline product is dried overnight at room temperature (ca. 0.1 Torr) to give 23 - 29 g (24 - 30% yield) of pure *cis*-diastereoisomer;  $[\alpha]_D^{20} = +61.8^\circ$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); *m.p.* 126.4 - 127.2 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.03$  (s, *tert*-butyl), 1.88 (s,  $\text{SCH}_3$ ), 2.08 and 2.22 (2m,  $\text{H}_3\text{C}(1')$ ), 2.38 and 2.56 (2m,  $\text{H}_2\text{CS}$ ), 4.18 (dxd,  $J = 10.4$ ,  $J = 3.4$  Hz, H-C(4)), 6.09 (s, HC(2)), 7.4 - 7.5 (m, 5H arom.). For other spectroscopic data and elemental analysis see ref.<sup>18</sup>.

(2*S*,4*S*)-(+)-3-Benzoyl-2-*tert*-butyl-4-methyl-4-(3-thiabutyl)-1,3-oxazolidinone (**7**): A dry 1-L two-necked-round-bottomed flask, containing a magnetic stirring bar, equipped with a three-way stopcock (on the NS 29 joint) and a rubber septum on the side arm (NS 14.5) is charged with the oxazolidinone **6** (19.26 g, 60 mmol) and flushed with argon<sup>19</sup>. Tetrahydrofuran (400 mL), freshly distilled from LAH under argon, is added by syringe and the resulting clear solution is cooled to -78 °C internal temperature<sup>19</sup>. In a 250 mL two-necked round-bottomed flask, equipped the same way as described above, a lithium diisopropylamide solution is prepared in the following way: Under argon, diisopropylamine (10 mL, 74.1 mmol) is diluted with THF (100 mL), cooled with a dry-ice bath to -78 °C, and combined with BuLi (45 mL, 71.4 mmol, 1.59 M solution in hexane). The cooling bath is then removed for 30 min allowing the mixture to warm. After this period, the clear yellow solution is again cooled to -78 °C internal temperature. The cold LDA solution is now transferred dropwise via a Teflon<sup>®</sup> cannula (2 mm diameter) to the stirred cold oxazolidinone solution. During this addition, the internal temperature in the 1L flask is monitored and the rate of addition should be such that the temperature does not rise above -75 °C. At the addition of the first drop of LDA solution to the reaction mixture, a dark-yellow colour develops. After 30 min the addition is complete, the 250 mL flask is rinsed with THF (10 mL) which is also added to the oxazolidinone solution. When the temperature returns to -78 °C, the now dark-orange clear solution of the lithium enolate is stirred for 1 h. At this point is added, dropwise by syringe neat, freshly distilled iodomethane (7.0 mL, 112.4 mmol). The internal temperature of the reaction mixture does not change. Stirring at -78 °C is continued for 4 h, then the solid dry ice is spooned from the cooling bath and the reaction is permitted to warm to room temperature during ca. 16 h (overnight). The now slightly yellow, cloudy mixture is transferred into a 2-L separatory funnel containing  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (500 mL) and half-saturated  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution (500 mL). After separation of the two phases, the aqueous phase is extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2x250 mL). The combined yellow organic phases are washed with half-saturated NaCl solution (3x200 mL), and most of the impurity causing the yellow colour is extracted into the aqueous phases. Drying over  $\text{MgSO}_4$ , evaporating the solvents, and freeing of last solvent traces (overnight at room temperature / 0.1 Torr) gives 19.0 - 19.4 g (94-96 % yield) of a yellow solid. This product is mixed with ethanol *p.a.* (50 mL) and stirred for 30 min at room temperature. During this time, the coloured impurity dissolves. Filtration through a Buechner funnel and washing of the filter cake with ethanol (50 mL) in several small portions affords 15.1 g (75 % yield) of colourless crystals;  $[\alpha]_D^{20} = +68.4^\circ$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); *m.p.* 131 - 132 °C. Concentration of

the mother liquor gives a brownish semi-solid residue which is again treated with 10 mL ethanol *p.a.* (following the above described procedure, i.e. stirring for 30 min and filtering) and washed with ethanol (10 mL) to produce another 0.7 g (3.5 % yield) of colourless crystals;  $[\alpha]_D = +68.3^\circ$  ( $c = 1$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); *m.p.* 131 - 132 °C. The total amount thus isolated is 15.8 g (78.5 % yield) of pure *cis*-isomer 7. For spectroscopic data and elemental analysis see ref.<sup>[9]</sup>.

*(S)-(+)-α-Methylmethionine by Hydrolysis of the Oxazolidinone 7:* A 500 mL round-bottomed flask equipped with a condenser and a magnetic stirring bar is charged with the oxazolidinone 7 (13.42 g, 40 mmol) and 6N HCl (250 mL). The mixture is heated at vigorous reflux and the crystals slowly dissolve. After 2.5 h all solids are dissolved, the refluxing is continued for another 1.5 h. The clear colourless solution is then cooled to room temperature (crystals precipitate) and the whole transferred into a 1-L separatory funnel. The mixture is extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4x80 mL). The combined organic layers are washed with  $\text{H}_2\text{O}$  (80 mL). The combined water layers are evaporated at 60 °C bath temperature / ca. 30 Torr. The colourless crystalline residue is dried overnight (0.1 Torr) to give 7.35 - 7.45 g (92 - 93 % yield) of the *(S)-(+)-α*-methylmethionine hydrochloride;  $[\alpha]_D = +12.5^\circ$  ( $c = 1$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ); *m.p.* 207 - 211 °C (dec.). The hydrochloride salt is dissolved in water (50 mL) and absorbed on Dowex® 50Wx8 ( $\text{H}^+$  form, 300 g)<sup>[10]</sup> in a 35x450 mm column. The resin is now eluted with  $\text{H}_2\text{O}$  (dist.), and after ca. 150 mL of eluent, the pH changes to ca. pH 2, after another 250 mL eluent the pH is again neutral. Now the column is eluted with 1.3 N aqueous  $\text{NH}_3$ . During this process a warm zone is observed to move down the column and arrives at the outlet of the column after ca. 400 mL ammonia eluent. A 1 L fraction is collected and this is evaporated in a rotary evaporator. After drying for 4 h (70 °C / 0.1 Torr) 5.2 - 5.6 g (87 - 92 % yield) *α*-methyl methionine is isolated as a colourless solid;  $[\alpha]_D = +21.0^\circ$  ( $c = 1$ , 0.2 N HCl); *m.p.* 278 - 280 °C (dec., in a sealed tube). If after the 1L fraction another 800 mL fraction is collected and evaporated at 60 °C / 30 Torr an additional 0.22 g of almost colourless product of  $[\alpha]_D = +19^\circ$  ( $c = 1$ , 0.2 N HCl) is isolated. This raises the yield to 95.6 %. - IR (KBr):  $\nu = 3050, 1600, 1455, 1435, 1400, 1365, 1345, 1305, 1250, 1230, 550, 410$ . <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , ref. HOD peak at  $\delta = 4.8$ ):  $\delta = 1.65$  (s,  $\text{CH}_2\text{-C}(2)$ ), 2.20 (s,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.1-2.8 (m, 2  $\text{CH}_2$ ). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 16.70$  ( $\text{CH}_2$ ), 25.08 ( $\text{SCH}_2$ ), 30.17 ( $\text{CH}_2$ ), 39.01 ( $\text{CH}_2$ ), 63.96 ( $\text{CNH}_2$ ), 178.59 ( $\text{COOH}$ ). - Anal. calc. for  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$  (163.24): C 44.15, H 8.03, N 8.58, O 19.60, S 19.64; found C 44.30, H 8.01, N 8.63.

The isolated methylmethionine was compared with commercial *(+)-2*-methylmethionine by TLC analysis using Chiralplate<sup>®</sup> [22,23]. Solutions containing 1% of the amino acid

in  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  (1:1) were applied. An acetonitrile/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  mixture (100: 25: 25) was used for the chromatography, the spots were developed by spraying with ninhydrin (Merck) and heated to 110 °C for 10 min. According to this analysis, our material contains less than 1% of the (-)-enantiomer.

Received: February 24, 1988 [FC 134]

- [1] For general discussions see: a) D. Seebach, R. Naef, G. Calderani, *Tetrahedron* 40 (1984) 1313; b) D. Seebach, R. Imwinkelried, T. Weber, in R. Scheffold (Ed.): *Modern Synthetic Methods*, Vol. 4 (1986) 125, Springer, Berlin; c) D. Seebach, S. Roggo, J. Zimmermann, "Stereochemistry of Organic and Bioorganic Transformations", in *Workshop Conferences Hoechst* (Eds. W. Bartmann, K. B. Sharpless) 17 (1987) 85, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [2] Y. Noda, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 2137.
- [3] D. Seebach, J. D. Aebi, M. Gander-Coquoz, R. Naef, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 1194.
- [4] P. Renaud, D. Seebach, *Angew. Chem.* 98 (1986) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 843.
- [5] J. Zimmermann, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 1104.
- [6] For leading references see: R. Naef, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 135; D. Seebach, J. D. Aebi, R. Naef, T. Weber, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 144; J. D. Aebi, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1507; M. Gander-Coquoz, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 71 (1988) 224.
- [7] R. Fizzi, D. Seebach, *Angew. Chem.* 98 (1986) 363, Berichtigung *ibid.* 98 (1986) 842; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 345, Erratum *ibid.* 25 (1986) 766; D. Seebach, E. Juaristi, D. D. Müller, C. Schickli, T. Weber, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 237; R. Fizzi, D. Seebach, *Tetrahedron* 44 (1988), in press.
- [8] See for instance: A. Fadel, S. Salatin, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 2243, and references cited therein.
- [9] D. Seebach, A. Fadel, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1243; T. Weber, R. Aeschmann, T. Maetzke, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1365.
- [10] E. Dziadulewicz, S. Müller, unpublished results, ETH Zürich, see also ref. [5].
- [11] G. Zdansky, *Ark. Kemi* 27 (1967) 447.
- [12] Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Jpn. Tokyo Koho 48040716 (15.06.73); WPI Acc. No: 80-37592C/21.
- [13] L. H. Goodson, I. L. Honigberg, J. J. Lehman, W. H. Burton, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 1920; D. L. Merricks, R. L. Salisbury, *J. Anim. Sci.* 42 (1976) 955; M. Pankas-kie, M. M. Abdel-Monem, *J. Med. Chem.* 23 (1980) 121; I. Shiio, H. Ozaki, *J. Biochem.* 89 (1981) 1493; J. N. Bumell, *Plant Physiol.* 67 (1981) 325.
- [14] U. Schöllkopf, in *Organic Synthesis: an interdisciplinary challenge* (Eds. J. Streith, H. Prinzbach, G. Schill), Blackwell Scientific Publications, Oxford (1985) 77; U. Schöllkopf, *Pept. Struct. Funct., Proc. 9th Am. Peptide Symp.* (1985) 427; W. H. Krüzinga, J. Bolster, R. M. Kellogg, J. Kamphuis, W. H. J. Boesten, E. M. Meijer, *J. Org. Chem.*, in press; see also schemes 43 - 46 in ref. [1b].
- [15] Practical grade pivalaldehyde (ca. 75%) can be used; the yield will drop by ca. 5%.
- [16] <sup>1</sup>H-NMR of the *cis*-isomer see procedure. - The pure *trans*-isomer can be isolated by flash chromatography of the *cis/trans* mixture (silica gel, pentane / ether /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5: 2: 1). It has the following properties: *m.p.* 155.8 - 156.4 °C (from ether);  $[\alpha]_D = +132.1^\circ$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.03$  (s, *t*-butyl), 1.84 (s,  $\text{SCH}_2$ ), 2.0 (m,  $\text{H}_2\text{C}(1')$ ), 2.3 (m,  $\text{H}_2\text{CS}$ ), 4.51 (dxd,  $J = 6.5$ ,  $J = 2.2$  Hz, HC(4)), 6.19 (s, HC(2)) and 7.45- 7.70 (m, 5H arom.).
- [17] The volume X of ether (mL) can be calculated in the following way: the amount of *trans*-isomer (Y grams) in the sample to be purified, as determined by NMR-analysis, is multiplied by a factor of 44.5 ( $X = 44.5 Y$ ). This procedure was discovered when we found that a 1:1 diastereomeric mixture is more soluble in ether than the pure *cis*-isomer.
- [18] For the working technique see: D. Seebach, T. Weller, G. Protschuk, A. K. Beck, M. S. Hoekstra, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 716; D. Seebach, A. Hidber, *Chimia* 37 (1983) 449.
- [19] A Pt100 thermometer with digital recorder for measurement of the temperature was used.
- [20] Dowex® 50Wx8 Na<sup>+</sup> form - as purchased from Fluka AG or recovered from a previous use - is stirred for 30 min with ca. 6 N HCl, washed to nearly neutral, stirred with ca. 6 N  $\text{NH}_4\text{OH}$ , washed again with water, then stirred a second time with ca. 6 N HCl and washed to neutral (pH 7). The resin thus obtained is used directly.
- [21] Commercially available by Machery & Nagel (D-Düren).
- [22] K. Günther, *GIT Suppl.* n3 (1986) 6; K. Günther, M. Schickedanz, J. Martens, *Naturwissenschaften* 72 (1985) 149.

# Energy Levels and Luminescence of Dysprosium(III) in a Fluoride Glass With and Without Manganese(II)\*\*

Renata Reisfeld, Marek Eyal, Charles Jacoboni, and Christian K. Jørgensen\*

**Abstract:** Luminescence, excitation, and emission spectra are studied of vitreous {36 PbF<sub>2</sub> : 24 ZnF<sub>2</sub> : 35 GaF<sub>3</sub> : 2 AlF<sub>3</sub> : 3 YF<sub>3</sub> : 2 DyF<sub>3</sub>; mole ratios of the anhydrous fluorides} and in the analogous glass (with and without DyF<sub>3</sub>) having ZnF<sub>2</sub> replaced by MnF<sub>2</sub>. Intense narrow-band emission at  $\lambda = 483$  and 580 nm is due to the 4f<sup>9</sup> level <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> (lifetime 0.4 ms, shortened by a factor 30 in presence of MnF<sub>2</sub>, due to Dy<sup>III</sup> → Mn<sup>II</sup> energy transfer above 21 000 cm<sup>-1</sup>). Weak emission at 454 nm has a long-time component due to thermalization to (Dy<sup>III</sup>)<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> and possibly short-lived <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> to <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub>. The transition to the ground state may contribute to a broadened, weak emission at 391 nm (0.01 ms). When Mn<sup>II</sup> and Dy<sup>III</sup> are simultaneously present, the broad band around 592 nm emitted by the lowest quartet state of Mn<sup>II</sup> has the lifetime shortened from 0.7 to 0.2 ms, even the former value being low because of the large manganese concentration. Energy transfer from Mn<sup>II</sup> has previously been observed in the case of near-infrared line emission of neodymium(III) and thulium(III) in such fluoride glasses.

Many solid-state lasers used today are crystalline materials, such as the garnet-type Y<sub>3-x</sub>Nd<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> though silicate glasses containing neodymium(III) are also applied both for laboratory use and terawatt lasers, inducing thermonuclear fusion in deuterium-tritium mixtures. As far as emission from higher to lower *J*-levels of a partly filled 4f shell goes, a major criterion is the smallest possible rate *W*<sub>nr</sub> of non-radiative de-excitation known<sup>[1-3]</sup> to be proportional to exp(- $\alpha\Delta E$ ) where the reciprocal energy  $\alpha$  essentially is a constant characterizing the colourless host material, and  $\Delta E$  is the energy gap between the emitting *J*-level and the closest lower *J*-level. The optimized laser materials have the highest possible  $\alpha$  (as found in vitreous and crystalline fluorides<sup>[4-8]</sup>) and have emitting *J*-levels with  $\Delta E$  at least 2000 cm<sup>-1</sup> (this minimum value is at least twice as large in oxide systems). The positions and

assignments of nearly all *J*-levels are well established<sup>[2,9,10]</sup> up to at least 30 000 cm<sup>-1</sup> and the variations with neighbour atoms are of order 1 percent, excepting some larger shifts in Pr<sup>III</sup> and Nd<sup>III</sup>.

Nearly all accessible energy gaps above 2000 cm<sup>-1</sup> have been found to induce luminescence of fluoride glasses in the cases of 4f<sup>2</sup> praseodymium(III)<sup>[11]</sup>, 4f<sup>3</sup> neodymium(III)<sup>[12]</sup>, 4f<sup>6</sup> europium(III)<sup>[13]</sup>, 4f<sup>10</sup> holmium(III)<sup>[4-6]</sup>, 4f<sup>11</sup> erbium(III)<sup>[14,15]</sup>, and 4f<sup>12</sup> thulium(III)<sup>[16]</sup>. There is little doubt that the *J*-levels of 4f<sup>5</sup> samarium(III) are so crowded<sup>[2,9]</sup> that only the «classical» level <sup>4</sup>G<sub>3/2</sub> at 17 900 cm<sup>-1</sup> is likely to luminesce, even in fluoride glasses. Among the remaining alternatives, the most interesting is 4f<sup>9</sup> dysprosium(III) having a well-known fluorescent level <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> at 21 100 cm<sup>-1</sup> with an energy gap 7400 cm<sup>-1</sup> to the closest lower-lying level <sup>6</sup>F<sub>1/2</sub> calculated to be at 13 700 cm<sup>-1</sup> above the ground state <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> (the Judd-Ofelt selection rules are against this change of *J* by 7 units, and it has not

been reported in absorption, though the transition to <sup>6</sup>F<sub>3/2</sub> is clearly seen<sup>[9,17]</sup> at 13 200 cm<sup>-1</sup>). Five emission bands from the luminescent level at 21 100 cm<sup>-1</sup> were studied by Gobrecht<sup>[18]</sup> in Dy<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 8 H<sub>2</sub>O and (correctly) assigned to transitions to the ground state and the four subsequent levels of <sup>6</sup>H with *J* = 13/2, 11/2, 9/2, and 7/2 in approximate Russell-Saunders coupling. The four strongest of these emission bands were also detected<sup>[19]</sup> in aqueous dysprosium(III) solutions. Judd-Ofelt parameters, branching ratios for the transitions to lower levels, and predicted laser cross-sections were discussed<sup>[20]</sup> for Dy<sup>III</sup> in borate, phosphate, and tellurite glasses. As seen in Table 1, this fluorescent level at 21 000 cm<sup>-1</sup> (to which the oscillator strength *P* in absorption<sup>[9,17]</sup> is slightly above 10<sup>-7</sup>) shows the mean lifetime close to 0.42 ms for both the emission to <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> at 580 nm (17 250 cm<sup>-1</sup>) and to the ground state at 483 nm (20 700 cm<sup>-1</sup>) in the manganese-free glass containing zinc fluoride. This shift from the absorption peak at 300 cm<sup>-1</sup> higher energy may be due to vibronic cooling of the excited state, and transitions to dispersed sub-levels formed from the (2*J* + 1) = 16 components of the ground state.

Besides this «classical» fluorescent level <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> the only energy gap predicted<sup>[9]</sup> to be above 1300 cm<sup>-1</sup> (in the region between 22 000 and 40 000 cm<sup>-1</sup>) is the distance 2400 cm<sup>-1</sup> between <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> and <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub>. Actually, the excitation spectrum for 483 nm emission of the manganese-free glass shows a narrow peak at 391 nm, also observed in the absorption spectrum. The corresponding wave-number 25 600 agrees with 25 800 observed<sup>[9,17]</sup> for <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> of dysprosium(III) aqua ions. Excitation at 337 nm produces short-lived emission (non-exponential decay of order 0.01 ms lifetime) in the region 390 to 410 nm. Unfortunately, this evidence for luminescence of <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> to the ground state is marred by the presence of a broader, short-lived emission of a blank (without DyF<sub>3</sub> and MnF<sub>2</sub>) in this region, and we are continuing the investigation. The transition from <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> to the first excited state <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> is predicted at 22 000 cm<sup>-1</sup> (450 nm). Again, excitation at 337 nm produces a weak, very short-lived initial emission at 451 nm followed (Table 1) by weak emission decaying nearly as slowly as the intense 483 nm line.

\* Correspondence: Prof. Dr. C. K. Jørgensen  
Département de Chimie minérale,  
analytique et appliquée  
Université de Genève  
Quai Ernest Ansermet 30  
CH-1211 Genève 4

Prof. Dr. R. Reisfeld, Dr. M. Eyal  
Department of Inorganic Chemistry  
The Hebrew University  
91904 Jerusalem (Israel)

Prof. Dr. C. Jacoboni  
Laboratoire des Fluorures UA (CNRS) 449  
Université de Maine  
F-72017 Le Mans Cedex (France)

\*\* Acknowledgement: The grant no. 2.820-0.85 from the Swiss National Science Foundation made the collaboration possible between the universities in Jerusalem and Genève.

Table 1. Wave-lengths of emission bands and the exciting radiation used, and folded life-times at 300 K in microseconds. The emitting states <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> and <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> are here named Dy 7/2 and 9/2, and the lowest quartet state of manganese(II) named Mn.

Glass	$\lambda_{\text{ex}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	Folded Lifetimes [ $\mu\text{s}$ ]			Emitting State
			$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	
{2 DyF <sub>3</sub> : 24 ZnF <sub>2</sub> }	337	391	7	—	—	Dy 7/2 (?)
	337	451	280	470	—	Dy (text)
	337	483, 580	350	510	—	Dy 9/2
	402	483	410	460	—	Dy 9/2
	475	483, 580	410	460	—	Dy 9/2
{24 MnF <sub>2</sub> }	337	600	600	670	900	Mn
	402	600	640	880	980	Mn
{2 DyF <sub>3</sub> : 24 MnF <sub>2</sub> }	337	483	10	—	—	Dy 9/2
	337	610	210	260	—	Mn
	402	610	190	240	—	Mn

There is little doubt that this phenomenon, as well as an emission line at 454 nm (found by steady-state 350 nm excitation of the DyF<sub>3</sub> : ZnF<sub>2</sub> glass) 60 times as weak as the 483 nm line, is due to thermal population<sup>[2,3,14,15]</sup> of <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub><sup>[9]</sup> 1000 cm<sup>-1</sup> above <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>. The Boltzmann factor at  $kT = 210$  cm<sup>-1</sup> is 0.008, which may be multiplied by the ratio (16/10) of (2J+1) or a ratio close to 2 of the observed *P* values.

If a dysprosium-free glass containing MnF<sub>2</sub> (rather than ZnF<sub>2</sub>) is excited at the manganese(II) peaks at 338 (<sup>4</sup>D) or 401 nm (<sup>4</sup>G), a broad Gaussian-curve emission band has the maximum at 593 nm and a lifetime of order 0.7 ms (Table 1) not deviating dramatically from exponential decay. If the same experiment is performed on the sample containing both DyF<sub>3</sub> and MnF<sub>2</sub>, the broad band centered at 592 nm shows a lifetime close to 0.2 ms, meaning that the lifetime of the lowest quartet state of manganese(II) has been multiplied by a factor 0.3 (measured at 610 nm to avoid Dy 580 nm emission).

It is not known (nor easy to decide) whether the decreased orange luminescence intensity of manganese(II) is due to energy transfer to Dy<sup>III</sup> levels below <sup>6</sup>F<sub>1/2</sub> at 13 700 cm<sup>-1</sup>, or that the broad-band emission of Mn<sup>II</sup> encounters competition due to a propensity of degradation to heat in the sheer presence of DyF<sub>3</sub> (it may be noted that rapid cascading<sup>[6]</sup> is likely to occur between all the <sup>6</sup>F and <sup>6</sup>H levels with the exception of <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> only 3500 cm<sup>-1</sup> above the ground state, of which we do not have ways of detecting luminescence). The explicit influence of DyF<sub>3</sub> is rendered less unlikely by the low energy about 16 900 cm<sup>-1</sup> of manganese(II) emission in {24 MnF<sub>2</sub>} glasses, compared to the green emission centered around 18 500 cm<sup>-1</sup> in a zirconium barium fluoride glass<sup>[8]</sup> containing only 1 mole percent MnF<sub>2</sub>. Such effects are observed in a large number of phosphate glasses<sup>[21]</sup> showing shifts toward lower energies (typically from 600 in direction of 700 nm) of the broad emission as a function of increasing manganese(II) concentration. It is likely that these shifts are due in part to anti-ferromagnetic coupling and (perhaps to a larger extent) to energy migration between Mn<sup>II</sup> sites and trapping at sites emitting at low energy.

It may be added that when the glass containing both DyF<sub>3</sub> and MnF<sub>2</sub> is excited at  $\lambda = 337$  nm, an absorption band of Mn<sup>II</sup> superposes a weak Dy<sup>III</sup> peak due to a level<sup>[9]</sup> with  $J = 5/2$ , the lifetimes of Mn<sup>II</sup> emission (Table 1) are about a third of the lifetimes in dysprosium-free MnF<sub>2</sub> glass, while the intensity of the 483 nm emission of Dy<sup>III</sup> due to the level <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> is decreased by a factor around 30 and its lifetime decreases to about 0.01 ms. This seems to be the first case of energy transfer from 4f<sup>n</sup> levels above 21 000 cm<sup>-1</sup> to manganese(II), or any 3d-group ion.

The excitation spectrum for emission at 620 nm (at the low end of manganese luminescence) shows additional peaks at 325,

350, and 364 nm in the presence of DyF<sub>3</sub>, but with an area some 10 times smaller than the asymmetric (sharp edge toward UV) peak at 400 nm due to Mn<sup>II</sup>. The combined *P* values for the three Dy<sup>III</sup> peaks can be estimated to some  $8 \cdot 10^{-6}$ <sup>[9,17]</sup> and for the Mn<sup>II</sup> peak a few times  $10^{-7}$ <sup>[22]</sup>. Hence, the expected Dy : Mn ratio of absorption intensity in the {2 DyF<sub>3</sub> : 24 MnF<sub>2</sub>} glass should be in the interval 2 to 5. This result is confirmed by the absorption spectrum (after correction for the background raising, below 400 nm) where the area of the 350 nm peak of dysprosium is comparable to the 400 nm manganese peak. Hence, the probability of energy transfer from high-lying short-lived dysprosium levels above 27 000 cm<sup>-1</sup> to manganese(II) is only  $0.03 \pm 0.01$  (to be compared with a value above 0.9 for the long-lived level at 21 000 cm<sup>-1</sup>). On the other hand, the excitation spectrum of 485 nm emission consists essentially of Dy<sup>III</sup> absorption peaks, with a marginal enhancement at 364, and 380 to 400 nm, demonstrating very low efficiency of feeding <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> from higher-lying Mn<sup>II</sup> states. The yield of 575 nm luminescence is 25 times weaker, when excited in the dysprosium peaks at 296, 327, 367, and 455 nm, than in the analogous {ZnF<sub>2</sub> : DyF<sub>3</sub>} glass. This ratio is close to 20 in the dysprosium peaks at 353 and 391 nm, coinciding with a certain amount of manganese absorption.

Analogous fluoride glasses containing low concentrations of neodymium(III)<sup>[12]</sup> or thulium(III)<sup>[16]</sup> together with manganese(II) emit narrow bands (due to low-lying levels of 4f<sup>3</sup> or 4f<sup>2</sup>) in the near infrared. Thus, the glass {36 PbF<sub>2</sub> : 24 MnF<sub>2</sub> : 35 GaF<sub>3</sub> : 2 AlF<sub>3</sub> : 3 YF<sub>3</sub> : 3.8 LaF<sub>3</sub> : 0.2 NdF<sub>3</sub>} shows the narrow emission band at 865 nm due to the transition from <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> to the ground state <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> of neodymium(III) with the lifetime 0.3 ms when excited directly in the <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> band at 579 nm, but 0.64 ms (with rise-time 0.08 ms) when excited at 407 nm in the <sup>4</sup>G band of Mn<sup>II</sup>. The energy transfer from Mn<sup>II</sup> to Nd<sup>III</sup> is very efficient. The neodymium-free glass was reported<sup>[12]</sup> to show the broad Mn<sup>II</sup> emission maximum at 620 nm. We have now re-measured this band on a new spectrofluorimeter and find it at 593 nm. It is not too likely that this discrepancy is connected with a time-evolution of the sample, but rather that the broad band (not being corrected at differing wavelengths by comparison with standard emission of a rhodamine solution) is much more subject to wavelength uncertainty than emission lines are. The lowest manganese(II) quartet state also transfers energy very efficiently<sup>[16]</sup> to thulium(III) in {36 PbF<sub>2</sub> : 24MnF<sub>2</sub> : 35 GaF<sub>3</sub> : 2 AlF<sub>3</sub> : 3 YF<sub>3</sub> : 2 TmF<sub>3</sub>} presumably via the levels <sup>3</sup>F<sub>2</sub> at 15 200 and <sup>3</sup>F<sub>3</sub> at 14 640 cm<sup>-1</sup> then very rapidly undergoing non-radiative transitions to the luminescent <sup>3</sup>H<sub>4</sub> at 12 820 cm<sup>-1</sup> (lifetime around 0.2 ms). A comparable thulium-free glass shows a broad Mn<sup>II</sup> emission at 595 nm (16 800 cm<sup>-1</sup>) with lifetime of the order 1 ms. This emission is far

weaker in the presence of TmF<sub>3</sub>, with an initial lifetime raising from below 0.02 to above 0.05 ms, most likely corresponding to Mn-Tm couples with increasing inter-nuclear distances.

As far as conceivable laser action goes, the (at least at room temperature) three-level candidate based on the kingfisher-(Eisvogelblau)-blue emission at 483 nm is not as attractive as the four-level system applying the yellow line at 580 nm.

### Experimental

The two glasses of composition (in mole ratios of the anhydrous fluorides) 36 PbF<sub>2</sub> : 24 ZnF<sub>2</sub> : 35 GaF<sub>3</sub> : 2 AlF<sub>3</sub> : 3 YF<sub>3</sub> : 2 DyF<sub>3</sub> and 36 PbF<sub>2</sub> : 24 MnF<sub>2</sub> : 35 GaF<sub>3</sub> : 2 AlF<sub>3</sub> : 3 YF<sub>3</sub> : 2 DyF<sub>3</sub> as well as the two corresponding glasses with no dysprosium, but 5 YF<sub>3</sub>, were prepared in Le Mans.

The instrumentation for spectroscopic measurements at room temperature performed in Jerusalem was previously described<sup>[7,12,16]</sup> except that in the present study, emission spectra were recorded on a Jasco FP-770 spectrometer (usually with a total band width 1.5 nm) receiving the monochromatic radiation selected for the excitation.

In Table 1, the lifetime  $\tau_1$  is the time for decrease of the luminescence intensity to (1/e) of its original value,  $\tau_2$  half the time for decrease to (1/e<sup>2</sup>), and  $\tau_3$  a-third of the time required to arrive at (1/e<sup>3</sup>).

Received: December 22, 1987 [FC 130]

- [1] M. J. Weber, *Phys. Rev.* 157 (1967) 262.
- [2] R. Reisfeld, C. K. Jørgensen: *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Springer, Berlin (1977).
- [3] R. Reisfeld, C. K. Jørgensen, in K. A. Gschneidner, LeRoy Eyring (Ed.): *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 9, North-Holland, Amsterdam (1987), p. 1-90.
- [4] K. Tanimura, M. D. Shinn, W. A. Sibley, M. G. Drexhage, R. N. Brown, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 2429.
- [5] R. Reisfeld, M. Eyal, E. Greenberg, C. K. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* 118 (1985) 25.
- [6] C. K. Jørgensen, R. Reisfeld, M. Eyal, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1961.
- [7] R. Reisfeld, M. Eyal, C. K. Jørgensen, A. H. Guenther, B. Bendow, *Chimia* 40 (1986) 403.
- [8] C. K. Jørgensen, R. Reisfeld, M. Eyal, *J. Less-Common Met.* 126 (1986) 181.
- [9] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4412, 4424, 4443, 4447, 4450.
- [10] C. K. Jørgensen, in K. A. Gschneidner, LeRoy Eyring (Ed.): *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 11, Chapter 75, North-Holland, Amsterdam, in press.
- [11] M. Eyal, E. Greenberg, R. Reisfeld, N. Spector, *Chem. Phys. Lett.* 117 (1985) 108.
- [12] R. Reisfeld, M. Eyal, C. K. Jørgensen, C. Jacoboni, *Chem. Phys. Lett.* 129 (1986) 392.
- [13] R. Reisfeld, E. Greenberg, R. N. Brown, M. G. Drexhage, C. K. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* 95 (1983) 91.
- [14] R. Reisfeld, G. Katz, N. Spector, C. K. Jørgensen, C. Jacoboni, R. DePape, *J. Solid State Chem.* 41 (1982) 253.
- [15] M. D. Shinn, W. A. Sibley, M. G. Drexhage, R. N. Brown, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 6635.
- [16] M. Eyal, R. Reisfeld, A. Schiller, C. Jacoboni, C. K. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* 140 (1987) 595.
- [17] C. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 981.
- [18] H. Gobrecht, *Ann. Phys. (Leipzig)* 28 (1937) 673; 31 (1938) 755.
- [19] O. Deutschbein, R. Tomaschek, *Ann. Phys. (Leipzig)* 29 (1937) 311.
- [20] J. Hormadaly, R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids* 30 (1979) 337.
- [21] R. Reisfeld, A. Kisilev, C. K. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* 111 (1984) 19.
- [22] C. K. Jørgensen, *Adv. Chem. Phys.* 5 (1963) 33.

# COLUMNA ANALYTICA

In dieser Kolumne schreibt  
Prof. Dr. H. M. Widmer  
Analytische Forschung und Koordination  
Ciba-Geigy AG, FO 3.2  
CH-4002 Basel

regelmässig eigene Meinungsartikel oder lädt Gäste ein, allgemein interessierende Angelegenheiten der modernen Analytik zu kommentieren. Einwendungen aus dem Leserpublikum sind nicht unerwünscht (Adresse: siehe oben) und werden in angemessener Weise berücksichtigt.

## Zweistufige Laser-Massenspektrometrie für die direkte Analytik von Gemischnen

Renato Zenobi, Jong Hoon Hahn und Richard N. Zare\*

Wer glaubt, analytische Chemie finde man heutzutage bloss als routinemässige Anwendung einiger weniger etablierter Methoden in Service-Abteilungen, der irrt gewaltig. Immer öfter sehen sich analytische Labors in Instituten, Firmen oder Spitälern mit neuen Fragestellungen konfrontiert, die nach unkonventionellen Lösungen oder Modifikationen von gängigen Methoden verlangen. Neue analytisch-chemische Probleme gelangen beispielsweise in Form von Proben aus Umwelt oder Weltall, als biologisches oder medizinisches Material, oder als «problematische» Substanz aus dem Syntheselaboratorium in die Hände des Analytikers. Vielfach geht es auch darum, gewisse Analysen schneller, mit grösserer Empfindlichkeit, nicht-destruktiv oder simultan mit anderen Bestimmungen auszuführen. Forschungsteams auf der ganzen Welt, an Hochschulen und in der Industrie, arbeiten deshalb daran, bekannte leistungsstarke Verfahren kombiniert anzuwenden oder durch neuartige Technologien weitere Dimensionen der Analytik zu erschliessen. Diese Trends möchten wir hier anhand der zweistufigen Laser-Massenspektrometrie erläutern und mit einigen Beispielen das Anwendungspotential dieser Methode deutlich machen.

Massenspektrometrie (MS) ist gegenwärtig eine der besten Methoden zur Identifizierung unbekannter Substanzen und ist vor allem in Kombination mit der Gaschromatographie (GC) aus einem modernen analytischen Laboratorium nicht mehr wegzudenken. Problematisch ist allerdings die Analytik schwerflüchtiger oder instabiler Substanzen mit MS. Die Schwierigkeit besteht darin, dass bei konventionellen MS-Geräten die Probe als Dampf eingelassen wird. Unstabile Substanzen sind darüber hinaus schwer ionisierbar und tendieren dazu, in viele unspezifische Fragmente zu zerfallen. Falls Substanzgemische vorliegen, ist die vorhergehende Trennung, z.B. mit GC oder Flüssigkeitschromatographie (LC), unumgänglich. Letztere vermag auch Gemische schwerflüchtiger und polarer Substanzen zu trennen, jedoch existiert bis heute kein allgemein anwendbares «Inter-



Renato Zenobi (links), ein Absolvent der ETH Zürich, und Jong Hoon Hahn (rechts), der einen Mastertitel des Korea Advanced Institute of Science and Technology hat, sind beide Doktoranden bei Prof. Richard N. Zare (Mitte) am Department of Chemistry der Stanford University, Stanford, CA 94305, USA. Zares Forschungsgruppe beschäftigt sich mit der Anwendung von Laser-Methoden auf die verschiedensten physikalisch-chemischen und analytischen Probleme.

face» zur Kopplung von LC und MS (vgl. *Chimia* 42 (1988) 29).

Diese Probleme werden heute von verschiedenen Seiten angegangen; so versucht man mit «Secondary Ion Mass Spectrometry» (SIMS), «Fast Atom Bombardment» (FAB), «Plasma Desorption» (PDMS) und einigen anderen Methoden, Ionen direkt aus einer festen organischen Matrix zu erzeugen. Die hier beschriebene Laser-Desorption/Laser-Multiphotonenionisations-Massenspektrometrie (LD/MPI-MS) scheint gegenüber diesen Methoden manche Vorteile zu besitzen und hat bereits verblüffende Resultate gezeitigt, z.B. bei der Peptid-Analytik (Grote Meyer et al., *Org. Mass Spectrom.* 21 (1986) 595).

Die Funktionsweise unseres Experiments ist in Fig. 1 schematisch dargestellt: Die Probe wird in fester Form, als Adsorbat auf einem Träger (z.B. Glas), in ein Vakuumsystem gebracht. Das Substrat (d.h. der Träger) wird nun mit einem CO<sub>2</sub>-Laserpuls so rasch aufgeheizt, dass innerhalb von Mikrosekunden gasförmige neutrale Moleküle von der Oberfläche desorbieren (Fig. 1a/b). In der kurzen Zeit-

spanne, während der die Desorption stattfindet, kann sich vermutlich kein thermisches Gleichgewicht zwischen dem Substrat und den adsorbierten Molekülen einstellen, und diese tragen folglich sehr wenig innere Anregungsenergie mit sich davon; dies ist der Trick, um auch schwerflüchtige und thermisch labile Substanzen schonend zu verdampfen. Im nächsten Schritt werden die neutralen desorbierten Teilchen auch noch schonend ionisiert. Das erreichen wir mit einem zweiten Laserpuls, der einige Mikrosekunden nach dem Desorptions-Puls quer über die Oberfläche gelenkt wird (Fig. 1c). In diesem Prozess werden pro Molekül zwei UV-Photonen von 266 nm Wellenlänge absorbiert. Mit dieser Energie ( $2 \times 4.7 \text{ eV} = 9.4 \text{ eV}$ ) wird die Ionisationsschwelle zahlreicher organischer Substanzen knapp überschritten, so dass nach derartiger Multiphotonen-Ionisation praktisch keine überschüssige Energie vorhanden ist, welche zum Zerfall der Teilchen führen könnte.

Im Verdampfungsprozess wie im Ionisationsprozess dienen also die Laser nicht wie in Science-Fiction-Filmen als brutale

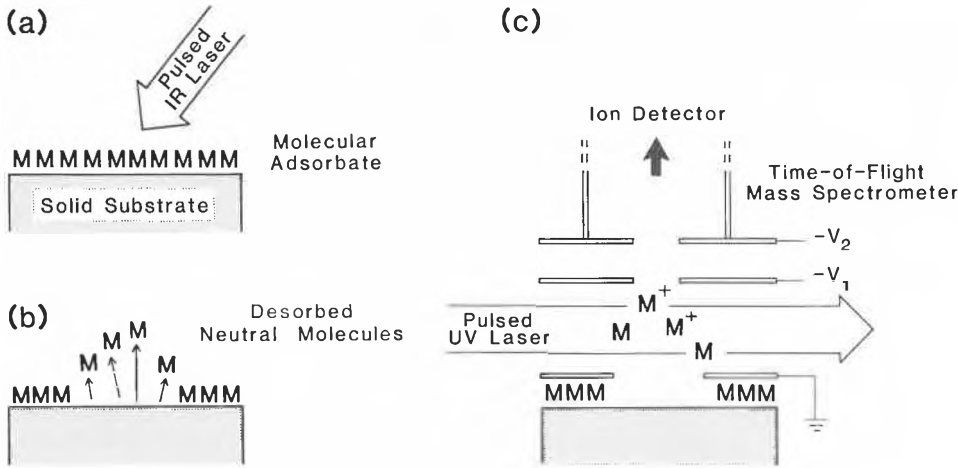


Fig. 1. Funktionsweise (schematisch) der zweistufigen Laser-Desorption/Laser-Multiphotonenionisations-Massenspektrometrie (LD/MPI-MS), vgl. Text.

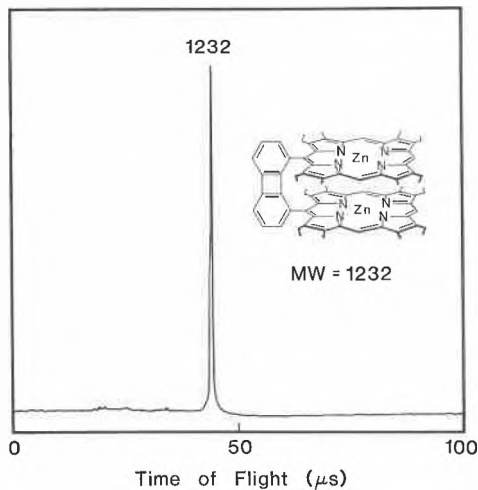


Fig. 2. Flugzeit-Massenspektrum von  $Zn_2(DPB)$ .  $DPB = 1,8-Bis(3,7,13,17-tetraethyl-2,8,12,18-tetramethyl-5-porphyrinyl)biphenyl$ .

führt, können auch gezielt Fragmentierungsmuster erzeugt werden, welche diagnostisch sehr wertvoll sind. Ein Beispiel einer schwerflüchtigen Porphyrin-Verbindung, die unter milden Bedingungen ionisiert wurde, zeigt Fig. 2. Tatsächlich fehlen Fragmente im unteren Massenbereich fast völlig.

In diesen Experimenten wenden wir übrigens «resonanzverstärkte Multiphotonen-Ionisation» (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization, REMPI) an. Dies bedeutet, dass das erste Photon von

«Kanonen», sondern im Gegenteil dazu, den Teilchen Energie wohldosiert und schonend zuzuführen. Die räumliche und zeitliche Trennung von Desorption und Ionisation ermöglicht eine separate Optimierung beider Prozesse und somit eine weitgehend matrixunabhängige Ionenproduktion, im Gegensatz etwa zu SIMS, FAB oder PDMS. Die so produzierten Ionen können anschliessend mit einem Flugzeit-Massenspektrometer analysiert werden; in Zukunft werden wohl auch vermehrt Ionen-Cyclotron-Resonanz-Geräte (FT-ICR) eingesetzt werden, die dank ihrer hohen Auflösung Massenspektrometrie von sehr grossen Molekülen erlauben.

Unter geeigneten experimentellen Bedingungen erhält man mit LD/MPI-MS also ein Massenspektrum mit einem einzigen dominierenden Signal, das vom Mutter-Molekülion stammt. Durch höhere Leistung des Ionisations-Lasers, die zur Absorption von drei und mehr Photonen

einem UV-Chromophor resonant absorbiert wird und das zweite Photon von dort aus das Molekül ionisiert. Für molekulare Systeme, die ein entsprechendes Energieniveau besitzen, ist dieser Ionisations-Prozess um Grössenordnungen effizienter als für Substanzen, denen ein solcher UV-Chromophor fehlt. REMPI erlaubt also eine gezielte Selektion gewisser Substanzklassen (Beispiele für  $\lambda = 266$  nm: Aromaten, Heteroaromaten, Porphyrine, Verbindungen mit mehreren konjugierten Doppelbindungen), was uns – zusammen mit der Tatsache, dass wir ausschliesslich Mutter-Molekülionen produzieren können – ermöglicht, Substanzgemische direkt mit unserem Laser-Massenspektrometer zu analysieren. Fig. 3 zeigt ein Beispiel, in dem eine mit Erdöl imprägnierte geologische Probe direkt untersucht wurde. Als «Substrat» fungierte in diesem Fall unmittelbar das Gesteinsmaterial der Probe. Was die Gesteins-Matrix anbelangt, ist unsere Methode nicht-destruktiv; die mineralogische Zusammensetzung wird überhaupt nicht verändert und kann ohne weiteres später noch untersucht werden. Bei den auftretenden Signalen handelt es sich um polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (zum Teil substituiert), die durch Standardaddition identifiziert werden konnten. Diese Substanzklasse ist beispielsweise für die Erforschung der thermischen Vergangenheit eines Erdöl-Horizonts von Bedeutung.

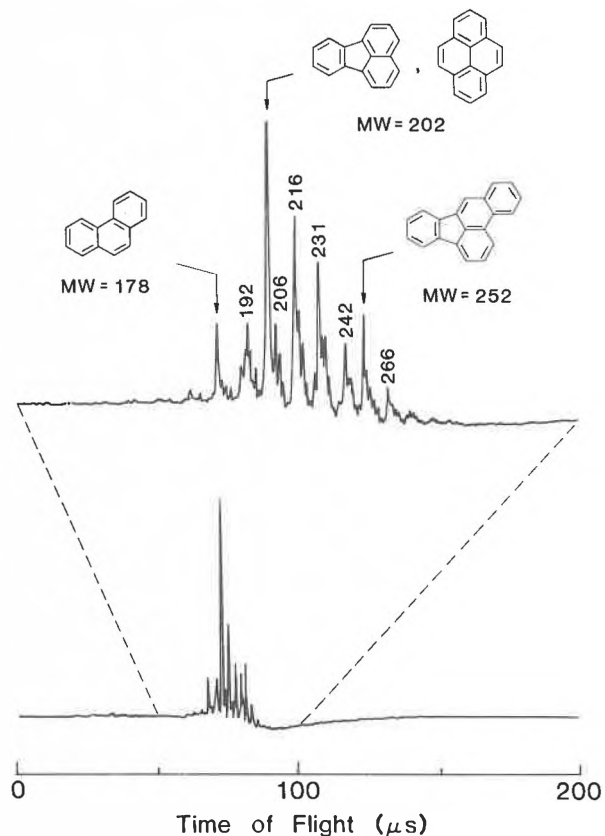


Fig. 3. Flugzeit-Massenspektrum der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in einem Tiefsee-Sediment aus der Gorda-Furche nahe der nordkalifornischen Küste. Die Probe besteht aus einem erdölimprägnierten Polymetallsulfid.

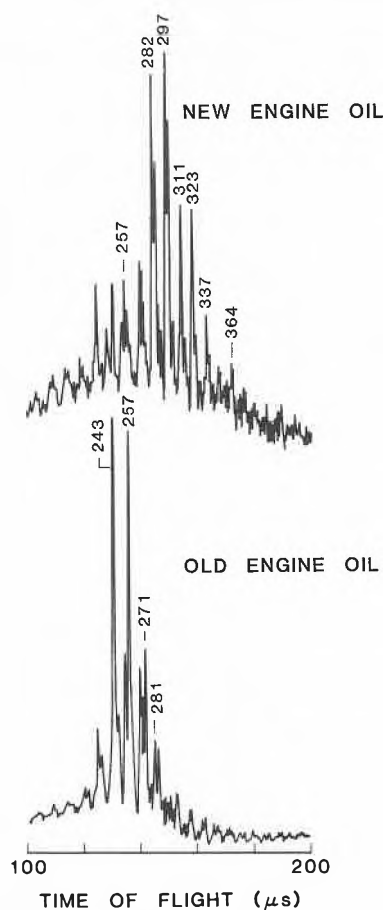


Fig. 4. Vergleich der Flugzeit-Massenspektren von neuem und gebrauchtem Motorenöl.

Erwähnenswert ist auch die Empfindlichkeit und Geschwindigkeit der beschriebenen Methode: Da mit einem einzigen Desorptions-Laserpuls praktisch sämtliche auf der bestrahlten Oberfläche adsorbierten Moleküle verdampft werden, und da der REMPI-Prozess eine ausgesprochen effiziente Ionisation bewirkt, kann man ohne weiteres Femtomol-Kon-

zentrationen von Adsorbaten quantitativ messen (Hahn et al., *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2842). Für gewisse Porphyrine liegt die Nachweisgrenze bei ca.  $4 \times 10^{-17}$  mol. Dabei ist die Technik relativ einfach zu handhaben; die Probenvorbereitung ist unkompliziert (Verdunsten einer Lösung oder direkte Analyse einer gepressten Probe), und die Zeit für die Aufnahme eines Spektrums beträgt ca. 1–2 Minuten. Das bedeutet, dass das Laser-Massenspektrometer auch ideal für schnelle Übersichtsanalysen geeignet ist. In Fig. 4 sind zum Beispiel zwei Spektren gezeigt, die von neuem und altem Motorenöl erhalten wurden. Da dieselbe Ionisationswellenlänge benutzt wurde wie bei den anderen Beispielen, dürfte es sich wiederum um den Nachweis aromatischer Verbindungen handeln. Interessant ist, dass beim gebrauchten Öl der Massenschwerpunkt deutlich tiefer liegt, was auf das thermische «Cracking» im Motor zurückzuführen ist.

Die zahlreichen Signale legen einen Vergleich unserer Methode mit gaschromatographischer Mischungsanalytik, beispielsweise von Autoabgasen, nahe. Durch GC können leichtflüchtige Substanzgemische getrennt und anhand der Retentionszeiten identifiziert werden. Könnte man nicht das Laser-Massenspektrometer als das Pendant für schwerflüchtige und thermisch labile Proben anschauen? Zur Identifizierung dient in unserem Falle die Masse der zu analysierenden Verbindungen, die von experimentellen Parametern vollkommen unabhängig ist.

Die hier vorgestellte Technik ist eine typische «Kreuzung» verschiedener wissenschaftlicher Methoden und sowohl von den Grundlagen wie auch von den Anwendungen her wirklich interdisziplinär. Gepulste Flugzeit-Massenspektrometrie ist vielleicht die am längsten bekannte Technik, Laser-Desorption hat ihre Ursprünge in den Materialwissenschaften, und MPI ist eine optisch-spektroskopi-

sche Methode, die typischerweise in physikalisch-chemischen Laboratorien zu finden ist.

Was ist die Zukunft von dieser und ähnlichen Methoden? Werden sie je breiten Einzug in analytische Labors halten? Heute wohl noch nicht – sollten sich jedoch große Erfolge, z. B. bei der Massenspektrometrie von Proteinen, DNA, Polymeren oder anderen Makromolekülen einstellen, so ist ein ähnlicher Siegeszug wie derjenige der GC-MS-Methode durchaus vorstellbar. Schon heute aber liefern uns Experimente wie das beschriebene ideale Lösungen für spezielle Fragestellungen. Mit der LD/REMPI-Massenspektrometrie haben wir beispielsweise eine experimentelle Methode zur Hand, die auf hochempfindliche und selektive Weise die organische «Signatur» von Oberflächen zu analysieren vermag. Analysen schwerflüchtiger Verbindungen von chemischem und biochemischem Interesse sind bereits gelungen (Tembreull und Lubman, *Anal. Chem.* 59 (1987) 1003 und 1082). Die aromatischen Komponenten in Meteoritenproben (kohlige Chondriten) konnten bestimmt werden (Hahn et al., *Science* (1988), im Druck). Ideen zur Analytik von Eis-Bohrkernen, Fossilien, Sedimenten und interplanetaren Staubpartikeln sind manifest. Organische Kontamination von Halbleiterbauelementen, Umweltproben, biologische Membranen oder sogar Teile individueller Zellen sind vielleicht in Zukunft die vielversprechendsten Anwendungsziele. Schritte zur mikroanalytischen Abrasterung von Oberflächen wurden bereits gemacht.

Analytisch-chemische Forschung verfiel nie in einen Dornröschenschlaf. Es wird uns heutzutage aber immer mehr bewusst, wie wichtig es ist, für die anstehenden analytisch-chemischen Probleme, die sogar politische und gesellschaftliche Relevanz haben können, mit unkonventionellen Strategien, neuartigen Technologien und einer interdisziplinären Denkweise nach Lösungen zu suchen.

## Preis-Ausschreibungen

### Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1988

Der mit sFr. 5000.- dotierte Preis wird im Frühjahr 1989 für eine hervorragende Arbeit auf dem Gebiete der *Chemie einschliesslich Biochemie und Chemie-Ingénieurwesen* vergeben. Es werden persönliche Bewerbungen sowie auch Vorschläge von Dritten berücksichtigt, die bis spätestens 31. Oktober 1988 zusammen mit dem Lebenslauf der Kandidaten und ihren auszuzeichnenden schon veröffentlichten und/oder noch unveröffentlichten Arbeiten in doppelter Ausfertigung an den Vorsitzenden der begutachtenden Kommission

● Prof. Dr. D. Seebach  
Laboratorium für Organische Chemie  
ETH-Zentrum, Universitätsstrasse 16  
CH-8092 Zürich

eingereicht werden.

Die Kandidaten sollen am Tage des Eingangs der Bewerbung das 40. Altersjahr noch nicht vollendet haben. Die Arbeit muss in der Schweiz ausgeführt worden sein oder von einem Schweizer Bürger im Ausland stammen. Hochschul-Professoren und Privat-Dozenten kommen normalerweise als Bewerber nicht in Frage, auch Doktorarbeiten können nur ausnahmsweise berücksichtigt werden. Anfragen richten Sie bitte an die oben angegebene Adresse.

### Institut für Polymere der ETH Zürich:

## Makromolekulares Kolloquium

### Sommersemester 1988

- 26.4. R. Hilhorst, Department of Biochemistry, Agricultural University Wageningen (NL)  
«Enzymes in organic solvents»
- 03.5. S.J. Candau, Laboratoire de spectrometrie et d'imagerie ultrasonores, Université Louis Pasteur, Strasbourg (F)  
«Dynamic and elastic properties of semi-dilute polymer-like micelles»
- 10.5. L. Nicolais, Department of Materials Production and Engineering, Università di Napoli (I)  
«Processing of high-performance composite materials»
- 17.5. A. Schausberger, Institut für Physikalische Chemie, Johannes-Kepler-Universität Linz (A)  
«Zusammenhang von Molmassenverteilung und viskoelastischen Eigenschaften von Polymerschmelzen»
- 07.6. M. Tirrell, Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of Minnesota (USA)  
«Block copolymer adsorption on solids studied via direct force measurements»
- 14.6. E.J. Kramer, Department of Materials Science and Engineering, Cornell University (USA)  
«Diffusion in polymer blends»
- 21.6. P. Schurtenberger, Institut für Polymere, ETH Zürich  
«Aggregationsverhalten und kritische Phänomene von Proteinen in Lösung»
- 28.6. R. Scordamaglia, Istituto Guido Donegani, Gruppo Montedison, Novara (I)  
«Molecular chain flexibility and phase transitions in polymers»
- 05.7. U.W. Suter, Institut für Polymere, ETH Zürich  
«Polymere und Polymerisation in superkritischen Fluiden»

Die Kolloquien finden jeweils am Dienstag um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D-28 im alten Chemiegebäude der ETH Zürich, Universitätsstrasse 6, statt. Gäste sind herzlich eingeladen. Der Eintritt ist frei.

## news from CAS

### More Topics Covered in CAS BioTech Updates Series

Chemical Abstracts Service has added three more publications to its *CAS BioTech Updates* current-awareness service on biotechnology. New titles in the service are Antibody Conjugates, Biochemical Immobilization & Biocatalytic Reactors, and DNA Formation and Repair.

The biweekly publications in the *CAS BioTech Updates* series contain abstracts of current journal articles, books, and patents on biotechnology topics selected from the *Chemical Abstracts* database along with current information on production, pricing, processes, government activities, and people in biotechnology-related areas drawn from the *CAS Chemical Industry Notes* database. Other publications in the series cover Biosensors, Environmental Biotechnology, Genetic Engineering, Pharmaceutical Applications, Agriculture, and Biopolymer Sequences.

The new Antibody Conjugates publication covers current literature on the preparation of the conjugates and their uses in disease diagnosis and therapy, including drug delivery systems. Biochemical Immobilization & Biocatalytic Reactors covers the technology and apparatus used in immobilizing microorganisms, cultured plant and animal cells, enzymes, and other biological molecules and applications of the immobilized systems for commercial purposes. DNA Formation & Repair covers all aspects of the biosynthesis and repair of DNA.

Subscriptions to CAS BioTech Updates topics are \$195 per year.

### CAS Offers New Current-Awareness File

Chemical Abstracts Service has added a new current-awareness file, *CApreviews*, to the CAS ONLINE family of databases on the STN International online information network. The new file provides early access to bibliographic information on recently published papers, patents, and other documents selected for coverage in the CAS database.

Full bibliographic data on the documents generally appear in the *CApreviews* file six to eight weeks before the abstracts and index entries for the documents appear in the CA File on STN International or are printed in *Chemical Abstracts*. Some citations appear within a few days of publication of the source documents.

Citations in *CApreviews* are selected from some 12000 journals, patents issued by 29 patent offices, and conference proceedings, symposia, and technical reports published worldwide. Searchable information in the file includes English-language titles, author names, patent assignees, corporate sources, work location, and identifying, priority, and classification information for patents and patent applications. Patent titles in the file are enhanced to better reflect the content of the patent document.

*CApreviews* is updated weekly with 7000 to 9000 new records. Records are deleted from *CApreviews* approximately three months after the full record for the document appears in the CA File on STN International. The file contains about 100000 document records at any time.

### CAS to Launch New Patent Services

Chemical Abstracts Service will add two new patent files to the CAS ONLINE family of databases on the STN International online network. The new *AgPat* and *PharmPat* files, which are expected to be available on STN by mid-year, will contain extensive information on the technical and legal content of chemical patents

related to agriculture and pharmaceuticals along with more detailed indexing of the patents than is found in other CAS databases.

The *AgPat* and *PharmPat* files are the result of extended analysis of patent documents by CAS document analysts. The files will contain abstracts of patent documents that are much more detailed than those in *Chemical Abstracts* and the CA File on STN International. The abstracts will include, in addition to a concise statement of the novelty and scope of the invention, summaries of both the dependent and independent claims of the patent, uses and advantages reported in the patent, illustrative examples, and additional detail on such matters as testing procedures, toxicity, and process conditions.

The files will include all of the indexing that appears in *Chemical Abstracts* and the CA File for the corresponding patent records plus additional index entries for all uses specified in the patent and entries for all ingredients in pharmaceutical formulations. Index entries in the new files will indicate whether the indexed information appears in the patent claims, is disclosed with supporting data, or is disclosed without supporting data.

The *AgPat* database will cover chemical patents related to agriculture and pest control, including patents on chemical methods and substances for the manipulation of genes of plants and animals of agricultural or veterinary interest and the synthesis and manufacture of agents of agricultural interest by recombinant DNA technology. *PharmPat* will cover patents related to drugs and other agents for the treatment or diagnosis of disease; chemical aspects of prosthesis, dental materials, blood preservation, and the preservation of cells, tissues or organs for transplantation; and the pharmaceutically-related use of DNA technology. Contents of both files will be selected from patent documents issued by 27 national patent offices, the European Patent Office, and the World Intellectual Property Organization with publication dates of January 1, 1987, or later.

CAS product development manager Diane Yoder said that the new patent files are a response to the requests of many users who have long urged CAS to expand the information on chemical patents in its database. "We don't have the resources at this time to do extended analysis of all of the patents we cover, so we have concentrated on two areas in which there is particularly strong interest in the patent literature", she said. "We hope eventually to extend the more detailed analysis to additional patents."

The *AgPat* and *PharmPat* files will be implemented on STN International with some special search features, including simultaneous left and right truncation, sentence-level proximity, and no stopwords in any fields. International patent classification codes will be searchable by numeric range.

CAS is also developing a database and search system for Markush structures reported in chemical patents. The Markush service is expected to be available on STN International late in 1989 or early in 1990.

For more information contact:

- Chemical Abstracts Service Customer Services  
P.O. Box 3012, Columbus, OH 43210 (USA)  
Tel.: 1-800-848-6538

## Personalia

### Geburtstage

- Ernst Aeschbach, Dr. Ing. Chem., Riehen, Mitglied des SChV, feiert am 12.05.88 den 70. Geburtstag.
- Heinz Lüssi, Dr. chem., Chur, Mitglied des SChV, feiert am 03.06.88 den 60. Geburtstag.
- Theo Meyer, Dr. Ing. Chem., Regensdorf, Mitglied des SChV, feiert am 08.06.88 den 65. Geburtstag.

## Ehrungen

*Erich Hochuli, Dr.*, Hoffmann-La Roche ZFE/MB, Basel, erhielt den «Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1987» in Anerkennung seiner Leistungen bei der «Anwendung der Metallchelate-Affinitätschromatographie zur Reinigung von Proteinen im präparativen Maßstab».

*Emil Roduner, Dr.*, Oberassistent am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich, erhielt den «Werner-Preis 1988 mit Medaille» der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft für die «Entwicklung der Myon-Spin-Rotation zu einer universellen Methode für das Studium der Struktur und des Reaktionsverhaltens freier Radikale».

*Olle W. Sørensen, Dr.*, Oberassistent am Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich, erhielt den «Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1987» für die «Entwicklung neuer Techniken der Kernresonanzspektroskopie wie z.B. COSY, SOFT-COSY und 3D Spektroskopie».

## Mitteilungen des Schweizerischen Komitees für Chemie – Comité Suisse de la Chimie (CSC)

Das Comité Suisse de la Chimie (CSC) ist die Dachorganisation von in der Schweiz tätigen Chemischen Vereinigungen. In dieser Funktion übernimmt es vor allem Aufgaben, die den Rahmen der einzelnen Mitgliedsgesellschaften übersteigen oder von allgemeinem Interesse für die Chemie sind (gesamtschweizerische Koordinationsaufgaben, insbesondere auf den Gebieten Öffentlichkeitsarbeit und Chemieunterricht; Landesvertretungen bei internationalen Organisationen wie International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Federation of European Chemical Societies (FECS) und European Chemical Conferences (EUCHEM)).

## Bericht über die FECS-Jahresversammlung 1987 in Paris

### Mitgliedschaft

Als neue Mitgliedsgesellschaften der FECS wurden die Sociedade Portuguesa de Electroquímica, die Academy of the Socialist Republic of Romania, die Chemische Gesellschaft der Deutschen Demokratischen Republik und die Asociacion Nacional de Quimicos de Espana aufgenommen. Damit sind in der FECS 37 Mitgliedsgesellschaften von 27 Ländern vereint (vgl. *Chimia* 41 (1987) 168).

### FECS Working Parties (WP)

#### ○ WP on Professional Affairs

Zwei Berichte wurden erstellt: «Image of Chemistry» und «Links between the Chemical Industry and Higher Education».

#### Die Tätigkeitsberichte der

- WP on Chemical Education
- WP on Organometallic Chemistry
- WP on Chemistry and Environment
- WP on History of Chemistry
- WP on Analytical Chemistry
- WP on Food Chemistry

wurden von der Generalversammlung (GA) genehmigt.

Dem Chairman der WP on Organometallic Chemistry, Prof. *Pasynkiewicz*, wurde für seine Verdienste als Initiator und Vorsitzender dieser WP der FECS Award überreicht.

#### ○ Discussion Group on Chemistry for Developing Countries

Die GA stimmte einem Vorschlag der Royal Society of Chemistry zu, als Sammelstelle für Informationen zu wirken. Eine formelle WP oder Meetings werden dadurch nicht benötigt.

#### ○ Neue WP

- Die Gründung der WP on *Interfacial Phenomena* wurde einstimmig beschlossen.
- Die neugegründete WP on *Electrochemistry* hat am 4./5. Februar 1987 ihre Eröffnungssitzung durchgeführt.

*Frank H. Westheimer*, Prof. em. am Department of Chemistry der Harvard University, Cambridge MA (USA), wurde von der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft mit dem Paracelsus-Preis 1988 ausgezeichnet.

## Ernennungen

*Oreste Ghisalba, Dr.*, Leiter der Gruppe «Bioreaktionen» im Bereich Bioorganische Chemie der Zentralen Forschungslaboratorien von Ciba-Geigy AG, ist zum Privatdozenten für Mikrobiologie an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel ernannt worden.

*Otto A. Stamm, Dr.*, Leiter der Patentabteilung innerhalb der Zentralen Funktion Forschung, Ciba-Geigy AG, Basel, ist von der Präsidialbehörde des Schweizerischen Handels- und Industrievereins (Vort) zum Vorsitzenden der «Kommission für geistiges Eigentum» ernannt worden.

### ○ Neue Discussion Groups

- Die Abklärungen über die *Beziehungen zwischen Hochschule und Industrie* werden durch eine Studiengruppe weiterverfolgt.
- Die GA beschloss, eine neue Discussion Group on *Chemistry in the Conservation of the Cultural Heritage* zu bilden.

### FECS Sponsorship

Die GA unterstützte einen Antrag des Councils, wonach nur FECS und nicht deren Working Parties als Sponsoren für Konferenzen auftreten dürfen.

### FECS Lecture

Die FECS Lecture 1988 (Biosynthese) wird zusammen mit BONONACHEM im Oktober 1988 in Bologna stattfinden. Prof. *A. R. Battersby* wird als Vortragender eingeladen.

### Beziehungen zu andern internationalen Organisationen

#### ○ IUPAC

Dr. *M. Williams*, der als Beobachter der IUPAC an der GA teilnahm, informierte über seine Abklärungen bezüglich Beziehungen zwischen IUPAC- und FECS-Gremien. Da alle FECS Working Parties einen europäischen Aspekt aufweisen, sind keine Duplikationen eingetreten. FECS WP werden ihre Berichte den entsprechenden IUPAC-Gruppen zukommen lassen.

#### ○ FACS

Die alle zwei Jahre durchgeführte GA der FACS fand dieses Jahr in Seoul/Korea statt. Die erste gemeinsame von FECS und FACS organisierte «Eurasian Chemical Conference» wird vom 16.–21. November 1988 in Bagdad/Irak stattfinden.

#### ○ UNESCO

Dr. *Kingston*, der als Beobachter der UNESCO an der GA teilnahm, appellierte an alle Mitgliedsgesellschaften, eine geplante Sammlung von wissenschaftlichen Publikationen für die 30 Ländern in der Welt, die praktisch nichts besitzen, tatkräftig zu unterstützen.

### Varia

Die American Chemical Society (ACS) hat sich an die Gesellschaft Österreichischer Chemiker (GÖCh) mit dem Vorschlag gewandt, in einem gemeinsamen Meeting das «Image of Chemistry» in Europa zu behandeln. Die GA war erstaunt über das Vorgehen der ACS, sich in einer Sache, die Europa betrifft, an eine einzelne Mitgliedsgesellschaft zu wenden und FECS zu ignorieren. Die ACS wird darüber informiert, und der Bericht der FECS WP on Professional Affairs «Image of Chemistry» der ACS zugestellt.

### Nächste GA

23./24. Juni 1988 in Ungarn.

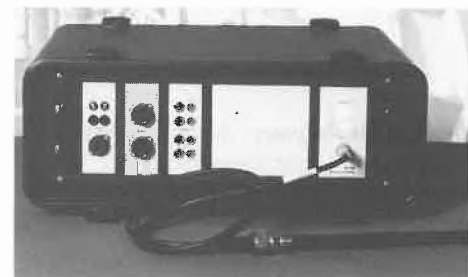
# Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

## Feuchtemessung unter Prozessbedingungen

Der Feuchteanalysator DMC-106 ist ein für Anwendungen unter industriellen Prozessbedingungen im Hochfeuchtebereich konzipiertes Messinstrument. Es wird im Produktionsbereich ebenso wie im Technikum oder im Forschungslaboratorium eingesetzt. Anwendungen findet man in der thermischen Verfahrenstechnik, Chemie, Nahrungsmittelindustrie sowie in der Kraftwerks- und Umweltschutztechnik.

Die speziell für diese Gerätefamilie entwickelte Messmethode erlaubt die direkte und temperaturunabhängige Messung der absoluten Feuchte in  $\text{g/m}^3$ . Vier verschiedene Messbereiche von 0 ... 100  $\text{g/m}^3$  bis 0 ... 1000  $\text{g/m}^3$  stehen zur Verfügung. Beim Einsatz wird der Messfühler direkt im Gasstrom montiert. Der Fühler enthält keine aktiven elektronischen Bauteile und kann deshalb Prozesstemperaturen ausgesetzt werden. Die Transmitterelektronik ist in einem IP-65 oder in einem Koffergehäuse untergebracht.

Durch das Konzept der in-situ-Messung wird in den meisten Anwendungen Wartungsfreiheit erreicht. Weder Filterreinigung noch Rekalibration sind erforderlich.



► Flexum Messtechnik AG, Hittenbergstrasse 209, CH-8636 Wald, Tel.: (055) 95 47 47.

Leserdienst 51

## Philips Schweiz: Factory Automation wird neue Geschäftsaktivität

Philips wird inskünftig den schweizerischen Markt für Fertigungsautomation aktiv bearbeiten. Der Entscheid erfolgte im Rahmen einer europaweiten Konzernstrategie. In der Schweiz stehen dabei die Segmente Elektronik und Feinmechanik im Vordergrund, welche zu den wichtigsten Wachstumsfeldern der kommenden Jahre zu zählen sind. Philips ergänzt damit seine starke Position in der Prozessautomation und stellt ein konzernweites Know-how zur Verfügung, das sich nicht nur auf Laborforschungen, sondern wesentlich auch auf praktische Erfahrungen in gegen 400 Produktionsstätten verschiedenster Art in der ganzen Welt stützt. Aus schweizerischer Sicht ist dabei vor allem die Konzerngesellschaft Faselec in Zürich zu nennen, welche als ausgesprochenes High Tech Center nicht nur produktseitig, sondern auch aus der Sicht der Fertigungsautomation Spitzenleistungen erbringt. Philips ist damit in der Lage, vom Start weg ausgereifte Leistungen und einen inhouse-erprobten after-sale-Service anzubieten. Fertigungsautomation ist so die logische Ergänzung der Leistungspalette eines Konzerns, der in allen wesentlichen Bereichen moderner Mikrotechnologie zu Hause ist und wandelnden Nachfragerbedürfnissen rasch und umfassend entsprechen kann.

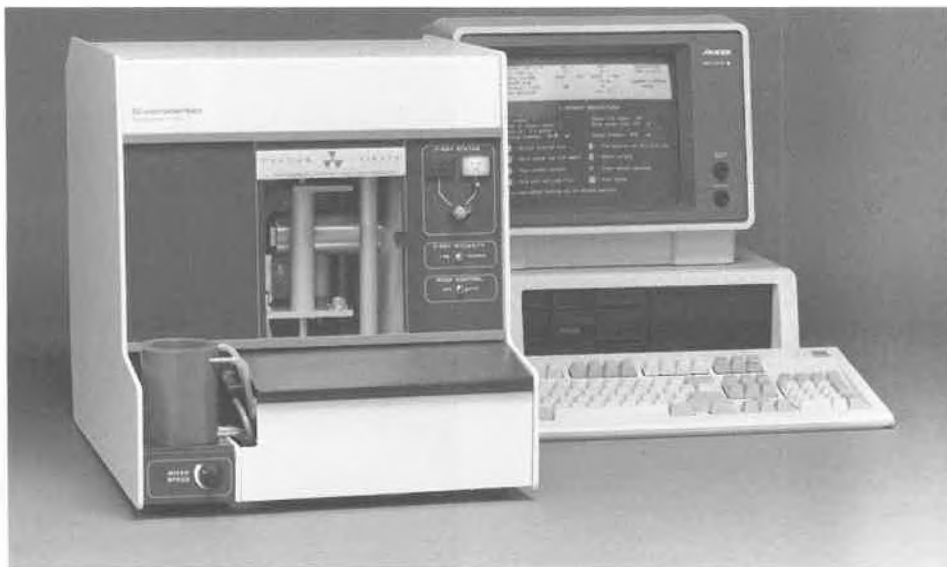
► Philips AG, Postfach, CH-8027 Zürich, Tel.: (01) 488 26 09 (A. Baer).

## Particle-Size Analyzer

Micromeritics announces the revolutionary new SediGraph 5100 particle-size analyzer. The SediGraph 5100 offers high speed analysis while maintaining the high accuracy and total sample accountability of sedimentation analysis.

The SediGraph 5100 is a fully automated sedimentation particle-size analyzer. This unique instrument provides particle-size analysis in the range of 300 to 0.1  $\mu\text{m}$ . A modern technology computer system combined with versatile software allow many previously operator intensive tasks to now be fully automated. The incorporation of a 20-megabyte fixed disk permits up to 6000 sample analyses to be maintained on-disk. Over eleven different types of graphical reports may be produced in either dot matrix or presentation quality pen plot formats. Many previously operator intensive tasks such as baseline correction and sample cell bubble elimination are completely automated in the SediGraph 5100. Overlaying up to 3 plots onto a existing plot is also fully automated.

► Micromeritics, One Micromeritics Drive, Norcross, GA 30093-1877 (USA), Tel.: (404) 662-3660, Telex: 682-7018.



Leserdienst 53

## UV/VIS-Detektor mit höchster Empfindlichkeit im gesamten Messbereich

An der Pittsburgh Conference stellte Merck den neuen UV/VIS-Detektor L-4200 vor. Das Gerät arbeitet mit einer Doppelstrahl-optik. Die Wellenlänge ist kontinuierlich einstellbar zwischen 190 und 700 nm.

L-4200 ist einer der wenigen UV/VIS-Detektoren mit zwei bereits eingebauten Lampen. Deuteriumlampe und Wolframlampe sind notwendig, um im gesamten angegebenen Messbereich mit guter Empfindlichkeit arbeiten zu können. Die Lampen sind bereits vorkonfokussiert. Die Wahl der Lichtquelle erfolgt einfach über einen kleinen Knopf auf dem Bedienungsfeld.

Die gesamte optische Bank ist in einem stabilen Aluminiumdruckgussrahmen untergebracht, so dass beim Transport ein Verstellen der Optik nicht auftreten kann, und die Empfindlichkeit des Gerätes somit nicht beeinflusst wird. Die Voraussetzung für sein gutes Signal/Rausch-Verhältnis, also für die Empfindlichkeit des Detektors, ist sein geringes Rauschen von unter  $\pm 1 \cdot 10^{-5}$  Absorptionseinheiten.

Ein Flüssigkristallanzeige dient während der Analyse zur Überprüfung der gemessenen Absorption. Ebenso kann die Lichtenergie, die auf der Probenseite wie auch der Referenzseite der Doppelstrahl-optik gemessen wird, abgelesen werden. Zur schnellen Einstellung der Basislinie dient ein über Knopfdruck oder extern zu betätigendes Autozero, das einen Wert von bis zu zwei Absorptionseinheiten abgleichen kann.

Eine Schreiber-Markierungseinrichtung, ein Messbereich-Offset und drei verschiedene Zeitkonstanten machen L-4200 zu einem flexiblen und überall einsetzbaren Gerät. Die eingebaute Durchflusszelle hat ein Volumen von 11  $\mu\text{L}$ . Sie ist vorjustiert und kann leicht gegen eine Mikrozelle (2  $\mu\text{L}$ ) oder eine semi-präparative Küvette ausgetauscht werden.

Der UV/VIS-Detektor L-4200 ist ein sehr kompaktes Modul der neuen Merck-Hitachi HPLC-Gerätelinie, das seine vielseitige Verwendbarkeit mit höchster Empfindlichkeit und guter Stabilität des optischen Systems vereint.

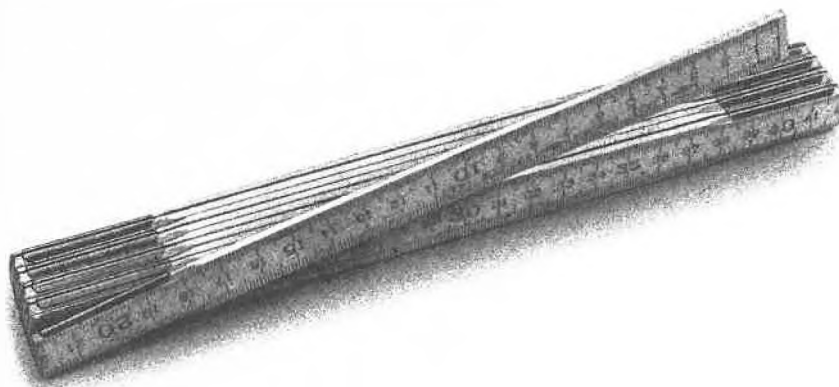


► E. Merck (Schweiz) AG, Abt. Reagenzien, Fröbelstrasse 22, CH-8029 Zürich, Tel.: (01) 55 92 33.

Leserdienst 54

## Leserdienst Nr. 18

# METER ZÄHLEN ZU UNSEREN SPEZIALITÄTEN



Die qualifizierten Fachleute unserer Instrumenten-Abteilung befassen sich mit der kompetenten Beratung, Vorführung und Installation von modernsten Labormessgeräten, wie Konduktiv-, Osmo-, Penetro-, pH-, Refrakto-, Polari-, Viskosi-, Spectrophotometer und vielen anderen -metern. Und zeigen Ihnen, warum Sie sich auf den ausgebauten ABS-Service jederzeit verlassen können. Der mit zu unseren Kundendienstleistungen nach Mess gehört.

Das ABS-Verkaufsprogramm orientiert sich an den Grundsätzen von Qualität und Wirtschaftlichkeit. Es wird ergänzt durch grosszügige Serviceleistungen, prompte Lieferbereitschaft und anwendungsbezogene Kundenberatung. Verlangen Sie weitere Unterlagen bei:

8953 Dietikon Postfach, Rüchligstrasse 20, Telefon 01 741 14 44, Telex 825 254, Telefax 01 740 66 42.  
4002 Basel Postfach, Münchensteinerstr. 87, Telefon 061 50 50 80, Telex 963 073, Telefax 061 50 57 45.  
1227 Carouge-Genève, 16 rue des Moraines, Tel. 022 42 32 00, Telefax 022 42 80 75.

ABS AUER BITTMANN SOULIÉ AG

**ABS**  
Bringt Qualität ins Labor

## WorkSystem HP 3359A für die Chromatographie

Das neue «WorkSystem» ist ein Multi-Instrument, Multi-User-System zur Erfassung, Reduzierung und Darstellung von Labordaten. Das System bietet dem Analytiker Lösungen im Bereich Labordaten-Management an, die leistungsmässig zwischen herkömmlichen Systemen auf PC-Basis und voll ausgerüsteten Laborautomationssystemen liegen. Durch sein Preis/Leistungsverhältnis wird dieses System zur optimalen Lösung für analytische Laboratorien mit hohem Probandendurchsatz, z. B. chemische Qualitätskontrolle.

Im HP 3359A wird die einfache Handhabung einer chromatographischen WorkStation mit der Leistungsfähigkeit eines Laborautomationssystems mit zentralem Datenmanagement kombiniert.

### Chromatographische Möglichkeiten

Die Software des Systems umfasst alle chromatographischen Auswertemethoden sowie weitere analytische Möglichkeiten, z. B. Multilevel-Kalibrierung, Multi-standards, etc. Proben, die innerhalb einer Sequenz zwischen zwei Standards liegen, können automatisch mit dem Mittelwert des Standards rekalkuliert werden. Zum Vergleich von Chromatogrammen können Sequenzen dreidimensional graphisch dargestellt werden.

### Analysenberichte

Das System liefert im Laboratorium schnell und ohne Programmieraufwand Berichte in vielen Formaten. Chromatogramme und Text können zu kompletten Berichten zusammengestellt werden. Zur Bedienung des WorkSystems ist der Anschluss von PC's möglich. Ein einfacher File-Transfer-Befehl erlaubt den Einsatz von PC-Software zur flexiblen Gestaltung von Rapporten auf dem HP 3359A.



### Netzwerk-Fähigkeit

Das WorkSystem besitzt eingebaute und vorbereitete Netzwerk-Eigenschaften. Es kann über LAN (Local Area Network) oder Modem mit anderen Computern kommunizieren, die den Netzwerk-Standard 802.3 der Internationalen Standard-Organisation (ISO) unterstützen.

### Weitere Möglichkeiten:

- Zentrale Speicherung von Labordaten und Methoden zur Standardisierung analytischer Methoden;
- Bildschirm-Menüs, Dialogparameter, HELP-Routinen, Fehlermeldungen können in lokaler Sprache (Französisch, Deutsch, Spanisch) implementiert werden;
- mehrere Terminals für Multi-User-Betrieb;
- extrem einfache Bedienung.

Die System-Hardware besteht aus Computern der HP 1000 A-Serie mit Anschlussmöglichkeit einer Vielzahl von Terminals und Druckern. Das WorkSystem ist menu-orientiert, d. h. alle Möglichkeiten zur Bedienung werden auf dem Bildschirm vorgegeben. Dieses Menu kann anwenderspezifisch modifiziert werden, und die Systempflege erfolgt über die einheitliche Benutzer-Schnittstelle.

► Hewlett-Packard (Schweiz) AG, Abteilung Analytik, CH-8967 Widen, Tel.: (057) 31 21 11, Telex: 828 010, Telefax: (057) 31 24 75.

Leserdienst 55

## Neuer Elektrophorese-Katalog

Der Katalog 1988-1989 von Hofer Scientific Instruments enthält auf über 170 Seiten nahezu drei Dutzend neue Produkte. Als wertvolle Ergänzung sind Theorie und praktische Übungen zur Elektrophorese in einem speziellen Kapitel zusammengefasst.

Der Katalog kann von der Generalvertretung in der Schweiz bezogen werden:

► WITFC AG, Luzernerstrasse 147, CH-6014 Littau, Tel.: (041) 57 53 57.

Leserdienst 56

## Digitales Dichtemessgerät mit Thermostat

Anton Paar KG, Graz, bringt DMA-48, ein neues digitales Dichtemessgerät mit eingebautem Thermostat und digitalem Thermometer auf den Markt. Das Gerät operiert in einem Temperaturbereich von  $-10$  bis  $+70^{\circ}\text{C}$ , misst auf  $\pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$  genau und hat eine automatische Kalibrierung. Die Anzeige ist durch die hellen, grossen Leuchtziffern gut lesbar und übersichtlich dargestellt. Die Messresultate können direkt als  $\text{g/m}^3$ , spezifisches Gewicht, relative Dichte, Konzentration, Alkoholgehalt, Erix und andere kundenspezifische Daten ausgegeben werden. Der eingebaute Thermostat erübrigt ein Wasserbad.

DMA-48 ist durch das integrierte Keyboard programmierbar; durch einen externen IBM- oder IBM-kompatiblen PC kann es automatisch operieren, wie zum Beispiel die richtige Temperatur abtasten, Konzentration-Messserien durchführen usw. Zwei RS 232 C Interfaces sind im Messgerät eingebaut.



► IG Instrumenten-Gesellschaft AG, Räfelfstrasse 32, CH-8045 Zürich, Tel.: (01) 461 33 11.

Leserdienst 57

### Leserdienst Nr. 23

## Die Fachabteilung Munitions- und Materialprüfung in Thun sucht zwei

# CHEMIKER/INNEN mit Hochschulabschluss

### 1. Leiter/in des organisch-chemischen Labors

Das Aufgabengebiet umfasst die Leitung von grösseren wissenschaftlichen Untersuchungen und technischen Abklärungen vornehmlich auf dem Gebiet der Analytik von organischen Produkten mit instrumentellen und chemischen Methoden. Dazu kommt die fachtechnische Beratung von Dienststellen der GRD auf dem Arbeitsgebiet der Laborgruppe.

Erwünscht sind Erfahrung in instrumenteller Analytik oder Physikalischer Chemie und Kenntnisse in Informatik.

### 2. Leiter/in des Fachbereiches Treibladungspulver und Raketentreibstoffe

Das Aufgabengebiet umfasst die Grundlagenuntersuchungen bezüglich Sicherheit, Stabilität, Analytik und Beratung auf diesem Gebiet.

Erwünscht sind gute analytische Kenntnisse, Kreativität und chemisch-technisches Interesse für Treibladungspulver und Raketentreibstoffe. Wesentlich sind auch Verhandlungsgeschick und Durchsetzungsvermögen.

Wir bieten Ihnen eine sorgfältige Einarbeitung, eine angenehme Arbeitsatmosphäre und fortschrittliche Anstellungsbedingungen.

Sind Sie an einer dieser abwechslungsreichen und anspruchsvollen Aufgabe interessiert? Für weitere Auskünfte stehen wir Ihnen jederzeit gerne zur Verfügung.

### GRUPPE FÜR RÜSTUNGSDIENSTE

Abt. Personelles & Administration  
Kasernenstrasse 19  
3000 Bern 25  
Tel. 031/67 57 75 A. Luginbühl

## Perkin-Elmer erwirbt Nelson Analytical durch Fusion

Die Perkin-Elmer Corporation in Norwalk, CT und Nelson Analytical Inc. in Cupertino, CA haben vereinbart, dass das erstgenannte Unternehmen das zweitgenannte durch eine Fusion erwerben wird. Perkin-Elmer ist der grösste und weltweit führende Hersteller analytischer Instrumente, und Nelson ist einer der Haupthersteller von Chromatographie-Datenauswertungssystemen.

Nach der Fusion wird sich die Perkin-Elmer Nelson Systems Inc., eine Perkin-Elmer Tochterfirma, vor allem auf den weiteren Ausbau der Marktstellung in Laborautomation und -integration konzentrieren. Die Firma wird durch *David C. Nelson*, den Gründer von Nelson Analytical, geleitet und wird die bestehende Organisation von Nelson und Perkin-Elmer's Laborautomationsgruppe umfassen.

Neben analytischen Instrumenten produziert Perkin-Elmer auch Halbleiter-Herstellungsmaschinen, Systeme für Oberflächen-Technik, Flugleitsysteme sowie Elektro-optische Geräte und Computer. Der Jahresumsatz beträgt ca. 1.3 Mia \$.

► Perkin-Elmer AG, Kohlrainstrasse 10, CH-8700 Küsnacht, Tel.: (01) 913 31 11.

Leserdienst 58



## Repipet-Dispenser

Die Repipet-Dispenser von Labindustries sind aus Brand-Glas, weshalb sie für alle Flüssigkeiten – ausgenommen Flußsäure (HF) – benutzt werden können, da nur Glas und Teflon mit dem Reagens in Kontakt kommen. So sind sie beispielsweise für konzentrierte Säuren, Alkalien oder chlorierte Kohlenwasserstoffe verwendbar. Jeder Skalenwert kann exakt eingestellt werden, da alle Dispenser mit einem Vergrößerungs-Indikator ausgerüstet sind. Alle Dispenser sind auch in braunem Lichtschutzglas erhältlich.



► Infochroma AG, Baarerstrasse 57, CH-6300 Zug, Tel.: (042) 21 22 88.

Leserdienst 59

## Das perfekte Filter-Integritätstest-System

Die Membranfiltration von Flüssigkeiten und Gasen in der pharmazeutischen Industrie und Elektronik erfordert Systeme mit höchster Filtrationssicherheit. Der neue Sartocheck II von Sartorius ist ein automatisch, elektropneumatisch arbeitendes Filter-Integritätstest-System. Er misst den Druckhaltetest, die Diffusion, den Bubble-Point, das Volumen des Systems bis zur Membrane, und dies alles auf der unsterilen Seite. Der Sartocheck II ist leicht bedienbar, programmierbar

und spritzwasserdicht – er protokolliert, „denkt mit“, bietet Datenschutz, Sicherheit und Komfort. Im Abonnement prüfen die spezialisierten Service-Techniker der IG periodisch die Geräte auf Funktion und Genauigkeit. Das Handbuch «Wichtige Aspekte zur Integritätsprüfung von Membranfiltrationssystemen» von *H. Träger*, Sartorius, ist auf Anfrage erhältlich bei

► IG Instrumenten-Gesellschaft AG, Räfelstrasse 32, CH-8045 Zürich, Tel.: (01) 461 33 11.

Leserdienst 60

## Mess- und Regeltechnik: Dulcometer®

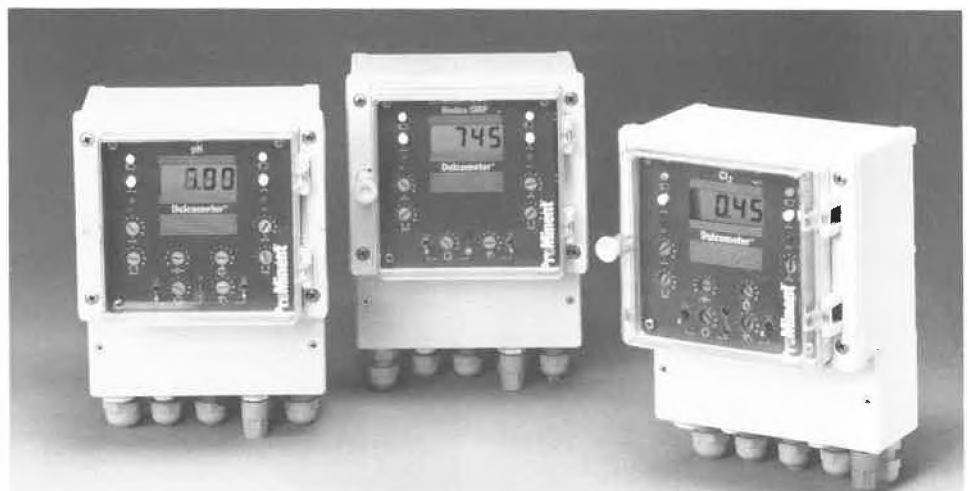
Für Sicherheit in der Verfahrenstechnik sind die Messergebnisse von besonderer Bedeutung. Mit den auf das System abgestimmten Dulcostest® pH- und Redox-Messketten, Temperatursensoren, Chlor-, Chloridoxid- und Leitfähigkeitsmesszellen ist eine zuverlässige Messung gewährleistet. Von Vorteil ist hierbei, dass alle pH- und Redox-Messgeräte mit einem symmetrischen Eingang ausgestattet sind, bei dem das Signal der Referenzelektrode nicht auf Gerätegrund, sondern auf einen separaten Operationsverstärker geführt wird. In Verbindung mit dem Flüssigkeitsbezugs-potential besteht die Möglichkeit, Störspannungen weitgehend zu unterdrücken. Im weiteren wird als Eingangsverstärker für die Messelektrode (Glas oder Metall) ein qualitativ höchstwertiger IC verwendet, dessen hoher Eingangswiderstand ( $> 5 \cdot 10^{12} \Omega$ ) auf Jahre hinaus garantiert wird. Dies ergibt eine hohe Messgenauigkeit, speziell bei Messung mit hochohmigen pH-Glaselektroden.

Alle pH-, Redox-, Chlor- und Chlordioxidmessgeräte haben eingangsseitig eine Wechselspannungs-Stör- unterdrückung, bei der Störfrequenzen, die grösser als 1 Hz sind, aus dem Meßsignal herausgefiltert werden. Die Kombination der erwähnten Massnahmen lässt grosse Kabellängen bei der pH-Messung zu, ohne dass vor Ort ein Impedanzwandler erforderlich ist.

Leitfähigkeitsmessverstärker sind mit unterschiedlichen Messfrequenzen und -spannungen ausgerüstet. Sie haben in der Signalverarbeitung eine sogenannte «phasenempfindliche Gleichrichtung», womit parasitäre Störeffekte ausgeschaltet sind. Auch die Signalstromausgänge sind mit einer galvanischen Trennung ausgerüstet, womit Messprobleme durch Folgegeräte weitgehend entfallen. Die Signalstromausgänge sind von 0 ... 20 auf 4 ... 20 mA umschaltbar.

► ProMinent Dosiertechnik AG, Trockenloostrasse 85, CH-8105 Regensdorf, Tel.: (01) 840 53 80.

Leserdienst 61



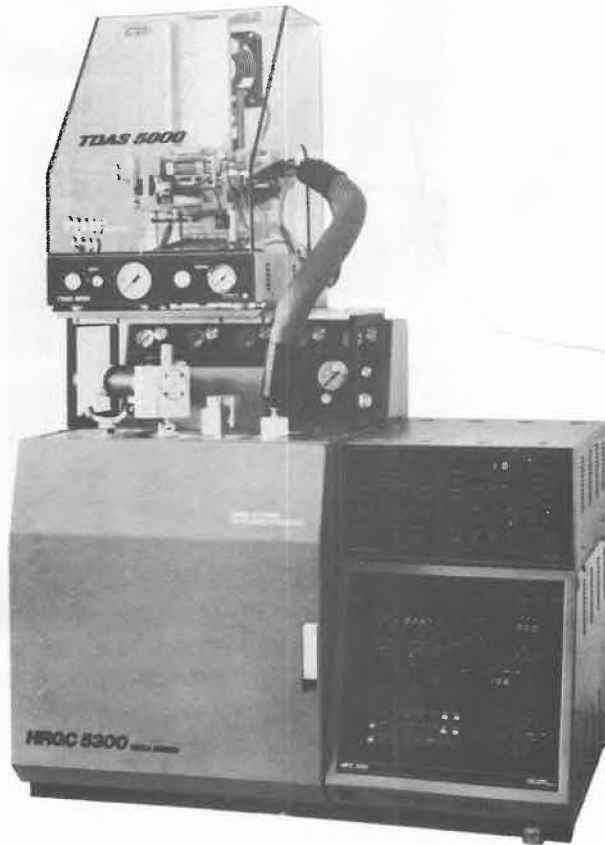
## Probengeber TDAS-5000 für die automatische Thermodesorption

Wichtigstes Aufgabengebiet der thermischen Desorption von entsprechenden Prüfröhrchen ist die Überwachung der maximalen Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert). Die Methode eignet sich auch zur Bestimmung von organischen Verunreinigungen in sowohl Trink- als auch Abwasser nach Adsorption an Tenax- oder Aktivkohlefilter. Dazu lassen sich auch die A-Kohlefilter der CLSA (Closed Loop Stripping Analysis) einsetzen, die eine vielfache Anreicherung (1:100 000 bis 1:1 000 000) von Spuren ermöglicht. Andere Einsatzmöglichkeiten sind die Bestimmung von Monomeren in Polymeren oder auch die direkte Analyse von schmutzigen Proben. Der TDAS 5000 weist eine Kapazität von 30 Proben auf. Die kompakte Bauweise und der variable Montagerahmen des Probengebers erlauben die Montage auch auf Gaschromatographen älterer Serien und auf Fremdgeräte.

Zum Funktionsprinzip: Das Probenröhrchen aus Glas wird aus dem Magazin in den Heizblock transportiert. Dann wird über ein Bypass-Ventil die Luft herausgespült und durch Trägergas ersetzt. Es folgt das Hochheizen im geschlossenen Zustand und das Auspülen mit Trägergas. Der Transfer zur gepackten oder auch Kapillarsäule erfolgt über eine desaktivierte Fused-Silica-Leitung. Mögliche Peakverbreiterung bei Verwendung von Kapillarsäulen wird durch Dickfilmsäulen (2–5 µm) oder kryogene Fokussierung (Cold Trap) verhindert. Die mikroprozessorgesteuerte Kontrolleinheit dient zur Eingabe und Überwachung der Temperatur des Desorptionsofens und der Transferleitung, der Zeitfunktionen und als Interface für Integrations- und Computersysteme.

► Brechbühler AG, Steinwiesenstrasse 3, CH-8952 Schlieren, Tel.: (01) 730 48 25, Telex: 827787, Telefax: (01) 730 61 41.

Leserdienst 62



## Neue Software-Version 1.8 des Perkin-Elmer LIMS

Die Software-Version 1.8 bietet einige wesentliche Ergänzungen zu den bereits existierenden LIMS Software-Modulen:

1. Erweiterte Möglichkeiten zur Generierung von Arbeitslisten
  - Qualitäts-Kontroll-Proben: Blindproben, Standardproben und Kalibrierungsproben können in die Arbeitsliste automatisch eingebaut und in der Standard-Analysenprozedur verlangt werden;
  - die Arbeitslisten definieren nicht nur die Sequenz der effektiven Proben, sondern auch die Sequenz von Blind-, Standard- und Kalibrierungsproben.
2. Erweitertes Resultateingabemodul:
  - Resultateingabe nach vordefinierten Arbeitslisten;
  - gleichzeitig Berechnung von Qualitätskalkulationen;
  - Resultate werden automatisch mit vorgegebenen Spezifikationen verglichen;
  - zusätzlicher Plausibilitätstest;
  - automatische Überprüfung der Geräte-Detektionslimiten;
  - automatische Übergabe von Resultaten direkt von Geräten aus mit Template-Funktionen (Reportmasken).

Die Chromatographie-Labor-Automations-Software (CLAS), lässt sich vollständig in die LIMS-Umgebung einbetten. CLAS kann jedoch ebenfalls als unabhängiges System implementiert werden für Laboratorien, in denen vor allem die Chromatographie wichtig ist. In Version 1.8 sind ebenfalls für CLAS neue Anwendungen verfügbar:

- Bis zu 72 simultane Kanäle;
- automatische Übertragung der Resultate in die Datenbank;
- Datenbank auch bei CLAS-only-Systemen;
- Trendanalysen (graphisch und tabellarisch);
- Mittelwertbildung, Berechnung der Standardabweichung, Qualitätskontroll-Überwachung;
- Multilevel-Kalibrierung für nichtlineare Systeme (interaktiv oder automatisch in einer Sequenz);
- Gel permeation-Software (GPC).

► Perkin-Elmer AG, Kohlrainstrasse 10, CH-8700 Küssnacht, Tel.: (01) 913 31 11.

Leserdienst 63

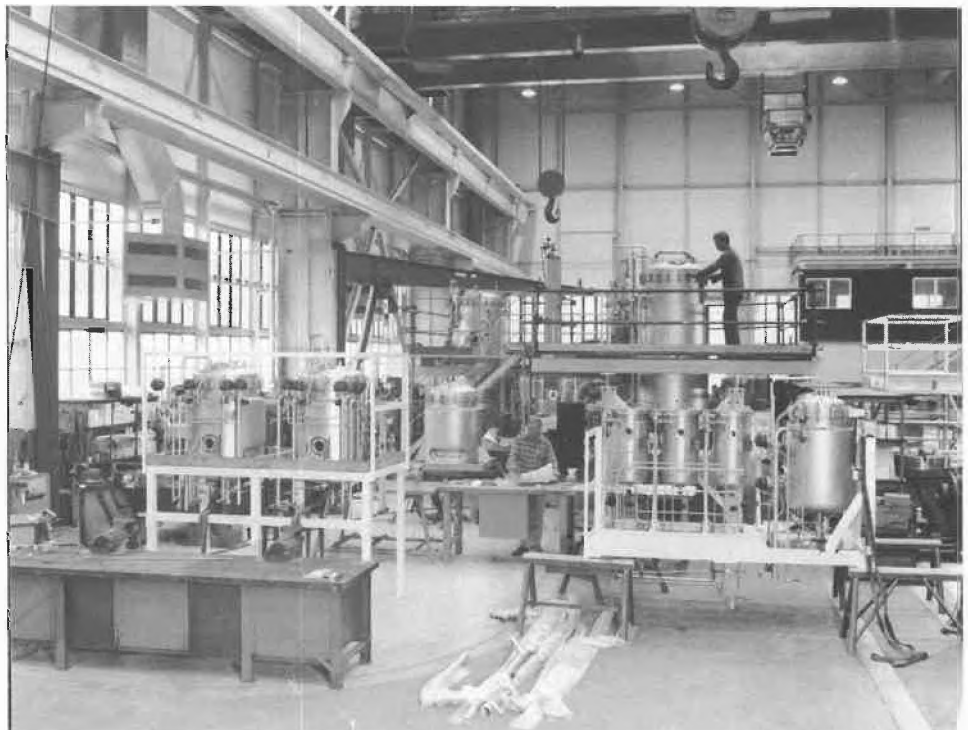
## Vom Fermenter bis zur elektronischen Steuerung alles aus einer Hand

Dem steigenden Bedarf nach Anlagen und Ausrüstung in verschiedensten Gebieten der Biotechnik trägt MBR Rechnung durch Erweiterung des Angebots an Bioreaktoren und zugehörigen elektronischen Steuerungen. Neben Labor- und Laborpilotanlagen werden nun auch immer mehr Pilot- und Produktionsanlagen im Werk Wetzikon und beim Mutterhaus Sulzer in

Winterthur gefertigt. Beim Erfüllen der zunehmenden höheren Anforderungen in der Biotechnologie profitiert MBR von den Erfahrungen des Gesamtkonzerns bei Konstruktion und Fertigung hochwertiger Maschinen, Apparate und Geräte. Aufgrund des umfangreichen Know-how beim Abwickeln von Grossprojekten nehmen Auslegung und Bau (Engineering) von Gesamtanlagen eine zentrale Stelle ein.

► MBR Bio Reactor AG, Werkstrasse 4, CH-8620 Wetzikon, Tel.: (01) 930 78 06.

Leserdienst 64



## Major Breakthroughs in Electrosynthesis Technology

The world's first laboratory scale electrolyzer to be modelled on proven commercial scale electrochemical cell technology is being launched by ICI at Achema (Stand no. 03-5 in Hall 4.1).

The FM01-LC electrolyzer is ideal for technologists looking to run realistic laboratory trials and development work aimed towards using electrosynthesis process technology, especially in the production of pharmaceutical, agro-chemical, and other fine chemical products that are either costly or difficult to manufacture using conventional wet chemistry.

A key feature of the FM01-LC is that it has been designed to produce results which can be easily and fully scaled up to run on a fully fledged and proven electrolyzer, the ICI FM21, which has been in operation worldwide for several years at a wide variety of chemical plants.

Using a similar modular construction to the commercial scale FM21 plant, the new laboratory electrolyzer has a projected electrode area of only 0.0064 m<sup>2</sup> and works on the same principles as used in the FM21 version which has a 0.21 m<sup>2</sup> projected electrode area.

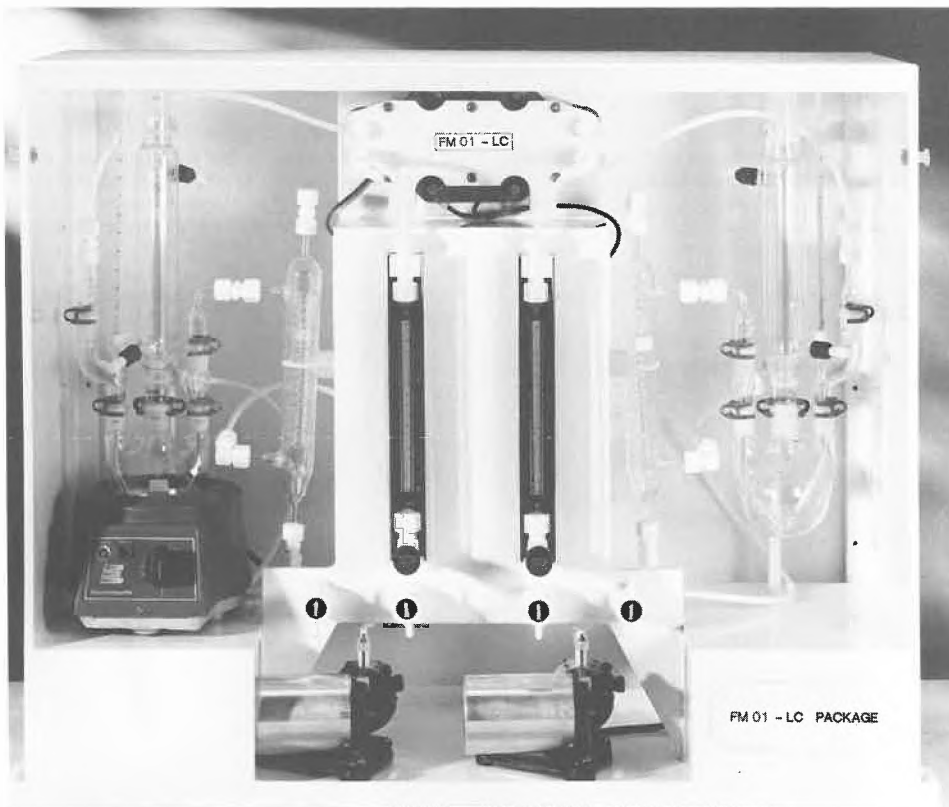
The new electrolyzer, which can be supplied complete with its own power supply, pumps, and other required equipment for immediate use has many features in common with the larger version. This makes it ideal for any research and development work aimed at being a precursor to a commercial scale process as well as for university/college research programmes.

The FM01-LC allows companies to gain confidence in adopting or refining an electrosynthesis process, without costly field trials or pilot scale work involving tonnes of chemicals, in the full knowledge that the results can be upgraded to production tonnages with the minimum of fuss and engineering changes.

Also on show for the first time at Achema will be ICI's latest commercial scale electrolyzer, the FM21-SP, which has been specially developed as a general purpose electrolyzer to produce chemicals more cost effectively.

The FM21-SP is ideal for both large and small scale production and the electrolyzer's design caters for a wide range of electrosynthesis processes. Small to large flow rates and low to high temperatures can be handled as can low to high current densities and pressures of up to 4 bar. Being the UK's premier supplier of electrolyzers, the company is able to provide a wide range of electrolyzer fabrication materials including electrodes and their coatings, gaskets, turbulence promoters, and separators.

The cell circuit which uses the FM21-SP monopolar design leads to low voltages and high circuit amperages thereby providing safer operation. A major benefit of the electrolyzer's design enables single electrolyzers to be switched in and out simply and inexpensively while maintaining cellroom production. The FM21-SP's de-



sign enables great process flexibility, long life, and handling simplicity, resulting in reduced operating costs and lower capital requirements.

"A key benefit of electrosynthesis is that the electron is the cheapest pure redox reagent and the FM21-SP allows chemists to use electrons in the process to be highly selective during a chemical reaction. In this way very discrete chemical changes can be carried out simply, economically, and in an environmentally attractive manner which is very difficult to achieve using conventional wet chemical methods", explained Ray Alford, a business manager within ICI's Electrochemical Technology Business.

To meet the various electrosynthesis requirements ICI offers a wide selection of materials for electrodes, gaskets, and turbulence promoters. Electrodes, for example, are available in a number of configurations including flat plate, blade form, and expanded metal with enhanced surface area options. A choice of electrode materials is also available including titanium, nickel, copper, lead, aluminium, zirconium, carbon steel, stainless steel, zinc, niobium, and various alloys.

Substrates can be coated from a range of ICI MET coatings.

Gaskets used in the FM21-SP are compression moulded for accuracy and reproducibility. They are available in any form of recognized elastomers including EPDM, Viton, Hypalon butyl, and neoprene depending on application requirements.

The FM21-SP may operate at any pressure between 0.8 and 4.0 bar at current densities of up to 6 kA/m<sup>2</sup>.

A world leader in and a major user of electrosynthesis technology, ICI is able not only to supply the necessary equipment but also to back this with an excellent technical sales support service. The company, for example, has more than 100 technologists of all disciplines working on electrosynthesis projects.

► Dr. R. Alford, Electrochemical Technology Business, Chlor-Chemicals, ICI Chemicals and Polymers Group, PO Box 7, Winnington, Northwich, Cheshire, CW8 4DJ; Tel.: UK 606 705233, Telefax: UK 606 79809, Telex: 629655 ICIMOH G.

Leserdienst 65

## Das Labordaten-Management-System LIMS 2000 von Perkin-Elmer läuft nun auch auf dem VAX-DEC-Computer

Mit den über 300 weltweit installierten Anlagen ist LIMS 2000 von Perkin-Elmer eines der bekanntesten und erfolgreichsten Labordaten-Management-Systeme. Auf Wunsch zahlreicher Laboratorien und Labor-Datenverarbeitungsabteilungen hat Perkin-Elmer nunmehr eine verbesserte Version von LIMS 2000 hergestellt. Diese mit LIMS 2000 VX bezeichnete Version ist mit der Computerreihe VAX von Digital Equipment Corporation und der 3200-Minicomputerreihe von Concurrent Computer Corporation kompatibel. Damit werden Hardware-Kompatibilitäts-Probleme, mit denen sich die Labors bisher allenfalls befassen mussten, eliminiert. Dadurch wird auch die Kommunikation mit anderen Abteilungen, die bereits VAX-System-Software für die Datenverarbeitung mit LIMS verwenden, vereinfacht.

Jedes Laboratorium ist in seiner Art einzigartig; die Bedürfnisse und Betriebsabläufe sind daher auch unterschiedlich. Perkin-Elmer wird die Software kundenspezifisch herstellen und damit jedem Labor eine vollständige Problemlösung liefern. Ein kundenspezifisches System bedeutet eine bessere Akzeptanz der Software, da das Labor nicht auf die Gegebenheiten

von LIMS abgestimmt werden muss. Zur Vollautomatisierung eines Labors können Instrumente unterschiedlicher Hersteller an das LIMS 2000 VX angeschlossen werden.

Perkin-Elmer hat das Modul zur Rapportgenerierung von LIMS 2000 VX erweitert, was eine noch grössere Flexibilität in der Berichterstattung ergibt. LIMS 2000 VX ist überdies weitgehend konfigurierbar. Dies bedeutet, dass der Verwender kundenspezifische Menüs gestalten und eigene Programme schreiben kann.

Mit der bedeutenden Basis von über 300 weltweit installierten Anlagen und dem weltweit verwendeten Programmpaket CLAS (Chromatographie-Automatisierungssystem) besitzt das Unternehmen Perkin-Elmer ein ansehnliches Erfahrungspotential auf diesem Gebiet. Bei Perkin-Elmer findet der Kunde während der ganzen Lebensdauer eines Systems eine kompetente Unterstützung.

LIMS 2000 VX wurde anlässlich des Analytiker-Symposiums «Total Laboratory 88» vom 18.-21. April 1988 im Anugraha Conference Centre, Windsor, Berkshire dem Markt vorgestellt.

► Perkin-Elmer AG, Kohlrainstrasse 10, CH-8700 Küssnacht, Tel.: (01) 913 31 11.

Leserdienst 67

## «Matthey Katalog und Handbuch» Neue deutschsprachige Ausgabe 1987/88

Basierend auf dem weltweiten Forschungspotential der Johnson Matthey PLC produziert und liefert Matthey Catalogue Sales: 4000+ Produkte für die Materialwissenschaften

Obwohl Johnson Matthey am besten bekannt ist durch Herstellung und Raffination von Edelmetallen, sind ihre Aktivitäten nicht auf diese Gebiete beschränkt. Zu den Spezialgebieten, die in der letzten Auflage des Kataloges behandelt werden, gehören:

- Feinchemikalien
- Produkte für chemische und physikalische Analysen
- Anorganische Reagentien
- Seltenerdmetalle und Verbindungen
- Metallhalbzeug
- Hochreine Materialien
- Edelmetalle und Verbindungen
- Platin-Laborgeräte
- Apparate
- Katalysatoren

► Johnson Matthey & Brandenberger AG, Glattalstrasse 18, CH-8052 Zürich, Tel.: 30244 88.

Leserdienst 66

### Vollautomatische Stickstoff-/Protein-Bestimmung mit hoher Genauigkeit

Der Stickstoffanalysator *macro N* ermöglicht die umweltfreundliche und kostengünstige Bestimmung des Stickstoff- bzw. Proteingehalts in Probenmengen bis zu 2 Gramm mit einer relativen Genauigkeit von besser als 0.5%. Sein extrem grosser dynamischer Messbereich erstreckt sich von 0.1 mg bis 250 mg Stickstoff absolut. Haupteinsatzgebiete des Analysators sind z. B. Stickstoff-/Proteinbestimmungen in Lebensmitteln, Futterpflanzen, chemischen Produkten und Rohstoffen.

Zur Analyse wird die Probe bei 1100°C in Sauerstoff verbrannt. Die entstehenden Stickstoffoxide wer-

den zu Stickstoff reduziert und mit einer Wärmeleitfähigkeitsmesszelle nachgewiesen. Für die Analyse, die in etwa 7 Minuten abläuft, werden keine teuren Verbrauchsmaterialien benötigt. Als Trägergas dient Kohlendioxid, umweltschädigende Chemikalien sind nicht erforderlich. Auch die Probenziegel können wiederverwendet werden. In das vollautomatisch arbeitende Gerät ist ein 90-Probenwechsler integriert. Ein Personal Computer steuert den Analysenablauf und verarbeitet die Messwerte zu einem kompletten Analysenprotokoll.

► W. C. Heraeus GmbH, Produktbereich Elektrowärme, Postfach 1553, D-6450 Hanau 1.

Leserdienst 68



### OMEGA-2

Das neue Datenerfassungs- und -auswertungssystem OMEGA-2 von Perkin-Elmer basiert auf einem PC-System und wurde für die ganz speziellen Bedürfnisse moderner Chromatographie-Auswertungen entwickelt – von der Messwerterfassung bis zum Endrapport.

Das System OMEGA-2 beinhaltet einen unabhängigen Co-Prozessor-Einschub. Dieser Einschub, die sogenannte C-Maschine, wurde von Perkin-Elmer speziell für die LC- und GC-Anwendungen entwickelt. Es unterstützt paralleles Verarbeiten und Multitasking und ermöglicht dem Benutzer, gleichzeitig eine Methode zu entwickeln, Daten zu erfassen und

Rapporte zu drucken. Der Einschub erweitert gleichzeitig das Memory des PC's und erlaubt eine wesentlich grössere Verarbeitungsgeschwindigkeit.

Der OMEGA-2-Arbeitsrechner unterstützt die meisten LC- und GC-Systeme und kann gleichzeitig zwei unabhängige Geräte kontrollieren. Dabei werden die Daten von beiden Geräten gleichzeitig und sofort auf der Festplatte gespeichert; dadurch wird die Gefahr von Datenverlusten oder einer Datenkorruption minimiert.

Die Arbeitsumgebung ist sehr benutzerfreundlich geschrieben und verwendet eine «Maus» zur Anwahl von Funktionen in «Pull Down Menus» und zur Verarbeitung der Graphiken.

Ein Rapport-Formatierungs-Programm erlaubt es, die Resultate in beliebigen Formaten zu präsentieren.

### Ein Nachschlagewerk besonderer Art

Rund 1500 Seiten umfasst der soeben erschienene neue Fluka-Katalog 1988/89; er gibt in übersichtlicher Form detaillierte Informationen über 11000 Chemikalien, Biochemikalien und Reagentien des umfassenden Verkaufsprogramms der Fluka Chemie AG.



Das Nachschlagewerk ist durch die neue Gestaltung noch übersichtlicher geworden und enthält über 800 neue Produkte. Der Informationsgehalt konnte nochmals entscheidend verbessert werden. So finden Chemiker und Biochemiker noch mehr Synonyma und Literaturangaben in dieser neuen Ausgabe. Besonders wertvoll sind dabei die Beilstein-Zitate. Den Benutzern dieses Werkes werden natürlich auch die Fieser- und Merck-Index-Verweise sehr nützlich sein. Die vielen neuen Strukturformeln und die zusätzlichen Synonyma erleichtern die genaue Identifizierung der Produkte wesentlich.

Der Katalog ist gut strukturiert. Die Biochemikalien sind im grünen Vorspann zusammengefasst. Im blauen Anhang findet der Benutzer die verschiedenen Fluka-Spezialitäten in übersichtlicher Form geordnet, z. B. chirale Synthesebausteine, Ionophore für ionenselektive Elektroden, polymer-gebundene Reagentien, Silylierungsreagentien, Schutzgruppenreagentien usw.

Der Katalog empfiehlt sich nicht zuletzt wegen seiner umfassenden Informationen als ein Nachschlagewerk besonderer Art für Chemiker, Biochemiker, Laboranten und Techniker.

► Fluka Chemie AG, Industriestrasse 25, CH-9470 Buchs, Tel.: (085) 69511.

Leserdienst 70

Gleichzeitig besteht ein BASIC Interface zu den Endresultaten und erlaubt deshalb standardmässig, weitere Berechnungen mit den Resultaten durchzuführen. Alle speziellen Anforderungen an einen Endrapport können dadurch erfüllt werden.

Ein Programmteil ermöglicht es, lange Sequenzen zu erstellen, welche automatisch abgearbeitet werden. Dabei kann jede Probe unterschiedlich integriert werden, und Kalibrationen mit Standardlösungen können während der Sequenz automatisch durchgeführt werden.

► Perkin-Elmer AG, CH-8700 Küsnacht, Kohlrainstrasse 10, Tel.: (01) 913 31 11, Telex: 82 57 46.

Leserdienst 69

**ERWEITERTES  
EDITORIAL**

**TOPICAL  
COMMENTARY**

# Dekontamination von mit anthropogenen Stoffen verunreinigtem Grundwasser und Boden (Altlastensanierung)

André Bachmann\*



*André Bachmann: Geboren 1950 in Rüti, Kanton Zürich. Studium des Bauingenieurwesens an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich; Dipl. Bau-Ing. ETH 1977. Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Eidgenössischen Anstalt für Wasser, Abwasser und Gewässerschutz (EAWAG) 1977–1978. Ausbildung in Environmental Engineering and Science an der Stanford University (USA); Ph.D. 1985. 1985–1987 Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Projektleiter (Bioreaktor für Bodendekontamination) am Department of Microbiology der Agricultural University Wageningen (Niederlande). – Seit 1987 Leiter des Projektbereichs Altlastensanierung und Abwassertechnik bei EWI Elektrowatt Ingenieurunternehmung AG, Zürich.*

## **Denn sie ruhen nicht in Frieden**

Der Begriff «Altlasten» kann als «Ablagerungen von Abfällen wie auch Standorte stillgelegter Produktionsstätten mit umweltgefährdenden Stoffen sowie der daraus resultierenden Boden- und Grundwasserverschmutzungen» definiert werden.

Auch in der Schweiz werden seit vielen Jahren Altlasten durch kantonale Stellen und private Unternehmungen bearbeitet. Hierzu gehören Ölverunreinigungen, Belastungen unterhalb industrieller Anlagen wie z. B. Chemiefabriken und Gaswerke,

Abfalldeponien und in neuerer Zeit zusätzlich Verunreinigungen der Grundwasserträger durch chlorierte Lösemittel. Die Aufdeckung der Kontaminationen erfolgte jedoch in der Regel mehr oder weniger zufällig – vor allem, wenn Trinkwasserfassungen beeinträchtigt wurden. Die Sanierung beschränkte sich im allgemeinen auf eine Umlagerung oder bestenfalls thermische Behandlung der kontaminierten Böden sowie auf Behandlung der kontaminierten Grundwässer mittels Aktivkohle. Gefehlt hat bis anhin ein Konzept zur systematischen Untersuchung und Sanierung dieser Verunreinigungen unserer Umwelt. Die nun in mehreren Kantonen geplante Erstellung von sogenannten Altlasten-Katastern verspricht, ein erster Schritt zu einer weit besseren Erfassung und Beurteilung der durch Deponien sowie durch Industrie und Gewerbe verursachten Verschmutzungen des Untergrundes und des Grundwassers zu sein. Zweifellos wird hierbei zusätzlich zu den schon bekannten Fällen eine Serie von problematischen Altlasten entdeckt werden.

Es ist notwendig, das Problem der Altlasten in seiner Gesamtheit zu betrachten. Deshalb wurde am 29. April 1988 im Kongresshaus Zürich eine Fachtagung zu diesem Thema veranstaltet, die wissenschaftliche, technische und auch politische Aspekte der Altlastproblematik verdeutlicht hat. Im folgenden soll eine Zusammenfassung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Diskussionspunkte wiedergegeben werden. Zusätzlich werden zwei Programme zur Förderung der Altlastensanierung im Ausland vorgestellt sowie die Gründung eines Forums zur Förderung der Altlastensanierung in der Schweiz vorgeschlagen.

## **Wissenschaftlich-technische Grundlagen**

Das physikalisch-chemische Verhalten von organischen und anorganischen Fremdstoffen im Boden und im Grund-

wasser kann durch relativ einfache Gesetzmässigkeiten beschrieben werden. Für ungeladene Moleküle beispielsweise spielt einerseits der Gehalt an organischem Material des Grundwasserträgers eine wichtige Rolle; andererseits steuert in einer ersten Näherung die Wasserlöslichkeit des Moleküls das Adsorptionsverhalten gegenüber den festen Phasen. Modellvorstellungen der ablaufenden Verteilungsvorgänge ermöglichen eine zuverlässige Beurteilung der «Auswaschbarkeit», d. h. der Mobilität von Chemikalien.

Beim mikrobiologischen Abbau organischer anthropogener Stoffe können verschiedene Metaboliten entstehen. Die Produkte des vollständigen Abbaus sind ausschliesslich anorganische Moleküle und Ionen wie z. B. Kohlensäure, Wasser, Chloride etc. Bei der teilweisen Mineralisation, auch oft unvollständige Mineralisation genannt, entstehen organische Zwischenprodukte, die in ihrem chemischen und biologischen Verhalten bisweilen sehr stark von dem der «Muttersubstanz» abweichen können. Die Abbaubarkeit und die endgültige Zusammensetzung der Produkte wird durch drei Faktoren bestimmt, nämlich erstens die chemische Struktur der Verbindung, zweitens die Umweltbedingungen und drittens das Vorkommen einer gewissen mikrobiellen Population oder Biozönose. Die Zusammensetzung dieser Population ist jedoch das Resultat einer Selektion, die auf den Faktoren eins und zwei basiert. Die erfolgreiche Anpassung einer mikrobiellen Biozönose an einen in ihrem Milieu neuen anthropogenen Stoff kann je nach Verbindung Stunden, oft Tage oder Monate dauern. Dabei ist Voraussetzung, dass das «neue» Molekül abbaubar ist und die Umweltbedingungen die speziellen Bedürfnisse der neuen Population erfüllen.

Die Analytik anthropogener Stoffe im Boden verfügt heute über sehr leistungsfähige Bestimmungsmethoden, die den spezifischen und empfindlichen Nachweis einer Vielzahl organischer Umweltchemikalien ermöglichen. Die Trennverfahren

\* Korrespondenz: Dr. A. Bachmann  
EWI Elektrowatt Ingenieurunternehmung AG  
Bellerivestrasse 36  
CH-8022 Zürich

fussen weitgehend auf der hochauflösenden Chromatographie (HRGC und HPLC) nach selektiven Anreicherungen aus der Wasser- oder Bodenmatrix. Verschiedene Detektoren und insbesondere die direkt gekoppelte Massenspektrometrie sind wichtige Werkzeuge des Umweltanalytikers. Es darf aber nicht übersehen werden, dass auch die modernsten Arbeitsmethoden immer nur ein begrenztes «analytisches Fenster» öffnen und keinesfalls zu einer vollständigen Erfassung der vorhandenen Schmutzstoffe führen.

Das Problem der Altlasten kann grundsätzlich in drei Schritten angegangen werden: Erfassung, Klassifizierung, Sanierung.

### *Erfassung von Altlasten*

Dieser erste Schritt umfasst vor allem Tätigkeiten wie Auswerten von einschlägigen Akten, alten Karten und Photographien aus der Luft, Datenerhebung mittels Fragebogen und Umhören bei Privaten, sowie Besuche der Lokalitäten. Das Ziel solcher Bemühungen ist das Erstellen sogenannter Altlasten-Kataster. Oft ist es zweckmässig, die so erarbeiteten Informationen auf einer Computerdatenbank zu speichern, welche diese auch kartographisch darstellen kann.

Die Erfassung der Altlasten ist die einfachste Tätigkeitsphase. Man verfügt denn auch im In- und Ausland schon über umfassende Erfahrungen auf diesem Gebiet. In der Bundesrepublik Deutschland wird inzwischen in allen Bundesländern (in der Regel EDV-gestützt) auf kommunaler wie auf Länderebene die Erfassung von Verdachtsflächen durchgeführt. Allerdings erfolgt die Erfassung von Altstandorten und kontaminierten Standorten gegenüber der von Altablagerungen noch nachrangig. In der Schweiz sind systematische Arbeiten zur Altlastenerfassung begonnen worden; als Pionier hat der Kanton Aargau diese bereits abgeschlossen.

### *Klassifizierung von Altlasten*

Im nächsten Schritt wird eine Klassifizierung der anfangs erarbeiteten Daten vorgenommen. Dies kann in drei Etappen realisiert werden, nämlich in einer groben Erstbewertung, einer Untersuchung sowie einer Beurteilung der Altlast.

Die Klassifizierung der Altlasten ist vielfach komplizierter als die Erfassung. Es fehlt denn auch ein einheitliches Vorgehen, methodisch wie auch analytisch. Bewertungskriterien zur Klassifizierung können sein: Schadstoffinventar der Verdachtsfläche, Emissionen aus der Verdachtsfläche, Umsetzungs- und Transportverhalten der Schadstoffe in den verschiedenen Umweltmedien, jetzige sowie spätere Nutzung der Verdachtsfläche. Die dazu erforderlichen Untersuchungen

sind umfangreich. Neben physikalisch-chemischen Untersuchungen sind (hydro)geologische und eventuell auch toxiologische Untersuchungen nötig. Sie sollten gestuft und im Rahmen von gut definierten Programmen gemacht werden. Es ist jedoch zu beachten, dass für manche Schadstoffe das Umweltverhalten nur ungenügend bekannt ist und sich übrigens je nach (hydro)geologischen Gegebenheiten ändern kann. Gleiches gilt für die Analytik: Ein Schadstoff, welcher in wässriger Phase relativ einfach analysierbar ist, kann im Boden physikalisch-chemisch so reagieren, dass seine analytische Bestimmung erschwert oder gar unmöglich geworden ist.

Die aufgrund der Untersuchungen vorzunehmende Entscheidung, ob eine bestimmte Verdachtsfläche eine Umweltgefährdung darstellt oder nicht, ist schwierig. Die Entscheidung wird normalerweise anhand einer Risikoanalyse im Hinblick auf die angestrebten Schutzziele gefällt. Als Bewertungsmaßstäbe können Grenzwerte wie Trinkwasserverordnungen für das Grundwasser oder die «Holländische Liste»<sup>[1,2]</sup> für den Boden beigezogen werden. Man muss sich jedoch bewusst bleiben, dass solche Grenzwerte nicht unbedingt wissenschaftlich abgesichert sind, sondern eher einen Kompromiss zwischen wissenschaftlichem Verständnis der Wirkung des Einzelstoffs auf die Umweltmedien und technischer sowie politischer Machbarkeit repräsentieren. Einen gewissen Fortschritt bedeuten Grenzwerte, welche auch Bodencharakteristika wie pH-Wert, Ionenaustauschkapazität, Anteil organischen Materials, Anteil von Tonmineralien etc. berücksichtigen, d. h. fallspezifisch sind<sup>[3]</sup>. Ein einfacher und strikter, aber kaum bezahlbarer Maßstab wäre die Forderung, dass von der Verdachtsfläche keine Veränderung der bereits bestehenden Grundlasten an Schadstoffen in den Umweltmedien ausgehen darf.

Es mag daher einleuchten, dass auch bei noch so ausgeklügelten Risikoanalysen die Komplexität der Probleme – das mangelnde wissenschaftliche Verständnis wie auch die mit Extremforderungen ins Gigantische wachsenden Kosten – oft eine pragmatische Entscheidung bezüglich der Akzeptanz eines Umweltrisikos verlangt. Es sollen jedoch trotzdem, oder gerade deshalb, Methoden und Techniken erarbeitet werden, welche eine solide Entscheidungsgrundlage zur Festlegung solcher Akzeptanzwerte schaffen.

### *Sanierung von Altlasten*

Wird eine Altlast als eine Gefährdung der Umwelt beurteilt, so ist diese durch Sanierungsmassnahmen zu vermindern. Die Sanierungsmassnahmen müssen für jeden Fall individuell und in enger Zusammenarbeit mit Behörden und Wissenschaft geplant werden. Grundsätzlich stehen «on-site»- und «in-site»-Verfahren

zur Verfügung. Die erstgenannten Verfahren beinhalten Pumpen und Auskoffern des kontaminierten Materials und dessen Reinigung an Ort und Stelle, während bei den zweitgenannten Verfahren das zu behandelnde Material nicht bewegt wird. In akuten Notfällen werden Soforthilfen zur Eindämmung der Schadstoffe ergriffen wie Grundwasserabsenkungen, vertikale und/oder horizontale Abdichtungen etc.

Die Auswahl der Sanierungsmethode richtet sich nach dem Sanierungsziel, das Sanierungsziel hängt wiederum von den spezifischen Standort- und Schadstoffgegebenheiten ab. Deshalb gibt es keine allgemeingültigen Empfehlungen bezüglich Sanierungsmethoden. Eine Sanierungserkundung ist aber eine Voraussetzung, um den Gesamtumfang der notwendigen Sanierungsmassnahmen feststellen und optimale Methoden auswählen zu können.

Die Sanierungserkundung basiert auf den gleichen Prinzipien wie die zur Klassifizierung der Altlasten erforderlichen Erkundungen, konzentriert sich aber mehr auf die für die Festlegung der Sanierungstechnik wichtigen Parameter wie die Bodenstruktur vor Sanierung, die Eigenschaft des Bodens nach seiner Sanierung, Tauglichkeit der verschiedenen Sanierungstechniken für den vorliegenden Schadensfall, Abschätzung des Sanierungszeitbedarfs, Betriebssicherheit der Anlage(n), Qualitätskontrolle, politische Akzeptanz («Sozialverträglichkeit») der Sanierungstechnik.

### *Programme zur Förderung der Altlastensanierung im Ausland*

Neben der Erarbeitung der Grundlagen, die für eine Gefährdungsabschätzung oder Sanierungserkundung gebraucht werden, muss man sich also um ein Verständnis der angebotenen Sanierungstechniken bemühen, um ihre Anwendbarkeit auf den spezifischen Fall untersuchen und sie eventuell modifizieren zu können. Ein wichtiger Aspekt dabei ist, dass man bereits bekannte Technologien (Bergbauindustrie, Chemische Industrie, Wasser- und Abwasserindustrie) auf die neue Problematik der Altlastensanierung überträgt. Dieses Ziel ist jedoch nur erreichbar, wenn die unterschiedlichen Ansätze zur verfahrenstechnischen Problemlösung bekannt sind und ihre weitere Entwicklung koordiniert und gefördert wird.

In der Bundesrepublik Deutschland wurden in der Zeit von 1978 bis Februar 1988 vom Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT) insgesamt 94 F + E-Vorhaben im Bereich Altlastensanierung mit 84.1 Mio DM subventioniert (Tabelle 1), wobei der Fördersatz ca. 50% betrug<sup>[4]</sup>. Die Anteile an den gesamten Fördermitteln betragen: Firmen 53%; Fachbehörden, Institutionen der Länder 24%; Hochschulen 17%; Arbeitsgemeinschaften, Vereine und sonstige 6%.

Tabelle 1. Fördermittel des deutschen Bundesministers für Forschung und Technologie für die Entwicklung von Sanierungstechniken<sup>[4]</sup>.

Aktivitäten	Summe [Mio DM]	Anzahl der Projekte
Sanierungsverfahren insgesamt	36.9	33
thermisch		8
biologisch		15
extraktiv		3
kombiniert		7
Sicherungsmaßnahmen insgesamt	19.5	19
Verfestigung		2
Einkapselung		17
Weitergehende Behandlung	13.8	19
Gasreinigung		3
Sickerwasserreinigung		16
Sonstige	14.2	23
Erfassung + Feststellung		4
Untersuchung + Bewertung		16
Überwachung		3
Gesamtfördermittel	84.1	94

In den Niederlanden wurde im Jahre 1986 ein Programm zur Stimulierung der Grundlagenforschung auf dem Gebiet des Schadstoffverhaltens im Boden als eine interdisziplinäre (physikalisch-chemisch-biologisch-technische) Zusammenarbeit gestartet<sup>[5]</sup>. Es soll bis zum Jahre 1990 dauern. Die bewilligten Fördermittel betragen 60 Mio Dfl. Zusätzlich werden vom niederländischen Umweltministerium analog zum bundesdeutschen Beispiel entsprechende F + E-Vorhaben subventioniert<sup>[6]</sup>.

### Forum zur Förderung der Altlastensanierung in der Schweiz

Es stellt sich die Frage, ob eine ähnliche Unterstützung von Forschung und Entwicklung auch für die Schweiz sinnvoll wäre. Wie die einleitend erwähnte Fachtagung in Zürich zum Thema Altlastensanierung gezeigt hat, sind hierzulande besonders aktuelle Vorhaben:

- Ausarbeiten von wissenschaftlichen Schwerpunktprogrammen in den Bereichen Analytik, Umweltverhalten von Schadstoffen und Ökotoxikologie;
- Erarbeiten von Vorschlägen zur Methodologie der Abschätzung des Gefährdungspotentials von Altlasten und altlastverdächtigen Standorten;
- Erarbeiten der Grundlagen zu einer erweiterten Bodenschutzverordnung;
- Ausarbeiten eines F + E-Programms für Boden- und Grundwasser-Sanierungstechnologien;
- Prüfung juristischer und versicherungstechnischer Aspekte der Altlastensanierung;
- Arbeitsschutz und Qualitätskontrolle;
- berufliche Weiterbildung.

Die langfristigen Ziele dieser Vorhaben wären: erstens die Altlastensituation möglichst professionell und effizient zu charakterisieren, zweitens die Sanierung von Altlasten voranzutreiben und drittens das Entstehen neuer Altlasten zu verhindern. Eine enge internationale Zusammenarbeit wäre erwünscht. Der Rahmen dafür könnte eine vereinsartige Interessengemeinschaft sein, welche sich aus Vertre-

tern von Behörden, Wissenschaft, Industrie, Umweltschutzorganisationen und anderen interessierten Gruppen zusammensetzt, oder aber eine z. B. vom Bundesamt für Umweltschutz getragene Fachkommission.

Das hier vorgeschlagene Forum könnte auch zur Kommunikation zwischen Experten auf diesem Gebiet und Publikum beitragen.

Ich glaube, dass der Vorschlag zur Gründung eines mit der Lösung des Altlastenproblems in der Schweiz befassten Forums eine Überlegung wert ist und möchte alle daran Interessierten zur Stellungnahme einladen.

[1] Ministerie VROM: *Leidraad Bodemsanering*, Staatsdrukkerij/Uitgeverij, s'Gravenhage (1983).

[2] Ministerie VROM: *Discussienotitie Bodemkwaliteit*, Den Haag (1986).

[3] J.E.T. Moen, «Soil protection in the Netherlands», in: *Contaminated Soil'88 (Proc. 2nd Int. TNO/BMFT Conf. Contam. Soil, Hamburg, 11–15 April 1988)*, Kluwer Academic, Dordrecht (1988), p. 1495–1503.

[4] Bundesministerium für Forschung und Technologie: *Förderkennzeichen 1460505 3, Technologische Forschung und Entwicklung*, Bonn, März (1988).

[5] A.J.B. Zehnder, persönliche Mitteilung (1988).

[6] E.R. Soczo, J.J.M. Staps, «Review of biological soil treatment techniques in the Netherlands», in: *Contaminated Soil'88 (Proc. 2nd Int. TNO/BMFT Conf. Contam. Soil, Hamburg, 11–15 April 1988)*, Kluwer Academic, Dordrecht (1988), p. 663–670.

## CEFIC-Umwelt-Preis 1988

Den mit 40000 Franken dotierten Umweltpreis des Dachverbandes der Europäischen Chemischen Industrie (CEFIC), dem auch die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) als Vollmitglied angehört, erhielt in diesem Jahr der Chemiker Prof. Paolo Parrini, Vorsitzender des Vorstands der Syremont Spa, eines Unternehmens der italienischen Montedison-Gruppe.

Der CEFIC-Umweltpreis wird alle zwei Jahre an einen Wissenschaftler oder eine Gruppe von Wissenschaftlern in Westeuropa in Anerkennung einer bedeutenden Innovation zur Verbesserung des Umweltschutzes in der chemischen Industrie vergeben.

Parrini bekam die Auszeichnung für seine erfolgreichen Forschungsarbeiten zur Feststellung von Schäden an Skulpturen und Gemälden mittels Rasterelektronen-Mikroskopie und anderer Analysetechniken sowie für seine neuentwickelten Methoden zur Restaurierung und Werterhaltung von Kunstgegenständen. Dazu gehören z. B. die Laminierung von alten

Manuskripten mit Kunststofffolien und die Verwendung von kunstfaserverstärkter Leinwand zur Restaurierung schadhafter Gemälde.

Die Jury des CEFIC-Umweltpreises setzte sich wie folgt zusammen:

- zwei Vertreter der Kommission der Europäischen Gemeinschaft (Prof. P. Fasella, Generaldirektion XII, Vorsitzender der Jury, und L.J. Brinkhorst, Generaldirektion XI);
- zwei Vertreter der Hochschulen (Prof. P. Geise, Universität Antwerpen, und Prof. L. Caglioti, Universität Rom);
- zwei Vertreter der chemischen Industrie (Prof. E. Weise, Bayer AG, und J.-P. L'Hermitte, Exxon Chemical France).

Neben dem eigentlichen Umweltpreis beschloss die Jury die ehrenvolle Erwähnung von drei Bewerbern in Anerkennung ihrer Arbeiten:

Frau J. Bakes, Leiterin der Abteilung Ökotoxizität und Produktsicherheit der Atochem (France), für Beiträge zur Substitution von Quecksilber in Zink-Anoden-Batterien.

Prof. Dr. K. Becker, Universität Wuppertal (BRD), für seinen Beitrag zum Verständnis der dominierenden Rolle des Hydroxyl-Radikals beim photooxidativen Abbau von Spurenchemikalien in der Atmo-

sphäre – ein Problem, das mit saurem Regen oder mit dem Schwinden der Ozonschicht zusammenhängt.

C. Heinegard und S. Nilsson von der Nobel Chema-tur AB und K. Dingfors von der Nobel Chemicals AB haben das sogenannte Polyad-Verfahren für Abluftbehandlung und Lösemittelrückgewinnung (einschliesslich Halogenverbindungen wie Fluorkohlenwasserstoffe) in der Lackindustrie, bei der Papierbeschichtung, der Entfettung von Metallen sowie der Reinigung von elektronischen Komponenten etc. entwickelt.

In seiner Ansprache bei der feierlichen Übergabe des Preises am 14. April in Brüssel wies CEFIC-Präsident Loudon darauf hin, dass das grosse Interesse und die hohe fachliche Kompetenz der Bewerber aus nahezu allen europäischen Ländern besonders ermutigend war, und dass nicht nur Mitarbeiter grosser Chemiekonzerne, sondern auch von Unternehmen ausserhalb der chemischen Industrie sowie von Hochschulen oder Forschungsinstituten Arbeiten eingereicht hatten.

Die wissenschaftlichen Beiträge erfassten einen weiten Bereich an Innovationen: von umweltfreundlichen Verfahren oder Produkten über Beiträge zu einer sicheren Umwelt oder einer höheren Lebensqualität bis hin zu abfallwirtschaftlichen Lösungsansätzen und Umwelt-Überwachungssystemen.

# Symmetries in Nature

Klaus Mainzer\*

Dedicated to Professor Hans Primas on the occasion of his 60th birthday

*Symmetry, dissymmetry, chirality etc. are well-known topics in chemistry. But they cannot only be found on the molecular level of matter. Atoms and elementary particles in physics are also characterized by particular symmetry groups. Even living organisms and populations on the macroscopic level have functional properties of symmetry. The whole physical, chemical, and biological evolution seems to be regulated by the emergence of new symmetries and the breaking down of old ones. One is reminded of Heisenberg's famous statement: «Die letzte Wurzel der Erscheinungen ist also nicht die Materie, sondern das mathematische Gesetz, die Symmetrie, die mathematische Form» (Wandlungen in den Grundlagen der Naturwissenschaften, 1959). Historically the belief in symmetry and simplicity of nature has a long philosophical tradition from the Pythagoreans, Plato and Greek astronomers to Kepler and modern scientists. Today, «symmetries in nature» is a common topic of mathematics, physics, chemistry, and biology. A lot of Nobel prizes were given in honor of inquiries concerning symmetries in nature. The fascination of symmetries is not only motivated by science, but by art and religion too. Therefore «symmetries in nature» is an interdisciplinary topic which may help to overcome C. P. Snow's «Two Cultures» of natural sciences and humanities.*

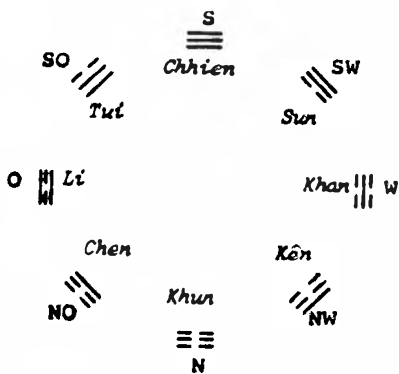
## 1. Remarks on Metaphors, Models, and Structures

In spite of an ever growing specialization, modern natural sciences intend to reduce their theories to some fundamental structures: *physics* tries to unify the different physical forces in one fundamental force; *chemistry* tries to explain the structure of chemical substances by the quantum mechanics of molecules; *biology* tries to reduce the processes of life to biochemical and biophysical laws.

Mathematically the unification of natural science can be described by structures of *symmetry*, the specialization of science, the variety and emergence of new phenomena by *symmetry breaking*. In the following I want to show 1) the successes and lacks of the *reductionistic program* by recent developments in physics, chemistry, and biology; 2) that the traditional philosophical discussion on *holism*, *reductionism*, and *unification of science* can be clarified by structures of symmetry and symmetry breaking.

Historically ideas of symmetry have been very influential in the development of human thoughts<sup>[1]</sup>. In technics people found out the practical advantage of balance. Pots and baskets of symmetric forms are more stable and economical than other ones. In agriculture people had to observe the periodic regularities of day and night, summer and winter, growth

and death, etc. The regular movements of stars seemed to symbolize an eternal order of nature. No wonder that in mythologies, religions, and early cultures symmetric forms like circles were used as *metaphors* and symbols (Fig. 1). On the other hand people were fascinated by the beauty of regular patterns and ornaments.



I Ching



Chinese coin

Fig. 1. Symmetries as metaphors. In the Chinese natural philosophy of Taoism the fundamental phenomena of nature (heaven–earth, fire–water, thunder–wind, sea–mountain) were ordered on a circle in diametric positions. In the «Book of Wisdom» (I Ching) these phenomena were reduced to the dual forces «Yang» and «Yin» which were symbolized by an unbroken and broken stroke, respectively. In the everyday life of China these symbols were used on coins.



Klaus Mainzer: Geboren 1947 in Opladen (Rheinland). 1968–1972 Studium der Mathematik, Physik und Philosophie an der Universität Münster/Westfalen; 1973 Promotion mit einem philosophischen Grundlagenthema der Mathematik. 1973–1979 wissenschaftlicher Assistent am Philosophischen Seminar der Universität Münster. 1979 Habilitation für Philosophie an der Universität Münster. 1980 Heisenberg-Stipendiat. Seit 1981 Professor für Philosophie an der Universität Konstanz. Visiting Fellow der Universitäten Campinas, Rio de Janeiro, Boston und Pittsburgh. Seit 1985 Prorektor der Universität Konstanz (Wiederwahl 1987). – Arbeitsschwerpunkte: Naturphilosophie, Wissenschaftstheorie und Wissenschaftsgeschichte. Buchpublikationen u.a.: «Geschichte der Geometrie», Bibliographisches Institut, Wissenschaftsverlag, Mannheim (1980); «Grundlagenprobleme in der Geschichte der exakten Wissenschaften», Universitätsverlag, Konstanz (1981); «Grundwissen der Mathematik I» (mit H. Hermes, F. Hirzebruch et al.), Springer-Verlag, Berlin (1983, 2. Aufl. 1988, engl. Übersetzung 1988); «Philosophie und Physik der Raum-Zeit» (mit J. Audretsch), Bibliographisches Institut, Wissenschaftsverlag, Mannheim (1988); «Symmetrien der Natur – Ein Handbuch zur Natur- und Wissenschaftsphilosophie», de Gruyter, Berlin (1988).

\* Correspondence: Prof. Dr. K. Mainzer  
Philosophische Fakultät  
Universität Konstanz  
Postfach 5560, D-7750 Konstanz 1  
(Bundesrepublik Deutschland)

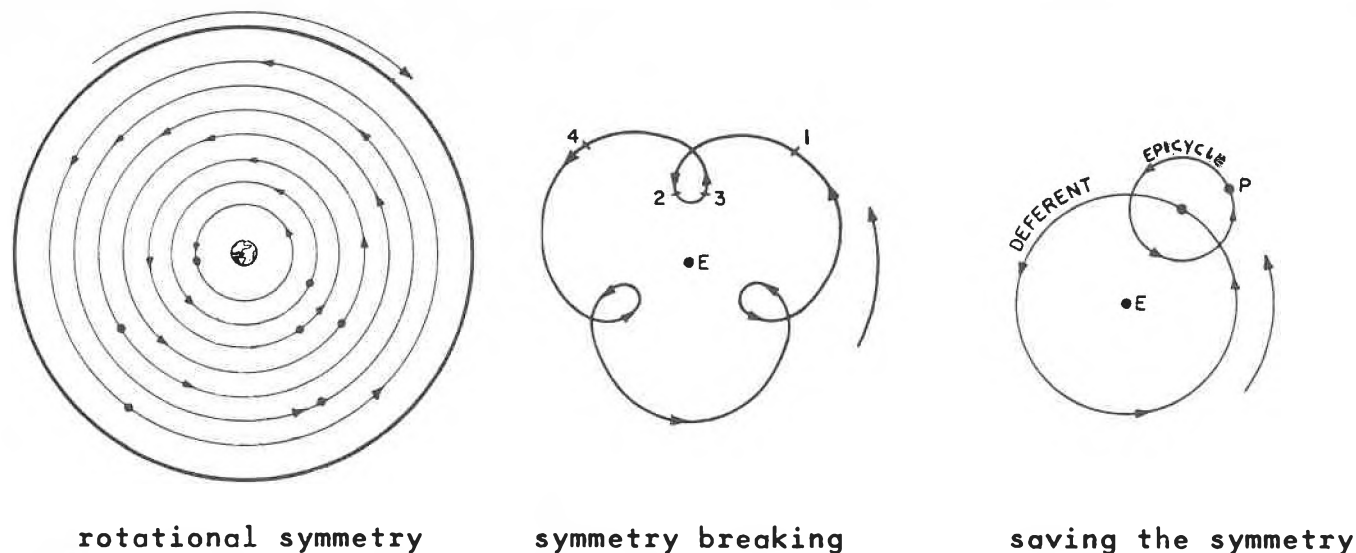
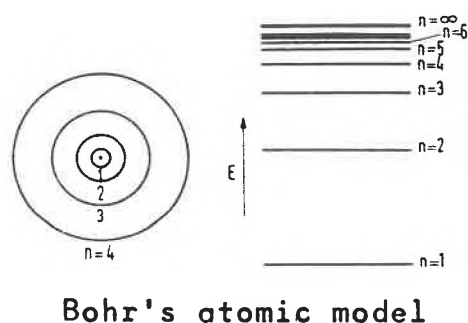


Fig. 2. Early symmetric models in Greek cosmology. The planets were at first assumed to move uniformly on the spheres of a geocentric model. Irregularities of planets which were observed later on were interpreted as a kind of symmetry breaking which had to be reduced to modified symmetric models: Philosophers and astronomers believed in the simplicity and symmetry of nature. Therefore the retrograde movements of planets were geometrically explained by epicycles the centres of which moving on deferents round the earth.



## 2. Mathematical Conception of Symmetry<sup>[3]</sup>

Mathematically symmetries are defined by so-called *automorphisms* (Fig. 4), i.e. self-mappings of figures, spaces etc. which let the structure invariant (example: rotation or reflection of polygons in the plane). The composition of automorphisms satisfies the axioms of a mathematical *group*. So the symmetry of a figure, body, or – in general – a *structure* is defined by its group of automorphisms. There are continuous groups of symmetries (for instance circles and spirals) and discrete groups (for instance regular polygons, ornaments, platonic bodies). We can distinguish *hierarchies* of more or less complex structures of symmetry (example: *F. Klein's* «Erlanger Program» of geometrical transformation groups).

## 3. Symmetries of Space and Time<sup>[4]</sup>

The different conceptions of space-time, which were proposed in the natural philosophy from *Newton* and *Leibniz* until the 19th century, are mathematically more or less complex structures of symmetry. *Galilean invariance* means that the form of natural laws («equation of motion») in classical mechanics is preserved («invariant») with respect to transformations of the galilean group (i.e. galilean transformations of the coordinates in uniformly moving inertial systems). Intuitively it means that a natural law is true independently of a particular reference system of an observer (Fig. 5). In this sense *Einstein's* special relativistic space-time is an extension to a richer structure of symmetry, the *lorentz-invariant*

*Minkowskian geometry* which satisfies the constancy of the speed of light.

Classical mechanics and special relativity are examples of *global symmetry*, i.e. the equations are invariant if *all* coordinates are transformed simultaneously. Analogously the form of a sphere is invariant with respect to a rotation if the coordinates of *all* points are changed with the same angle (Fig. 6a).

In *general relativity* the inertial systems are accelerated to each other, and observers seem to be influenced by gravitational forces. In our geometric language we may say the local deviations of the global symmetry (caused by accelerations) are compensated by fields of force which preserve the symmetry («form-invariance») of the gravitational law («*local symmetry*»). Analogously there are distortions on the surface of a sphere by local changes of the coordinates. The form of the sphere is preserved («saved») by the assumption of forces. In short gravitational forces are introduced by the transition from global to local symmetry (Fig. 6b).

## 4. Symmetries in the Quantum World<sup>[5]</sup>

*Quantum systems* (atoms, electrons etc.) have *incompatible (non-classical) observables* (position, momentum etc.) which do not commute with each other and which have no definite eigenvalues in each state. Their *symmetries* are defined by the invariance of the corresponding Hamilton operators. Examples are the rotational symmetry of atoms or the permutation symmetry of electrons in an atom which are indistinguishable in the sense of the Pauli principle. In simple cases these

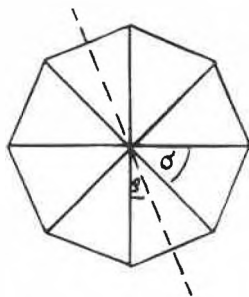
Fig. 3. Early symmetric models in atomic physics.

In Greek mathematics symmetric models were used for the first time to describe and to explain nature. In platonic physics the variety of material phenomena were reduced to the regular bodies of euclidean geometry. In Greek astronomy the movements on heaven were described by models of rotational symmetry. Irregularities of planets were interpreted as merely phenomenal symmetry breaking which was reduced to modified symmetric models (Fig. 2)<sup>[2]</sup>.

Even in the natural sciences of modern times symmetric models were often used to illustrate and visualize natural regularities from *Kepler's* heliocentric model of planets to *Rutherford's* and *Bohr's* model of atoms and electronic orbitals (Fig. 3).

Since the 19th century symmetries are not only defined as properties of geometric models, but as properties of natural laws and theories, too. In this sense symmetry means the invariance of a theory with respect to a transformation of its coordinates by a mathematical transformation group. This will be the main topic of my following considerations.

a) finite rotation groups:

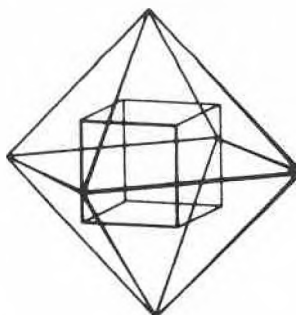
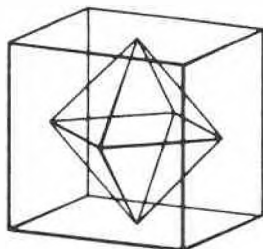


$$\sigma = 360^\circ/n$$

$$\rho = 360^\circ/2n$$

cyclical group  $C_8$   
dieder group  $D_8$

b) platonic groups:



c) continuous group ('Lie group')

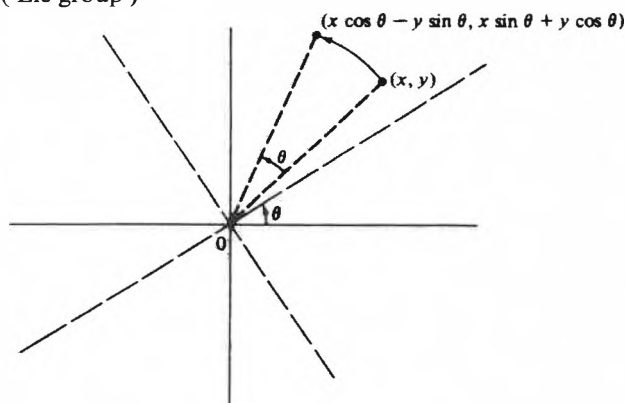


Fig. 4. Mathematical conception of symmetry. Symmetries are defined by automorphisms that means self-mappings of figures, spaces etc. which let the structure invariant. In geometry the mapping of similarity is an example of an automorphism which lets the form of a figure invariant. The relation of similarity  $F \sim F'$  (figure  $F$  is similar to figure  $F'$ ) satisfies the conditions of an equivalence relation: 1)  $F \sim F'$  (reflexivity); 2) if  $F \sim F'$ , then  $F' \sim F$  (symmetry); 3) if  $F \sim F'$  and  $F' \sim F''$ , then  $F \sim F''$  (transitivity). In general the composition of automorphisms satisfies the axioms of a mathematical group  $A$ : 1) the identity  $I$  which maps a figure on itself is an element of  $A$  ( $I \in A$ ); 2) for every mapping  $T \in A$  there is an inverse  $T^{-1} \in A$  with  $T \cdot T^{-1} = T^{-1} \cdot T = I$ ; 3) if  $S$  and  $T$  are automorphisms, then the composition  $S \cdot T$  is an automorphism. Examples of discrete groups are the finite rotation groups of polygons (Fig. 4a) and the platonic groups (Fig. 4b) which preserve the symmetric structure of the platonic bodies. An example of a continuous group is the rotation  $R(\theta)$  with the continuous parameter  $\theta$  (Fig. 4c) which satisfies the axioms of a group with  $R(\theta_1 + \theta_2) = R(\theta_1) \cdot R(\theta_2)$ ,  $R(0) = I$ ,  $R(\theta)^{-1} = R(2\pi - \theta)$ ,  $R(\theta) \cdot R(\theta)^{-1} = R(\theta)^{-1} \cdot R(\theta) = I$ .

structural symmetries can be visualized at least approximately by geometric models, but not in general.

The main difference between classical and quantum systems is the following: Quantum systems which once have interacted remain in statistical correlations, even when they are separated with far distances without any dynamical interaction. This is a mathematical consequence of the so-called superposition principle of quantum mechanics, which is today well confirmed by the EPR (= Einstein-Podolski-Rosen)-experiments of Aspect in 1981/82 («EPR-correlations»). In short quantum mechanics with an unrestricted superposition principle describes a whole which is not made out of isolated parts (Fig. 7).

This unbroken wholeness of the quantum world is mathematically defined by the logical symmetry of the quantum world. In more technical words it is given by the automorphism group  $\text{Aut}(\bar{H})$  of the projective Hilbert space  $\bar{H}$  (associated with the Hilbert space  $H$ ) which corresponds to the states of a quantum system. A famous theorem of Wigner (1931) asserts that the automorphism group  $\text{Aut}(\bar{H})$  can be represented by the group of unitary operators on the state space  $H$ <sup>[6]</sup>.

The space-time structure of a quantum system can be specified by a subgroup of the logical symmetries of quantum mechanics. In more technical words the galilean-invariance of quantum mechanics is given by a projective unitary representation of the Galilei group on the Hilbert space of state vectors<sup>[7]</sup>.

The idea of a total wholeness may be strange to grasp for scientists educated in the classical atomistic tradition who are accustomed to accept the separability of objects as something self-evident. From the viewpoint of quantum mechanics this is a highly artificial and only approximative doctrine, as we shall see later on.

### 5. Dynamical Symmetry and Symmetry Breaking<sup>[8]</sup>

Nowadays physics distinguishes four fundamental forces: the electromagnetic, strong, weak, and gravitational force (Fig. 8). They can be introduced by a transition from global to local symmetry (as in the case of the gravitational force). Forces are interpreted as so-called gauge fields which compensate local deviations of a global symmetry.

In electrodynamics a magnetic field compensates a local change of an electric field, i.e. the movement of a charged body, and preserves («saves») the invariance of electromagnetic field equations. In quantum electrodynamics an electro-magnetic field compensates the local

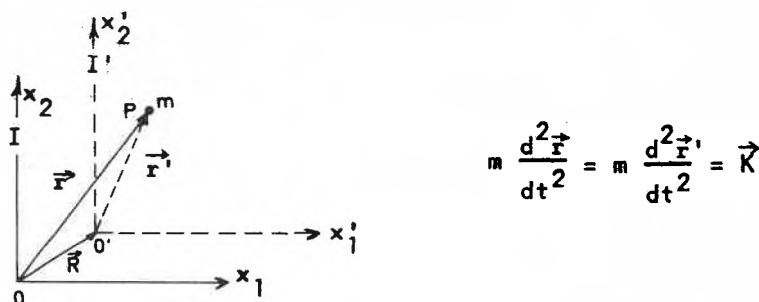


Fig. 5. Galilean invariance of classical mechanics. An inertial system  $I'$  moves uniformly relative to an inertial system  $I$ . The equation of motion is galilei-invariant, because it preserves its form after a galilei-transformation (spatial translation, rotation, temporal translation, translative velocity).

change of a material field (phase deviation of an electronic field) and preserves («saves») the invariance of the corresponding field equations.

In a *two-slits experiment* with an electronic wave the phase deviation at both

slits is a global change which delivers a global symmetry of the electronic field (Fig. 9a). A phase deviation at only one slit is a local change which can be compensated for instance by a magnetic field (Fig. 9b). Mathematically the phase devia-

tions are described by transformations  $\psi \rightarrow e^{i\alpha} \psi$  with a unitary  $1 \times 1$ -matrix as phase factor. So the electromagnetic force is defined by a *local U(1)-symmetry*.

The complex variety of particles like hadrons (protons, neutrons etc.) which interact with *strong forces* can be reduced to the so-called quarks with three degrees of freedom, i.e. the «colors» red (R), green (G), and blue (B). A baryon is built up by three quarks which are distinguishable by three different colors. These three colors are complementary in the sense that a hadron is neutral («without color») to its environment. The color state of the hadron preserves invariance with respect to a *global transformation* of the colors (Fig. 10a). But a *local transformation* of a color state (i.e. a color change of only one or two quarks) needs a gauge field, in order to compensate the local change and to save the invariance (symmetry) of the whole hadron (Fig. 10b). Mathematically we have a local so-called *SU(3)-symmetry*.

Elementary particle physics intends to unify the four physical forces in one fundamental force. Electromagnetic and weak forces could already be unified by very high energies in an accelerator ring of CERN. It means that at a state of very high energy the particles of weak interaction (electrons, neutrinos etc.) and electromagnetic interaction cannot be distinguished. They can be described by the same *symmetry group*  $U(1) \times SU(2)$ . At a particular critical value of lower energy the symmetry breaks down in two partial symmetries  $U(1)$  and  $SU(2)$  which correspond to the electromagnetic and weak force.

The process of *spontaneous symmetry breaking* is well-known in physics. For instance your breakfast egg is not stable in its symmetric position (Fig. 11a). Caused by a tiny fluctuation it falls spontaneously down to an asymmetric, but energetically stable position. The phase transition of a ferromagnet from a non-magnetic to a magnetic state is caused by cooling down the temperature to a critical point (Fig. 11b). In this case two magnetic orientations are possible («north» and «south»). Spontaneously the elementary dipoles decide for one possibility and break the spin-rotation symmetry.

After the successful unification of electromagnetic and weak interaction physicists try to realize the «big» unification of electromagnetic, weak, and strong forces, and in a last step the «superunification» of all four forces (Fig. 12). Technically the unification steps should be realized with growing values of very high energy. Mathematically they are described by extensions to richer structures of symmetry («gauge groups»). On the other hand the *variety* of elementary particles can be actualized by symmetry breaking.

In the *cosmic evolution* (Fig. 13) there was at first (for a short moment after the «Big Bang») a fully symmetric situation

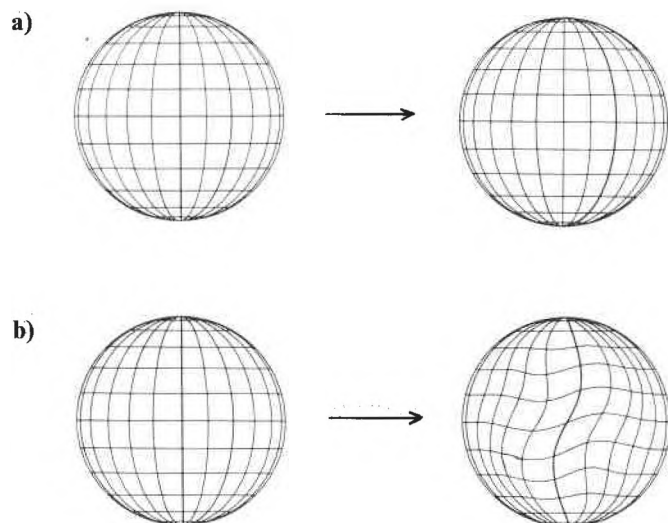


Fig. 6. a) *Global symmetry*: Equations of motion («natural laws») are form-invariant if all coordinates are transformed simultaneously. Analogously the form of a sphere is invariant after a rotation if the coordinates of all points are changed with the same angle. – b) *Local symmetry*: The local deviations of the global symmetry (caused by accelerations) are compensated by fields of force which preserve the form-invariance (symmetry) of gravitational equations. Analogously there are distortions on the surface of a sphere by local changes of the coordinates. The form of the sphere is preserved by the assumption of forces. We may say that in general relativity the gravitational forces are introduced by the transition from global to local symmetry.

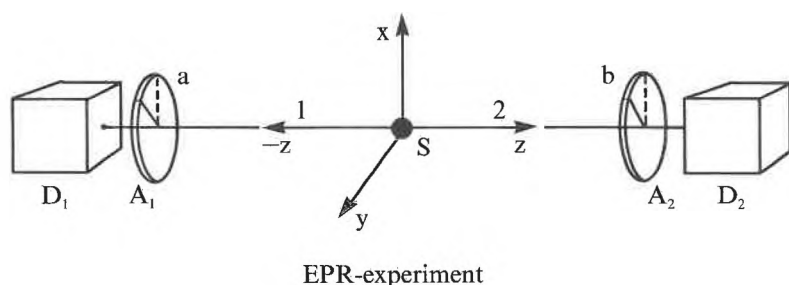


Fig. 7. *Holism of the quantum world*: Quantum systems (photons, protons etc.) which once have interacted remain in EPR-correlations even when they are separated with far distances without any dynamical interaction. In the famous experiments of A. Aspect (1981) pairs of photons are scattered from a source S in the opposite z- and -z-direction. Their EPR-correlations can be confirmed by the analysis of polarization states in A<sub>1</sub> and detectors D<sub>i</sub>.

	gravitation	electromagnetism	strong force	weak force
reach	$\infty$	$\infty$	$10^{-13}$ – $10^{-14}$	$10^{-14}$
example	forces between astronomical objects	forces between charges (in an atom)	connection of nuclei	$\beta$ -decay of atomic nuclei
units	$G_{\text{Newton}} = 5,9 \times 10^{-39}$	$e^2 = 1/137$	$g^2 \approx 1$	$G_{\text{Fermi}} = 1.02 \times 10^{-5}$
particles	all	charged particles	hadrons	hadrons and leptons

Fig. 8. *Fundamental physical forces*.

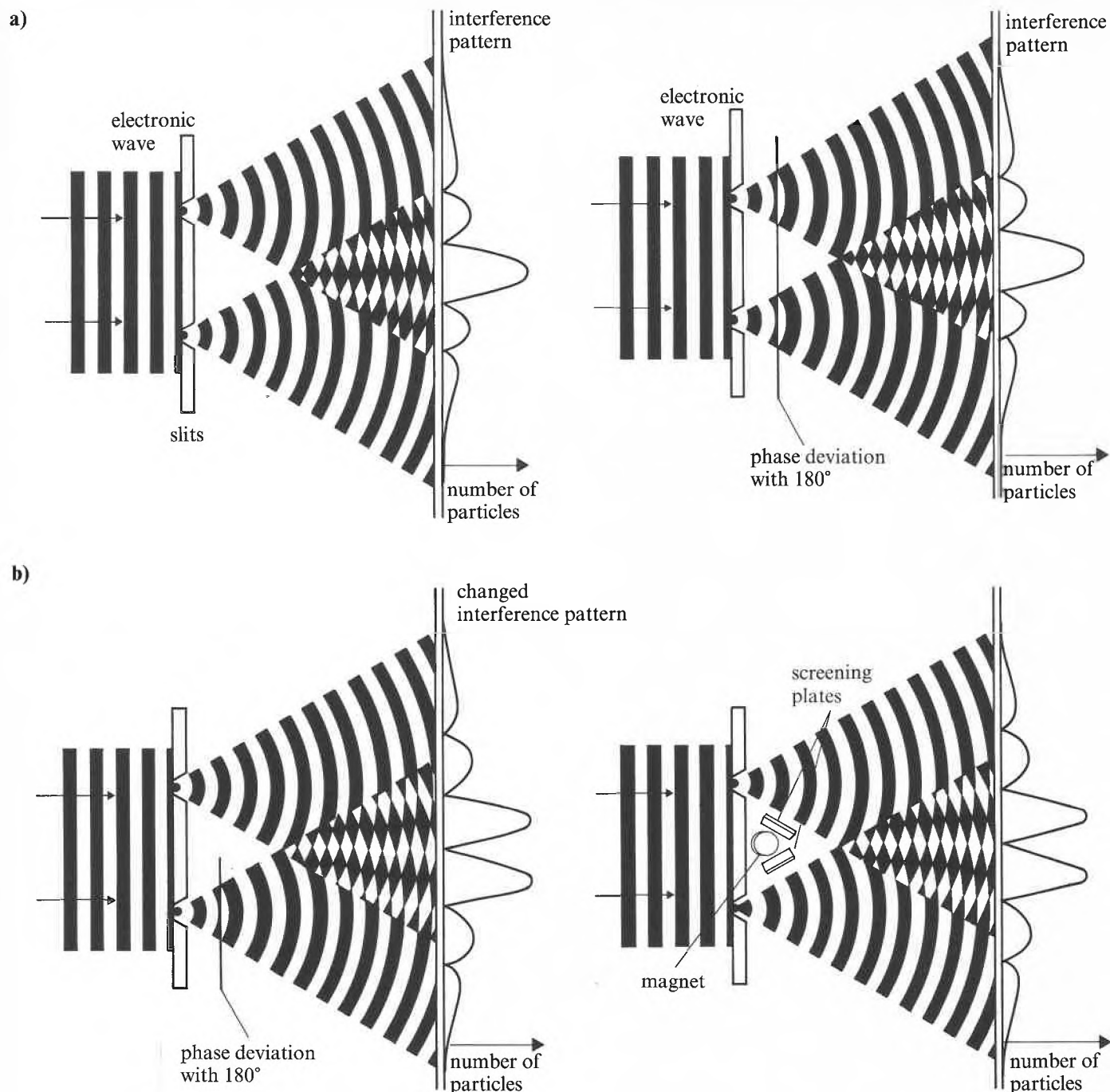


Fig. 9. Global and local symmetry in electrodynamics: An electromagnetic field can compensate the local change of a material field (phase deviation of an electronic field) and preserves the invariance of the corresponding field equations. In a two-slits experiment a global change (phase deviation of both slits) delivers a global symmetry of the electronic field (Fig. 9a). A local change (phase deviation of one slit) can be compensated by a magnetic field which preserves a local symmetry of the electronic field (Fig. 9b).

of very high energy in which no particles can be distinguished, but they all can be transformed into one another. During the retardation of the cosmic evolution and cooling of its temperature, critical values were realized step by step at which symmetries break down and new particles and forces emerge: «C'est la dissymétrie, qui crée le phénomène», said *Pierre Curie*<sup>[9]</sup>.

It is a special property of the *weak force* which violates the *parity* of its particles: Only left-handed electrons and neutrinos take part in weak interactions and can be described by the isospin-symmetry  $SU(2)$ .

## 6. Molecular Symmetries and Symmetry Breaking

The variety of elementary particles and forces can be distinguished by different dynamical symmetries, but they all are correlated in the unbroken wholeness of EPR-correlations which is described by the logical symmetries of quantum mechanics and quantum field theories. The reductionistic program of chemistry demands that chemical substances and molecules are built up by these elementary building blocks and consequently can be explained by the principles of quantum mechanics.

But now a severe problem arises: Chemists describe their molecules with geometric models and structural formula. They even distinguish different electronic orbitals which are absolutely impossible in quantum mechanics because of the Pauli principle. So chemists use *classical observables* like shape, orbitals etc. with definite eigenvalues, while in quantum mechanics (with unrestricted superposition principle) we only have quantum systems with incompatible (non-classical) observables and indefinite values. This is the reason why chemists can regard molecules, atoms, and electrons as isolated

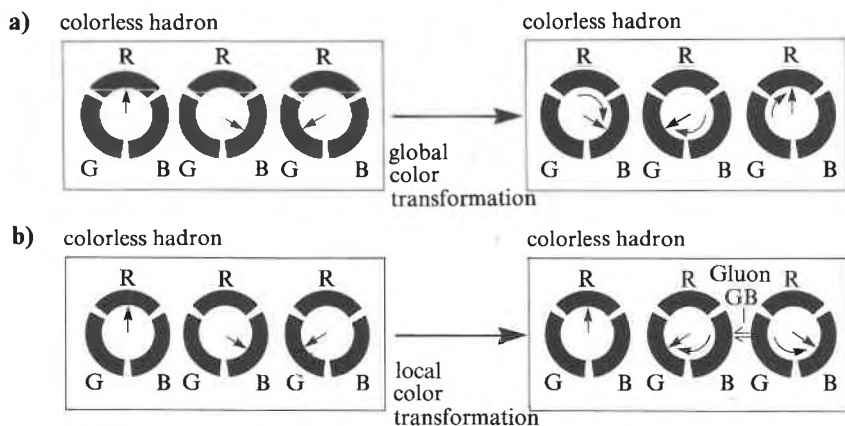


Fig. 10. Global and local symmetry in the chromodynamics of strong forces: A global color transformation preserves the color state of a hadron (baryon) invariant («colorless»), because the color state of all quarks is changed with the same «angle» (Fig. 10a). Color-gauge fields compensate local changes and preserve the symmetry (Fig. 10b).

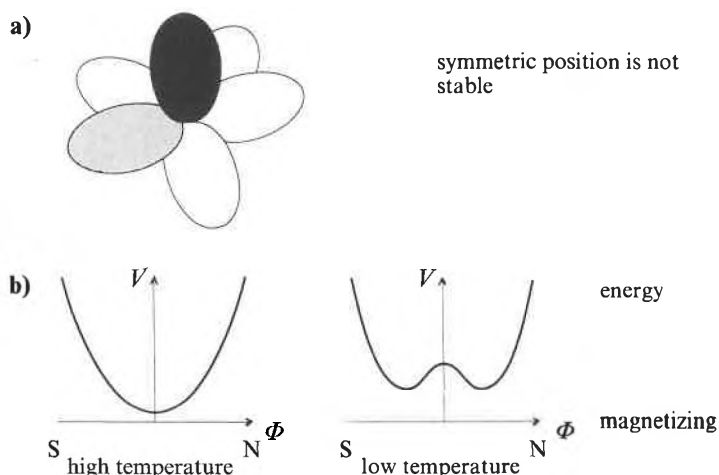


Fig. 11. Spontaneous symmetry breaking: Changing some critical conditions of a system causes a transition from a symmetric (but energetically instable) state to an asymmetric (but stable) state. Examples: The symmetric position of an egg is not stable (Fig. 11a). The phase transition of a ferromagnet from a non-magnetic to a magnetic state is caused by cooling down the temperature (Fig. 11b): the elementary dipoles decide for one of two possible orientations and break the spin-rotation symmetry.

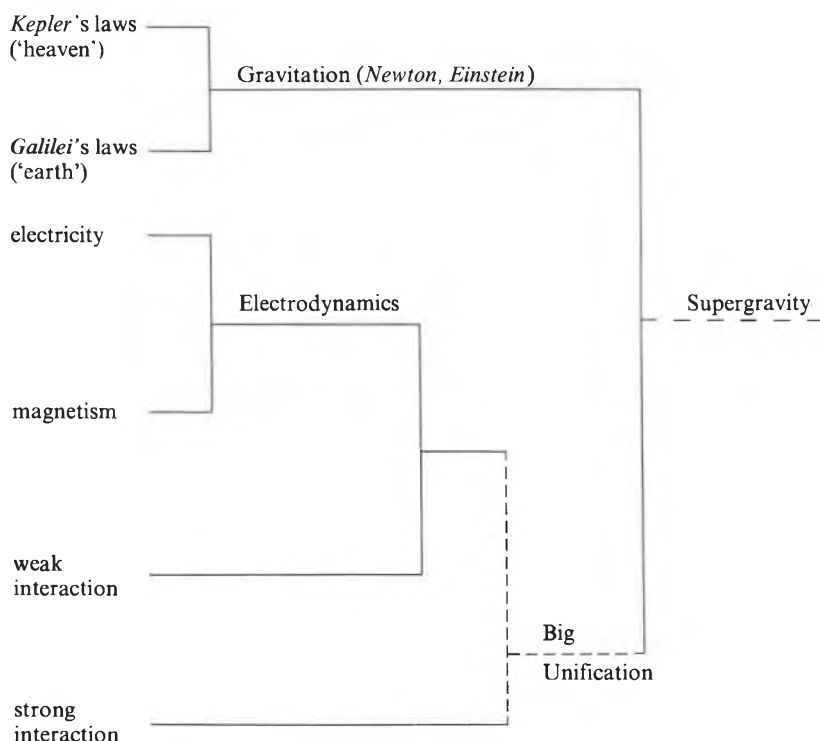


Fig. 12. Unification of physical forces in the history of science.

building blocks with well-defined properties, but quantum physicists not. What does it mean that physical and chemical electrons are different? Is there an insurmountable boundary between physics and chemistry?

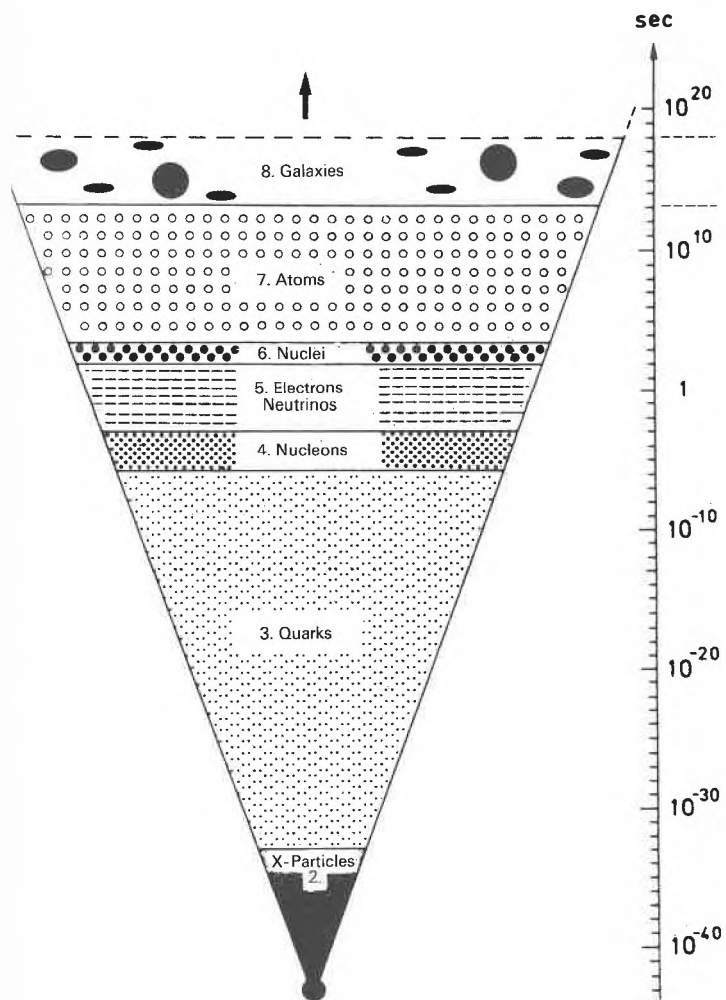
In order to introduce classical observables and to isolate molecular models in the quantum world, we have to add some abstractions to the principles of quantum mechanics which suppress the factually existing EPR-correlations. This means the resulting quantum chemistry of molecules breaks the whole symmetry of quantum mechanics and is mathematically given by a particular subgroup of the full group of all logical symmetries of quantum mechanics.

Philosophically we must be aware that abstractions are epistemic actions which deliver new patterns and structures. Pattern recognition is now made precise by mathematical symmetry breaking. Without making any abstractions from EPR-correlations the quantum mechanical wholeness is observationally empty. Scientists like chemists have some special interest to investigate a particular part of nature and to manage chemical experiments. So they reduce the complexity of the whole theory and create new facts with abstraction and symmetry breaking.

Since L. Fleck (1935) and T.S. Kuhn it is well known in philosophy of science that every fact is conditional and context-dependent. What a person or society means by a «fact» cannot be understood in isolation from the whole conceptual structure. For every problem, for every observation, for every experiment we have to choose the appropriate context. The concept of symmetry and symmetry breaking makes the psychological remarks of Fleck and Kuhn mathematically precise and applicable in natural science<sup>[10]</sup>.

It may be helpful to summarize the main steps of abstractions which are necessary to get the molecular viewpoint from the principles of quantum mechanics (Fig. 14)<sup>[11]</sup>. In a first step we have to specify the space-time structure in which we would like to discuss molecular systems. In chemistry the galilean space-time is usually appropriate, because we may neglect high velocities like light. Mathematically this can be done by contracting the Lorentz group to the Galilei group ( $c \rightarrow \infty$ ). So we abstract from the factually existing EPR-correlations between electrons and positrons. We get the mathematical consequence that mass is now a classical observable<sup>[12]</sup>.

Next we have to isolate a molecular system from its environment by abstracting from the factually existing EPR-correlations between the selected object system and its radiation field. Such a molecular system is characterized by its molecular formula and mass. But it is not a molecule in the sense of traditional chemistry, because it has no shape and no intrinsic



Evolution of matter by dynamical symmetry breaking

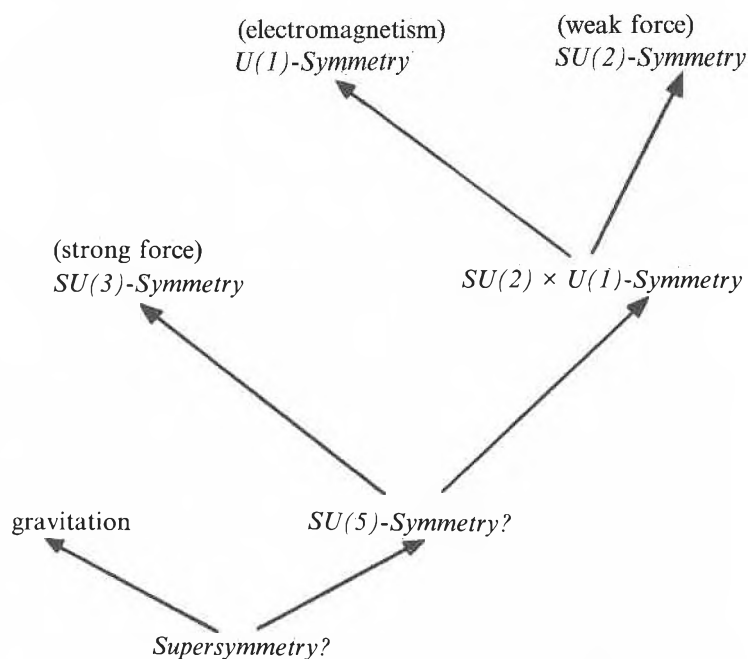


Fig. 13. Symmetries and symmetry breaking in the cosmic evolution: The evolution of matter and forces since the «Big Bang» can be interpreted by the process of symmetry breaking in the quantum field theories. During the retardation of the cosmic evolution and cooling of its temperature, critical values were realized step by step at which symmetries break down and new particles and forces emerge.

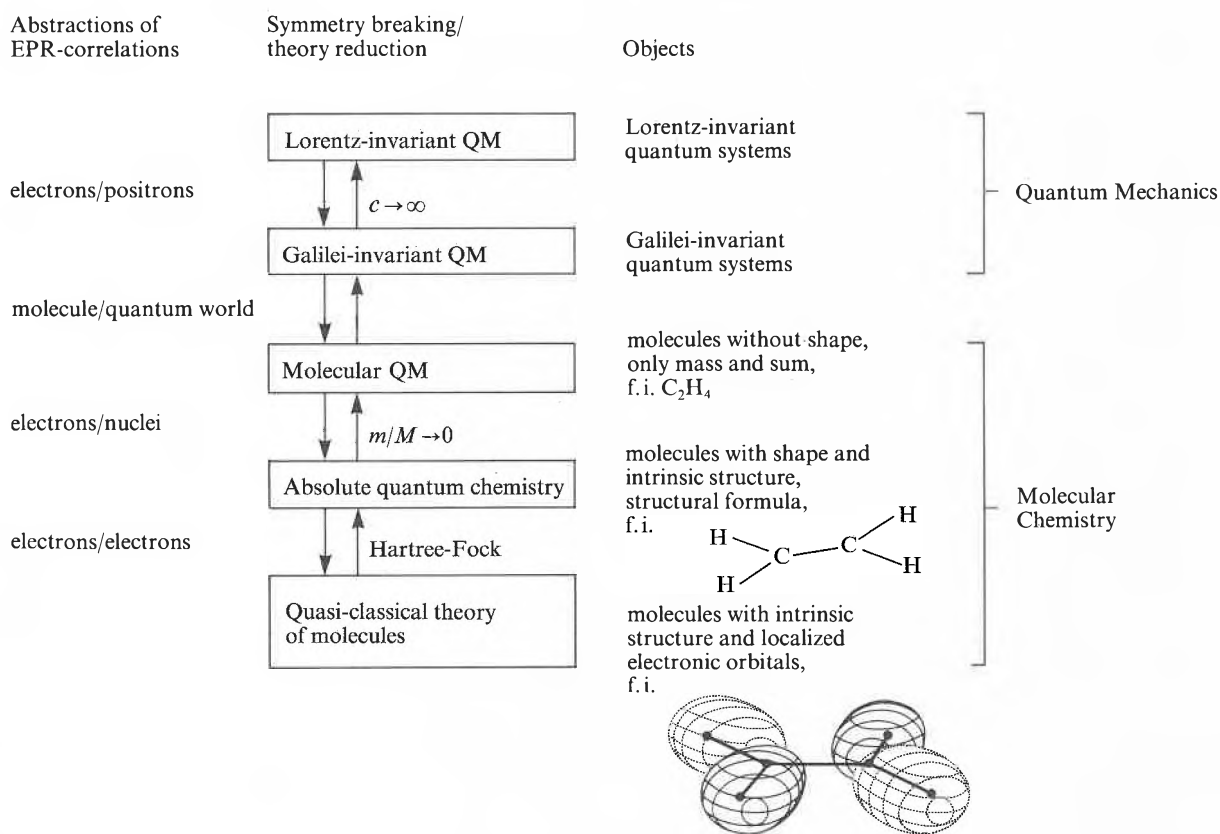


Fig. 14. Emergence of chemical structures by symmetry breaking or weak theory reduction.

molecular structure. In short it has no structural formula.

In order to get a visualized geometric model of chemistry, one has to abstract from the factually existing EPR-correlations between the nuclei and the electrons. In chemistry this breaking of a

logical symmetry is realized by the so-called *Born-Oppenheimer procedure*. In mathematically more technical words we have to regard an asymptotic expansion  $m/M \rightarrow 0$  with electronic mass  $m$  and a mean nuclear mass  $M$ . We get some new classical observables like the molecular

*shape* and *geometric structure* which emerge with this abstraction and approximate procedure.

If we wish to separate even the *electrons* on localized orbitals as quasi-classical objects, we have to neglect the EPR-correlations between the electrons, too. In chemistry this breaking of a logical symmetry is realized for instance by the *Hartree-Fock* approximation.

On the one hand the way from the holistic quantum world to the molecular models with less logical symmetry and structure is a *weak* (approximate) *theory reduction*. On the other hand the chemical models have a richer structure, because *new properties* («observables») and *objects* emerge with symmetry breaking. Single molecules or crystals may have rich partial symmetries which can be described by mathematical point groups and compared with different degrees of complexity (Fig. 15).

In *biochemistry* macromolecules (for instance L-amino acids or D-sugars) which are building blocks of living systems possess a characteristic *homochirality* («*dissymmetry*») which is assumed to be caused by parity violation of weak physical forces (Fig. 16)<sup>[13]</sup>. In the 19th century *Pasteur* already presumed that living systems are characterized by typical *dissymmetries* of their molecular building blocks. Looking at the rigid beauty of snow crystals *Thomas Mann* led his hero, *Hans Castorp*, in the novel «*Zauberberg*» say that life is afraid of cold symmetry: «*Dem Leben schauderte vor der genauen Richtigkeit*».

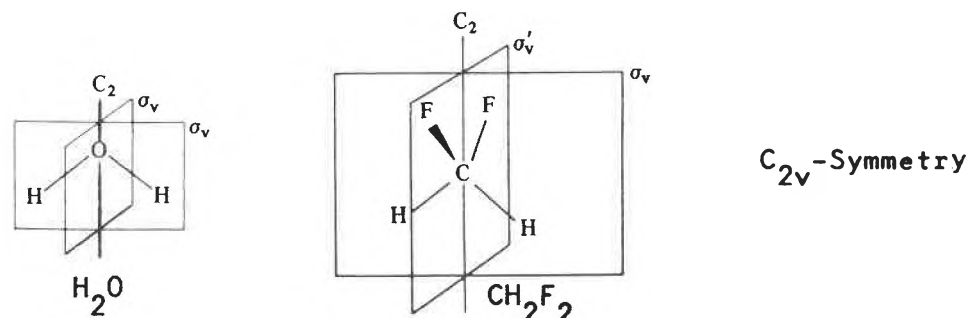


Fig. 15. Symmetry of free molecules: Different molecules can have the same point group of symmetry.

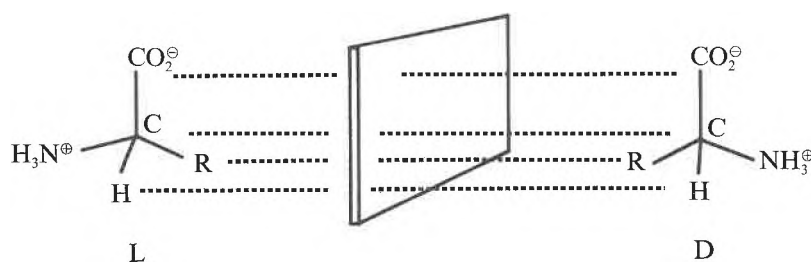


Fig. 16. Dissymmetry («homochirality») of macromolecules: Left-handed  $\alpha$ -amino acid as building block of proteins.

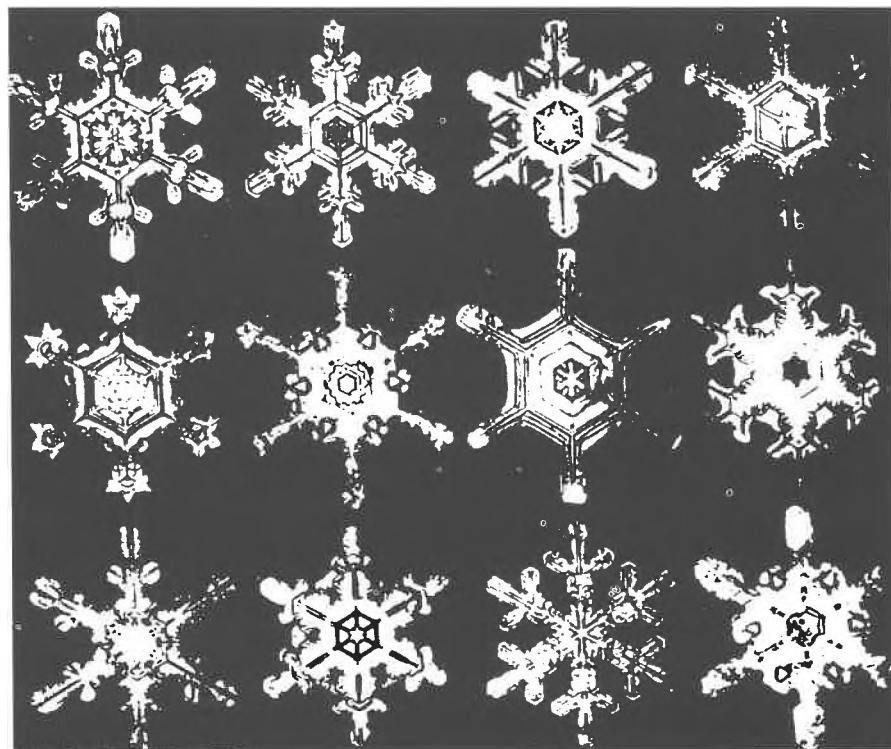


Fig. 17. Symmetry breaking of macroscopical systems in thermal equilibrium: In ferromagnets we observe a transition from non-magnetic to magnetic states by cooling down the temperature which breaks the symmetry of the dipoles (Fig. 11b). In snow crystals we observe a transition from non-crystallized states to crystallized states by cooling down the temperature which breaks the symmetry of the homogeneous distribution of molecules.

## 7. Biological Symmetries and Symmetry Breaking

The emergence of pattern structure can be described by symmetry breaking not only in chemistry, but even in biology. Since the pioneering work of the famous English logician and mathematician *A. Turing* on the chemical basis of *morphogenesis* in biology (1952), there is an increasing interest in this topic<sup>[14]</sup>. The spontaneous emergence of macroscopic structures is well known in *thermodynamics*. We already mentioned the magnetism of a ferromagnet. Another example is the structure of snow crystals which suddenly arise in a homogeneous and symmetric situation, when temperature is cooled down to particular values. These are examples of systems in *thermal equilibrium* with their environment (Fig. 17).

In systems *far from thermal equilibrium* patterns can arise suddenly if the input of energy increases to particular values and establishes a permanent metabolism with their environment (Fig. 18)<sup>[15]</sup>. Chemical examples are the *dissipative structures* which suddenly arise in homogeneous mixtures (Zhabotinsky reaction). A famous physical example is the *laser light*

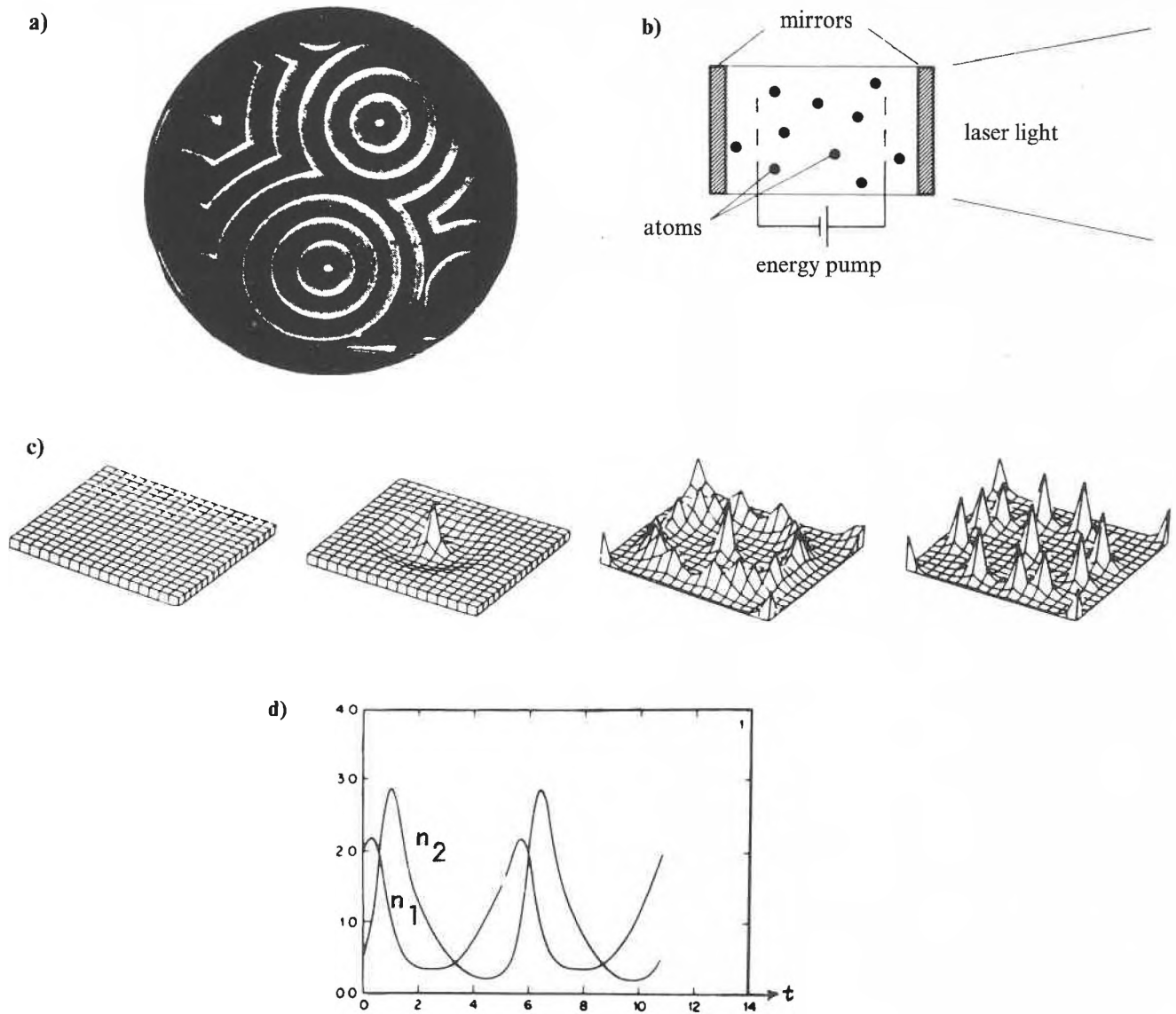


Fig. 18. Symmetry breaking of macroscopical systems far from thermal equilibrium: In open complex dynamical systems far from thermal equilibrium new patterns and structures can arise suddenly if the input of energy increases to critical values and establishes a permanent metabolism with the environment. Their phase transition is mathematically described by non-linear equations of evolution. Examples are the dissipative structures in chemistry (Fig. 18a: Zhabotinsky reaction), the laser light in physics (Fig. 18b), and the morphogenesis in biology (Fig. 18c). The cell differentiation of growing organisms is understood as a kind of symmetry breaking which can be simulated by computers. Even the ecological balance of populations can be understood by non-linear phase transitions of open dynamical systems (Fig. 18d: Lotka-Volterra equations of predator fishes  $n_2$  and preyfishes  $n_1$ ).

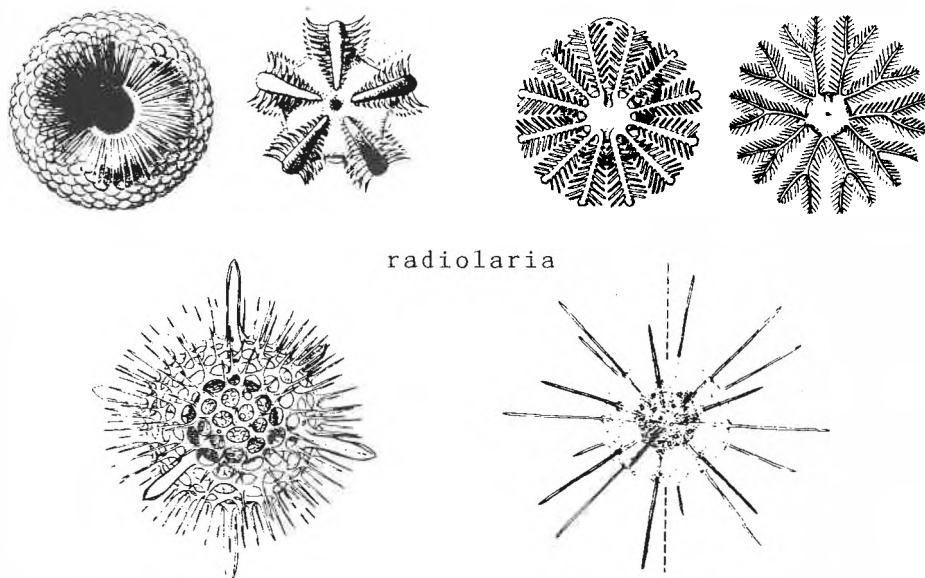


Fig. 19. Rotational symmetries of organisms (D'Arcy Thompson, E. Haeckel).

which suddenly breaks the distribution of emitted photons in an active material if the pump energy arises a particular value.

Especially living organisms, which are in metabolism with their environment, are systems far from thermal equilibrium. The morphogenesis of these systems can be described by the same methods of symmetry breaking. A well understood example is the growth of a fungiform organism (*Dictyostelium discoideum*) which suddenly breaks the symmetry in an aggregation of equal (equipotent) cells with homogeneous distribution if the nutrition of the cells becomes critical and is no longer secured. The symmetry breaking causes a typical cell differentiation.

Even the growth of macroscopic populations (i.e. animals) can be described by symmetry breaking. A population is understood as a dynamical system the

growth of which is in an *ecological balance* with its environment until this symmetry is broken by some irreversible disturbance. The symmetric pattern can be visualized by the rhythmical curves of the corresponding population equations (for instance the Lotka-Volterra equation of predator fishes and their preyfishes).

In the theory of *evolution* the growth of organic forms and populations is interpreted as *functional* development, i.e. as

an optimal adaption to the conditions of environment (Fig. 19 and 20). Mathematically all these examples can be understood as dynamical systems the growth of which is determined by *non-linear equations*. At a first glance the non-linearity of these macroscopic systems seems to be an insurmountable difference to the linearity of microscopic quantum systems (superposition principle). Concerning our question of reductionism one can get non-lin-

ear evolution equations out of quantum mechanics by approximate decorrelation assumptions (factorization of expectation values, neglect of higher-order correlations etc.). In this sense the spontaneous symmetry breaking of non-linear systems can be understood at least in principle for models of lasers in quantum optics. But in detail the variety and complexity of macroscopical systems is very difficult to be explained in the framework of quantum mechanics from a microscopic point of view<sup>[16]</sup>.

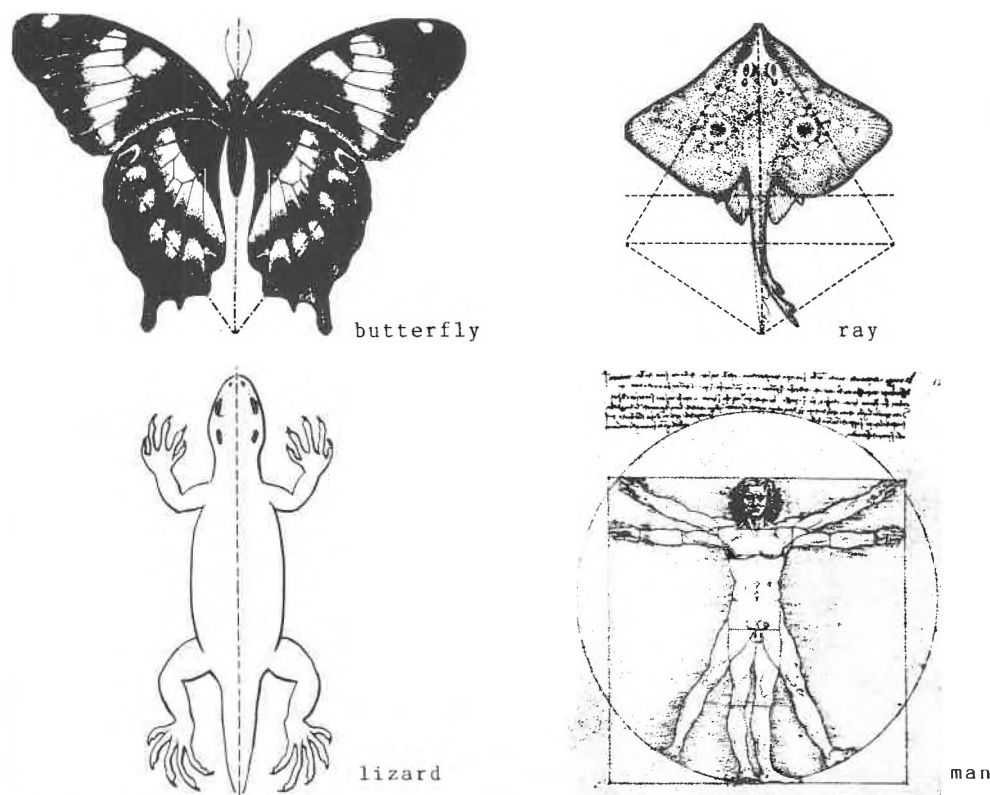


Fig. 20. Bilateralia of animals.

**8. Holism, Reductionism, and Symmetry Breaking in the Philosophy of Science<sup>[17]</sup>**

It may be worthwhile now to summarize our run through the hierarchy of natural systems (Fig. 21). We start with the framework of *quantum field theories* and the principles of *quantum mechanics*. It describes a *holistic quantum world* with *logical symmetries* which are represented by EPR-correlations. *Kinematical space-time symmetries* are only special cases (subgroups) of the general logical symmetries. Elementary particles and forces can be distinguished by the symmetry breaking of *dynamical symmetries* (gauge groups), although they remain correlated in the EPR-wholeness of the quantum world. Dynamical symmetry breaking can be understood as cosmological evolution of particles and forces which has caused the variety of the material world in its present state.

From this physical basis we get the hierarchically higher level of molecules, chemical compounds, crystals etc. by several steps of abstraction which can be interpreted as weak (approximate) theory reduction of *chemistry* to quantum mechanics. On the other hand it is a symmetry breaking of some logical symmetries in the quantum mechanical wholeness which is connected with the emergence of new patterns and partial symmetries (intrinsic molecular structure, electronic orbitals, crystal symmetries etc.) which does not exist at the lower level of the hierarchy. In this sense these steps of symmetry breaking deliver an extension to richer structures.

In *biochemistry* we get a hierarchically higher level of macromolecules with new partial symmetries and symmetry breaking which are possible building blocks of living systems.

Even the emergence of macroscopic systems can be described by this process of structural extension which is realized by symmetry breaking. In *thermodynamics* we mentioned open systems far from thermal equilibrium which are in metabolism with their environment and which achieve new dissipative structures by spontaneous symmetry breaking. The morphogenesis and functional forms of

	THEORY	OBJECTS	SYMMETRIES
THEORY REDUCTION	quantum field theories	elementary particles, forces	logical symmetries of quantum systems: f.i. $Aut(\bar{H})$ kinematical space-time symmetries: f.i. Galilei-, Lorentz-group dynamical symmetries: f.i. $SU(2) \times U(1)$ , $SU(3)$ -forces
	quantum chemistry	atoms, molecules etc.	structural-, orbital-, crystal-symmetries
	chemistry	etc.	
	biochemistry	macromolecules	homochirality
	thermodynamics	open systems with metabolism	dissipative structures
	biology	organisms	functional symmetries
	ecology	populations	ecological balance

Fig. 21. Summary of symmetries and symmetry breaking in the hierarchy of nature and natural sciences.

organisms can also be understood as emergence of new patterns and structures which are realized by symmetry breaking.

Even the hierarchically higher level of populations of organisms in ecology can be introduced by symmetry breaking. Mathematically these macroscopic dynamical systems are described by non-linear equations of evolution which at least in principle can be reduced to the linear principles of the quantum mechanical framework.

A description of nature in terms of hierarchical symmetry structures and symmetry breaking seems to be appropriate to grasp the diversity and complexity even of biological systems. So a natural but still reductionistic extension of elementary particle physics and molecular chemistry would be in direction towards a hierarchical chemistry and biology. But we have to be careful not to confuse reality and our description of reality. It is the theory which is hierarchical and not nature. An ontological assumption of a metaphysical hierarchy in nature is not involved. This view has a lot of advantages: The transition from micro- to macroworld and from quantum to classical systems can be described in one general theoretical framework with several levels.

Lower and higher levels in hierarchical systems are characterized by different time scales, a higher level having a much larger reaction time than all lower levels. A hierarchically higher level is characterized by the emergence of new qualities with symmetry breaking. But at the same time a higher-level theory has a more restricted domain of validity and is less accurate than a more fundamental level.

In this framework it is true that a description of the typical phenomena of some hierarchical level is possible with a language belonging to a lower level. But such a description may be very complex and almost incomprehensible. So we should say that the upper-level entities have an existence in their own right and can be investigated in their own right. Every upper-level description requires its own language, because a complete translation of the language of a higher-level theory into the terminology of the more

fundamental theory is neither possible nor desirable.

Alternative non-reductionistic viewpoints are probably possible and desirable for the lacks in the reductionistic program. For example chemistry is not only the science of molecules but also the science of substances which deals with the properties and the behavior of all kinds of matter. The observables of molecular chemistry are not appropriate for all practical descriptions of the behavior of complex macroscopical chemical systems (temperature, chemical potential etc.), although it is perhaps theoretically possible.

In the same sense biology is not only biochemistry and biophysics. The physiological and functional aspects of living systems can be described in a qualitative sense, although it is perhaps possible to reduce them at least in principle to molecular processes.

The great advantage of a hierarchical view which is factually maintained by natural scientists is the common framework in which physical, chemical, and biological aspects of nature can be understood. Symmetry and symmetry breaking is the fundamental category of this framework to which the usual categories of natural science like space, time, causality, interaction, matter, force, shape etc. can be reduced in a logical and mathematical precise manner. But this categorical framework is not understood as absolutely and necessarily apriori with a unique claim to legitimacy in the sense of Kant, but as a successful and consistent framework of research.

It offers new phenomena, new problems, and new problem solutions. It shows new connections between disciplines which were regarded as separated and isolated fields of research. So it supports interdisciplinary work and gives new insight in a common structure and theory of natural science – no more and no less. Last not least the principle of symmetry shows that even in modern research there are some leading philosophical ideas which date back to early times of mankind and which have been fertile during the long history of human thinking.

Received: March 2, 1988 [FR 53]

- [1] H. Weyl: *Symmetrie*, Birkhäuser Verlag, Basel (1955).
- [2] J. Mittelstraß: *Rettung der Phänomene – Ursprung und Geschichte eines antiken Forschungsprinzips*, de Gruyter, Berlin (1962); T.S. Kuhn: *The Copernican Revolution – Planetary Astronomy in the Development of Western Thought*, Harvard University Press, Cambridge (1966).
- [3] K. Mainzer, «Philosophie und Geschichte des mathematischen Symmetriebegriffs», *Historia Mathematica* 14 (1987) 183–185.
- [4] J. Audretsch, K. Mainzer (Ed.): *Philosophie und Physik der Raum-Zeit*, Bibliographisches Institut, Wissenschaftsverlag, Mannheim (1988); E. Scheibe, «Invariance and Covariance», in J. Agassi, R.S. Cohen (Ed.): *Scientific Philosophy Today*, Reidel, Dordrecht (1981), p. 311–331.
- [5] B. d'Espagnat: *Conceptual Foundations of Quantum Mechanics*, Benjamin, London (1976).
- [6] E.P. Wigner: *Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren*, Vieweg, Braunschweig (1931).
- [7] H. Weyl, «Quantenmechanik und Gruppentheorie», *Z. Phys.* 46 (1927) 1–46.
- [8] K. Mainzer: *Symmetrien der Natur – Ein Handbuch zur Natur- und Wissenschaftsphilosophie*, de Gruyter, Berlin (1988), Kap. 4.
- [9] P. Curie, «Sur la symétrie dans les phénomènes physiques», *J. Phys. (Paris)* 3 (1894) 3.
- [10] L. Fleck: *Entstehung und Entwicklung einer naturwissenschaftlichen Tatsache*, Schwabe, Basel (1935); T.S. Kuhn: *The Structure of Scientific Revolution*, University of Chicago Press, Chicago (1962).
- [11] H. Primas: *Chemistry, Quantum Mechanics, and Reductionism. Perspectives in Theoretical Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin (1983), Chap. 5.
- [12] V. Bargmann, «On Unitary Ray Representations of Continuous Groups», *Ann. Math.* 59 (1954) 862–868.
- [13] G.E. Tranter, «Paritätsverletzung: Ursache der biomolekularen Chiralität», *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1986) 866–876.
- [14] A. Gierer, «Physik der biologischen Gestaltbildung», *Naturwissenschaften* 68 (1981) 245–251.
- [15] H. Haken: *Synergetics – Nonequilibrium Phase Transitions and Self-Organization in Physics, Chemistry, and Biology*, Springer-Verlag, Berlin (1978); P. Glansdorff, I. Prigogine: *Thermodynamic Theory of Structure, Stability, and Fluctuations*, Wiley, New York (1971).
- [16] G.G. Emch: *Mathematical and Conceptual Foundations of 20th-Century Physics*, North-Holland, Amsterdam (1984).
- [17] K. Mainzer, cf. Ref. [8], Kap. 5.

# Réduction Electrochimique du Bioxyde de Carbone en Solution Aqueuse\*\*

Jan Augustynski\*

*The reduction of carbon dioxide requires a substantial input of energy or a high energy reductant. Among possible energy sources which may be used to drive this reaction are electricity and light. First approaches to the electrochemical reduction of carbon dioxide in aqueous solutions are as old as the very beginning of interest in electrochemical processes. During several years, the cathodic reduction of carbon dioxide appeared as a highly irreversible reaction, restricted to the formation of formic acid. As will be shown in the present article, these views are to be re-examined in the light of the results of recent studies, showing that several electrode materials enable the reduction of carbon dioxide to occur with small or moderate overvoltages and to yield a large variety of products.*

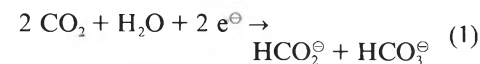
## 1. Introduction

La réduction du bioxyde de carbone à la cathode d'une cellule d'électrolyse inspire depuis longtemps et d'une façon cyclique des travaux de recherche. En considérant (à tort ou à raison) que l'humanité disposera toujours d'une source d'énergie électrique, la réduction électrochimique de CO<sub>2</sub> (disponible en permanence et en très grandes quantités) permettrait théoriquement l'approvisionnement de l'industrie chimique organique en produits de base après épuisement des matières premières (pétrole, gaz naturel, charbon). Cependant, pour que cette perspective devienne réaliste, les conditions opératoires et les rendements d'électrolyse d'une solution contenant CO<sub>2</sub> dissous doivent être considérablement améliorés. Ceci concerne en premier lieu les densités de courant, qui devraient atteindre au minimum 50 mA·cm<sup>-2</sup>, et la facilité de séparation des produits d'électrolyse en solution et en phase gazeuse.

Des travaux récents (publiés depuis 1985) marquent un net progrès dans ce domaine, ils seront commentés plus en détail dans la seconde partie de cet article.

## 2. Réduction de CO<sub>2</sub> en Milieu Aqueux sur des Cathodes Métalliques

L'acide formique (et le formiate) a été longtemps considéré comme étant le principal produit de la réduction cathodique de CO<sub>2</sub> à partir de solutions aqueuses

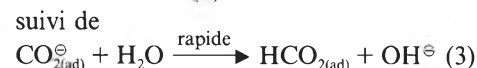


Les rendements en courant les plus élevés, dépassant 90%, pour la formation de l'acide formique selon la réaction (1), ont été obtenus en utilisant des cathodes en mercure ou en métaux (zinc, cuivre) amalgamés<sup>[1-5]</sup>.

Dans la plupart de ces travaux, l'hydrogène, provenant de la réduction cathodique de l'eau, est mentionné comme étant le seul co-produit de la réaction (1); cependant, il ne semble pas que les auteurs de ces travaux aient procédé systématiquement à l'analyse complète des produits (surtout des produits gazeux) de l'électrolyse.

Les premières indications détaillées sur le mécanisme et la cinétique de réduction de CO<sub>2</sub> en milieu aqueux ont été obtenues à partir des études effectuées avec une cathode de mercure. Ainsi Teeter et van Rysselberghe<sup>[6,7]</sup> ont démontré que c'était le bioxyde de carbone dissous (CO<sub>2</sub> hydraté) et non les ions bicarbonates ou carbonates qui constituait l'espèce électrochimiquement active. Par la suite (et souvent sans justification précise), ce résultat a été étendu à d'autres matériaux d'électrode.

Sur la base de mesures cinétiques, réalisées également avec des électrodes de mercure, Eyring et al.<sup>[8,9]</sup> ont suggéré que la réduction de CO<sub>2</sub> comporte deux étapes de transfert de charge



Les courbes tension d'électrode-courant, obtenues dans des solutions neutres, consistent en deux régions de Tafel (cf. Fig. 1) avec des pentes de 0.09 V/décade dans le domaine des très faibles densités de courant, et de 0.22 V/décade pour des densités de courant plus élevées<sup>[8]</sup>. La modification de la pente de Tafel, intervenant pour une densité de courant de l'ordre de 50 μA·cm<sup>-2</sup>; a été attribuée au

*Jan Augustynski: né en 1941 à Lwow (Pologne). Diplôme d'ingénieur chimiste de l'Ecole Polytechnique de Varsovie en 1964. 1965-1966, boursier de CNR à l'Institut d'électrochimie et d'électrometallurgie de l'Università di Milano. 1967-1970, ingénieur de recherches à l'Institut Polytechnique de Grenoble; thèse de doctorat en 1970. Depuis 1970 à l'Université de Genève; privat-docent en 1973; en 1975 chargé de cours d'électrochimie. - Principaux domaines de recherches: électrocatalyse, générateurs électrochimiques, passivité de métaux, sels fondus, photo-électrochimie.*

changement de l'étape cinétiquement déterminante. Ainsi, la réaction (4) a été proposée comme étape déterminante de vitesse dans la première région de Tafel (très faibles courants), la réaction (2) devenant à son tour cinétiquement déterminante dans la seconde région de Tafel. Ce second domaine est caractérisé par un ordre de réaction par rapport à CO<sub>2</sub> proche de l'unité. L'implication du radical anion CO<sub>2</sub><sup>⊖</sup> dans l'électro-réduction de CO<sub>2</sub> ainsi que le mécanisme réactionnel proposé par Eyring et al. ont été ensuite confirmés par des mesures de photo-émission d'une cathode de mercure<sup>[10]</sup>. La réduction de CO<sub>2</sub> sur l'électrode de mercure s'accompagne d'une très forte surtension; dans une solution neutre saturée avec CO<sub>2</sub> elle avoisine, par exemple, 1 V pour une densité de courant de 1 mA·cm<sup>-2</sup>[6]. C'est grâce à la valeur encore plus élevée de la surtension du dégagement d'hydrogène sur une cathode de mercure que les rendements en courant de réduction de CO<sub>2</sub> en ions formiates atteignent (dans des solutions neutres) 100%.

Cet exemple montre clairement que le mercure ne constitue en aucun cas un matériau d'électrode prometteur pour la réduction de CO<sub>2</sub> à une plus grande échelle. Comme l'ont révélé des études comparatives<sup>[11,12]</sup>, d'autres matériaux de cathode, notamment l'indium et l'étain, permettent l'obtention du formiate, toujours avec de bons rendements en courant et avec des surtensions jusqu'à 0.6 V plus faibles que sur une cathode de mercure. Les caractéristiques tension-courant pour la réduction de CO<sub>2</sub> sur un assez grand nombre de cathodes métalliques sont essentiellement du même type que sur l'électrode de mercure (cf. Fig. 2). Il faut préciser que les courants représentés sur la Fig. 2 sont des courants cathodiques partiels correspondant à la réduction de CO<sub>2</sub> - corrigés pour la réduction de l'eau intervenant à des degrés variables sur ces différents matériaux d'électrode. La pente de la première région de Tafel varie, en fonction de la nature de la cathode, entre ca. 0.08 et 0.12 V/décade pour augmenter nettement à de plus fortes densités de courant. Cependant, à la différence de l'électrode de mercure, la transition entre les deux régions de Tafel s'opère à des densités de courant de l'ordre de quelques mA·cm<sup>-2</sup>, atteignant même 10 mA·cm<sup>-2</sup> dans le cas d'une cathode en gallium<sup>[12]</sup>.

[\*] Cette valeur a été estimée à partir des résultats de Eyring et al.<sup>[8]</sup>, en prenant -0.196 V comme potentiel standard du couple CO<sub>2</sub>/HCO<sub>2</sub>H.

\* Correspondence: PD Dr. J. Augustynski  
Département de Chimie minérale,  
analytique et appliquée  
Université de Genève  
Quai Ernest Ansermet 30  
CH-1211 Genève 4

\*\* This article is based on a paper presented at the Workshop «Photochemical Transformation and Storage of Solar Energy; Conversion of CO<sub>2</sub> and Fuel Cells» in Kulturzentrum Appenberg in Zäziwil, November 9/10, 1987, organized by Prof. G. Calzaferri (Universität Bern), sponsored by the Bundesamt für Energiewirtschaft.

ont porté aussi bien sur des semi-conducteurs de type p (phosphure de gallium<sup>[28]</sup>, arsenure de gallium, phosphure d'indium<sup>[29]</sup>) que sur ceux de type n (arsenure de gallium<sup>[29]</sup>). Dans le premier cas il s'agissait d'employer la lumière comme source d'énergie complémentaire pour le processus de l'électrolyse. L'illumination d'une électrode semi-conductrice de type p permet, en principe, d'opérer une réduction cathodique à des potentiels plus positifs que le potentiel d'équilibre de la réaction. En pratique, les résultats obtenus n'ont pas été particulièrement encourageants, la diminution attendue de la tension d'électrolyse ayant été largement annulée par les surtensions élevées exigées par la réduction de CO<sub>2</sub> sur ces photo-électrodes.

Ces essais ont confirmé cependant que la nature des produits de réduction de CO<sub>2</sub> est fortement influencée par le choix du matériau d'électrode. En effet, presque toutes les électrodes effectuées avec les électrodes semi-conductrices mentionnées plus haut ont conduit à la formation directe du méthanol, parfois avec des rendements en courant proches de 100%<sup>[29]</sup>. Comme dans le cas du ruthénium, jusqu'à présent la seule cathode métallique produisant des quantités significatives de CH<sub>3</sub>OH à partir de CO<sub>2</sub>, la formation du

méthanol sur p-GaAs, p-InP et n-GaAs a été observée pour des densités de courant de l'ordre de quelques centaines de  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ <sup>[29]</sup>. Il faut souligner que les rendements en méthanol changeaient sensiblement en fonction de l'orientation cristallographique de l'électrode semi-conductrice employée, par contre ils n'étaient apparemment pas influencés par la présence de la lumière<sup>[29]</sup>.

Mentionnons également le nombre considérable de travaux consacrés à la réduction électrochimique indirecte de CO<sub>2</sub> au moyen de complexes tels que, par exemple, les phthalocyanines et les porphyrines<sup>[30]</sup>.

4. Conclusions

Les résultats récents obtenus avec des cathodes métalliques, en particulier celles en cuivre, or et palladium, montrent que la perspective de réalisation de la réduction électrochimique de CO<sub>2</sub> à une plus grande échelle n'est pas nécessairement irréaliste[\*].

Il faut préciser, à ce propos, que la solubilité restreinte de CO<sub>2</sub> dans l'eau (de l'ordre de 0.033 M·dm<sup>-3</sup> sous 1 atm, à température ambiante) ne constitue pas à priori un obstacle à l'obtention de densités de courant cathodiques élevées. En effet, les cathodes poreuses, employées pour la réduction de l'oxygène dissous, atteignent actuellement des densités de courant de 400 mA·cm<sup>-2</sup> (par rapport à la surface apparente) et ceci bien que la solubilité de O<sub>2</sub> soit nettement plus faible que celle de CO<sub>2</sub>.

Le véritable problème réside dans l'activité électro-catalytiques des électrodes et son évolution en fonction du temps. Certains parmi les intermédiaires, formés lors de la réduction de CO<sub>2</sub> et adsorbés à la surface de l'électrode, peuvent en effet conduire à une désactivation relativement rapide. Par conséquent, pour juger des performances réelles des électrodes, il faut connaître les variations de leurs caractéristiques tension-courant et de la distribution des produits au cours des électrolyses prolongées. On peut s'attendre à ce que la tendance à former des intermédiaires bloquant la surface de la cathode dépende du mécanisme prépondérant de réduction de CO<sub>2</sub> et donc du matériau d'électrode employé. Si, jusqu'à 1984, l'acide formique et l'hydrogène étaient considérés comme seuls produits de la réduction de CO<sub>2</sub> en milieu aqueux (la formation de HCO<sub>2</sub>H étant décrite par la séquence des réactions (2), (3) et (4)), l'idée d'un mécanisme réactionnel unique, applicable à tous les matériaux d'électrode, doit actuellement être complètement abandonnée. Le fait que le monoxyde de carbone, un produit typique de réduction de CO<sub>2</sub> en milieu aproti-

que, soit également formé, en quantités importantes, en milieu aqueux sur des cathodes en or, argent et zinc, ainsi que la présence du méthane (jusqu'à 60%) et de l'éthylène, parmi les produits obtenus sur l'électrode de cuivre, montrent que même les métaux appartenant au même groupe du Tableau Périodique peuvent avoir à cet égard un comportement très différent.

Le mérite important des travaux récents résumés plus haut est de lever les préjugés concernant le choix des matériaux d'électrode favorables à la réduction de CO<sub>2</sub> à partir de solutions aqueuses. L'extension de ces études à d'autres métaux et alliages devrait permettre d'identifier de nouvelles cathodes à la fois actives et sélectives en ce qui concerne la nature des produits.

Received: January 21, 1988 [FR 54]

[1] M.E. Royer, *C.R. Acad. Sci. Paris* 70 (1870) 73.  
 [2] A. Cohen, S. Jahn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 37 (1904) 2836.  
 [3] R. Ehrenfeld, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 38 (1905) 4138.  
 [4] F. Fischer, O. Prziza, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 47 (1914) 256.  
 [5] M. Rabinovich, A. Mashovets, *Z. Elektrochem.* 36 (1930) 846.  
 [6] T.E. Teeter, P. van Rysselberghe, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 759.  
 [7] T.E. Teeter, P. van Rysselberghe, in: *Proc. 6th CITCE*, Butterworths, London (1955), p. 538.  
 [8] W. Paik, T.N. Andersen, H. Eyring, *Electrochim. Acta* 14 (1969) 1217.  
 [9] J. Ryu, T.N. Andersen, H. Eyring, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 3278.  
 [10] D.J. Schiffrin, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 56 (1973) 75.  
 [11] K. Ito, T. Murata, S. Ikeda, *Bull. Nagoya Inst. Technol.* 27 (1975) 369.  
 [12] Yu. B. Vassiliev, V.S. Bagotzki, N.V. Osetrova, O.A. Khazova, N.A. Mayorova, *J. Electroanal. Chem.* 189 (1985) 271.  
 [13] J. Giner, *Electrochim. Acta* 8 (1963) 857.  
 [14] C.J. Stalder, S. Chao, D.P. Summers, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6318.  
 [15] S. Chao, C.J. Stalder, D.P. Summers, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2723.  
 [16] C.J. Stalder, S. Chao, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3673.  
 [17] M. Spichiger-Ulmann, J. Augustynski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 81 (1985) 713.  
 [18] M. Spichiger-Ulmann, J. Augustynski, *Nouv. J. Chim.* 10 (1986) 487.  
 [19] K.W. Frese Jr., S. Leach, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 259.  
 [20] F. Solymosi, A. Erdohelyi, M. Kocsis, *J. Catal.* 77 (1981) 1003.  
 [21] Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki, *Chem. Lett.* (1985) 1695.  
 [22] Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata, S. Suzuki, *Chem. Lett.* (1986) 897.  
 [23] Y. Hori, A. Murata, K. Kikuchi, S. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 728.  
 [24] R.L. Cook, R.C. MacDuff, A.F. Sammels, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1873.  
 [25] R.L. Cook, R.C. MacDuff, A.F. Sammels, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 2375.  
 [26] J.J. Kim, D.P. Summers, K.W. Frese Jr., *Extended Abstr. 172nd Meeting Electrochem. Soc., Honolulu*, oct. 18-23 (1987), No 833.  
 [27] S. Ikeda, S. Amakusa, H. Noda, Y. Saito, K. Ito, *Extended Abstr. 172nd Meeting Electrochem. Soc., Honolulu*, oct. 18-23 (1987), No 828.  
 [28] M. Halmann, *Nature (London)* 275 (1978) 115.  
 [29] D. Canfield, K.W. Frese Jr., *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 1772.  
 [30] C. O'Connell, S.I. Hommeltoft, R. Eisenberg, in M. Aresta, G. Forti (Ed.): *Carbon Dioxide as a Source of Carbon*, NATO ASI Series, Ser. C, Vol. 206, Reidel, Dordrecht (1987), p. 33.  
 [31] J. Fischer, T. Lehmann, E. Heitz, *J. Appl. Electrochem.* 11 (1981) 742.

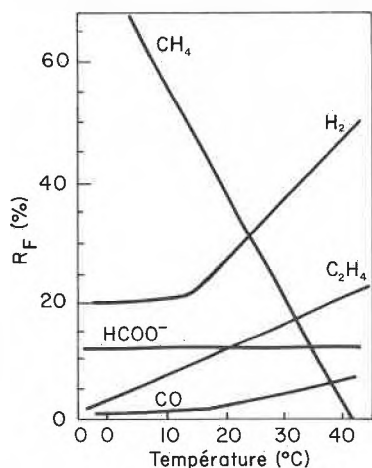


Fig. 5. Evolution des rendements en courant, R<sub>F</sub>, de différents produits de réduction sur une cathode de cuivre, en fonction de la température de l'électrolyse. Solution 0.5M de KHCO<sub>3</sub> saturée avec CO<sub>2</sub> (1 atm); densité de courant 5 mA·cm<sup>-2</sup><sup>[22]</sup>.

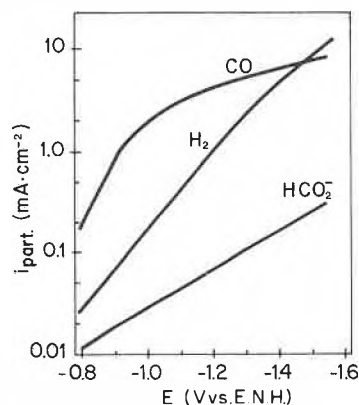


Fig. 6. Densités de courant partielles, correspondant à la formation du monoxyde de carbone, de l'hydrogène et du formiate sur une cathode en or, lors de l'électrolyse d'une solution 0.5M de KHCO<sub>3</sub> saturée avec CO<sub>2</sub> (1 atm), à température ambiante<sup>[23]</sup>.

[\*] Si les électrolyses de solutions aqueuses de CO<sub>2</sub> se sont limitées jusqu'à présent à des expériences de laboratoire, un procédé de fabrication de l'acide oxalique par réduction de CO<sub>2</sub> en milieu aprotique (acétonitrile) a, par contre, été développé à l'échelle pilote<sup>[31]</sup>.

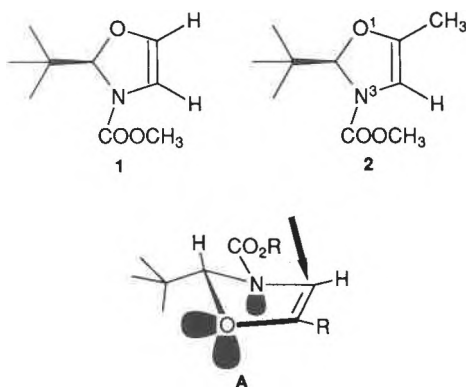
# Chirale Synthesebausteine aus Aminosäuren über einen elektrochemischen Schlüsselschritt: Herstellung von (*R*)-2-*tert*-Butyl-3-methoxycarbonyl-1,3-oxazolinen aus (*S*)-Serin und (*S*)-Threonin<sup>[1]</sup> \*\*

Dieter Seebach\*, Gerhard Stucky und Philippe Renaud

**Abstract:** The cyclic *N,O*-acetals from the methyl-esters of  $\alpha$ -amino- $\beta$ -hydroxy-carboxylic acids (serine, threonine) and pivalaldehyde (methyl 1,3-oxazolidine-4-carboxylates **4**) are transformed into the diastereoisomerically pure heterocycles **5a** (*cis*) and **5b** (*cis-trans*). Electrolysis of the corresponding acids (**6**) replaces the COOH- by an OAc-group, and elimination of acetic acid gives the oxazolines **1** and **2**. These heterocycles, with a stereogenic acetal centre, contain a highly reactive double bond, which reacts regio- and diastereoselectively and renders these compounds useful chiral building blocks.

Vor zwei Jahren berichteten wir über die Herstellung des enantiomerenreinen cyclischen *N,O*-Acetals **1** aus L-Serin<sup>[2]</sup>. Schlüsselschritt der Umwandlung ist eine elektrochemische oxidative Decarboxylierung. Das Oxazolin **1** ist eine hochreaktive Verbindung, die neben dem *N,O*-Acetalzentrum eine elektronenreiche C=C-Doppelbindung enthält, welche zugleich Teil eines Enamins und eines Enol-ethers ist<sup>[3]</sup>. Zahlreiche Umsetzungen mit Elektrophilen<sup>[4]</sup>, Cycloadditionen<sup>[5]</sup>, Umwandlungen über Metallderivate<sup>[6]</sup> und katalytische Hydrierungen<sup>[7]</sup> erweisen sich<sup>[1]</sup> als regio- und stereoselektiv (siehe A), worüber wir getrennt berichten werden. Im folgenden werden zunächst ausführliche Arbeitsvorschriften für Grossansätze der von L-Serin zum Heterocyclus **1** führenden Reaktionsschritte angegeben sowie die analoge Umwandlung von L-Threonin in das Methylderivat **2** erstmals beschrieben<sup>[8]</sup>. Beide Oxazoline **1** und **2** haben den Chiralitätssinn (*R*); die (*S*)-Enantiomere können aus den entspre-

chenden D-Aminosäuren hergestellt werden, welche ebenfalls im Handel sind<sup>[9]</sup>.



In *Schema 1* ist die Reaktionsfolge skizziert. Bis zur anodischen Oxidation wurden die Umsetzungen in 100–400 g-Ansätzen durchgeführt. Zunächst wurden die Aminosäuren nach einer Vorschrift von Brook und Chan<sup>[10]</sup> durch Versetzen einer Suspension in Methanol mit etwas über zwei Äquivalenten Trimethylchlorsilan in die Hydrochloride der Methylester **3** umgewandelt. Diese wurden mit Pivalaldehyd nach einem schon früher von uns angewendeten Verfahren<sup>[11]</sup> zu Oxazolidin-carbonsäureestern cyclisiert. In beiden Fällen (**4a**, **4b**) entstehen die zwei am Acetalzentrum epimeren Produkte unselektiv (ca. 1:1-Gemische). Wie bei der Umsetzung mit anderen Acylierungsmitteln<sup>[11,12]</sup> tritt aber bei der Methoxycarbonylierung der Basen **4** eine Isomerisierung

unter Bildung des *cis*-disubstituierten (**5a**) bzw. des *cis-trans*-trisubstituierten (**5b**) Oxazolidins ein, die nach Umkristallisation des Esters **5a** bzw. der freien Säure **6b** als diastereoisomerenreine Derivate vorliegen (die Säuren **6** werden aus den Methylestern durch alkalische Verseifung in Methanol freigesetzt). Die Gesamtausbeute an **6a**, bezogen auf Serin, beträgt 62%, die an **6b**, bezogen auf Threonin, 42%, wobei unterwegs jeweils nur einmal durch Umkristallisation gereinigt werden musste.

Die Carbonsäureelektrolysen<sup>[13]</sup> wurden mit der zur Verfügung stehenden, ungeteilten, im experimentellen Teil beschriebenen Zelle an Platinelektroden in Essigsäure im 20–40 g-Maßstab durchgeführt. Durch Zugabe von etwas Triethylamin wird ausreichende Leitfähigkeit erzeugt, ein Leitsalz muss nicht zugegeben werden. Bei der Elektrolyse in gekühlter Zelle (über Nacht) entstehen neben dem Produkt **7** die Gase CO<sub>2</sub> an der Anode und H<sub>2</sub> an der Kathode. Aus den resultierenden Acetoxyderivaten wird ohne vorherige Reinigung durch Erhitzen mit Ammoniumbromid in Toluol Essigsäure eliminiert, und die Oxazoline werden durch Destillation im Vakuum isoliert, **1** in 65% und **2** in 51% Ausbeute bezogen auf eingesetzte Säure. Damit ist der vom Serin abgeleitete Heterocyclus **1** mit einer Gesamtausbeute von 40% im 100 g-Maßstab in sechs Schritten aus der Aminosäure zugänglich, wobei nur das Endprodukt und eines der Zwischenprodukte gereinigt werden müssen. Ähnlich erhält man das Methylderivat **2** in bisher noch nicht optimierter, nur halb so grosser Ausbeute aus Threonin. Beide 1,3-Oxazoline haben sehr hohe spezifische Drehwerte von  $[\alpha]_D = +434$  bzw.  $+274^\circ$ . Durch optischen Vergleich von Umsetzungsprodukten aus **1** mit Literaturdaten wissen wir<sup>[1]</sup>, dass auf dem Weg vom Serin keine nennenswerte Racemisierung eingetreten sein kann.

## Experimentelles

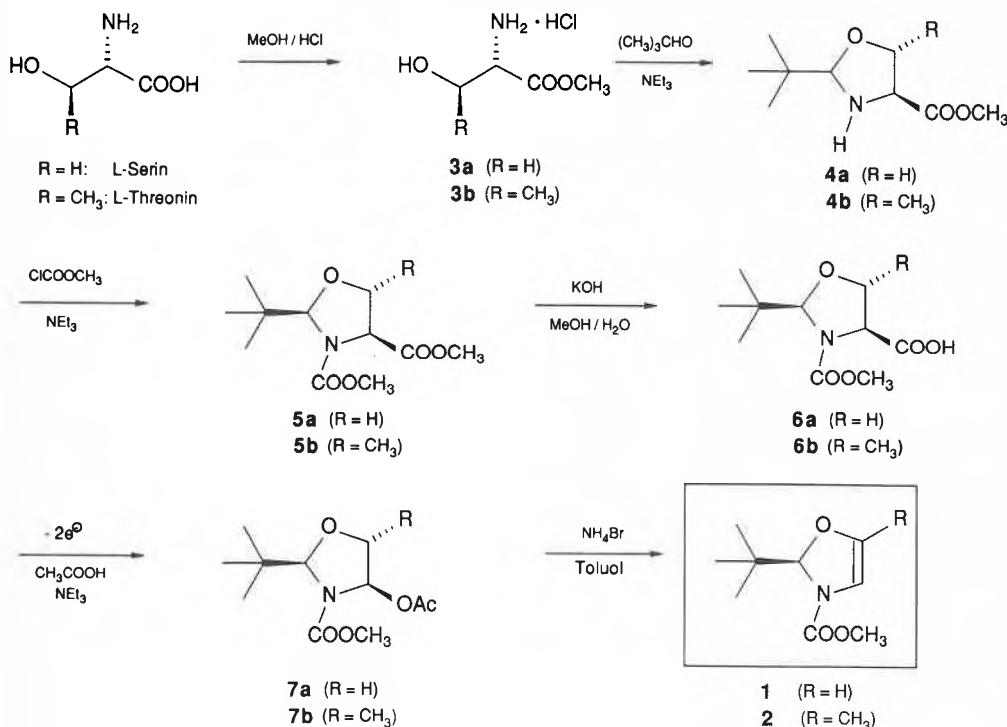
**Allgemeines:** DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck); Entwicklung durch a) Besprühen mit einer Lösung aus 25 g Phosphormolybdänsäure, 10 g Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, 60 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. und 940 mL H<sub>2</sub>O und nachfolgendes Erhitzen oder durch b) Tauchen in eine Lösung aus 9.2 mL Anisaldehyd, 3.75 mL Essigsäure, 12.5 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. und 338 mL EtOH tech. und nachfolgendes Erhitzen. Optische Drehungen  $[\alpha]_D$ : Perkin-Elmer 241 Polarimeter, Idm-Zellen, RT. Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Büchi-Apparatur mit 50°-Bereich Anschütz-Thermometern. IR-Spektren: Perkin-Elmer 297 Spektrometer. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 390 (90 MHz) oder, falls erwähnt, Bruker WM 300 (300 MHz); <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Varian CFT-20 (20 MHz), CDCl<sub>3</sub>; chem. Verschiebung in  $\delta$ -Werten [ppm] relativ zu TMS als interner Standard (= 0 ppm), Kopplungskonstanten *J* in Hz. MS: Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6·M; Angabe von *m/z*, in Klammern Intensität in % bezüglich des intensivsten Signals. Für alle neuen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

**Elektrolyse:** Ein Potentiostat-Galvanostat (Amel, Modell 552) wurde zur Elektrolyse verwendet. Die

\*Korrespondenz: Prof. Dr. D. Seebach  
Laboratorium für Organische Chemie  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich  
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16  
CH-8092 Zürich

\*\* Wir danken der BASF Aktiengesellschaft (D-Ludwigshafen) für Pivalaldehyd, der DEGUSSA AG (D-Hanau) für die Aminosäuren und der Sandoz AG (CH-Basel) für finanzielle Unterstützung. D. Nanz und C. Pisano danken wir für die Durchführung einiger Versuche.

Schema 1



(4*S*)-2-(*t*-Butyl)-1,3-oxazolidin-4-carbonsäuremethyl-ester (4a): Analog der Vorschrift in [11] wurden 311.2 g (2 mol) L-Serinmethylesterhydrochlorid 3a umgesetzt. Es resultierten 303.3 g (81%) leicht gelbes Öl, das ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt werden konnte. Spektroskopische Daten analog [11].

(2*R*,4*S*)-2-(*t*-Butyl)-1,3-oxazolidin-3,4-dicarbon säure dimethylester (5a): Zu einer gekühlten Lösung von 370 g (1.98 mol) 4a (Diastereoisomerenmischung 1:1) in 1850 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden zuerst 161.1 mL (2.1 mol) Chlorameisensäuremethylester und anschließend 415 mL (3 mol) NEt<sub>3</sub> so zugetropft, dass die Temperatur nie über 5°C stieg. Nach 15 h Rühren bei RT wurde das Reaktionsgemisch mit 1 N HCl und Wasser gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am RV abgedampft. Es resultierte rohes 5a, aus dem nach Umkristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Pentan 383.6 g (79%) diastereoisomerenreine Kristalle erhalten wurden; *m.p.* 58.2–59.6°C; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -25° (c = 1, CHCl<sub>3</sub>). IR(CHCl<sub>3</sub>): 2960m, 1710s, 1445m, 1365s, 1355s, 1305m, 1175m, 1095m, 1060w, 1030w. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> 300 MHz): 0.92 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 3.75 (s, H<sub>3</sub>C-O), 3.77 (s, H<sub>3</sub>C-O), 4.06–4.14 (m, H-C(5)), 4.32–4.38 (m, H-C(5)), 4.70–4.78 (m, H-C(4)), 5.06 (s, H-C(2)). NOE-Messungen: Einstrahlung bei 0.92 (*t*-Butyl): Intensitätssteigerung des Signals bei 4.32–4.38 (H'-C(5)); Einstrahlung bei 5.06 (H-C(2)): Intensitätssteigerung des Signals bei 4.06–4.14 (H'-C(5)); Einstrahlung bei 4.32–4.38 (H'-C(5)): keine Intensitätssteigerung des Signals bei 4.70–4.78 (H-C(4)); Einstrahlung bei 4.70–4.78 (H-C(4)): Intensitätssteigerung bei 4.06–4.14 H'-C(5)). MS: 189 (8), 188 (100), 144 (12), 88 (17), 84 (7), 59 (11), 57 (7), 56 (13), 42 (19), 41 (9), 29 (6), 15 (8).

(2*R*,4*S*)-2-(*t*-Butyl)-3-methoxycarbonyl-1,3-oxazolidin-4-carbonsäure (6a): In 1 L Methanol wurden 193.8 g (0.79 mol) des Esters 5a gelöst und bei 0°C mit 400 mL kalter 2.95 M KOH-Lösung versetzt. Nach 15 h Rühren bei RT wurde etwa die Hälfte des MeOH am RV abgedampft und der Rest mit Ether gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> conc. auf pH 1–2 gebracht und 5mal mit Ether gewaschen. Die vereinigten Etherphasen wurden bis auf ca. 150 mL eingedunstet, 2mal mit je 400 mL 2 M KOH gewaschen, die vereinigten Wasserphasen wieder mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> conc. angesäuert und 5mal mit Ether extrahiert. Nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> und Abdampfen des Lösungsmittels am RV resultierten 175.3 g (96%) 6a als hochviskoses Öl. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): 8.8 (br. s, COOH), 5.06 (s, H-C(2)), 4.72 (dd, *J*<sub>1</sub> = 6 Hz, *J*<sub>2</sub> = 9 Hz, H-C(4)), 4.37 (dd, *J*<sub>1</sub> = 6 Hz, *J*<sub>2</sub> = 7.5 Hz, H-C(5)), 4.15 (dd, *J*<sub>1</sub> = 9 Hz, *J*<sub>2</sub> = 7.5 Hz, H-C(5)), 3.75 (s, CH<sub>3</sub>O), 0.93 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C).

(2*R*,4*R*)-4-Acetoxy-2-(*t*-butyl)-3-methoxycarbonyl-1,3-oxazolidin (7a): Eine Lösung von 37 g (160 mmol) 6a in 100 mL Essigsäure wurde mit 6.76 mL (48.6 mmol) NEt<sub>3</sub> versetzt und in einer ungeteilten Elektrolysezelle mit konstanter Stromdichte (*i* = 147 mA/cm<sup>2</sup>) elektrolysiert (vgl. Fig. 1 und 2). Dabei wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen 15 und 20°C gehalten. Nach beendeter Elektrolyse (2.3 F/mol) wurde das Solvens am HV abgezogen, der Rückstand in Et<sub>2</sub>O gelöst, mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels am RV erhielt man 33.9 g (87%) rohes 7a, das ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt werden konnte. Für die Charakterisierung wurde eine Probe durch Flash-Chromatographie (Pentan/Et<sub>2</sub>O 3:1) gereinigt. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +25.4° (c = 1.4, CHCl<sub>3</sub>). IR (Film): 2980, 1740, 1450, 1370, 1210. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 0.98 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 2.08 (s, CH<sub>3</sub>CO), 3.76 (s, CH<sub>3</sub>O), 4.00 (dd, *J*<sub>1</sub> = 12 Hz, *J*<sub>2</sub> = 2 Hz, H-C(5)), 4.12 (dd, *J*<sub>1</sub> = 12 Hz, *J*<sub>2</sub> = 5 Hz, H-C(5)), 5.11 (s, H-C(2)), 6.55 (dd, *J*<sub>1</sub> = 5 Hz, *J*<sub>2</sub> = 2 Hz, H-C(4)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 20.94, 25.63, 37.07, 53.07, 72.70, 82.34, 97.78, 155.10, 170.16. MS: 188 (100), 146 (52), 128 (27), 118 (21), 100 (100), 84 (17), 71 (20), 70 (21), 57 (29), 43 (78).

(2*R*)-2-(*t*-Butyl)-3-methoxycarbonyl-Δ<sup>4</sup>-1,3-oxazolin (1): Ein 2 L-Kolben wurde mit einem 100 mL Kutscher-Stuedel mit Dimroth-Kühler ausgerüstet (in den für die Wasserabscheidung vorgesehenen Teil der Kutscher-Stuedel-Apparatur wurden 60 mL KOH-Lösung zur Entfernung der entstehenden Essigsäure gefüllt). Eine Mischung aus 100 g (410 mmol) 7a, 100

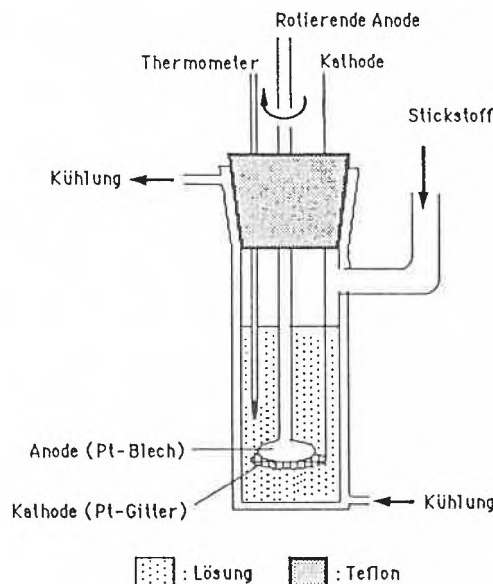
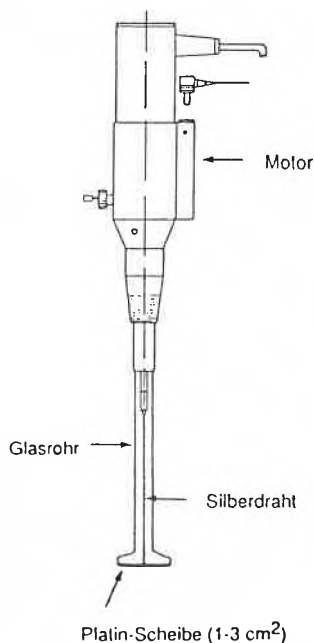


Fig. 1. Rotierende Scheibenelektrode (Anode), Metrohm 628 RDE modifiziert.

Fig. 2. Schematische Darstellung des verwendeten Elektrolysegefäßes.

Elektrolysen wurden galvanostatisch durchgeführt. Als Anode wurde eine rotierende Pt-Scheibe benutzt (siehe Fig. 1) und als Kathode ein Pt-Gitter in einer ungeteilten Elektrolysezelle mit Kühlmantel (siehe Fig. 2). Die Temperatur der Kühlflüssigkeit (Frigomix 1496 B. Braun) betrug +10 bis -20°C, um das Reaktionsgemisch zwischen +10 und +20°C zu halten. Die rotierende Elektrode (2000 bis 3000 n/min) sorgte für eine genügende Durchmischung. Um die Kondensation von H<sub>2</sub>O aus der Luft zu vermeiden, wurde die Elektrolyse unter N<sub>2</sub> durchgeführt.

Eine viel einfachere Elektrolyseausrüstung (z. B. für eine Kolbe-Elektrolyse<sup>[14]</sup>) kann für die Decarboxylierung ebensogut benutzt werden.

### 1. Herstellung des Oxazolins 1 aus L-Serin

Serinmethylesterhydrochlorid (3a): Zu einer Suspension von 237.6 g (2.2 mol) Serin in 2.5 L Methanol wurden innerhalb 15 min 611.5 mL (4.84 mol) Trimethylchlorosilan getropft. Dabei wurde die Lösung klar. Nach 13 h bei RT wurde das Lösungsmittel am RV abgezogen und der Rückstand 2mal mit je 200 mL MeOH gewaschen. Nach Trocknung am HV erhielten wir 339.2 g (2.18 mol) rohes 3a als farbloses Pulver, das ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt werden konnte. Spektroskopische Daten analog [11].

g NH<sub>4</sub>Br und 1 L Toluol wurde eingefüllt und 8 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT abkühlen gelassen, filtriert und 2mal mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und 1mal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung mit MgSO<sub>4</sub>, Abdampfen des Lösungsmittels am RV und Destillation des Rückstands resultierten 56.5 g (75%) **1** als farbloses Öl, *b.p.* 70°C/0.02 Torr. Bei -30°C ist die Substanz fest und schmilzt beim Erwärmen auf RT.  $[\alpha]_D^{20} = +434^\circ$  (*c* = 1, CHCl<sub>3</sub>). IR (Film): 3140, 2980, 2880, 1740, 1630, 1450, 1330, 1120, 890. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): 0.95 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 3.75 (s, CH<sub>3</sub>O), 5.55 (s, H-C(2)), 6.15 (m, H-C(4), H-C(5)). MS: 185 (12), 128 (100), 84 (61), 59 (28), 41 (20), 28 (31).

## 2. Herstellung des Oxazolins **2** aus L-Threonin

**Threoninmethylesterhydrochlorid (3b)**: Analog der Vorschrift für Serinmethylesterhydrochlorid **3a** wurden 121 g (1.02 mol) L-Threonin mit 283 mL (2.24 mol) Trimethylchlorosilan in 1.2 L Methanol umgesetzt. Es resultierten 173.2 g eines zähen Schaumes, der direkt in die nächste Stufe eingesetzt wurde.

**(4S,5R)-2-(t-Butyl)-5-methyl-1,3-oxazolidin-4-carbonsäuremethylester (4b)**: Analog der Vorschrift für **4a** wurde das Rohprodukt **3b** mit 227 mL (2.08 mol) Pivalaldehyd und 153 mL (1.1 mol) Triethylamin in 1.2 L Pentan umgesetzt. Es resultierten 178.7 g **4b** (87% bezogen auf eingesetztes Threonin) als farbloses Öl (Diastereoisomerenverhältnis 1:1), das ohne Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt werden konnte. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz, Daten für das zweite Diastereoisomer *kursiv*): 4.34, 4.26 (s, H-C(2)), 3.98–3.61 (m, COOCH<sub>3</sub>, H-C(5)), 3.43, 3.38 (d, *J* = 7 Hz, H-C(4)), 2.77 (br., NH), 1.35, 1.29 (d, *J* = 6 Hz, CH<sub>3</sub>-C(5)), 0.98, 0.91 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C).

**(4S,5R)-2-(t-Butyl)-5-methyl-1,3-oxazolidin-3,4-dicarbonsäuredimethylester (5b)**: Analog der Vorschrift für **5a** wurden 132.9 g (0.66 mol) **4b**, 53.5 mL (0.7 mol) Chlorameisensäuremethylester und 133 mL (0.96 mol) Triethylamin in 620 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umgesetzt. Es resultierten 151.5 g gelbes Öl, das bei 120–130°C/0.005 Torr destilliert werden konnte; Ausbeute 129 g (80%), Diastereoisomerenverhältnis 4:1. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): 5.12 (s, H-C(2)), 4.51 (quintett, *J* = 7 Hz, H-C(5)), 4.13 (d, *J* = 7 Hz, H-C(4)), 3.73 (s, CH<sub>3</sub>O), 3.70 (s, CH<sub>3</sub>O), 1.39 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-C(5)), 0.98 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 MHz): 170.1, 97.4, 76.3, 66.11, 52.73, 52.00, 37.84, 25.58, 19.96; zweites Diastereoisomer: 98.53, 65.52, 24.50, 18.60.

**(2R,4S,5R)-2-(t-Butyl)-3-methoxycarbonyl-5-methyl-1,3-oxazolidin-4-carbonsäure (6b)**: Analog der Vorschrift für **6a** wurden 127.2 g (0.52 mol) **5b** in 1 L Methanol mit 520 mL 1.5 N KOH-Lösung umgesetzt. Es resultierte rohes **6b**, das aus Ether/Pentan umkristallisiert wurde. Ausbeute 73.2 g (61%) farblose diastereoisomerenreine Kristalle; *m.p.* 107°C;  $[\alpha]_D^{20} = -26^\circ$  (*c* = 1, CHCl<sub>3</sub>). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3550–2500, 2970, 1710, 1450, 1370, 1180, 1140, 1105. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): 10.6 (s, COOH), 5.12 (s, H-C(2)), 4.59 (q × d, *J*<sub>1</sub> = *J*<sub>2</sub> = 7 Hz, H-C(5)), 4.12 (d, *J* = 7 Hz, H-C(4)), 3.72 (s, CH<sub>3</sub>-O), 1.40 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-C(5)), 0.99 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C).

**(2R,4S,5R)-4-Acetoxy-2-(t-butyl)-3-methoxycarbonyl-5-methyl-1,3-oxazolidin (7b)**: Analog der Vorschrift für **7a** wurden 24.5 g (100 mmol) der Säure **6b** in 100 mL Essigsäure und 2 mL Triethylamin mit konstanter Stromdichte (*i* = 100 mA/cm<sup>2</sup>) elektrolysiert. Es resultierten 21.6 g (83%) farbloses Öl, das ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt werden konnte. Zur Charakterisierung wurde eine Probe mittels Flash-Chromatographie gereinigt; *b.p.* 75°C/0.005 Torr;  $[\alpha]_D^{20} = +41.6^\circ$  (*c* = 1.35, CHCl<sub>3</sub>). IR (CHCl<sub>3</sub>): 2980, 2960, 1722, 1560, 1500, 1375, 1340, 1285, 1020, 980. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): 6.18 (d, *J* = 2 Hz, H-C(4)), 5.15 (s, H-C(2)), 4.10–4.41 (m, H-C(5)), 3.73 (s, CH<sub>3</sub>O), 2.06 (s, CH<sub>3</sub>CO), 1.25 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-C(5)), 0.97 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 MHz): 169.85, 155.03, 96.83, 87.45, 79.89, 52.78, 36.80, 25.32, 20.70, 17.93. MS: 203 (10), 202 (100), 174 (14), 160 (27), 142 (12), 132 (22), 114 (98), 104 (15), 100 (27), 84 (12), 70 (18), 57 (25), 43 (59), 41 (24), 29 (21).

**(2R)-2-(t-Butyl)-3-methoxycarbonyl-5-methyl-Δ<sup>4</sup>-1,3-oxazolin (2)**: Analog der Vorschrift für **1** wurden 19.1 g (73.7 mmol) **7b** in 370 mL Toluol umgesetzt. Nach Destillation des Rohproduktes erhielten wir 8.9 g (61%) **2** als farbloses Öl, *b.p.* 60°C/0.001 Torr;  $[\alpha]_D^{20} = +274^\circ$  (*c* = 1.38, Hexan) IR (CHCl<sub>3</sub>): 2960, 2870, 1710, 1695, 1480, 1450, 1395, 1365, 1355, 1325, 1240, 1100, 1015, 1005. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): 5.85 (s, H-C(4)), 5.53 (s, H-C(2)), 3.70 (s, CH<sub>3</sub>O), 1.80 (s, CH<sub>3</sub>-C(5)), 0.92 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C). <sup>13</sup>C-NMR: 154.84, 142.48, 104.20, 98.21, 52.44, 37.94, 23.40, 10.84. MS: 199 (13), 142 (100), 98 (36), 59 (18), 57 (11), 56 (19), 55 (10), 43 (17), 41 (17), 39 (10), 29 (11), 28 (27).

Eingegangen am 1. März 1988 [FC 135]

- [1] a) Teil der geplanten Dissertation von G. Stucky, ETH Zürich; b) Teil der Dissertation Nr. 8155, ETH Zürich (1986) von P. Renaud.

- [2] P. Renaud, D. Seebach, *Angew. Chem.* 98 (1986) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 843.
- [3] Das Oxazolin **1** aus Serin kann als ein chirales Enamin von Hydroxyacetaldehyd oder als ein chiraler Enolether von Aminoacetaldehyd aufgefasst werden.
- [4] Friedel-Crafts- und Vilsmeier-Reaktionen, Addition von Halogenwasserstoffen, Halogenen und Pseudohalogenen, Umsetzung mit Peroxiden.
- [5] Photochemisch oder thermisch ablaufende [2 + 1]-, [2 + 2]- und [4 + 2]-Cycloadditionen wurden bisher von uns untersucht. – Vgl. auch: M. Weuthen, H.-D. Scharf, J. Runsink, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1023.
- [6] Mit *n*-Butyllithium wird **1** in 4-Stellung metalliert.
- [7] ... der Doppelbindung in den Folgeprodukten von **1**.
- [8] Das Oxazolin **2** kann als ein chirales Enamin von 2-Hydroxypropanal oder als ein chiraler Enolether von Aminoaceton aufgefasst werden.
- [9] Die kg-Preise von L-Serin und L-Threonin betragen ca. sFr. 150.– bzw. sFr. 100.–, die der D-Enantiomere ca. sFr. 500.– bzw. sFr. 250.– (bei Abnahme von 100 kg von den üblichen Lieferanten).
- [10] M. A. Brook, T. H. Chan, *Synthesis* (1983) 201.
- [11] D. Seebach, J. D. Aebi, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2545; D. Seebach, J. D. Aebi, M. Gander-Coquoz, R. Naef, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 1194.
- [12] L. Szilágyi, Z. Györgydeák, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 427. – Röntgen-Strukturanalyse: R. Parthasarathy, B. Paul, W. Korytnyk, *ibid.* 98 (1976) 6634.
- [13] Es ist seit langem bekannt, dass bei der Elektrolyse von α-Amino- und α-Hydroxycarbonsäuren in protischen Lösungsmitteln (Wasser, Alkohole, Essigsäure) keine Kopplung («Kolbe-Elektrolyse»), sondern «Zweielektronenoxidation» unter Ersatz der COOH-Gruppe durch OR stattfindet: H. Hofer, M. Moest, *Liebigs Ann. Chem.* 261 (1891) 107; R. R. Linstead, B. R. Shephard, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* (1951) 2854.
- [14] A. Vogel in *Vogel's Practical Organic Chemistry* (Rev.: B. S. Furniss, A. J. Hannaford, V. Rogers, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell), 4. Aufl., Longman, London (1978), p. 94; D. A. White, R. F. Sieloff, C. R. Johnson, *Org. Synth.* 60 (1981) 1.

# Tetracarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-vanadium Complexes with $R_3E$ Substituents (E = Si, Ge, Sn) at the Cp-Ring\*\*

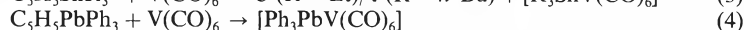
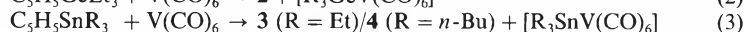
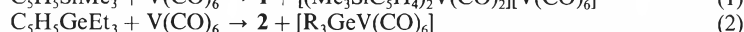
Andreas Duch, Martin Hoch, and Dieter Rehder\*

**Abstract:** The preparation and spectral properties (IR,  $^1H$ - and  $^{51}V$ -NMR, MS) of the complexes  $[(\eta^5-R_3EC_5H_4)V(CO)_4]$ ,  $R_3E = Me_3Si, Et_3Ge, Et_3Sn$  and  $n-Bu_3Sn$ , are described. These compounds are obtained by direct reaction from  $V(CO)_6$  and  $R_3EC_5H_5$ . The complexes  $[R_3EV(CO)_6]$  are formed as by-products in the case of E = Sn and Ge. With  $Ph_3PbC_5H_5$ , the only metalated complex is  $[Ph_3PbV(CO)_6]$ .

Ring-substituted cyclopentadienyl-carbonylvanadium complexes  $[Cp'V(CO)_4]$  have not been generally accessible until recently. We have now applied a newly developed route to this class of vanadium half-sandwich complexes (direct synthesis from hexacarbonylvanadium and the substituted cyclopentadienes  $Cp'H^{(1)}$ ) to the preparation of complexes with  $Cp' = R_3EC_5H_4$ , where  $ER_3 = SiMe_3$  (1),  $GeEt_3$  (2),  $SnEt_3$  (3), and  $SnBu_3$  (4). We have been interested in these compounds in view of (i) the potential stabilization of derivatives obtained by substitution of a CO ligand by a weak ligand such as tetrahydrofuran or hydrazine<sup>[2]</sup>, and (ii) the impact of substituents in the Cp ring on the shielding of the  $^{51}V$  nucleus.

The product spectrum for the reactions between  $V(CO)_6$  and  $R_3EC_5H_5$  in  $n$ -hexane (Equations (1) to (4)) largely depends upon the stability of the E-Cp bond. The reaction pattern for E = Si is similar to that of *alkyl*-substituted cyclopentadienes<sup>[1]</sup> in that the oxidation product 1 is formed along with the disproportionation product  $[(Cp')_2V(CO)_2][V(CO)_6]$ . With triorganogermyl- and -stannylcyclopentadienes, the neutral, 7-coordinated complexes  $[R_3EV(CO)_6]$  are obtained as by-products, the preparation<sup>[3]</sup> and  $^{51}V$ -NMR spectra<sup>[4]</sup> of which have been described previously for E = Sn.  $Ph_3PbC_5H_5$  forms only the formerly unknown complex  $[Ph_3PbV(CO)_6]$ . In all cases, the formation of varying amounts of the parent com-

plex  $[C_5H_5V(CO)_4]$  is also observed along with the evolution of  $H_2$ , CO, and finely distributed vanadium. The compounds are light-sensitive, especially in the case of the tin derivatives 3 and 4. The vanadium complexes are considerably less stable than the isoelectronic half-sandwich complexes of manganese,  $[(R_3EC_5H_4)Mn(CO)_3]^{[5]}$ , which exist also for  $R_3E = Ph_3Pb$ .



Spectroscopic data of the complexes 1–4, together with the alkyl derivative  $[(Ph_2HCC_5H_4)V(CO)_4]$  5 are collated in Table 1.  $\delta(^{51}V)$  values are in the expected range for  $CpV(CO)_4$  complexes. Variations in  $^{51}V$  shielding is governed by two effects<sup>[6]</sup>: An electronic effect, owing to the +I influence of the  $R_3E$  substituent,

gives rise to an upfield shift with respect to  $C_5H_5V(CO)_4$  as is observed in the case of 1 and 2. This effect is counter-balanced or even overbalanced by a steric effect, which leads to a *des*shielding contribution due to diminished vanadium-3d/ $R_3EC_5H_4$  interaction. The latter effect is responsible for the decrease of shielding where there are particularly bulky substituents, i.e. in the complexes 3, 4, and 5.

The 70 eV mass spectra (see Scheme 1 for the fragmentation) all show the molecule ion peak. They are further characterized by successive CO loss to  $Cp'V^+$  typical of the parent compound<sup>[7]</sup>, the pattern of which also dominates the region of  $m/z < 115$ . In the tin and germanium compounds,  $\beta$ -transfer of hydrogen occurs simultaneously and the trihydrostannyl- and -germyl-cyclopentadienyl-carbonylvanadium fragments are observed. Elimination of alkene and formation of the hydride are preferentially occurring processes in the MS fragmentation of  $Et_nR_{4-n}E^{[8]}$ , if E = Sn or Ge. In our complexes investigated here, all of the fragments  $Et_nH_{3-n}E^+$  are observed and further, by alkyne elimination, *cyclo*- $H_3EC_3H_2V^+$ . A third reaction path, which becomes increasingly important as the E-Cp bond becomes weaker with increasing size of E, starts with the one-step removal of the  $R_3E$  substituent. In the fragmentation of the silyl compound 1, the ions  $SiC_5H_4V^+$ ,  $SiMe_3^+$ ,  $SiMe_2^+$ , and  $SiMe^+$  are also observed.

**Preparation of  $[(R_3EC_5H_4)V(CO)_4]$  ( $R_3E = Me_3Si$  1,  $Et_3Ge$  2,  $Et_3Sn$  3,  $n-Bu_3Sn$  4):**

All operations were carried out under argon atmosphere and in brown glass ware. 655 mg (3.0 mmol)  $V(CO)_6$  dissolved in 35 mL of  $n$ -hexane were treated with an equimolar amount of freshly prepared  $R_3EC_5H_5$ <sup>[9]</sup> and stirred, at 35°C ( $Me_3SiC_5H_5$ : under reflux), for 5 h. After filtration from metal flakes

Table 1. Spectroscopic data of the complexes 1–5.

Complex	$\nu(CO)^a$ [ $cm^{-1}$ ]			$\delta(^{51}V)^b$	$W_{1/2}$ [Hz]	$\delta(^1H)^c$		
						$C_5H_4$	$CH_2$	$CH_3$
1	2030	1935	1900 <sup>d)</sup>	-1542	40	5.41s, 5.27s		0.23s
2	2035	1947	1927 1895 <sup>d)</sup>	-1555	60	5.19t, 4.97t <sup>e)</sup>	0.81q	0.20t
3	2035	1948 <sup>d)</sup>	1927 1895	-1524	110	5.25s, 5.12s	2.24q	1.67t
4	2033	1940 <sup>d)</sup>	1915 1895	-1522	140	<sup>f)</sup>		
5 <sup>g)</sup>	2030	1949 <sup>d)</sup>	1928/1918 <sup>h)</sup>	-1518	250	5.25s <sup>i)</sup>		

<sup>a)</sup> In hexane. Assignments and relative intensities (from left to right):  $A_1$ , m;  $B_1$ , w; E, vs (broad);  $A'$ , w ( $^{13}C$  isotopomer). The observation of the IR-forbidden  $B_1$  mode and the broadening of the E band indicate non-ideal  $C_{4v}$  symmetry.

<sup>b)</sup> In  $[D_6]$ acetone relative to  $VOC_1$ ;  $\delta(^{51}V)$   $[C_5H_5V(CO)_4] = -1534$ . The spectra were obtained at 94.7 MHz on a Bruker AM 360 spectrometer in 10 mm vials at 298 K.  $W_{1/2}$  is the line width at half-height.

<sup>c)</sup> In  $CDCl_3$  at 80 MHz. The resonances indicated with an s (singlet) are unresolved, relatively broad lines, the reason for the broadening being paramagnetic impurities present in the sample.

<sup>d)</sup> Shoulder.

<sup>e)</sup>  $J = 1.8$  Hz.

<sup>f)</sup> Unresolved, broad lines due to partial decomposition.

<sup>g)</sup> Data for  $[(Ph_2HCC_5H_4)V(CO)_4]$  from ref. <sup>[11]</sup>.

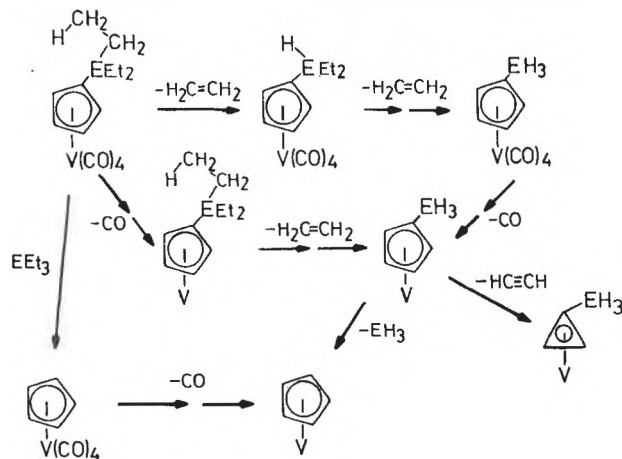
<sup>h)</sup> The E band is split.

<sup>i)</sup>  $\delta(^1H)$  for the hydrogen on  $C_{exo}$  is 5.08.

\* Correspondence: Prof. Dr. D. Rehder  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie  
Universität Hamburg  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13  
(Bundesrepublik Deutschland)

\*\* Acknowledgement: This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Fonds der Chemischen Industrie.

Scheme 1



(and, in the case of the silyl compound, the ionic by-product), the intensely orange coloured solutions were concentrated (room temperature, vacuum) to ca. 5 mL and chromatographed on silicagel (Kieselgel 60, Merck, 70–230 mesh ASTM, conditioned by evacuation and treatment with argon; column dimensions  $20 \times 2.5$  cm) with hexane as elutant. The orange fractions, containing the products 1–4 and  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4]$ , were concentrated to 10 mL and kept at  $-25^\circ\text{C}$  for several days. During this time,  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4]$  partly crystallized from the solution. The supernatant liquid was decanted and the compounds 1–4 obtained as orange coloured, crystalline powders after removal of the solvent. Mainly the tin derivatives 3 and 4 are exceedingly light-sensitive. Yields: 1 (contaminated with ca. 20%  $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ ) 640 mg (72%), 2 (+50% of  $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ ) 900 mg (60%), 3 (+10% of  $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ ) 590 mg (45%), 4 (free of  $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ ) 800 mg (51%). The amount of  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4]$  was determined by  $^{51}\text{V}$ -NMR. Several recrystallizations allow for the isolation of 1, 2, and 3 practically free of  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4]$ , at the expense, however, of the yield.  $[\text{Et}_3\text{GeV}(\text{CO})_6]$  and  $[\text{R}_3\text{SnV}(\text{CO})_6]$  can be washed off the column with hexane/tetrahydrofuran (5:1).

$[\text{Ph}_3\text{PbV}(\text{CO})_6]$ : 365 mg (1.67 mmol) of  $\text{V}(\text{CO})_6$  dissolved in 15 mL of *n*-hexane were treated with 840 mg (1.67 mmol) of  $\text{Ph}_3\text{PbC}_5\text{H}_5$ <sup>[10]</sup>. CO evolved and an orange solution was formed, which was stirred overnight (exclusion of light, argon atmosphere), filtered, concentrated to 5 mL, and chromatographed on silica gel (for the conditions, *vide supra*). The first fraction, which was eluted with hexane, was  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4]$ . The second, red fraction, obtained upon elution with hexane/tetrahydrofuran (1:1), was evaporated to dryness (room temperature, vacuum) to yield 210 mg (19%) of  $[\text{Ph}_3\text{PbV}(\text{CO})_6]$ .  $\nu(\text{CO})$  (tetrahydrofuran): 1850 and 1880  $\text{cm}^{-1}$ ; (hexane) 2066vs, 2019m, 1975s and 1950vs  $\text{cm}^{-1}$ . In tetrahydrofuran, the compound more likely is described by a contact ion pair  $[\text{Ph}_3\text{Pb}][\text{V}(\text{CO})_6]$  rather than in terms of a 7-coordinate  $[\text{Ph}_3\text{PbV}(\text{CO})_6]$ .

Received: March 28, 1988 [FC 137]

[1] M. Hoch, A. Duch, D. Rehder, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2907; D. Rehder, M. Hoch, M. Link, *Or-*

*ganometallics* 7 (1988) 233; M. Hoch, D. Rehder, *Chem. Ber.*, in press. – This preparative route has first been employed for the synthesis of  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{V}(\text{CO})_4]$ : W. A. Herrmann, W. Kalcher, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3886.

- [2] C. Woitha, D. Rehder, *J. Organomet. Chem.*, in press.
- [3] A. Davison, J.E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* 36 (1972) 113; J.E. Ellis, R.A. Faltynek, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 3169.
- [4] R. Talay, D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) 25.
- [5] A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, Y. V. Makarov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* (1973) 2815.
- [6] D. Rehder, *Chimia* 40 (1986) 186; *Magn. Reson. Rev.* 9 (1984) 125.
- [7] R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1417.
- [8] P. J. Barker, A. G. Davies, M. W. Tse, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1980) 941.
- [9] The cyclopentadiene derivatives  $\text{R}_3\text{EC}_5\text{H}_5$  were prepared from  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  and  $\text{R}_3\text{EX}$  (X = I for E = Ge, Cl for E = Si and Sn) as described in the literature: H. P. Fritz, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 1 (1964) 323; M. Lesbre, R. Mazarolles, G. Manuel, *C. R. Acad. Sci.* 255 (1962) 544.
- [10]  $\text{Ph}_3\text{PbC}_5\text{H}_5$  was prepared by a modified literature procedure (C. Gaffney, P. G. Harrison, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1962) 1055): 4 mL of a 1 M solution of  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  in tetrahydrofuran were added, at dry-ice temperature, to a suspension of 1.940 g (4.1 mmol) of  $\text{Ph}_3\text{PbCl}$  in 10 mL of diethyl ether. After 15 min of stirring, the mixture was allowed to warm up to room temperature. After 2 h of additional stirring and subsequent filtration, the solvent was removed. The residue was washed with a small amount of water, dried in vacuo and redissolved with toluene. After treatment with a little hexane, the solution was placed at  $-25^\circ\text{C}$  for 1 day, after which time a yellow, crystalline precipitate had formed. This was collected, washed with hexane, and dried under high vacuum. Yield 1.065 g (51%) of light-yellow, light-sensitive crystals, *m.p.*  $110^\circ\text{C}$ .
- [11] D. Rehder, D. Wenke, *J. Organomet. Chem.*, in press.

## Constitution and Stereochemistry of the Diels-Alder Products from the Reaction of 1-Methylpyrano[3,4-*b*]indol-3-one with Cyclic Dienophiles

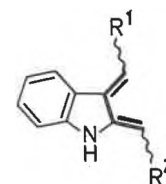
Ulf Pindur\* and Houshang Erfanian-Abdoust

**Abstract:** From the Diels-Alder reactions of 1-methylpyrano[3,4-*b*]indol-3-one (4) with *N*-phenylmaleimide or maleic anhydride, single and double [4 + 2]-cycloadducts have been isolated. The constitutions and relative configurations of the carbazole derivatives obtained have been analyzed for the first time by means of 1D- and 2D-NMR spectroscopy.

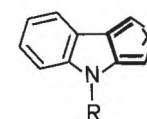
Indolo-2,3-quinodimethanes 1, generated in situ, are synthetically attractive  $4\pi$ -components for Diels-Alder reactions aimed at the construction of [*b*]annelated

indole systems<sup>[1–4]</sup> and pharmacologically active indole alkaloids<sup>[5]</sup>. Particular interest has been focused on stable cyclic synthetic equivalents of 1 containing anelated pyrrolo-, thieno-, selenolo-, and furo-moieties 2<sup>[6–9]</sup>. The pyrano[3,4-*b*]indol-3-ones 3 represent further stable and readily accessible members of the above series<sup>[2, 10, 11]</sup>.

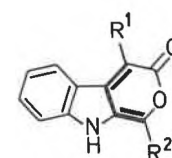
Although the preparation and Diels-Alder reactivity of this class of compounds 3 have been known for a long time<sup>[2, 10, 11]</sup>, only few systematic studies have been carried out with the objective



1

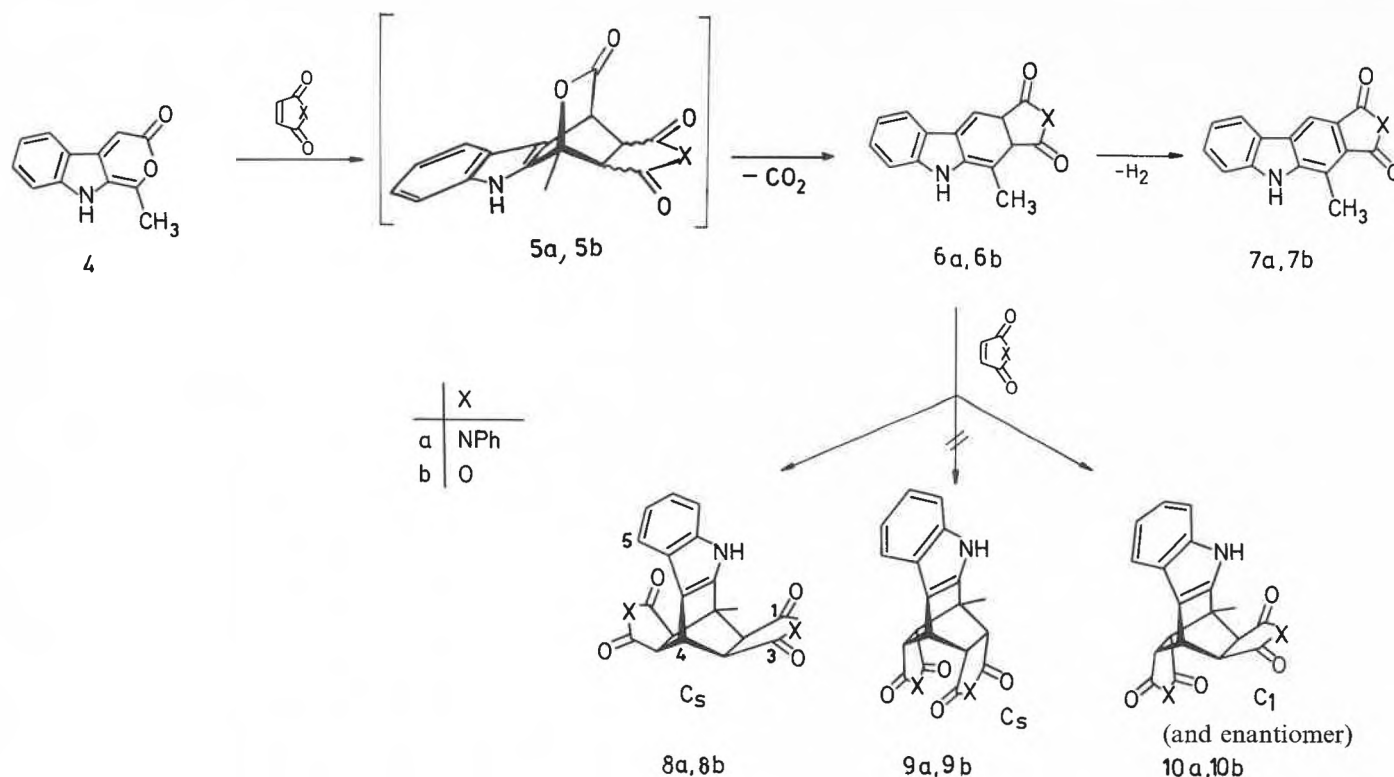


2



3

\* Correspondence: Prof. Dr. U. Pindur  
Institut für Pharmazie  
Fachbereich Chemie und Pharmazie der Universität  
Saarstrasse 21, D-6500 Mainz 1  
(Bundesrepublik Deutschland)



of probing the synthetic potential of these compounds with regard to carbon- and hetero-Diels-Alder reactions. Thus, a comprehensive knowledge of the regio- and stereochemistry of the reactions of **3** with dienophiles is still lacking.

In the present communication, we report first on new results concerning the product spectrum obtainable from the cycloaddition reactions of **4** with *N*-phenylmaleimide and maleic anhydride. These reactions were first carried out by

Plieninger et al.<sup>[10]</sup>. In addition to the constitutional analysis, we were able to clarify the stereochemistry of the double Diels-Alder adduct for the first time.

In dependence on the solvent, the reaction temperature, and the reaction time,

Table 1. Cycloadducts **7**, **8**, and **10**. NMR spectra: Bruker AC 300 and WM 400 ( $\delta$  scale); mass spectra (70 eV): Varian CH 7A; «flash»-chromatography: silica gel 60, Merck, particle size 0.040–0.063 mm.

Product <sup>a)</sup>	<i>m.p.</i> [°C]	Yield [%]	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR
<b>7a</b>	297–298 (methanol)	4	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> : 2.90 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 7.28 (t, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7.5 Hz, 1H, 6- or 7-H), 7.45 (m, 3H, aromatic), 7.52 (m, 3H, aromatic), 7.61 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H, 8-H), 8.34 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7.9 Hz, 1H, 5-H), 12.12 (s, 1H, NH), 8.62 (s, 1H, 4-H).	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> : 12.10 (CH <sub>3</sub> ), sp <sup>2</sup> -C: 111.83, 114.57, 120.17, 121.46, 121.54, 121.86, 122.56, 124.38, 125.32, 127.26 (2'-C, 6'-C or 3'-C, 5'-C), 127.38, 127.56, 128.62 (3'-C, 5'-C or 2'-C, 6'-C), 132.26, 141.04, 142.50, 167.13 (CO), 167.97 (CO)
<b>8a</b>	315 <sup>[10]</sup> (acetone/ <i>n</i> -hexane)	80	acetone- <i>d</i> <sub>6</sub> : 2.27 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 3.47 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>10a,3a</sub> = <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>11,12</sub> = 8 Hz, 2H, 10a-H, 11-H), 3.72 (dd, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>3a,10a</sub> = <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>12,11</sub> = 8 Hz, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>3a,4</sub> = <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>12,4</sub> = 3.2 Hz, 2H, 3a-H, 12-H), 4.60 (t, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>4,3a</sub> = <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>4,12</sub> = 3.2 Hz, 1H, 4-H), 6.43 (m, 4H, 2',6'-phenyl-H), 7.04 (t, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7.1 Hz, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7.9 Hz, 1H, 6-H or 7-H), 7.10 (t, <sup>3</sup> <i>J</i> = 8.0 Hz, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7.1 Hz, 1H, 7-H or 6-H), 7.17 (m, 6H, 3',4',5'-phenyl-H), 7.38 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H, 8-H), 7.49 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H, 5-H), 10.7 (s, 1H, NH)	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> : 15.85 (CH <sub>3</sub> ), 33.07 (4-C), 40.68 (10-C), 45.06 and 49.03 (3a-C, 10a-C, 11-C, 12-C), 111.52, 117.09, 119.30, 120.73 (5-C, 6-C, 7-C, 8-C), 126.30, 128.50 (2'-C, 3'-C, 5'-C, 6'-C), 128.08 (4'-C), 131.74 (1'-C), 107.19, 124.68, 135.89, 136.73 (4a-C, 5a-C, 8a-C, 9a-C), 175.03, 175.96 (2 × CO)
<b>10a<sup>b)</sup></b>	–	–	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> : 2.11 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 3.18 (dd, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7.3 Hz, <sup>3</sup> <i>J</i> = 3.8 Hz, 2H, 3a-H, 12-H), 3.25 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H 10a-H, 11-H), 4.38 (t, <sup>3</sup> <i>J</i> ≈ 3.25 Hz, 1H, 4-H), 6.14 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H, 2,6-phenyl-H), 11.5 (s, 1H, NH)	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> : 16.22 (CH <sub>3</sub> ), 32.42 (4-C), 40.00, 43.19, 46.75, 47.00, 50.14, (10-C, 3a-C, 10a-C, 11-C, 12-C), 174.96, 175.49, 175.89, 176.22 (CO)
<b>7b</b>	318	4	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> : 2.49 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 7.31 (t, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7.3 Hz, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7.2 Hz, 1H, 6-H or 7-H), 7.57 (t, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7.6 Hz, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7.2 Hz, 1H, 7-H or 6-H), 7.63 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> = 8.1 Hz, 1H, 8-H), 8.37 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7.84 Hz, 1H, 5-H), 8.73 (s, 1H, 4-H), 12.31 (s, 1H, NH)	
<b>8b</b>	317 <sup>[10]</sup> (THF/ <i>n</i> -hexane)	41	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> : 2.05 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 3.63 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>10a,3a</sub> = <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>11,12</sub> = 8.4 Hz, 2H, 10a-H, 11-H), 3.88 (dd, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>3a,4</sub> = <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>12,4</sub> = 3.2 Hz, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>3a,10</sub> = <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>12,11</sub> = 8.4 Hz, 2H, 3a-H, 12-H), 4.32 (t, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>4a,3</sub> = <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>4,12</sub> = 3.2 Hz, 1H, 4-H), 7.02 (t, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7.1 Hz, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7.7 Hz, 1H, 6-H or 7-H), 7.09 (t, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7.3 Hz, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7.4 Hz, 1H, 7-H or 6-H), 7.35 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H, 8-H), 7.40 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> = 7.8 Hz, 1H, 5-H), 11.6 (s, 1H, NH)	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> : 14.75 (CH <sub>3</sub> ), 25.01 (4-C), 32.24 (10-C), 46.13, 49.46 (3a-C, 10a-C, 11-C, 12-C), 111.99, 117.19, 119.75, 121.34 (5-C, 6-C, 7-C, 8-C), 107.24, 124.12, 135.83 and 136.14 (8a-C and 4b-C), 170.50, 171.59 (CO)

<sup>a)</sup> Compounds **7** and **8** gave satisfactory elemental analyses. All compounds exhibited correct molecular ion peaks in their mass spectra. The structure of **10a** was confirmed by FAB-mass spectrometry and by NMR spectroscopy.

<sup>b)</sup> As a mixture with product **7a**; clearly separated signals are reported here.

differing product ratios can be recognized on monitoring the course of the reaction by time-dependent, thin-layer chromatography. Thus, in tetrahydrofuran at room temperature for 25 h, **4** reacts with *N*-phenylmaleimide to furnish preferentially the double Diels-Alder product **8a** (80% yield), the simultaneously formed [b]annellated carbazole derivative **7a** is a minor product (2%, by TLC analysis). When, in contrast, the reaction of **4** with *N*-phenylmaleimide is performed in bromobenzene at 150°C for 13 h under an inert gas atmosphere, **8a** is again formed as the major product; however, **7a** can be isolated from this reaction in 4% yield by a single, flash-chromatographic separation of the product mixture. The 400 MHz <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR spectra (*J*-modulated spin-echo <sup>13</sup>C-NMR spectrum) show, however, that the carbazole **7a** iso-

lated from this reaction is contaminated with about 25% of the cycloadduct **10a**. The latter is isomeric with **8a**. The <sup>13</sup>C-NMR data are of decisive diagnostic value for analysis of the constitution and configuration of **10a**<sup>[12]</sup>. Thus, as a consequence of the C<sub>i</sub> symmetry, four signals at 174.96, 175.49, 175.89, and 176.22 ppm are observed for the CO groups of **10a**. In addition, 21 other structurally significant resonances for sp<sup>2</sup>- and sp<sup>3</sup>-hybridized carbon atoms are present and are clearly different from the corresponding <sup>13</sup>C-NMR chemical shifts of the C<sub>s</sub> symmetrical double Diels-Alder product **8a** (Table 1). By means of further flash-chromatographic separations, compounds **7a** and **10a** can be completely separated and the structurally relevant NMR spectroscopic assignments thus confirmed (Table 1).

In principle, all three cycloadducts **8a**, **9a**, and **10a** should be expected from the double Diels-Alder reaction (reaction route **4**→**8**, **9**, **10**) since, according to considerations of Büchi-Dreiding models (approach of reactants to transition state), they should be formed with about the same probabilities. Since the <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR spectra reflect C<sub>s</sub> symmetry for the pure, isolated double Diels-Alder major product, the two diastereoisomeric alternatives **8a** and **9a** are feasible. In addition to the analysis of the *J*-modulated spin-echo <sup>13</sup>C-NMR spectrum, the decision in favor of the *exo-cisoid-exo* **8a** product was based mainly on <sup>1</sup>H{<sup>1</sup>H}-NOED measurements which were performed as 1D and 2D experiments (Fig. 1), this being the most informative NMR technique. Among others, the positive NOE's a-e that are of high diagnostic value for clari-

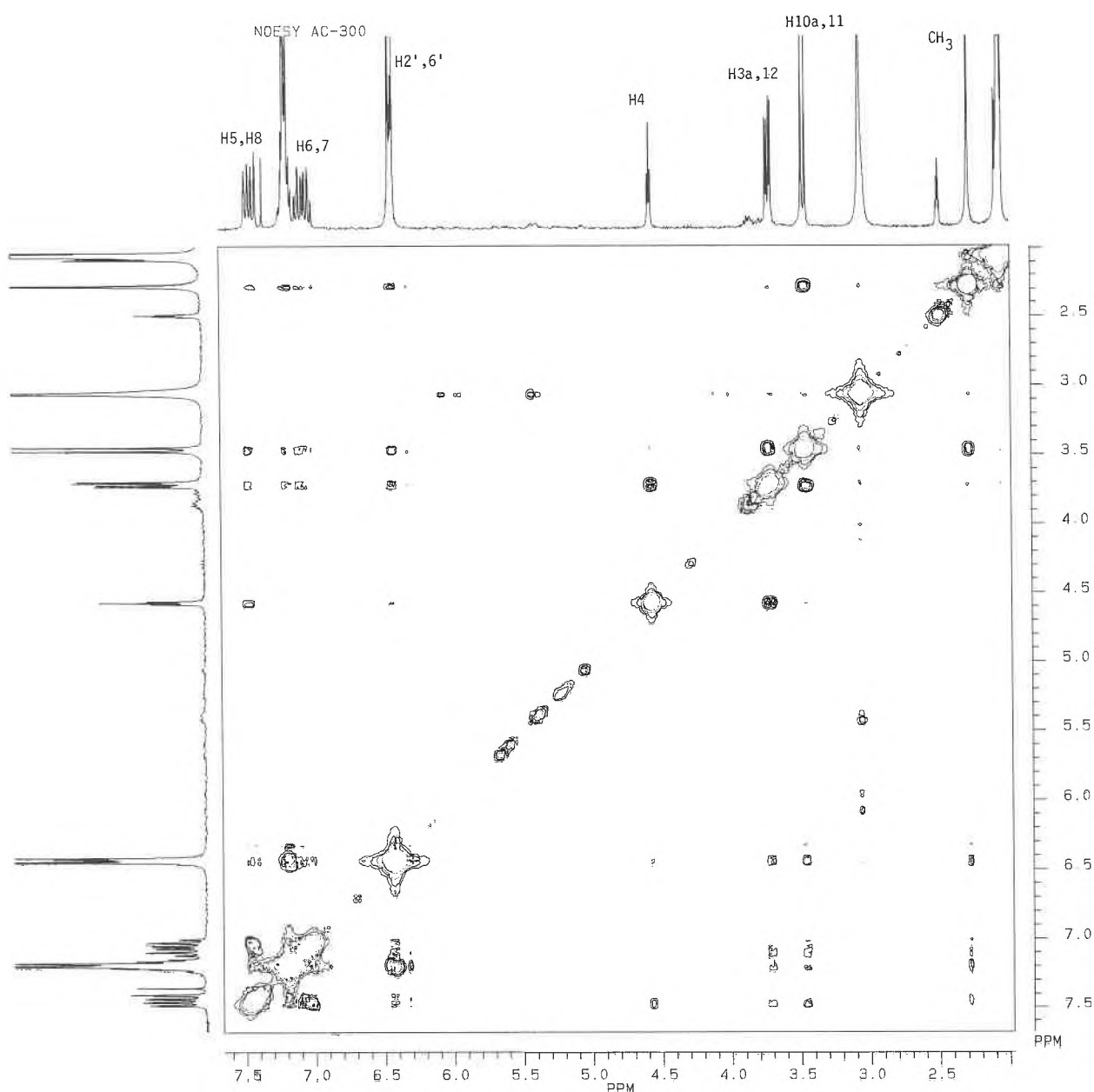
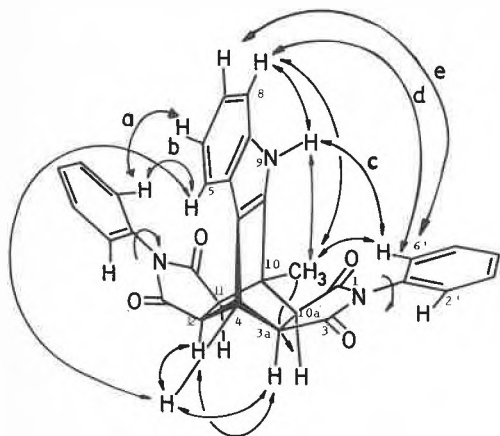


Fig. 1. <sup>1</sup>H{<sup>1</sup>H}-NOESY spectrum of compound **8a** in [D<sub>6</sub>]dimethyl sulfoxide/[D<sub>6</sub>]acetone. The normal spectrum is visualized along the diagonal (bottom left to top right) and off-diagonal peaks (cross-peaks) indicate NOE's and therefore reflect the spatial proximities of the <sup>1</sup>H nuclei.

I:  $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ -NOESY

fication of the configuration are shown in the structural formula I. These are also in agreement with the H,H distances estimated in the Dreiding model. An additionally measured  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY spectrum of **8a** supports the assignments of the protons of the bicyclic moiety.

The compound **6a** shown as an intermediate in the reaction scheme can be detected by thin-layer chromatography (subsequent oxidation to **7a** with chloranil) but could not be isolated on account of the small amount formed and its insufficient stability (lability to oxidation).

In the reaction of **4** with maleic anhydride, the analogous product spectrum could be identified. In addition to the previously only constitutionally known double Diels-Alder adduct **8b**<sup>[10]</sup>, product **7b** was also isolated. In spite of several attempts under varying experimental conditions, thin-layer chromatographic analyses indicated that the cycloaddition of **4** with maleic anhydride produced only extremely small amounts of **10b** and **6b**. The assignments of the NMR signals of **7b** and **8b** were made in analogy to those of the confirmed structures from the reaction of **4** with *N*-phenylmaleimide (Table 1).

Further experiments have shown that other pyranoindolones of the type **3** such as, for example, the previously not reported 1-phenyl derivative and the known 1,4-dimethyl derivative gave rise to a related product spectrum in analogy to the reaction with **4**. Work is in progress in our laboratory to extend the synthetic scope of this reaction principle, in particular by use of heterodienophiles and by clarification of regiochemistry.

#### Reaction Conditions and Work-up:

**7a, 10a:** **4** + *N*PhMI (1:2), BrPh,  $\text{N}_2$ , reflux, 13 h; FC (acetone/ $\text{CHCl}_3$  1:12).

**8a:** **4** + *N*PhMI (1:2), THF, RT, 25 h.  
**7b:** **4** + MA (1:1), BrPh,  $\text{N}_2$ , reflux, 18 h; FC (petrol ether/ethyl acetate 6:4).  
**8b:** **4** + MA (1:2), THF,  $\text{N}_2$ , reflux, 3 h; RT, 24 h.

Received: March 14, 1988 [FC 136]

- [1] E. R. Marinelli, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2745.
- [2] C. J. Moody, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* (1985) 2505, and references cited therein.
- [3] B. Saroja, P. C. Srinivasan, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5429.
- [4] P. Magnus, T. Gallagher, P. Brown, P. Pappalardo, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 35, and references cited therein.
- [5] Anionic equivalents: T. Kurihara, M. Hanakawa, S. Harusawa, R. Yoneda, *Chem. Pharm. Bull.* 34 (1986) 4545.
- [6] W. M. Welch, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 2031.
- [7] C.-K. Sha, K.-S. Chuang, J.-J. Young, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 1552; C.-K. Sha, K.-S. Chuang, S.-J. Wey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* (1987) 977; R. P. Kreher, G. Dyker, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 473.
- [8] A. Shafiee, S. Sattari, *J. Heterocycl. Chem.* 19 (1982) 227.
- [9] M. G. Saulnier, G. W. Gribble, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5435; G. W. Gribble, M. G. Saulnier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 168.
- [10] H. Plieninger, W. Müller, K. Weinerth, *Chem. Ber.* 97 (1964) 667.
- [11] N. S. Narasimhan, S. M. Gokhale, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 86.
- [12] Structurally related carbazoles: L. Peuffer, U. Pindur, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 1419; 71 (1988) 467.

## COLUMNA ANALYTICA



H. M. W.

In dieser Kolumne schreibt Prof. Dr. H. M. Widmer Analytische Forschung und Koordination Ciba-Geigy AG, FO 3.2 CH-4002 Basel

regelmässig eigene Meinungsartikel oder lädt Gäste ein, allgemein interessierende Angelegenheiten der modernen Analytik zu kommentieren. Einwendungen aus dem Leserpublikum sind nicht unerwünscht (Adresse: siehe oben) und werden in angemessener Weise berücksichtigt.

# Moderne Einsatzgebiete der Analytik: 1. Biotechnologie

Neue Einsatzgebiete oder solche, die in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen haben, üben einen ausschlaggebenden Einfluss auf die momentane Entwicklung der Instrumentalanalytik aus. Der heutige Stand der analytischen Chemie ist in der Tat bestimmt durch drei Faktoren, nämlich durch die Fortschritte in der *Analytikforschung*, die von der Geräteindustrie angebotenen, geeigneten *Instrumente* und die *Applikationsfront*. Dazu zählen wir eben die aktuellen Einsatzgebiete, in denen die Methoden promoviert werden und von denen Impulse zur Weiterentwicklung ausgehen. Diese Einwirkung und Beeinflussung vollziehen sich um so erfolgreicher, je intensiver sich die drei erwähnten Faktoren gegenseitig beeinflussen. Zur Förderung der Instrumentalanalytik müsste vermehrt entsprechendes Erfahrungsgut zusammengeführt und rückgekoppelt werden.

An solchen Einsatzgebieten kann das Potential einer methodischen oder technologischen Entwicklung nicht nur gemessen und erprobt werden, sondern sie schaffen bei hinreichendem Bedarf ein für den Gerätehersteller verlockendes Marktvolumen, das alsdann zu einer weiteren Verbreitung der Technologie führen kann. Die Ausstrahlung dieser Rückwirkungen aus Applikationserfahrung und Forschung in die Geräteentwicklung ist nicht zu unterschätzen.

So hat als vielleicht negatives Beispiel die Rückkopplung aus der industriellen Erfahrung in die Geräteentwicklung bei der *Isotachophorese* (ITP) nicht nachhaltig stattgefunden, und der Markt hat sich für den Gerätehersteller nicht attraktiv genug entwickelt, obwohl anhand vieler einleuchtender Modellfälle wissenschaftlich interessante Arbeiten vorgelegt wurden. Weil aber die auf den Markt ge-

brachten Instrumente nicht die erwünschte Verbreitung fanden, interessierten sich nur wenige Instrumentenhersteller für diese Geschäftsnische. Ja, die Anzahl der ITP-Gerätehersteller hat sich in den letzten Jahren sogar noch verringert, und die Methode wird weltweit nur noch in Speziallaboratorien angewendet. Das Handicap der ITP liegt wohl darin, dass sie nicht unbedingt geeignet ist, Spurensbstanz in komplizierten chemischen Matrices zu untersuchen.

Im Gegensatz dazu erweist sich die *Kapillarzonenlektrophorese* (CZE) als positives Beispiel. Gegenwärtig wird noch kein kommerzielles CZE-Gerät angeboten, doch gibt es für die Methode bereits ein grosses Interesse (vgl. *Chimia* 42 (1988) 109). Der Grund dafür liegt im Umstand, dass sich diese Technik zur Trennung von hochmolekularen Stoffen besonders gut eignet. Zudem besitzt sie eine selbst im Vergleich mit den hochauflösenden Chromatographietechniken favorisierte, ungewöhnlich hohe Trenneffizienz und sie vermag auch den Spurenbereich abzudecken (vgl. *Chimia* 41 (1987) 156). Alle diese hervorragenden Eigenschaften prädestinieren die CZE zur Untersuchung vieler Substanzklassen, insbesondere von Biopolymeren, so dass es kaum verwundert, dass ihr seitens der Biotechnologie grosse Aufmerksamkeit zukommt. Das Potential dieser Methode sei am Beispiel der Analyse eines Polypeptidgemisches, wie es aus einem Bioprodukt gewonnen wird, demonstriert (siehe Fig. 1). Es handelt sich dabei um ein Peptid, das aus 65 Aminosäuren zusammengesetzt ist. Im betrachteten Bioprodukt entstehen aber auch Peptide mit mehr oder weniger Aminosäuren. Wie das Beispiel zeigt, gelingt es mittels CZE, die einzelnen Komponenten «basis-aufgelöst» zu trennen.

Die *Biotechnologie* nimmt bei der Promotion neuer analytischer Methoden eine besondere Stellung ein. Das rührt einerseits daher, dass sie als junge Technologie noch nicht in eingefahrenen Bahnen läuft und somit gegenüber der analytischen Chemie keine Vorurteile hegt, andererseits ist eine Überwachung des Bioproduktionsprozesses dermassen anspruchsvoll, dass rein physikalische Messmethoden zur Steuerung von Fermentationsprozessen nicht ausreichen und daher *chemisch-analytische Überwachungsmethoden* zumeist notwendig sind. Die analytischen Technologien werden also vorurteilslos und viel leichter in den biotechnischen Prozess integriert als dies bei der *konventionellen chemischen Produktion* möglich ist, wo die Beziehungen zur Analytik bereits eine Tradition besitzen, die sich eher einengend als ermutigend auswirkt. Hier ist es viel schwieriger, von etablierten, auf Einzelproben beruhenden analytischen Prozesskontrollen wegzukommen, um sie durch neuere, beispielsweise «on-line»-Überwachungssysteme zu ersetzen, obwohl die Möglichkeiten dazu bereits be-

stehen und technische sowie auch wirtschaftliche Verbesserungen zu erwarten wären.

Damit sind wir bereits beim Kernstück der Problematik unserer heutigen Betrachtungen angekommen. Der Erfolg der Biotechnologie wird, wie in der Literatur schon öfters erwähnt worden ist, vom Zugang zur entsprechenden Überwachungstechnologie abhängen. Dabei stehen die *Sensortechnologie* und somit die *Biosensoren* im Vordergrund des Interesses. Die in der Praxis benötigten Sensoren sind aber grösstenteils noch gar nicht entwickelt oder weisen die erforderliche Betriebstüchtigkeit nicht auf. Insbesondere ist

diese Art von Sensoren noch nicht lang-zeitig genug, um in den vielen Stunden dauernden Bioproduktionsprozessen permanent integriert zu werden. Auch steckt die zum erfolgreichen Einsatz der Sensoren notwendige *Messtechnik* noch in den Kinderschuhen. Es wäre schlechterdings naiv zu glauben, dass die zur kontinuierlichen Messung geeigneten chemischen und auf biologischen Prinzipien beruhenden Sensoren ohne jede weitere Massnahme in einer sich stark verändernden chemischen und biologischen Matrix, wie sie die Fermentationsbrühen nun einmal darstellen, eingesetzt werden könnten. Ich bin überzeugt davon, dass in der *Flow Injection*

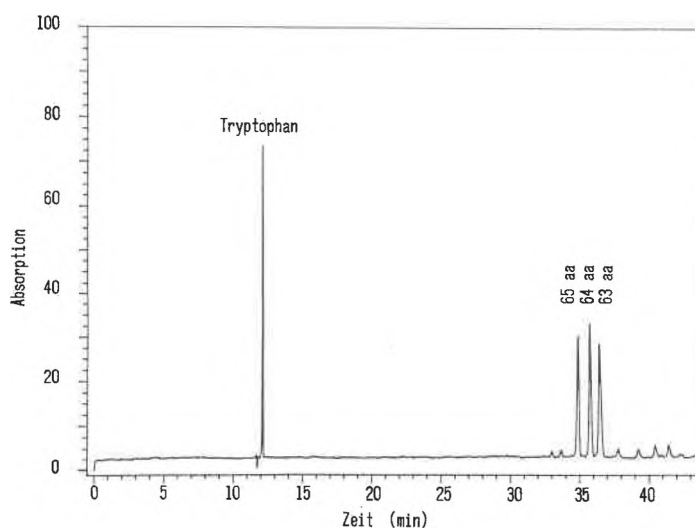


Fig. 1. Abtrennung eines Polypeptids aus 65 Aminosäure-Einheiten mittels Kapillarzonenlektrophorese (CZE). Kapillare: 75 cm lang, 75  $\mu$ m Innendurchmesser; UV-Detektor ( $\lambda = 215$  nm); Puffer: PIPES 16.7 mM/Na-Borat 11.9 mM/EDTA 1 mM/pH = 6.7; Substanzen: Tryptophan (Standard) 0.01%, Peptide 65aa, 64aa und 63aa je 0.5%; Injektion: 10 kV während 10 s; Spannung: 300 V/cm bei 26  $\mu$ A (nach E. Gassmann und H. Lüdi).

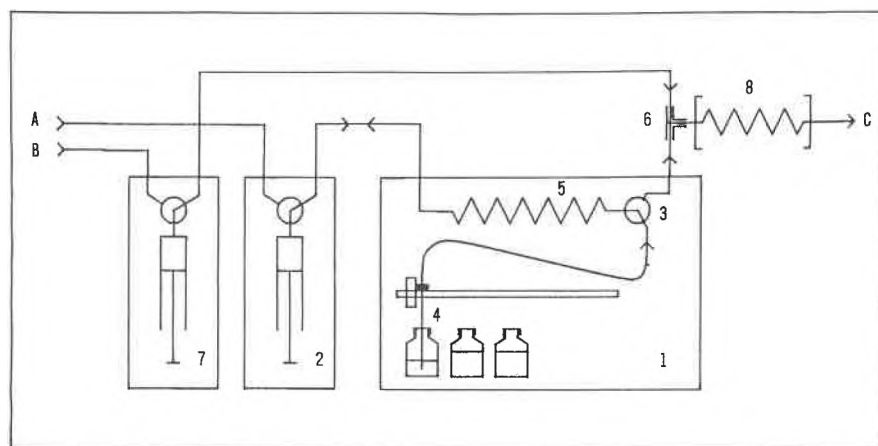


Fig. 2. Funktionsprinzip des Biomonitoring. Urin mit angepasstem pH wird in das Fließsystem eingespeist, und in einem Gasextraktionsverfahren werden bei erhöhter Temperatur (bis 95°C) die verschiedenen Komponenten ausgetrieben und an einer Stoffanreicherungsstrecke adsorbiert. Danach erfolgt die thermische Desorption und gaschromatographische Bestimmung. 1: Autosampler; 2: Dispenser; 3: Drehventil; 4: Nadel zur Probeentnahme; 5: Musterschleife zur Probenverteilung; 6: T-Stück; 7: Dispenser; 8: Reaktorschleife (Gasextraktion); A: Lösungsmittelreservoir; B: Lösungsmittelreservoir; C: Interface zur Anreicherungsstrecke und Gaschromatograph.

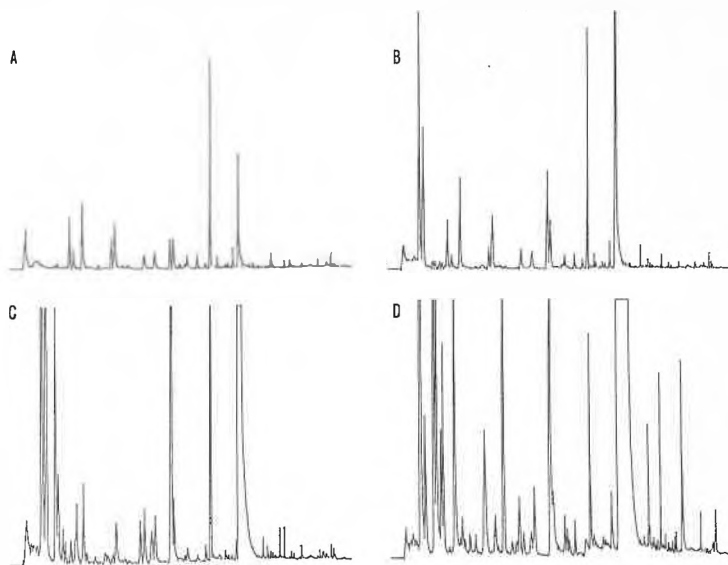


Fig. 3. «Head Space»-Analyse beim Fermentationsprozess: Chromatogramme nach 0 (A), 8 (B), 14 (C) und 55 Stunden (D).

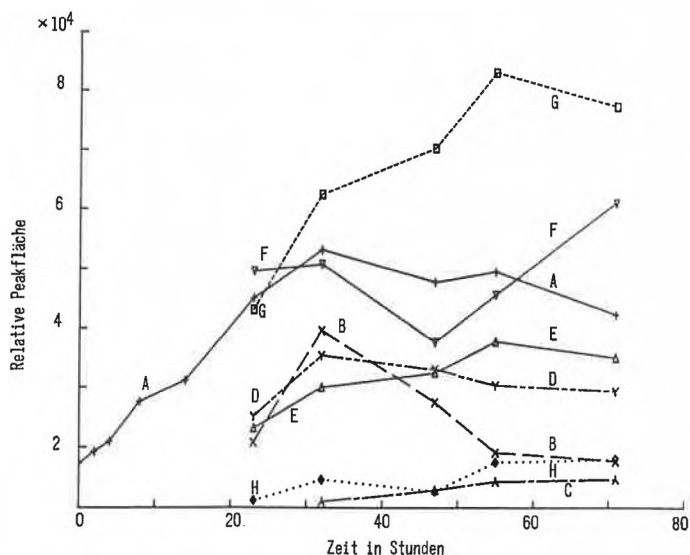


Fig. 4. Resultat einer «Head Space»-Analyse beim Fermentationsprozess: Retentionszeiten 8.47 (A), 9.05 (B), 9.58 (C), 11.47 (D), 13.38 (E), 14.00 (F), 15.13 (G), 16.78 Minuten (H).

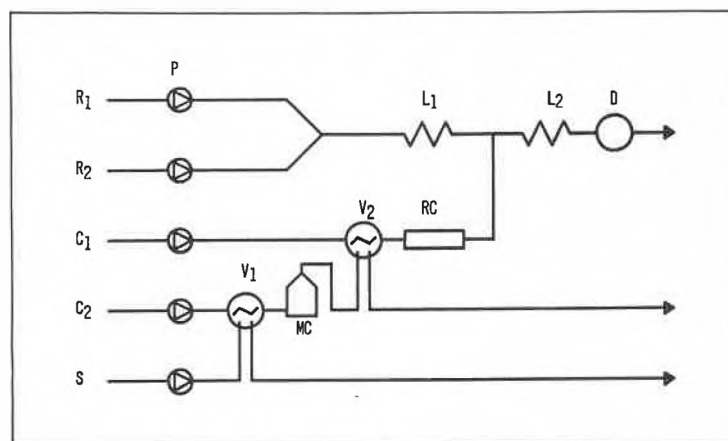


Fig. 5. Nachweis von Glucose in Fermentationsbrühen mittels «Flow Injection Analysis» unter Einsatz eines Enzymreaktors (für Resultate siehe *Chimia* 41 (1987) 432).  $R_1$ : Reagensstrom 1;  $R_2$ : Reagensstrom 2;  $C_1$ : Trägerstrom durch Enzymreaktor;  $C_2$ : Trägerstrom durch Verdünnungsmodul;  $S$ : Probestrom aus Fermentation im «Bypass»;  $V_1$ ,  $V_2$ : Ventile;  $MC$ : Mischkammer;  $RC$ : Reaktionskammer mit immobilisierter Glucoseoxidase;  $L_1$ ,  $L_2$ : Reaktionsschlaufen, chemisches Manifold;  $D$ : spektralphotometrischer Detektor (nach M. B. Garn).

Analysis (FIA) bereits eine für solche Zwecke geeignete Messtechnik vorliegt. Die Sensoren und andere Nachweistechiken können vorteilhaft in fließenden Systemen, verbunden mit einer *Transientsignal-Messung* und der sich anbietenden *Modulationstechnik*, eingesetzt werden. Somit ist auch das Rezept zur Probenahme bereits gegeben: Das «Bypass»-Verfahren, dank dem auch Sterilitätsprobleme grösstenteils entfallen, eignet sich dazu.

Eingedenk der kritischen Bemerkungen über die Biosensoren möchten wir in einer späteren Betrachtung auf diese Sensoren zurückkommen. Vorerst gibt es für die Überwachung von Bioprocen nur wenige brauchbare Sensoren, und wir müssen nach Alternativen Ausschau halten.

Als chemische Überwachungssysteme sind gaschromatographische Monitore auf dem höchsten Entwicklungsstand. Markus Joppich, Markus Ehrat und Regula Joppich-Kuhn (Ciba-Geigy AG, Basel) haben in einem Projekt des Nationalen Forschungsprogramms 15 in den Jahren 1985 bis 1987 einen auf gaschromatographischen Prinzipien beruhenden *Bio-monitor* zur Untersuchung von Körperflüssigkeiten entworfen, der nun als hochentwickelter «Head Space»-Analysator zum Überwachen von Bioprocen benutzt werden kann. In Fig. 2 ist das Funktionsprinzip dieses *Totalen Analysensystems* erläutert. Die im System integrierte Gasphasenextraktion bei erhöhter Temperatur (bis  $95^\circ\text{C}$ ) dient nicht nur der Probenaufbereitung, sie erlaubt die Erfassung von relativ unflüchtigen Stoffen, und wegen der Anreicherungsstrecke (Adsorption/Desorption) auch diejenige von Spurensubstanzen. Gegenüber der konventionellen *Head-Space Analysis* stellt dies eine wertvolle Bereicherung dar, indem zusätzlich eine Vielzahl Substanzen erfasst werden können. Fig. 3 und Fig. 4 geben Resultate von Überwachungseinsetzungen bei Bioprocen wieder. Die Chromatogramme, aufgenommen nach unterschiedlichen Reaktionszeiten, zeigen, dass einzelne Peaks ein charakteristisches zeitliches Verhalten aufweisen, dass also im Laufe der Zeit die Konzentrationen einzelner Substanzen unterschiedlich zu bzw. abnehmen. Für die Prozess-Steuerung wichtige Leitkomponenten können so gefunden und identifiziert werden. Durch den Einsatz modernster gaschromatographischer Detektoren, beispielsweise eines massenspezifischen oder FT-IR-Detektors (vgl. *Chimia* 42 (1988) 109), können solche Identifikationen mit Hilfe entsprechender Computerbibliotheken auch sehr rasch vollzogen werden. Für die effiziente und wirtschaftliche Überwachung von Fermentationsprozessen liegen somit schon heute relevante, technisch realisierbare Instrumente vor.

Eine andere Technologie haben wir bereits früher an einem praktischen Beispiel, einer Fermentationsüberwachung, erörtert (vgl. *Chimia* 41 (1987) 432). Ohne das

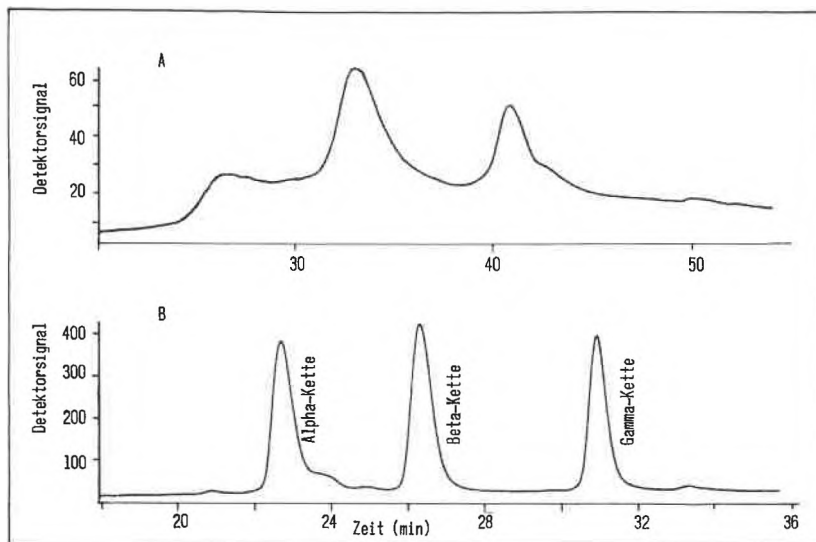


Fig. 6. HPLC-Analyse von Fibrinogenketten (nach H. Götz, Hewlett-Packard Application Note 87-3). A: mit Hypersil-ODS (Porengrösse 10 nm); B: mit Vydac C18 (Porengrösse 30 nm).

Resultat zu wiederholen, sei nun dieses Verfahren etwas detaillierter beschrieben. Es bedient sich, wie in Fig. 5 dargestellt, eines in das FIA-System eingebauten Reaktors, in dem ein Enzym – in unserem Falle war es Glucoseoxidase – immobilisiert ist. Beim Durchlaufen einer Glucose enthaltenden Probe wird nun unter der enzymatischen Wirkung im Reaktor  $H_2O_2$  gebildet, das durch eine Folgereaktion in einem chemischen Manifold zu einer farbigen Verbindung umgesetzt wird und so schliesslich in einem spektrophotometrischen Detektor quantitativ bestimmt werden kann.

Ähnliche Reaktoren lassen sich zur «Postcolumn»-Derivatisierung bei der chromatographischen Trennung und Reinigung von biologischen Lösungen einsetzen, und sie ermöglichen ohne Zeitverzug die Identifizierung der biologisch aktiven

Fractionen aufgrund ihrer Wechselwirkungen mit dem immobilisierten Enzym.

In Bioprozessen spielt die Identifizierung von Syntheseprodukten eine immer grössere Rolle. Seit Jahren schon wird hier die *Flüssigchromatographie* (HPLC) eingesetzt. Unter dem Einfluss solcher Untersuchungen hat sich die HPLC immer mehr zu einem Trennverfahren für *Biopolymere* wie auch die *Affinitätschromatographie* zu einem Reinigungsverfahren für diese Substanzklasse entwickelt. So wird die «Reversed Phase»-Chromatographie bei der Bestimmung von Peptiden und Proteinen in wässrigen Lösungen routinemässig benutzt. Dabei gelangen für Makromoleküle mit Molekulargewichten unter 3000 konventionelle stationäre Phasen, d.h. Trägermaterialien mit Porengrössen um 10 nm zum Einsatz. Für höhermolekulare Gebilde empfehlen sich

aber stationäre Phasen mit grösserem Porendurchmesser. Als Demonstrationsbeispiel sei die Analyse von Fibrinogenketten mit Hypersil-ODS (Porendurchmesser 10 nm) und mit Vydac C18 (Porendurchmesser 30 nm) angeführt (siehe Fig. 6).

Die HPLC ist mittlerweile zum grossen Konkurrenten der mit Erfolg kommerzialisierten *Sequenzanalytoren* geworden. In diesem Zusammenhang sei auf die exemplarischen Arbeiten von *Fred Regnier* und seinen Mitarbeitern an der Purdue University in West Lafayette hingewiesen.

In einem ähnlichen Verfahren, wie es in der letzten Kolumne (*Chimia* 42 (1988) 147) von *Renato Zenobi*, *Jong H. Hahn* und *Richard N. Zare* beschrieben wurde, kann dieser Sequenztechnologie in absehbarer Zeit eine weitere Konkurrenz erwachsen. Durch gezielte, sanfte *Lasereinwirkung* gelingt es nämlich, die jeweils endständigen Aminosäuren eines Polypeptids abzuspalten und die Fragmente im «*Time of Flight*»-Massenspektrometer zu identifizieren; mehrmaliges Wiederholen der Laserdesorption/Laserionisation führt nach und nach zu einer Sequenzanalyse. Diese Technologien werden heute unter anderem von *Eduard W. Schlag* und seinen Mitarbeitern an der Technischen Universität München vorangetrieben.

Die mannigfaltigen Anwendungen zeigen, dass die analytische Chemie mit ihren neuesten Methoden in der Biotechnologie Fuss zu fassen beginnt. Bald wird man nicht mehr auf diese sich bewährenden Techniken verzichten können, wenn sie auch bisher nur als Alternativmethoden eingesetzt werden. Die Instrumentalanalytik wird so zum integrierten Bestandteil der gesamten Biotechnologie. In dieser Form wird sie ihre höchste Produktivität und Bedeutung erlangen.

# Methanol als potentieller Energieträger insbesondere für Brennstoffzellen\*\*

Thomas Allmendinger\*, Philipp Hasler und Werner Richarz

*The advantages of a possible methanol economy are discussed by taking into account the criteria for a universal use of an energy carrier or an energy storage material. Methanol can be used as a fuel for either firing or in electrochemical fuel cells. In the first case the carbon dioxide produced could be adsorbed on cheap materials like sodium carbonate and then stored for the hydration, i.e. reloading. Short- and medium-term use of methanol as a fuel for firing is unrealistic due to the high costs of hydrogen production. However, there seems to be a great potential for the use of methanol as a renewable energy source for fuel cells either in power plants of medium and small capacity (50 kW–5 MW) with combined use of electricity and heat or particularly in powered vehicles ( $\geq 7$  kW). Therefore, the problems referring to fuel cells in general and of the methanol fuel cell in particular will be briefly discussed. Finally a scheme will be given for an alkaline methanol fuel cell with preferably internal catalytic methanol reforming. To separate the carbon dioxide, the use of nonporous Pd/Ag-membrane anodes is proposed. This can be achieved by a new electrochemical process which allows the production of a very thin Pd/Ag-membrane on a porous metal as a supporting material. Furthermore, the difficulties in finding effective oxygen reducing electrocatalysts will be discussed. By using cyclic voltammetry some metal phthalocyanines are characterized. Useful information for the architecture of potential catalysts can be found by qualitative examination of the stability of (polynuclear) phthalocyanines.*

## 1. Suche nach alternativen Energieträgern

In der zweiten Auflage von Römpp's Chemielexikon (1950) findet man unter dem Stichwort *Kohlendioxid*: «Nach Clark werden heute Jahr für Jahr etwa 1.4 Milliarden Tonnen Kalksteine in den Meeren gebildet, was einem CO<sub>2</sub>-Ver-

brauch von 600 Mio t entspricht. Die ganzen irdischen Kohlensäurevorräte wären in verhältnismässig kurzer Zeit aufgebraucht, wenn nicht die vielen Vulkane der Erde fortgesetzt grosse Mengen von CO<sub>2</sub> ausströmen würden. Da der Vulkanismus mit zunehmender Erstarrung der Erdrinde langsam abnimmt, so wird in ferner Zukunft der CO<sub>2</sub>-Gehalt der Luft allmählich vollständig in festen Kalkstein übergehen, wodurch das Pflanzen- und Tierreich erlöschen muss.»

Aus heutiger Sicht der Dinge hat die CO<sub>2</sub>-Problematik bekanntlich ihr Vorzeichen geändert, was zwar nicht unbedingt tröstlich ist, jedoch deutlich macht, dass auch die wissenschaftliche Prognose ihre Tücken hat. Überhaupt erscheint es utopisch, menschliche Eingriffe in die Natur in all ihren Konsequenzen voraussehen zu

*Thomas Allmendinger: Geboren 1947. Studium der Chemie an der ETH Zürich, Abschluss 1971 mit dem Diplom. 1971–1974 Tätigkeit im Laboratorium Dr. C. Perrin, Würenlos (Beratungen in Chemischer Umwelttechnik). 4 Jahre Gymnasiallehrer. Anschliessend selbständige Entwicklung eines Zeit/Temperatur-Indikators für Tiefkühlprodukte. Ab 1980 erste Gedanken zur elektrochemischen Energiespeicherung. Nach vorübergehender Tätigkeit in der Accumulatorenfabrik Oerlikon vorbereitende Arbeiten an der ETH/EIR (Würenlingen) in bezug auf Brennstoffzellen. Seit 1986 Projektleiter «Alkalische Brennstoffzelle» in der Gruppe von Prof. W. Richarz am Chemisch-technischen Laboratorium der ETH Zürich.*

*Philipp Hasler: Geboren 1959. Studium der Chemie an der ETH Zürich, Abschluss 1982 mit dem Diplom als Chemieingenieur; 1986 Promotion mit einem Thema zur Kinetik von Grignard-Reaktionen unter Anwendung elektrochemischer Untersuchungsmethoden. Seit 1987 Mitarbeiter beim Projekt «Alkalische Brennstoffzelle», hauptsächlich Bearbeitung der galvanischen Probleme.*

*Werner Richarz: Geboren 1926. Chemiestudium an der ETH Zürich, Diplom 1951; Promotion 1954. Habilitation 1963 (Privatdozent); 1969 Assistenzprofessor für Chemische Reaktionstechnik; 1972 a. o. Prof. und 1983 ordentlicher Professor für Chemieingenieurwesen. 1986 Vorsteher der Abteilung für Chemie an der ETH Zürich.*

können. Immerhin scheint man sich darin einig zu sein, dass ein verstärkter CO<sub>2</sub>-Ausstoss infolge Verbrennung fossiler Masse nachteilige Folgen für das Weltklima haben dürfte, da man einen allgemeinen Treibhauseffekt und ein Abschmelzen der Polkappen befürchtet.

Die Angst vor Kohlendioxid sollte aber nicht soweit gehen, dass man auf der Suche nach potentiellen – erneuerbaren – Energieträgern zum vornherein sämtliche Varianten ausklammert, welche CO<sub>2</sub> involvieren, dass man also lediglich *Wasserstoff* oder *unedle Metalle* in Betracht zieht. Schliesslich benutzt die Natur CO<sub>2</sub> ja auch als recyclierbaren Energieträger, indem sie es unter Hinzunahme von Wasser und solarer Energie über mehrere Zwischenstufen zu Kohlenhydraten assimiliert<sup>[53]</sup>.

Bevor man sich voreilig auf irgendeine Variante festlegt und sich in der Forschung dafür engagiert, sollte die Frage nach den Kriterien gestellt werden, welche der Energieträger erfüllen muss. Die Schwierigkeit besteht nun darin, dass kein allgemein anerkanntes, quasi offizielles «Pflichtenheft» dafür existiert, sondern dass die ganze Problematik erst bei eingehender Beschäftigung mit ihr offenkundig wird; im ungünstigsten Fall weiss man erst am Ende der Arbeit, was man eigentlich hätte tun sollen.

Nachdem nun die Beschäftigung mit der Problematik schon ziemlich weit gediehen ist, haben sich unseres Erachtens folgende Kriterien für einen potentiellen Energieträger herauskristallisiert:

- Der Energieträger sollte *gut lagerbar* und *gut transportierbar*, vorzugsweise also *flüssig* sein. Flüssigkeiten lassen sich übrigens einfacher und billiger durch Pipelines transportieren als Gase,

\* Korrespondenz: Dipl. Chem. T. Allmendinger  
Technisch-chemisches Laboratorium  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich  
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 6  
CH-8092 Zürich

\*\* Nach einem Vortrag beim Workshop «Photochemical Transformation and Storage of Solar Energy; Conversion of CO<sub>2</sub> and Fuel Cells» im Kulturzentrum Appenberg in Zäziwil, 9./10. November 1987, organisiert von Prof. G. Calzaferri (Universität Bern) und gefördert durch das Bundesamt für Energiewirtschaft.

da der höhere Reibungsverlust durch die 100- bis 1000mal höhere Dichte (je nach Druck) und die Ersparnis von Kompressionskosten überkompensiert wird. Ausserdem ist für die Verteilung von flüssigen Energieträgern bereits eine weltweite Infrastruktur vorhanden.

- Der Energieträger sollte möglichst *universell einsetzbar* sein, also sowohl zur thermischen Energieerzeugung durch Verbrennung als auch zur elektrochemischen Energieerzeugung in Brennstoffzellen verwendbar sein. Die *Brennstoffzelle* bietet sich aufgrund ihres (theoretisch) optimalen Wirkungsgrades dann an, wenn Energie zur Arbeitsleistung eingesetzt werden soll, während zur blossen Wärmeerzeugung die normale Verbrennung hinreicht. Es ist allerdings auch möglich, bei Brennstoffzellen die Abwärme zu nutzen, was zu einer Erhöhung der totalen Energieausbeute führt. Solche Wärme-Kraft-Kopplungen kommen vor allem bei stationären Brennstoffzellen-Kraftwerken in Frage.

Damit ist nichts gesagt über die eigentlichen *Energiequellen*, also die *Primärenergien*, mittels derer der Energieträger aufgeladen werden kann: Während die Quellen vielfältiger Natur sein können (Wasserkraft, Kernkraft, Sonnenenergie, Windenergie usw.), ist für den Energieträger Einheitlichkeit erwünscht. Er soll somit die Funktion eines *Energiespeichers* übernehmen, der überall dort zum Einsatz kommen kann, wo eine unmittelbare Nutzung der Primärenergie aus räumlichen oder zeitlichen Gründen nicht möglich ist, sei es in Fahrzeugen, bei der saisonalen Langzeitspeicherung Sommer-Winter oder bei einer allfälligen Gewinnung solarer Energie. Die universelle Einsatzmöglichkeit bringt sicherlich Kostenvorteile gegenüber einer pluralistischen Lösung mit diversen Energieträgern, und die Kosten dürften ja auch dann eine nicht unerhebliche Rolle spielen, wenn etwa ein staatlich getragenes Ökobonus-System Preisvorteile bringen sollte.

Die Möglichkeit der Nutzung verschiedener Primärenergiequellen bringt das Erfordernis der *vielfältigen Herstellbarkeit* dieses universellen Energieträgers mit sich, was die Einsatzvarianten von thermischen, elektrochemischen und photochemischen Verfahren impliziert.

Schliesslich muss die *Energiedichte* erwähnt werden. Sie sollte *massenspezifisch* wie *volumenspezifisch* möglichst hoch sein, besonders beim Einsatz in Fahrzeugen. Dabei muss das Gewicht der für den energetischen Umsetzungsprozess erforderlichen Apparatur berücksichtigt werden. Bei stationären Anlagen spielt das Gewicht praktisch keine Rolle, vielmehr kommt es hier auf den volumenspezifische Energieinhalt an.

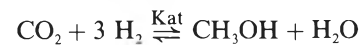
Ein erneuerbarer Energieträger ist nur dann empfehlenswert, wenn der Auflade- und der Entladevorgang mit *hohem Wirkungsgrad* ablaufen können. Der totale

Speicherverlust ergibt sich aus dem Produkt der beiden Wirkungsgrade. Beträgt beispielsweise der Wirkungsgrad für jeden Vorgang 0,8, also 80%, so ist der Wirkungsgrad des gesamten Zyklus 0,64, der Speicherverlust somit 36%. Hinzu kommt noch der systembedingte Speicherverlust infolge Irreversibilität. Ideal wäre daher ein energetisch praktisch *reversibel* funktionierender Speicher.

Fast selbstverständlich sind ferner die erhöhten Anforderungen an die Speicher-substanz hinsichtlich Abgas- und Lärmemissionen beim Entladevorgang.

## 2. Chancen einer Methanol-Basiswirtschaft

Unter Berücksichtigung aller dieser Kriterien fällt die Wahl auf *Methanol*, das als flüssiger Wasserstoffspeicher auf Basis Kohlendioxid betrachtet werden kann. Gemäss der Reaktion



lässt es sich aus Kohlendioxid und Wasserstoff synthetisieren, unter Verwendung desselben Katalysators aber auch wieder in die Edukte zersetzen (reformieren). Die Synthese erfolgt unter erhöhtem Druck (50–100 bar) bei ca. 250°C, die Zersetzung bei niedrigem Druck und etwas höherer Temperatur. Als Katalysatoren werden Kupfer/Zink/Aluminium-Mischoxide verwendet. Bei gasförmigen Produkten ist die Reaktion nur schwach exotherm (55 kJ), bei flüssigen Produkten infolge der Kondensationswärmen stärker exotherm (131 kJ). Unter Normaldruck liegt das Gleichgewicht bei 40–50°C etwa in der Mitte ( $\Delta G_r = 0$ ), allerdings existieren für diesen Temperaturbereich noch keine geeigneten Katalysatoren.

Definiert man als *thermischen Speicherverlust* den Anteil thermischer Energie, welche zur Entladung des Speichers erforderlich ist, prozentual bezogen auf den unteren Heizwert (Reaktionswasser gasförmig) des freigesetzten Wasserstoffs, so erhält man für Methanol 18,0%. Dieser Wert erscheint zunächst relativ hoch, ist aber für eine rein thermische Nutzung von Methanol nicht relevant; denn in diesem Falle würde man das Methanol sicher direkt verbrennen und nicht zuvor noch reformieren. Vergleicht man hingegen den unteren Heizwert des Methanols mit demjenigen des darin gespeicherten Wasserstoffs, so beträgt die Differenz nur noch 12,5%. Wird das bei der Verbrennung freigesetzte CO<sub>2</sub> noch adsorbiert und das Reaktionswasser kondensiert, beispielsweise mittels Natriumcarbonat unter Bildung von Hydrogencarbonat, so liegt die (theoretische) thermische Energieausbeute sogar 11,8% über dem unteren Heizwert von Wasserstoff.

Sollte also dereinst eine kostengünstige Wasserstoffproduktion beispielsweise

über Photovoltaik und anschliessende Elektrolyse oder über solarthermische Verfahren Tatsache werden, so könnte Methanol als *saisonaler Langzeitspeicher für Heizzwecke* durchaus in Frage kommen, wobei eine Adsorption und Speicherung des Kohlendioxids vorzugsweise mittels eines Alkalimetallcarbonat/-hydrogencarbonat-Systems Teil des Speicherzyklus wäre: Im Winter wird Methanol zu Heizzwecken verbrannt, das freiwerdende Kohlendioxid wird adsorbiert und in Form von Hydrogencarbonat gespeichert. Im Sommer wird das gespeicherte CO<sub>2</sub> durch leichtes Erhitzen wieder freigesetzt und zusammen mit Wasserstoff zu Methanol umgesetzt (Fig. 1).

Dieses einfache Grundmodell ist beliebig erweiterbar, indem noch andere Kohlendioxid- bzw. Wasserstoffquellen miteinbezogen werden können und indem anstelle einer reinen Verbrennung auch eine Wärme-Kraft-Kopplung in Kombi-Kraftwerken in Frage kommt, wobei hier die Variante Brennstoffzelle um so interessanter wird, je kleiner die Anlage ist.

Momentan bestehen für einen Einsatz zu reinen Heizzwecken aus wirtschaftlichen Gründen allerdings wenig Chancen. Zwar könnte man Methanol aus Erdgas etwa zum gleichen Preis herstellen wie Benzin aus Erdöl (bezogen auf äquivalente Energieinhalte). Doch bereits die Herstellung aus Kohle wäre etwa doppelt so teuer, während Wasserstoff das Sechsfache dessen kostet, was für heutige Kraftstoffe bezahlt werden muss, und deshalb als Rohstoff für die Methanol-Herstellung noch nicht in Frage kommen kann.

Schon ernsthafter in Betracht gezogen wird die Verwendung von Methanol in Kraftfahrzeugen mit Otto- sowie mit Dieselmotoren<sup>[1,2]</sup>. Es weist eine höhere Oktanzahl auf als Benzin und kann als *Treibstoffveredler* eingesetzt werden. Technisch problemlos ist der Betrieb von normalen Ottomotoren, wenn dem Benzin nicht mehr als 5% Methanol zugemischt werden. Anders ist die Situation, wenn Motoren mit höherem Alkoholanteil betrieben werden sollen. Eine solche Betriebsart erfordert eigens entwickelte Fahrzeuge und Motoren. Die Probleme liegen bei der Vereisungsgefahr, der Beständigkeit von Gummi- und Kunststoffteilen sowie der Dimensionierung von Gemischbildungsanlage und Kraftstoffbehälter infolge des gegenüber Benzin niedrigeren Energieinhaltes von Methanol. Umgekehrt kann wegen der erhöhten Klopfestigkeit stärker verdichtet werden, was Mehrleistungen und damit Energieersparnis bis zu 10% mit sich bringt. Auch ist der Schadstoffgehalt in den Abgasen niedriger, erspart den Einsatz von Entgiftungs-Katalysatoren jedoch nicht.

Alkohole können auch in Dieselmotoren verbrannt werden. Aus Gründen der geringen Zündwilligkeit dieser Kraftstoffe muss allerdings ein Zündbeschleuniger zugemischt werden, auch ist eine Anpas-

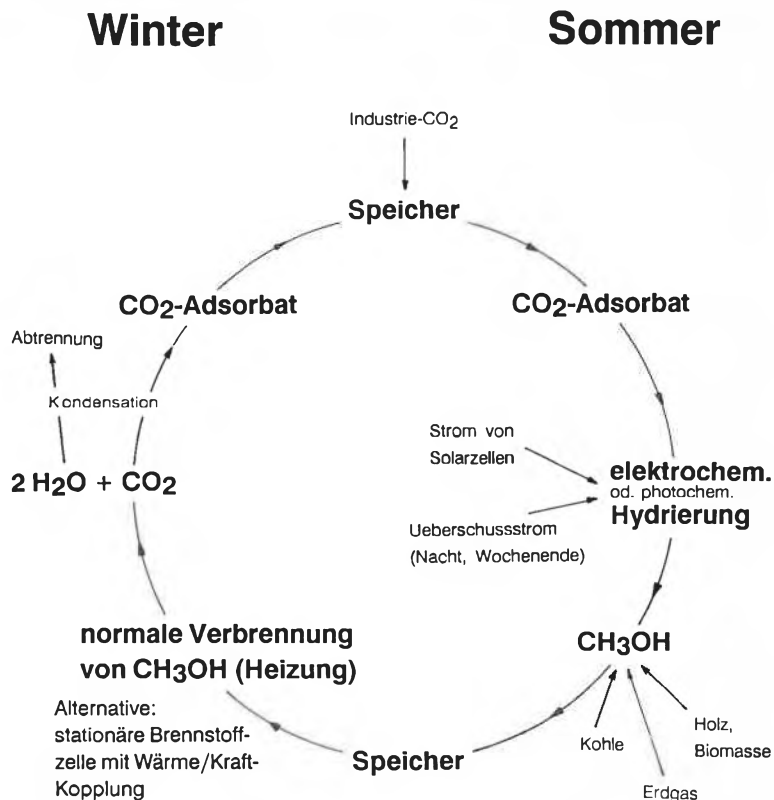


Fig. 1. Speicherzyklus zur Methanol-Nutzung in stationären Anlagen.

sung von Kraftstoffanlage und Einspritzsystem an die veränderten Kraftstoffeigenschaften erforderlich. Im Gegensatz zum gemischansaugenden fremdgezündeten Motor ist beim selbstzündenden Motor bei Alkoholbetrieb zwar eine Verminderung der Partikelemission, jedoch keine nennenswerte Veränderung von Leistung und Kraftstoffverbrauch zu verzeichnen.

Ob sich angesichts dieser nur infinitesimalen Verbesserungen ein Umstieg auf Methanol-Verbrennungsmotoren lohnen würde, ist die berechtigte Frage. Wenn schon, denn schon sollte eher der Einstieg in die *Brennstoffzellen-Technologie* gewagt werden, welche einen Quantensprung in der technologischen Evolution darstellen würde, indem sie einerseits eine *dezentralisierte Strom- und Wärmeerzeugung in stationären, relativ kleinen Moduleinheiten* ermöglichen und andererseits den Gebrauch von *Elektrofahrzeugen* in grösserem Stil mit sich bringen würde. Die Energieumwandlung in Brennstoffzellen erfolgt mit wesentlich höherem Wirkungsgrad als bei Verbrennungsmotoren. Im Gegensatz zu Wärmekraftmaschinen, deren Wirkungsgrad mit wachsender Anlagegröße im allgemeinen zunimmt, ist der Wirkungsgrad zumindest bei Niedertemperatur-Brennstoffzellen praktisch unabhängig von der Grösse der Anlage, was die Erstellung kleinerer Einheiten möglich macht. Dies ist nicht nur für den Einsatz im mobilen Bereich – also bei Fahrzeugen – vorteilhaft, sondern bringt auch im stationären Bereich Vorteile, indem im Falle der Nutzung von Abwärme Kleinkraft-

werke mit nur kleindimensionierten und damit effektiveren Wärmeverteilsystemen – z.B. für einzelne Gebäudekomplexe – gebaut werden können. Brennstoffzellen arbeiten ausserdem praktisch abgasfrei. Auch die Lärmbelastung durch daran gekoppelte Elektromotoren ist gering, Elektromotoren wiederum kennen keinen Leerlauf, sondern werden vom Stillstand aus beschleunigt. Alles in allem dürfte eine Verdoppelung des Wirkungsgrades gegenüber konventionellen Fahrzeugen realisierbar sein, laufende und mögliche Optimierungen an letzteren eingeschlossen.

Die Brennstoffzelle bietet auch gegenüber Akkumulatoren wie etwa dem traditionellen Blei-Akku, dann aber auch gegenüber neuentwickelten Systemen wie der Natrium/Schwefel-, der Lithium/Schwefel- oder der Zink/Brom-Batterie erhebliche Vorteile hinsichtlich *Aufladbarkeit* und *Energieinhalt*. Voraussetzung dafür ist allerdings die Verfügbarkeit eines

flüssigen Wasserstoffspeichers wie eben Methanol, der als Brennstoff dienen bzw. durch ein vorgelagertes Reforming Wasserstoff liefern kann. Denn eines der zentralen Probleme der Brennstoffzellentechnik für Fahrzeuge ist die Wasserstoffspeicherung. In Tabelle 1 sind einige theoretische Kenndaten der wichtigsten zur Diskussion stehenden Wasserstoffspeicher aufgeführt. Daraus geht hervor, dass Methanol eine Vorzugsstellung und abgesehen von Flüssigwasserstoff den höchsten massenspezifischen Enthalpieinhalt aufweist.

Flüssigwasserstoff<sup>[3,4]</sup> wird in sogenannten Kryotanks bei ca. 14 K gelagert und weist zwar einen fast 9mal grösseren massenspezifischen Enthalpieinhalt auf als Methanol, bedingt aber einen relativ hohen Energieaufwand für die Verflüssigung (ca. 40% mehr als für die Speicherung in Stahlflaschen notwendig ist). Ausserdem ist sein volumenspezifischer Energieinhalt kleiner als derjenige von Methanol. Diese relativ umständliche und bei Unfällen risikobehaftete Lagerungsmöglichkeit kommt um so eher in Frage, je grösser die Tanks und je geringer die Standzeiten des gelagerten Wasserstoffs sind, da Verdampfungsverluste eintreten. Flüssiger Wasserstoff wurde bisher vor allem in der Raumfahrt eingesetzt. Er könnte in Anlehnung daran vielleicht als Flugzeug-Treibstoff interessant werden.

Auf die anderen Speicherverfahren wie die Speicherung mittels Metallhydriden<sup>[5,6]</sup> oder das Methylcyclohexan-Toluol-System von Taube et al.<sup>[7]</sup> soll hier nicht näher eingegangen werden.

Das Aufkommen von Elektroautos mit Methanol-Brennstoffzellen dürfte am ehesten dazu geeignet sein, den Einstieg in eine Methanol-Basiswirtschaft zu vollziehen. Die dadurch grössere Verbreitung dieses neuen Grundstoffs könnte andere Anwendungsfelder eröffnen, bei denen der Grundstoffpreis eine grössere Rolle spielt. Charakteristisch für eine solche auf Methanol basierende Energieversorgung wäre eine eher *dezentrale* Produktion (langfristig via Solarenergie) und Nutzung (via Wärme-Kraft-Kopplung) mit möglichst niedrigen Speicher- und Transportverlusten.

Bei Brennstoffzellen für den mobilen Einsatzbereich ist nicht primär der Methanolpreis der entscheidende Hinde-

Tabelle 1. Energetische Kenndaten verschiedener Wasserstoffspeicher.

Art des Speichers	g H <sub>2</sub> /L	Gew. % H <sub>2</sub>	Enthalpieinhalt [Wh/kg]	Thermischer Speicherverlust (theoretisch) [%]	Dehydrier-temperatur [°C]
H <sub>2</sub> -Stahlflasche (200 bar)	18	1.2	400	–	–
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	89	1.4	410	12.5	20
Methylcyclohexan/Toluol	61	6.1	1475	28.0	400 (20 bar)
MgH <sub>2</sub>	110	7.7	1760	32.0	300
Hydrazinhydrat	82	8.0	2590	3.6	–
Methanol/Wasser-Reforming	104	12.0	3300	18.0	275
Flüssigwasserstoff	82	90*)	28900	3.8	–

\*) Inklusiv Kryotank mit 6 cm dicker Wärmeisolierung.

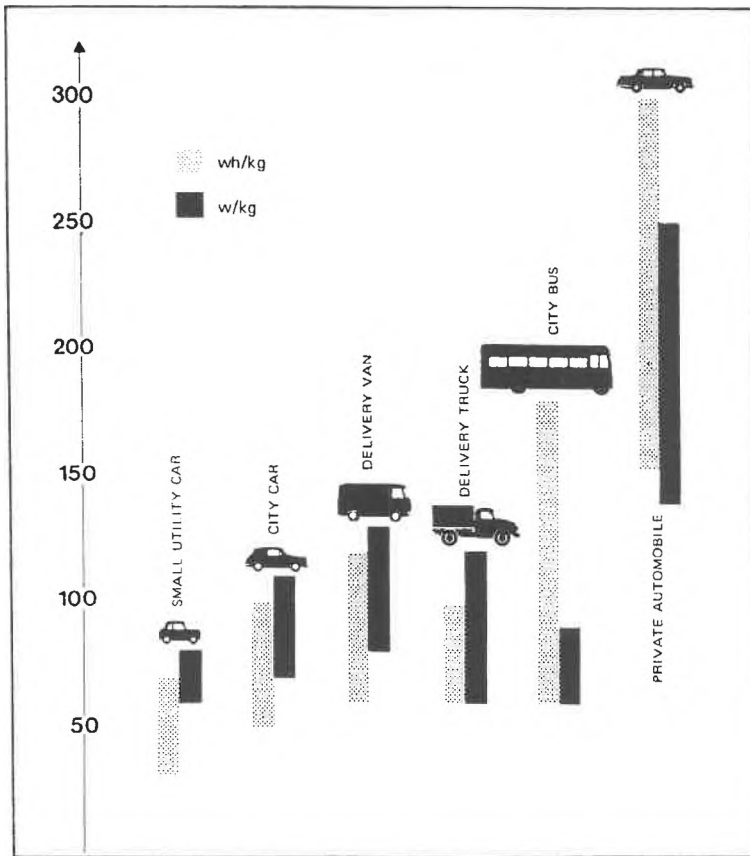


Fig. 2. Anforderungen bezüglich spezifischer Energiedichte (Wh/kg) und spezifischer Leistungsdichte (W/kg) für Fahrzeuge, nach [8].

rungsgrund für ihren Einsatz, sondern die Tatsache, dass der Stand der Technik den Erfordernissen noch nicht genügen kann. Dies liegt erstens daran, dass die Anforderungen für die Leistungsdichte sehr hoch (vgl. Fig. 2) und für PKW's im Überlandverkehr noch nicht erreichbar sind. Während nämlich die Energiedichte (Wh/kg) mit der Reichweite eines Fahrzeugs zusammenhängt, ist die Leistungsdichte (W/kg) für dessen Beschleunigungs- und Steigvermögen massgebend. Zweitens sind die in den 60er Jahren begonnenen Entwicklungsarbeiten bezüglich Methanol-Brennstoffzellen aufgrund der damals entmutigenden Ergebnisse aufgegeben und seither nur sporadisch wieder aufgenommen worden. Die heute verfügbaren Brennstoffzellen<sup>[54]</sup> verwenden im allgemeinen durch Reformierung von Erdgas erzeugten Wasserstoff als Brennstoff und sind hauptsächlich für den stationären Betrieb (Kraftwerke) vorgesehen. Dieser stellt sowohl bezüglich Leistungsdichte als auch bezüglich Preis weniger Anforderungen. Für den Fahrzeugbereich, für den Brennstoffzellen eigentlich prädestiniert wären, sind die Preise zur Zeit um den Faktor 10 zu hoch, was auf grundsätzliche wie auf herstellungstechnische Probleme zurückzuführen ist.

Nachfolgend sei deshalb kurz auf die Problematik bei Brennstoffzellen eingegangen, bevor über unser eigenes Konzept sowie den Stand unserer Arbeit berichtet wird.

### 3. Allgemeine Problematik bei Brennstoffzellen

Im Jahre 1936 kam Baur nach etwa dreissigjährigen erfolglosen Versuchen an vielen verschiedenen Zellen mit flüssigen Elektrolyten zu dem Schluss, dass Brennstoffzellen völlig trocken gebaut werden müssten. Man kann hier ironischerweise hinzufügen, dass dieser Schluss wahrscheinlich falsch oder zumindest fragwürdig war. Immerhin wird daraus deutlich, wie schwierig die Problematik ist und wie heikel die Wahl des Brennstoffzellen-Typs werden kann. Gerechterweise muss hinzugefügt werden, dass Baur einen grossen Beitrag zur Brennstoffzellen-Entwicklung geleistet hat und zu deren Pionieren zählt.

Brennstoffzellen lassen sich aufgrund der beiden Kriterien Elektrolyt und Arbeitstemperatur grob in vier Klassen aufteilen (Tabelle 2); detaillierte Zusammenstellungen findet man in der Übersichtsliteratur<sup>[9-14]</sup>. Alle haben – zumindest labor-mässig – schon von sich reden gemacht, alle haben Vor- und Nachteile.

Tabelle 2. Typen von Brennstoffzellen.

Temperatur [°C]	Elektrolyt-Typ	Elektrolyt-Form
80	Ionenaustauschermembran (Nafion usw.)	fest, quellbar
80-200	saurer Elektrolyt (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) alkalischer Elektrolyt (KOH)	flüssig flüssig
600-750	Carbonat-Schmelze (Li/Na/K-Carbonat)	flüssig (poröser Träger)
> 900	Festkörper-Oxid-Leiter (Zr/Y-Oxid)	fest

Bei Wasserstoff/Sauerstoff- bzw. Wasserstoff/Luft-Brennstoffzellen mit flüssigen Elektrolyten müssen sich an den beiden Elektroden Dreiphasenbereiche bilden können, in denen Gas, Elektrolytflüssigkeit und Elektrode optimal zusammenwirken können. Man verwendet deshalb Gasdiffusionselektroden, welche den Elektrolytraum von den Gasräumen abtrennen und so strukturiert sind, dass in ihren Poren dünne Elektrolytfilme entstehen können, durch welche der Wasserstoff bzw. der Sauerstoff diffundieren kann.

Bacon<sup>[15]</sup> erfand anfangs der 50er Jahre die aus Metallpulver gesinterte Doppelschichtelektrode, welche mit Kalilauge bei 40 bar und 200 °C arbeitete: Die dem Elektrolyten zugewandte, feinporige Deckschicht, Porenradius ca. 1 µm, saugt sich mit Elektrolyt voll, wobei ein Kapillardruck  $2\sigma/r$  auftritt; er ist grösser als der Gasdruck, so dass kein Gas austreten kann. In der grobporösen Arbeitsschicht mit wesentlich grösseren Porendurchmessern (ca. 30 µm) dagegen ist der Kapillardruck entsprechend kleiner. Diese Schicht ist im wesentlichen mit Gas gefüllt, nur geringe Teile des Porensystems sind vom Elektrolyten bedeckt. Hier spielt sich das elektrochemische Geschehen ab.

Justi und Winsel<sup>[16]</sup> verfeinerten bei Varta später das Herstellungsverfahren für Sinterelektroden, indem sie Raney-Nickel als wirksamen und zugleich wirtschaftlichen Katalysator in die Arbeitsschicht der Wasserstoffelektroden inkorporierten. Entsprechende Katalysatoren, meist auf Basis von Silber, wurden für die Sauerstoff-Elektrode eingesetzt.

Bei Kohleelektroden verwendet man üblicherweise nicht unterschiedliche Porenradien, sondern man hydrophobiert die dem Gas zugekehrte Schicht z. B. mit Teflon. Die dem Elektrolyten zugekehrte Schicht kann sich dann mit Elektrolyt vollsaugen: Gas und Elektrolyt sind sauber getrennt, an der Grenze der Hydrophobierung läuft die Elektrodenreaktion ab. Kordes hat solche platinkatalysierten Gaselektroden auf Graphit-Basis bei der Union Carbide entwickelt. Er hat auch gezeigt, dass ein Brennstoffzellen-Auto praktisch betreibbar ist, indem er und seine Frau in den USA längere Zeit einen auf Elektrobetrieb umgerüsteten Austin benutzt haben, mit fünf Wasserstoff-Stahlflaschen auf dem Dach.

Die Verfügbarkeit effizienter Gasdiffusionselektroden ist deshalb so wichtig, weil ein guter Stofftransport Voraussetzung für eine hohe Stromdichte (mA/cm<sup>2</sup>)

Elektrodenfläche) sowie dafür ist, dass die Spannung der Zelle bei Belastung möglichst wenig abnimmt. Der Spannungsabfall ist proportional zur Abnahme des elektrochemischen Wirkungsgrades und hängt einerseits von der Geschwindigkeit ab, mit der die Elektrodenvorgänge ablaufen und damit Strom liefern können, und andererseits vom Widerstand von Elektrolyt und Elektroden. Erstere sollte möglichst gross, letzterer möglichst klein sein.

Die Technik zur Herstellung solcher Gasdiffusionselektroden wurde inzwischen perfektioniert in Richtung besonders dünner, leichter Ausführungen mit grosser innerer Oberfläche und feindisperser, sparsamer Katalysatorverteilung. Abgesehen vom teils recht grossen und damit kostspieligen Aufwand zur Herstellung solcher Elektroden bleiben noch verschiedene Probleme bestehen. Insbesondere stört bei Einsatz von Luft als Oxidationsmittel der Stickstoff nicht nur, weil er den Sauerstoff verdünnt, sondern weil er wieder aus der Elektrode herausdiffundieren muss und so die Zufuhr frischer Luft stört. Man versucht deshalb, die Luft mittels semipermeabler Membranen mit Sauerstoff anzureichern, was aber einen zusätzlichen Aufwand mit sich bringt. Auch ist die Verwendung von Teflon vom Umweltstandpunkt her wegen der Entsorgungsprobleme nicht unbedenklich.

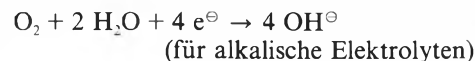
Bei *alkalischen* Brennstoffzellen ist die Korrosionsneigung gegenüber Metallen wesentlich geringer als bei sauren Brennstoffzellen, was den Einsatz von unedlen Metallen wie Nickel oder Kupfer bei Elektroden erlaubt. Dafür sind alkalische Brennstoffzellen sensibel auf  $\text{CO}_2$ . Nur schon das  $\text{CO}_2$  der Luft kann stören und muss vorgängig adsorbiert werden, soll nicht eine allmähliche Carbonatisierung des Elektrolyten eintreten. Erst recht können kohlenstoffhaltige Brennstoffe (z. B. reformiertes Erdgas oder Methanol) ohne besondere Vorkehrungen nicht eingesetzt werden. Ausserdem neigen alkalische Brennstoffzellen dazu, bei der Sauerstoff-Elektrode zu lecken: Dort bildet sich ja als Produkt der Sauerstoff-Reduktion Hydroxid, welches nicht nur in den Elektrolyten hineindiffundiert, sondern diesen zwecks Verdünnung auch anzieht, was dazu führt, dass der Elektrolyt durch die Teflon-Schicht nach aussen dringen kann.

*Phosphorsaure* Brennstoffzellen weisen diese letztgenannten Nachteile nicht auf, erlauben dafür aber die Verwendung von Metallen mit Ausnahme von Edelmetallen als Elektrodenmaterialien nicht, sondern müssen mit Graphit- oder Wolframcarbid-Elektroden bestückt werden. Diese haben den Nachteil geringerer elektrischer Leitfähigkeit, was mit Problemen bei der Stromabführung verbunden ist (Bevorzugung der bipolaren Elektrodenanordnung). In den bisher gebauten Brennstoffzellen-Kraftwerken sind solche Zellen zum Zuge gekommen<sup>[13,14]</sup>.

Brennstoffzellen mit *Ionenaustauscher-*

*membranen* als Elektrolyt waren langezeit handicapiert wegen der beschränkten Leitfähigkeit und der Tendenz des Elektrolyten, bei stärkerer Belastung infolge von Fehlstellen sporadisch durchzuschmelzen und Kurzschluss zu bilden. Neuerdings konnte allerdings die Leitfähigkeit verbessert werden. Ausserdem wurde ein Weg gefunden, Nafion – im Autoklaven bei hoher Temperatur – in Lösung zu bringen, und durch Abdampfen des alkoholhaltigen Lösungsmittels sehr regelmässige Schichten zu erzeugen, die nicht mehr durchschmelzen. Als Nachteile bei diesem Typ sind der hohe Preis und der Fluorgehalt der Membran, der relativ hohe Pt-Katalysatorbedarf und die Beschränkung der Arbeitstemperatur gegen oben zu erwähnen, welche für ein Methanol-Reforming zu niedrig ist.

Alle Nieder- und Mitteltemperaturzellen weisen indessen einen Makel auf, der bisher trotz weltweiter Bemühungen noch nicht ganz behoben werden konnte: Ihre Ruhespannung, d. h. die Spannung im stromlosen Zustand, erreicht den thermodynamisch möglichen, mit der freien Reaktionsenthalpie korrelierten Wert von 1.23 V\* nicht, sondern liegt meist 0.1 bis 0.2 V darunter. Dadurch verliert man etwa 20% des theoretisch möglichen Wirkungsgrades, bevor man die Zelle überhaupt belastet. Man weiss längst, dass dies einzig auf die Sauerstoffelektrode zurückzuführen ist und mit der kinetischen Hemmung der Reaktion



zusammenhängt. Bisher ist für diese Reaktion der ideale Katalysator noch nicht bekannt, wenn auch schon recht wirkungsvolle Systeme (insbesondere auf Basis Raney-Silber) gefunden werden konnten. Da sich dasselbe Problem – nur mit umgekehrtem Vorzeichen – auch bei der Wasserelektrolyse stellt, könnte man sagen, dass *der elektrochemische Weg zum Wasserstoff über den Sauerstoff führt* (vgl. Abschnitt 7).

*Hochtemperaturzellen* haben den Vorteil praktisch ungehemmter Elektrodenreaktionen. Bei *Carbonat-Schmelzen* bestehen allerdings grosse Korrosionsprobleme. Bei *oxidleitenden Festkörperelektrolyt-Zellen* scheinen die Beständigkeitsprobleme grösstenteils gelöst. Ausserdem sinkt bei Hochtemperaturzellen die theo-

retisch mögliche Zellspannung ab. Hochtemperaturzellen kommen wegen des beträchtlichen apparativen Aufwands wohl nur für grössere stationäre Anlagen in Frage.

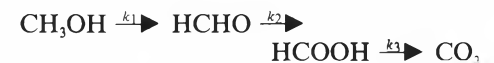
Eine Brennstoffzelle ist ein sehr komplexes Gebilde. Sie wird aus Hunderten von Einzelzellen aufgebaut. Probleme der Brennstoff- und Luftzuführung, der Abluft- und der Stromabführung, des Wärme- und des Wasserhaushaltes spielen eine Rolle. Nicht zu unterschätzen sind schliesslich die wissenschaftlich zwar unergiebig, den Laboralltag aber um so deutlicher prägenden Dichtungsprobleme.

#### 4. Spezielle Problematik bei Methanol-Brennstoffzellen

Die Wasserlöslichkeit von Methanol lässt es naheliegender erscheinen, eine Brennstoffzelle mit saurem Elektrolyten zu betreiben, in welchem der Brennstoff Methanol gelöst ist. Ein alkalischer Elektrolyt verbietet sich in diesem Falle wegen des bei der Oxidation anfallenden Kohlendioxids, welches das Hydroxid allmählich in Carbonat und schliesslich in schlecht lösliches Hydrogencarbonat überführen würde. Wenn der Elektrolyt den Brennstoff gelöst enthält, so muss sich die Sauerstoff-Kathode ihm gegenüber passiv verhalten, d. h. sie muss katalytisch selektiv auf Sauerstoff ansprechen.

Die ersten Bemühungen konzentrierten sich denn auch auf die saure Methanol-Brennstoffzelle. Man fand, dass Graphit-Kathoden das Erfordernis der Selektivität für die Sauerstoff-Reduktion erfüllten, wenn auch das erreichte Potential nicht sonderlich hoch war. Der Zusatz von Eisen- und Cobalt-phthalocyaninen bzw. -porphyrinen wirkte sich positiv aus. Anodenseitig stellt sich jedoch heraus, dass die Methanol-Oxidation lediglich bei Verwendung von Platinkatalysatoren abläuft, allerdings sehr langsam und bei hoher Überspannung.

Die anodische Oxidation des Methanols verläuft nach dem prinzipiellen Schema



wobei die Zwischenprodukte tatsächlich nachweisbar sind<sup>[17]</sup>. Der komplizierte Mechanismus läuft über zusätzliche, radikalische Zwischenprodukte ab und ist noch nicht vollends geklärt. *Bagockij*<sup>[18]</sup> konnte nachweisen, dass vor allem das chemisorbierte COH-Radikal bei geringer Überspannung (< +0.35 V) im Laufe der Zeit an der Oberfläche immer fester gebunden und dadurch schwerer oxidierbar wird. Dies führt zu einer Vergiftung der Elektrode.

*Cathro*<sup>[19]</sup> fand schon 1969, dass adsorbiertes Zinn auf Platin die Methanoloxidation beschleunigt. Neuere Untersuchungen<sup>[20,21]</sup> ergaben, dass diese Reaktion dadurch um den Faktor 100, die Oxida-

\*In den USA ist es üblich, den Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle auf den oberen Heizwert des Wasserstoffs (Reaktionswasser flüssig) zu beziehen, was einer Ruhespannung von 1.47 V für  $n = 100\%$  entspricht<sup>[13,54]</sup>. Die elektrochemisch sinnvollere, hier angewandte Bezugsgrösse ist indessen die Gibbs-Energie (freie Enthalpie), welche bei Raumtemperatur ziemlich genau dem unteren Heizwert des Wasserstoffs (Reaktionswasser gasförmig) entspricht. Auf letzteren wird allgemein ja auch der Wirkungsgrad von Wärme/Kraftmaschinen bezogen.

tion von Formaldehyd um den Faktor 1000 und diejenige der Ameisensäure um den Faktor 250 beschleunigt werden können. So konnten neuerdings in einer vom Johnson Matthey Technology Centre (UK) entwickelten Methanol-Brennstoffzelle (1 M Methanol, 3 M Schwefelsäure, 60°C) bei 400 mV Überspannung Stromstärken von 40–45 mA/mg Pt erreicht werden, wobei das Platin hier mit Ruthenium dotiert worden war<sup>[22]</sup>. Diese 400 mV Überspannung scheinen indessen nicht wesentlich vermindert zu sein, was die Hoffnungen für diese Variante in Grenzen halten dürfte.

Es wurde auch versucht, eine normale Phosphorsäure-Brennstoffzelle bei einer Betriebstemperatur von 190°C mit einem Methanol/Wasser-Gemisch zu beschicken<sup>[23]</sup>. Bei einer Zellspannung von 200 mV lieferte die Zelle lediglich 25 mA/cm<sup>2</sup>, während beim Normalbetrieb mit Wasserstoff/Luft bei 600 mV Zellspannung eine Stromdichte von 200 mA/cm<sup>2</sup> gemessen wurde. Beim Betrieb mit Methanol/Wasser wurde ausserdem die Bildung von giftigem, wahrscheinlich cancerogenem Trimethylphosphat nachgewiesen.

Es ist allerdings möglich, phosphorsaure Brennstoffzellen mit einem vorgelagerten Methanol-Reforming zu betreiben<sup>[24]</sup>. Das dabei anfallende Kohlendioxid beeinträchtigt den Elektrolyten nicht. Da phosphorsaure Brennstoffzellen weniger effektiv sind als alkalische, kommen sie indessen für den mobilen Einsatz wohl kaum in Frage.

Sowohl die anodische Methanoloxidation als auch die kathodische Sauerstoffreduktion laufen nämlich im alkalischen Milieu wesentlich rascher ab als im sauren. Gleichwohl ist diese Variante wegen der bereits erwähnten Carbonatisierung des Elektrolyten ungeeignet. Bei alkalischen Brennstoffzellen muss das Methanol unbedingt vorher reformiert und das entstehende Kohlendioxid abgetrennt werden. Dies kann in einem vorgeschalteten Reaktor durch *Pressure-Swing-Adsorption* geschehen. Dabei wird das im Reformat enthaltene CO<sub>2</sub> unter Druck an einem speziellen Zeolithen adsorbiert. Sobald dieser voll beladen ist, kann das CO<sub>2</sub> durch Entspannung wieder desorbiert werden. Dieses von der Haldor Topsøe entwickelte diskontinuierliche Verfahren ist allerdings für mobile Brennstoffzellen zu umständlich und zu teuer. Ähnliches gilt für den sogenannten Selexol-Prozess, wo als Absorptionsmittel Poly-ethylenglycoldimethylether eingesetzt wird. Bei Verwendung von Ethanolamin oder ähnlichen Substanzen schliesslich kann CO<sub>2</sub> bei 27°C absorbiert und bei 115°C wieder ausgetrieben werden, während bei Verwendung von Natron- oder Kalilauge die Regenerierung durch Elektrodialyse erfolgen kann<sup>[13]</sup>. Diese Verfahren sind indessen alle recht umständlich.

In<sup>[25]</sup> sind noch einige andere bekannte Verfahren aufgeführt, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden soll.

Eine wichtige gängige Methode zur Wasserstoffreinigung besteht darin, das CO<sub>2</sub> mittels einer porenfreien, selektiv wasserstoffdurchlässigen Metallmembran abzutrennen. Seit längerem wurden hierfür Pd<sub>77</sub>Ag<sub>23</sub>-Legierungen verwendet in Form von Röhrchen oder 30–50 µm dicken Folien. Die Zulegierung von Silber bewirkt eine Erhöhung der Permeationsrate und verhindert das bei reinem, wasserstoffbeladenen Palladium beobachtete, durch einen Phasenübergang verursachte Schrumpfen bei Abkühlung<sup>[25, 26]</sup>. Solche Membranen werden normalerweise bei ca. 350°C unter einem Druck von ca. 20 bar eingesetzt<sup>[27]</sup>. Eine Oberflächenbeschichtung mit einem Katalysator (z. B. feinverteiltem Palladium) erhöht die Adsorptions- wie die Desorptionsgeschwindigkeit und vergrössert dadurch die Permeationsrate. Bisher konnten noch keine alternativen Materialien mit vergleichbarer Permeabilität gefunden werden. TiNi-Folien sind etwa 100mal weniger durchlässig als Pd-Folien. Ausserdem ist die Temperaturabhängigkeit der Permea-

tionsrate grösser, was bedeutet, dass die Durchlässigkeit bei niedriger Temperatur noch kleiner wird<sup>[28]</sup>.

Im Jahre 1962 wurde von *Sturm* ein Patent erteilt<sup>[29]</sup>, worin der Einsatz solcher Pd/Ag-Membranen als Folienanoden in Brennstoffzellen vorgesehen war, derart, dass die Folie den Elektrolyten vom Gasraum trennen sollte und so gleichzeitig als Elektrode und als Separator dienen konnte. Dadurch wurde auch das bei porösen Gasdiffusionselektroden bestehende Konkurrenzproblem zwischen Gas und Elektrolyt elegant umgangen, denn der Wasserstoff war ja in der Membran gelöst. Es zeigte sich, dass mit reinem Wasserstoff bereits bei Temperaturen unterhalb von 100°C an katalysatorbeschichteten Membranen erstaunlich hohe Stromdichten erreichbar sind. Für den Fall, dass die Wasserstoff-Adsorption genügend rasch erfolgt, also nicht limitierend wirkt, lässt sich bei 25°C und einem Wasserstoffdruck von 1 bar für 100 µm dicke Pd/Ag-Membranen eine Grenzstromdichte von ca. 120 mA/cm<sup>2</sup> berechnen<sup>[30]</sup>. Wie in Fig. 3 modellhaft dargestellt, muss dazu nebst dem Diffusionskoeffizienten auch die Löslichkeit von Wasserstoff im Metall bzw. der Legierung berücksichtigt werden. Aus dem Modell geht auch hervor, dass die Diffusionsgeschwindigkeit und damit die Stromdichte reziprok zur Membrandicke zunimmt.

Die Idee der Pd/Ag-Membrananode wurde von *Hartner* und *Vertes* in den Leeson Moos Laboratories zum Konzept einer «Internal Reforming Fuel Cell» (IRFC) erweitert und bis zum Pilotmaßstab realisiert<sup>[31, 32]</sup>. Darin ist in unmittelbarem Kontakt zur Anode ein ca. 6 mm dickes Katalysatorbett vorgesehen, in welchem das Methanol/Wasserdampf-Reforming ablaufen kann. Dies setzt voraus, dass die Zelle bei relativ hoher Temperatur (200°C) betrieben wird, was als weitere Implikation die Verwendung von stark konzentrierter Lauge (75%–85% KOH) erfordert. Da dem Gasgemisch durch die benachbarte Membranelektrode laufend Wasserstoff entzogen wird, ver-

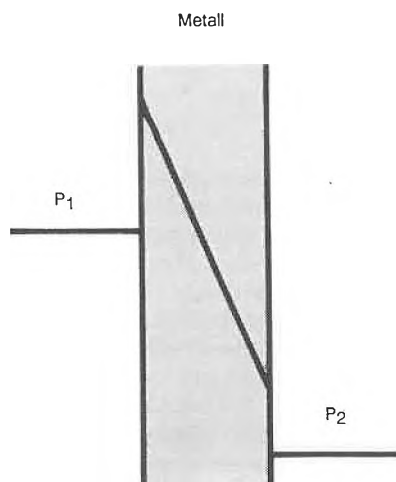


Fig. 3. Fickscher Ansatz für den Stofffluss durch ein Metall bei den Wasserstoff-Partialdrücken  $p_1$  und  $p_2$ .

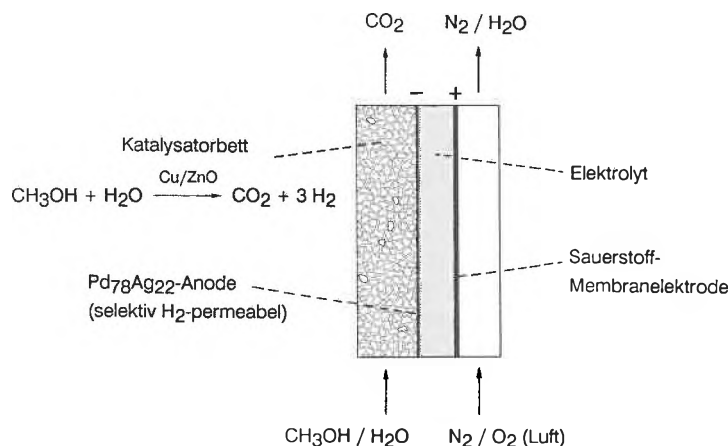


Fig. 4. Schematischer Querschnitt durch eine «Internal Reforming Fuel Cell» mit alkalischem Elektrolyten.

**7. Das Problem des Sauerstoff-Katalysators**

Katalysatoren werden meist zufällig gefunden und nachher charakterisiert. Schwieriger wird es, wenn dies umgekehrt laufen soll. Und da uns der Zufall den Gefallen bezüglich des optimalen Sauerstoffkatalysators bisher nicht erwiesen hat, bleibt uns nichts anderes übrig, als den umgekehrten Weg zu beschreiten.

Wenigstens hat uns die Natur Fingerzeige gegeben, wie das Problem am ehesten anzupacken wäre. Sie sieht sich ja ebenfalls mit dem Problem des Sauerstofftransports (im Blut mittels Hämoglobin) und der Sauerstoffreduktion konfrontiert. Allerdings sind die im Lebewesen sich abspielenden Reaktionsabläufe wesentlich komplexer, als es für eine technische Energiegewinnung in Frage kommen kann, und die daran beteiligten Biokatalysatoren werden immer wieder regeneriert, was an ihre Robustheit weniger Anforderungen stellt, als sie ein durchschnittlicher Autokäufer hinsichtlich seines wichtigsten Vorzeigegegenstandes und dessen Innereien zu stellen pflegt.

Wenn es um Transport- und Redoxvorgänge in Organismen geht, sind fast immer Porphyrinsysteme mit metallischen Zentren – häufig mit Eisen oder Cobalt – involviert. Es ist schon länger bekannt, dass einfache, metallhaltige, künstlich synthetisierte Porphyrine und die damit verwandten, sonst als Farbstoffe Verwendung findenden Phthalocyanine (Abk. Pc, Fig.8) auch als Katalysatoren für die elektrochemische Sauerstoffreduktion wirksam sind, und zwar in saurem wie in alkalischem Milieu. Festgestellt und gemessen hat man dies ursprünglich, indem solche Substanzen in definierter Menge in Kohle-Diffusionselektroden inkorporiert wurden und dann hinsichtlich erzielbarer Stromdichten bei einem bestimmten Potential auf ihre Effektivität hin geprüft und verglichen wurden<sup>[39]</sup>. Oder aber man suspendierte den Katalysator im Elektrolyten und verfolgte die katalytische Aktivität über eine sauerstoffumspülte, als Arbeitselektrode dienende Goldfolie<sup>[40]</sup>. Später bediente man sich dann vorab der Cyclovoltammetrie als Untersuchungsmethode. Hier wird der Katalysator auf eine (Graphit-) Arbeitselektrode aufgebracht. Das gegenüber einer Referenzelektrode gemessene Potential wird nun vermittels

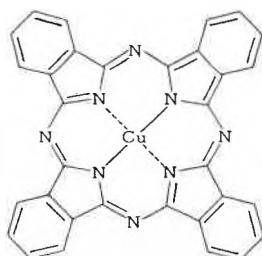


Fig.8. Struktur von Cu-Phthalocyanin (planar).

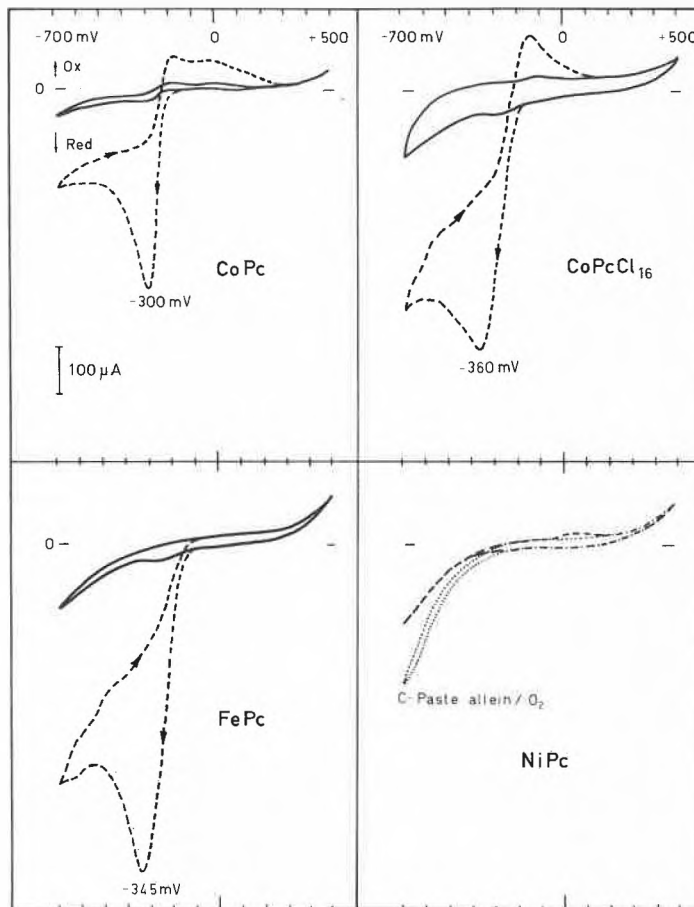
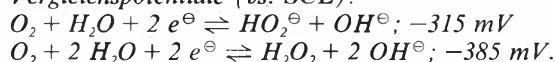


Fig.9. Cyclovoltammogramme von CoPc, CoPcCl<sub>16</sub>, FePc und NiPc in 1 M KOH vs. SCE (ramp rate = 50 mV/s, C-Pasten-Elektrode F = 0.44 cm<sup>2</sup>): — unter N<sub>2</sub>, --- unter O<sub>2</sub>. Vergleichspotentiale (vs. SCE):

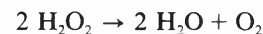


einer Gegenelektrode zyklisch variiert. Aufgezeichnet wird der (potentialabhängige) Strom, wobei einmal unter Einleitung von Stickstoff oder Argon in den Elektrolyten, das andere Mal unter Einleitung von Sauerstoff gemessen wird. Tritt dabei eine Veränderung im Strom/ Spannungsverlauf ein, so lässt sich daraus auf eine – potentialmässig lokalisierbare – katalytische Aktivität schliessen. Falls der Katalysator löslich ist, kann er z. B. durch Verdunsten des Lösungsmittels auf eine Glassy-Carbon-Elektrode aufgebracht werden (als Lösungsmittel für die sonst unlöslichen Phthalocyanine kann Pyridin verwendet werden, siehe<sup>[41]</sup>). Für unlösliche Katalysatoren (z. B. Ni-Phthalocyanin oder Polymere) eignet sich eine Kohlepasten-Elektrode, auf welcher der Katalysator verrieben wird.

So fand man u. a. heraus, dass die katalytische Aktivität von Metallphthalocyaninen in der Reihe Fe > Co > Ni abnimmt. Die Entdeckung der elektrokatalytischen Aktivität von Porphyrinen und von Phthalocyaninen bezüglich Sauerstoffreduktion löste einen wahren Boom von Synthesversuchen der verschiedensten, teils unterschiedlich substituierten, teils auch anders strukturierten Metallchelate aus<sup>[42]</sup>. Elektrisch relativ gut leitende Polyphthalocyanine erwiesen sich

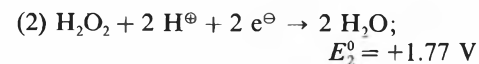
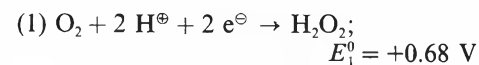
nicht nur als beständiger, sondern auch als katalytisch wirksamer<sup>[43]</sup>.

Im Endeffekt erzielte man aber keine entscheidende Verbesserung der katalytischen Aktivität. Nirgends stellte sich das reversible Sauerstoffpotential ein. Vielmehr stellte sich heraus, dass als Reaktionsprodukt stets Wasserstoffperoxid statt Hydroxid entstand, welches gemäss der Gleichung



allerdings sofort wieder disproportionierte.

Die Sauerstoffreduktion zu Wasser lässt sich in zwei aufeinanderfolgenden Schritten formulieren:



(E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> = Standardpotentiale. Analoge Verhältnisse gelten in alkalischen Elektrolyten)

Das Problem besteht nun darin, dass Wasserstoffperoxid in saurem Milieu lediglich bei einem negativeren Potential als bei +0.68 V existenzfähig ist. In dem Be-

reich, wo es zu Wasser weiterreagieren sollte, nämlich bei +1.77 V, ist es somit unbeständig. Dass Sauerstoffkathoden gewöhnlich trotzdem ein positiveres Potential als  $E_1^0$  aufweisen, ist dem Umstand zuzuschreiben, dass die  $H_2O_2$ -Konzentration infolge rascher Disproportionierung von  $H_2O_2$  sehr klein werden kann, was gemäss der Nernst'schen Gleichung

$$E_1 = E_1^0 - 0.029 \lg \frac{a_{H_2O_2}}{p_{O_2} \cdot a_{H^+}^2}$$

zu einer Potentialerhöhung führt.

Das reversible Sauerstoffpotential für den Vierelektronenschritt liegt genau beim arithmetischen Mittel von  $E_1$  und  $E_2$ , also bei +1.23 V. Dieser kann nur möglich sein, wenn das intermediär gebildete Wasserstoffperoxid am Katalysator fixiert bleibt und unter Aufnahme zweier weiterer Elektronen sowie Protonen zu Wasser weiterreagiert. Die Fixierung muss mit einer Stabilisierung verbunden sein, derart, dass die ersten beiden Elektronen leichter – also bei einem weniger negativen Potential – aufgenommen werden können, was gleichzeitig die Erschwerung des zweiten Zweielektronenschrittes – und damit die Negativierung dieses Potentials – mit sich bringt. Ausserdem muss der Katalysator in der Lage sein, insgesamt 4 Elektronen zu liefern. Er muss also über ein entsprechendes Elektronenreservoir verfügen, d.h. seine Oxidationsstufe insgesamt um 4 Einheiten erhöhen können, bevor er von der Kathode 4 Elektronen aufnehmen und unter Freisetzung des Reaktionsproduktes Wasser wieder in den Ausgangszustand übergehen kann.

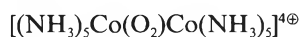
In Fig. 9 sind die Cyclovoltammogramme für einige Metallphthalocyanine in 1M KOH wiedergegeben, welche wir an einer C-Pasten-Elektrode aufgenommen haben. Zu berücksichtigen ist bei dieser Methode, dass die gemessenen Stromstärken wegen der undefinierten Auftragsmenge keine quantitativen Aussagen erlauben, auch kann die Lage des Potentials für die Sauerstoffreduktion etwas schwanken wegen der unterschiedlichen Durchmischung des Katalysators mit der klebrigen, katalytisch ebenfalls etwas aktiven Graphit-Paste.

Die Voltammogramme lassen erkennen, dass CoPc, Hexadecachlor-CoPc und FePc im Gegensatz zu NiPc in der Lage sind, die Sauerstoffreduktion im Bereich des für die Wasserstoffperoxidbildung erwarteten Potentials zu katalysieren (markante Peaks nach unten). Interessant ist dabei die Beobachtung, dass die Reduktionspeaks erst in Gegenwart von Sauerstoff auftreten, das Phthalocyanin allein an dieser Stelle aber nicht reduzierbar ist (die kleinen Erhebungen bei Durchleitung von Stickstoff sind vermutlich auf Spuren von Sauerstoff zurückzuführen, was mittels coulometrischer Messungen erhärtet werden konnte). Offensichtlich wird ein zwischen dem Sauerstoff und dem Phtha-

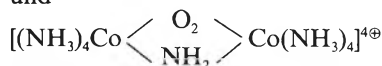
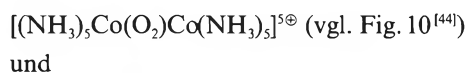
locyanin gebildeter Komplex als ganzer reduziert, wobei die Peroxidbildung potentialbestimmend ist. Dieser Mechanismus unterscheidet sich somit grundsätzlich von der Katalyse via Mediator, wo letzterer zuerst elektrochemisch reduziert wird, um dann selber das Substrat zu reduzieren. Potentialbestimmend ist hier der Mediator, welcher auch in Abwesenheit des Substrates reduzierbar ist.

Wie aus den abgebildeten Cyclovoltammogrammen hervorgeht, unterscheidet sich perchloriertes CoPc hinsichtlich elektrokatalytischer Sauerstoffreduktion kaum von unchloriertem CoPc. Die Cobaltphthalocyanine differieren aber interessanterweise von Eisenphthalocyanin darin, dass bei ihnen das bei der Sauerstoffreduktion entstandene Wasserstoffperoxid fixiert bleibt und anschliessend wieder rückoxidiert wird (Peaks nach oben). Bei FePc hingegen muss angenommen werden, dass das gebildete Wasserstoffperoxid entweder in Lösung geht oder aber sofort disproportioniert. Dieser Umstand lässt es als verständlich erscheinen, dass FePc in Sauerstoffelektroden wirksamer ist als CoPc; denn im letzteren Fall blockiert das gebildete Wasserstoffperoxid die Koordinationsstellen und schränkt die Adsorption und Reduktion von weiterem Sauerstoff ein.

Nun stellt sich die Frage, wie denn der Sauerstoff an die Metallphthalocyanine angelagert werden könnte. Sicherlich spielen dabei die Übergangsmetall-Zentren die Hauptrolle. Aus der Biochemie einerseits und der anorganischen Chemie andererseits ist bekannt, dass beim Hämoglobin pro Eisenzentrum ein  $O_2$ -Molekül gebunden werden kann, also insgesamt vier pro Hämoglobin-Molekül, während im Falle des Cobalts normalerweise zwei Cobaltzentren pro  $O_2$ -Molekül nötig sind. Das  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ -Ion, geschichtlich das erste untersuchte Beispiel (Fremy 1852), wird in wässrigem Ammoniak oxygeniert, wobei der Sauerstoff einen  $NH_3$ -Liganden ersetzt. Es bildet sich ein brauner, zweikerniger  $Co^{3+}$ -Komplex mit Peroxidbrücke:



Solche Peroxo-Komplexe lassen sich häufig in einem Einelektronenschritt zu Ionen wie



oxidieren. Die Cobalt-Ionen besitzen darin die Oxidationsstufe +3, und der Sauerstoff liegt als Superoxid-Ion  $O_2^{\ominus}$  vor.

Da Co-phthalocyanin regelmässige Molekülstapel bildet, worin die einzelnen, planaren Moleküle leicht gegeneinander verschoben, aber parallel angeordnet sind, ist es durchaus denkbar – wie in Fig. 11 hypothetisch skizziert –, dass sich

zwischen zwei CoPc-Moleküle je ein  $O_2$ -Molekül unter Brückenbildung einlagern kann, wobei unter Aufoxidation der beiden Co-Zentren zu  $Co^{III}$  ein Zweielektronenschritt und damit die Peroxidbildung möglich wird.

Wohl nicht zuletzt wegen dieses Sachverhalts haben Collman et al. [45] einen zweikernigen, cofacialen Co-Porphyrin-Komplex synthetisiert (Fig. 12), der in der Lage war, den 4-Elektronenschritt zu katalysieren, allerdings bei einem lediglich um etwa 70 mV oberhalb der Peroxidbildung liegenden Potential, in saurem Gebiet und irreversibel. Ausserdem erwies sich dieser Katalysator als recht instabil. Dies hat dann auch bei anderen Gruppen rege Syntheseaktivitäten ausgelöst [46-48], welche bisher jedoch keine durchschlagenden Erfolge brachten. Eher zufällig hat man dafür gefunden, dass die Pyro-

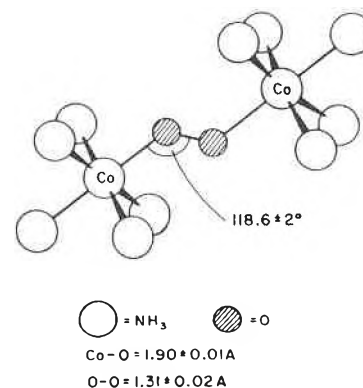


Fig. 10. Struktur des Ions  $[(NH_3)_5Co(O_2)Co(NH_3)_5]^{2+}$  in  $[(NH_3)_5Co(O_2)Co(NH_3)_5]SO_4(HSO_4)$ , nach [44].

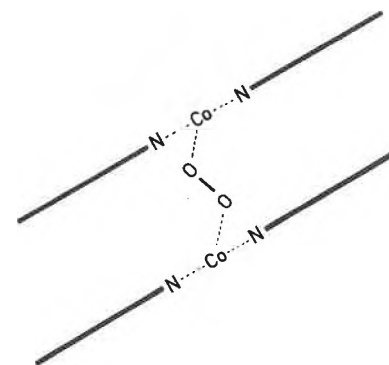


Fig. 11. Hypothetische Struktur der Einlagerung von  $O_2$  zwischen zwei CoPc-Komplexen.

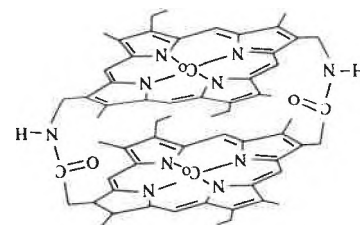


Fig. 12. Zweikerniges cofaciales Co-Porphyrin, nach [45].

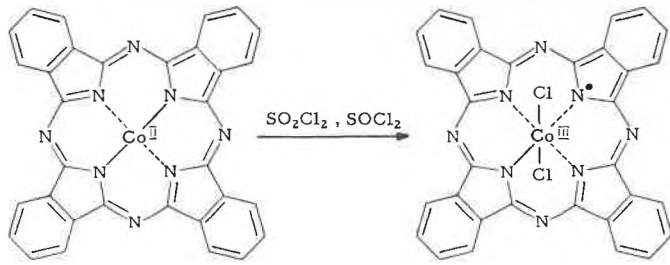


Fig. 13. (Chemische) Oxidation von CoPc mit Sulfonylchlorid oder Sulfurylchlorid unter Übertragung zweier Elektronen.

lyse von Elektroden mit adsorbierten makrocyclischen Katalysatoren bis auf 950 °C nicht nur eine Verbesserung der Leitfähigkeit und der Stabilität, sondern auch der katalytischen Aktivität bringt<sup>[46, 49, 50]</sup>. Die Struktur der entstandenen Polymere konnte jedoch nicht geklärt werden, was die Sache vom wissenschaftlichen Standpunkt aus eher unbefriedigend erscheinen lässt.

In Fortführung des Gedankenganges, dass bei der Reduktion eines O<sub>2</sub>-Moleküls zwei Porphyrin- bzw. Phthalocyaninkomplexe beteiligt sind, die je ein Elektron abgeben, müsste man eigentlich annehmen, dass für den 4-Elektronenschritt je zwei Elektronen übertragbar sein müssten, was eine Oxidierbarkeit pro Makrocyclus um zwei Oxidationsstufen voraussetzt. Bekannt ist<sup>[51]</sup>, dass bei Behandlung von CoPc mit Thionylchlorid oder mit Sulfurylchlorid nicht nur das Metallzentrum seine Oxidationsstufe erhöht, sondern auch der Ligand noch ein zusätzliches Elektron abgeben kann, wobei ein Ligandradikal entsteht. Die dabei entstehende Verbindung hat die Zusammensetzung {Co<sup>III</sup>Pc<sup>•+</sup>Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>} (Fig. 13). Offensichtlich ist dieser zweifach oxidierte Komplex zu wenig stabil, um auch bei der Reaktion mit Sauerstoff entstehen zu können.

Das bedeutet, dass eine Stabilisierung angestrebt werden muss, beispielsweise durch Verknüpfung zweier solcher Makrocyclen in der Ebene. Dadurch könnten die Radikale durch Bildung einer zusätzlichen Doppelbindung eliminiert werden. Es gibt jedoch einen womöglich entscheidenden Grund, weshalb dies trotzdem zu keiner genügenden Stabilisierung führen dürfte: er liegt beim «aromatischen» Charakter. Aus der Erkenntnis heraus, dass sowohl bei Porphyrinen als auch bei Phthalocyaninen stets «aromatische» Systeme vorliegen, sind wir zur Arbeitshypothese gelangt, wonach der «aromatische» Charakter eines Katalysator-Substrat-Komplexes während des gesamten Reaktionsablaufes erhalten bleiben muss. Als Kriterium für diesen «aromatischen» Charakter wenden wir in Analogie zur Hückel-Regel<sup>[52]</sup> die Formel (4n + 2) für die erlaubte π-Elektronenzahl an, wobei die Stickstoff-Metallbindungen wegen ihrer Delokalierbarkeit ebenfalls als π-Bindungen gezählt werden.

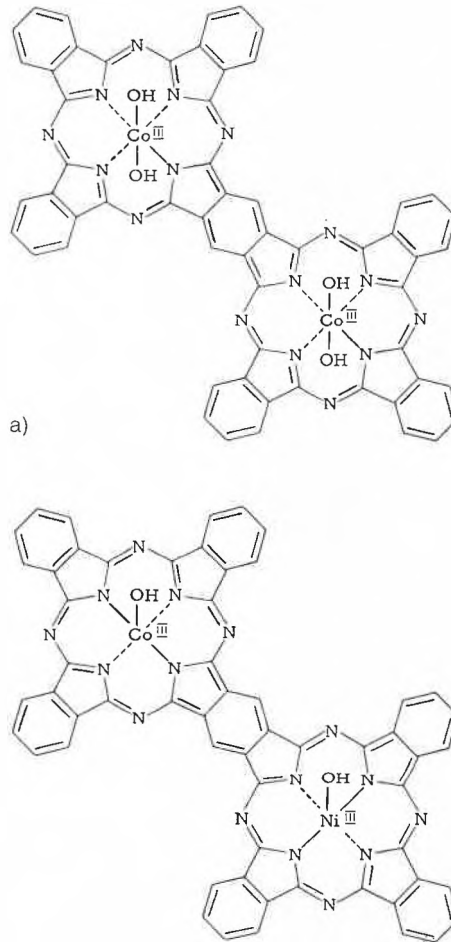


Fig. 14. Strukturideen von oxidierbaren zweikernigen Makrocyclen:

a) (CoCoPc<sub>2</sub>)(OH)<sub>2</sub>, 76 π-Elektronen, nicht erlaubt;  
b) (CoNiPc<sub>2</sub>)(OH)<sub>2</sub>, 78 π-Elektronen, erlaubt. Anstelle der Oxidformen sind hier die Hydroxidformen angegeben, welche in wässrigem alkalischen Milieu zu erwarten sind.

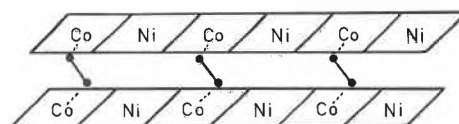


Fig. 15. Querschnitt durch coplanar angeordnetes, lineares CoNi-Polyphthalocyanin mit alternierend eingelagerten O<sub>2</sub>-Molekülen (hypothetisch).

Es ist nun möglich, unter Berücksichtigung dieser Hypothese erfolgversprechende Katalysatorstrukturen zu entwerfen. Von den beiden in Fig. 14 formulierten Strukturen erweist sich z. B. diejenige mit zwei Co-Zentren, welche je ein O<sup>-II</sup> oder je zwei OH<sup>-</sup> binden sollen (Fig. 14a), als nicht-«aromatisch» (76 π-Elektronen). Das Oxid bzw. Hydroxid des Co/Ni-Pc, wo lediglich das Co-Zentrum der Sauerstoffkoordination dient und das Ni-Zentrum für den Elektronensupport verantwortlich ist (Fig. 14b), erweist sich hingegen als «aromatisch», wobei eine Stabilisierung in stark alkalischem Milieu zu erwarten ist. Sollte es gelingen, lineare, völlig regelmässige Co/Ni-Polyphthalocyanine herzustellen, so können damit – oder mit verwandten Systemen – berechnete Hoffnungen auf eine wirkungsvolle Sauerstoff-Elektrokatalyse verbunden werden, indem Strukturen des in Fig. 15 dargestellten Typs sinnvoll erscheinen.

Die entsprechend vorgesehenen Synthesen sind zur Zeit noch im Gange.

Es war nicht die Absicht unseres Beitrages, eine vollständige Auflistung all dessen zu bieten, was zur Thematik gehört. Denn dies wäre eine unendliche Geschichte geworden. Vielmehr sollten unsere Strategie zur Suche einer optimalen Lösung erläutert und die Gründe dargelegt werden, die uns zu unserem Standpunkt geführt haben, der so unverrückbar auch wieder nicht sein soll, dass er besseren Argumenten gegenüber nicht weichen könnte.

Wir danken den Herren Prof. Dr. H. Gränicher und Dr. O. Haas für die Unterstützung seitens des Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung, Dr. O. Dossenbach und PD Dr. B. Kräutler sowie PD Dr. A. Baiker und Prof. Dr. L. M. Venanzi an der ETH Zürich für Beratung, R. Erne und W. Liechtenhan sowie L. Buzzi und A. Wicher für ihre Mitarbeit und dem Bundesamt für Energiewirtschaft für die Finanzierung des Projekts.

Eingegangen am 12. Januar 1988 [TR 25]

- [1] A. Schmidt, W. Schmied: *Neue Wege bei der Herstellung von Vergasertreibstoffen*, Energiepolitische Schriftenreihe, Springer, Wien (1978).
- [2] D. Gwinner, *Schweiz. Maschinenmarkt*, Nr. 26 (1987) 52.
- [3] H. Angus, «Storage, distribution, and compression of hydrogen», *Chem. Ind.*, 16. Jan. (1984) 68–72.
- [4] P. Brennecke, H. Ewe, «Energiespeicherung unter Verwendung von flüssigem Wasserstoff und Wasserstoffmatsch», Tagungsband *Heizen mit Sonne III* der Deutschen Gesellschaft für Sonnenenergie e. V., Stuttgart (1977) 243–257.
- [5] J. J. Reilly, «Metal hydride technology», *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 117 (1979) 155.
- [6] B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* 97 (1985) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 262.
- [7] M. Taube, D. W. Rippin, D. L. Cresswell, W. Knecht, «A system of hydrogen-powered vehicles with liquid organic hydrides», *Int. J. Hydrogen Energy* 8 (1983) 213.

- [8] A.J. Appleby, M. Jacquier, *J. Power Sources* 1 (1976/77) 17.
- [9] *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1976), Bd. 12, p. 113-136.
- [10] K.K. Ushiba, *Chemtech* (1984) 300.
- [11] K. Kordes, *Brennstoffbatterien*, Springer, Wien (1984).
- [12] K. Wiesener, J. Garcke, W. Schneider: *Elektrochemische Stromquellen*, Akademie Verlag, Berlin (1981).
- [13] S.S. Penner (Ed.): *Assessment of Research Needs for Advanced Fuel Cells*, *Energy* 11 (1986), Special Issue, 1-229.
- [14] A.J. Appleby: *Fuel Cells: Trends in Research and Application*, Springer, Berlin (1987).
- [15] F.T. Bacon, «In alkalischen Primärelementen verwendbare korrosionsgeschützte Nickelelektroden», DAS 1025025 (1954).
- [16] E. Justi, W. Scheibe, A. Winsel, DBP 1019361 (angem. 1964).
- [17] O. Bloch, M. Prigent, J.C. Balaceanu, Meeting Electrochem. Soc., Indianapolis (1961), extended abstract no. 116.
- [18] V.S. Bagockij, *Elektrotechn. Weltkongress*, Moskau (1977), Vortrag 5V/24.
- [19] K.J. Cathro, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1608.
- [20] M. Watanabe, Y. Furuuchi, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 191 (1985) 367.
- [21] T. Iwasita, W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.* 201 (1986) 403.
- [22] D.S. Cameron, G.A. Hards, B. Harrison, R.J. Potter, *Platinum Met. Rev.* 31 (1987) 173.
- [23] M. Ratcliff, F.L. Posey, D.K. Johnson, H.L. Chum, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 577.
- [24] External Reforming (Auswahl): A.P. Meyer, «1.5 kW methanol fuel cell; power plant system design study», *Proc. 28th Power Sources Symp.* (1987) 37; J.B. Shafer, «An experimental study of methanol reforming», NRIS Report No. AD-A091412 (1979); D.P. Bloomfield, W. Taschek, «Methanol fuel cell power plant», *Proc. 31th Power Sources Symp.* (1984) 553. – Internal Reforming: T. Mori, K. Iwamoto, A. Honchi, K. Tamura, «Methanol-reforming fuel cell», *Jpn. Kokai Tokkyo Koho J P 62 86668* (1987); *Chem. Abstr.* 107 (1987) P 431166.
- [25] G.J. Grashoff, C.E. Pilkington, C.W. Corti, *Platinum Met. Rev.* 27 (1983) 157.
- [26] A.G. Knapton, *Platinum Met. Rev.* 21 (1977) 44.
- [27] «The generation of pure hydrogen for industrial applications», *Platinum Met. Rev.* 25 (1981) 12.
- [28] U. Winkelmann, R. Schulten, W. Weirich, B. Kügler, L. Lücke, M. Oertel, M. Pietsch, J. Schmitz, *Chem. Ing. Tech.* 58 (1986) 824.
- [29] F. v. Sturm, DBP 1265257 (1962).
- [30] W. Vielstich: *Brennstoffelemente*, Verlag Chemie Weinheim (1965), p. 71.
- [31] A.J. Hartner, M.S. Vertes, M.A. Vertes, «Methanol in-situ reforming fuel cells», *AIChE Symp. Ser.* 5 (1965) 12.
- [32] M.A. Vertes, A.J. Hartner, «Internal reforming fuel cells», Deuxièmes journées internationales d'étude des piles à combustibles, Bruxelles, June (1967), p. 63.
- [33] N.I. Palmer, B. Liebermann, M.A. Vertes, «A comparison between external and internal reforming methanol fuel cell systems», in B.S. Baker (Ed.): *Hydrocarbon Fuel Cell Technology*, Academic Press, New York (1965).
- [34] T. Allmendinger, P. Hasler, «Elektrochemisches Verfahren zur Herstellung einer porenfreien, von einem porösen Metallkörper gestützten Membran auf Palladium-Basis», *Schweiz. Pat.-Anm. Nr. 04326/87-5* (1987).
- [35] B. Sturzenegger, J.C. Puipe, *Platinum Met. Rev.* 28 (1984) 3.
- [36] J.A. Abys, H.S. Trop, *Eur. Pat. Appl.* 0059452 A2 (1982).
- [37] H.J. Schuster, K.D. Heppner, DOS 2657925 (1978).
- [38] P. Blumbach, W. Weser, R. Kramer, G. Zwirner, E. Hoffmann, DOS 3041740 A1 (1981).
- [39] R. Jasinski, *Nature (London)* 201 (1964) 120.
- [40] H. Alt, H. Binder, G. Sandstede, *J. Catal.* 28 (1973) 8.
- [41] A. van der Putten, A. Elzing, W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.* 221 (1987) 95.
- [42] H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann, *Top. Curr. Chem.* 61 (1976) 133.
- [43] H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz, E. Zimmerhackl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 77 (1973) 843.
- [44] W.P. Shaefer, R.E. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 178.
- [45] J.P. Collman, C.M. Elliott, T.R. Halbert, B.S. Tovrog, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 74 (1977) 18; J.P. Collman, M. Marrocco, P. Denisevich, C. Korol, F.C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* 101 (1979) 117; J.P. Collman, P. Denisevich, Y. Koinai, M. Marrocco, C. Kova, F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980), 6027; R.R. Durand, C.S. Bencosme, J.P. Collman, F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2710.
- [46] E. Yeager, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1527.
- [47] W.A. Nevin, W. Liu, S. Greenberg, M.R. Hempstead, S.M. Marcuccio, M. Melnik, C.C. Leznoff, A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 891.
- [48] E. Ngameni, Y. Le Mest, M. L'Her, J.P. Collman, N.H. Hendricks, K. Kim, *J. Electroanal. Chem.* 220 (1987) 247.
- [49] K.A. Radyushkina, M.R. Tarasevich, *Elektrokhimiya* 22 (1986) 1155.
- [50] A. van der Putten, A. Elzing, W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.* 205 (1986) 233.
- [51] J.F. Myers, G.W.R. Canham, A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 461.
- [52] E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim (1968).
- [53] Vgl. A. Reller, *Chimia* 42 (1988) 87; B. Kräutler, *ibid.* 42 (1988) 91.
- [54] S. Stucki, *Chimia* 42 (1988) 94.

## Mitteilungen des Schweizerischen Komitees für Chemie – Comité Suisse de la Chimie (CSC)

### Kommission für Unterrichtsfragen:

# Empfehlungen zur Einführung der Informatik in den Studienplan des Chemikers

(Endgültige Fassung, 9. Februar 1988)

## 1. Einleitung

Vor einigen Jahren hat die Kommission für Unterrichtsfragen zur Lage der Chemie an den Schweizerischen Hochschulen Stellung genommen (vgl. den in *Chimia* 38 (1984) 328 publizierten Arbeitsbericht). Schon damals war sich die Kommission bewusst, dass auf dem Gebiet der Informatik in der Chemie eine stürmische Entwicklung bereits weit fortgeschritten war. Im Rahmen der damaligen Aufgabe war es jedoch nicht möglich, auf die Informatik im einzelnen einzugehen, und man beschränkte sich darauf, eine «zielgerechte Information über die Anwendung von Mikroprozessoren und elektronischer Datenverarbeitung auf allen Stufen» zu empfehlen.

In den letzten Jahren hat sich die Entwicklung auf dem Gebiet einerseits be-

schleunigt, andererseits auch etwas geklärt, und das CSC erteilte der Kommission für Unterrichtsfragen den Auftrag, ausgehend von der Rolle der Informatik in der Tätigkeit des Chemikers die Notwendigkeit und gegebenenfalls das Ausmass einer Informatik-Ausbildung im Studiengang des Chemikers abzuklären und hierzu Empfehlungen auszuarbeiten.

## 2. Bedeutung der Informatik für den Chemiker

Die Informatik hat sich in den letzten Jahren zu einem wichtigen Hilfsmittel des Chemikers profiliert, und sie ist in der Praxis nicht mehr wegzudenken. Durch das Befragen von Datenbanken werden der Zugang zur Literatur und die Synthe-

seplanung wesentlich vereinfacht. Computermodelle eröffnen Perspektiven für theoretische Berechnungen, die noch vor wenigen Jahren undenkbar waren, z. B. in Richtung der Untersuchung von Substrat-Rezeptor-Wechselwirkungen. Das Erfassen, Speichern und Auswerten von analytischen Daten geschieht heute weitgehend über Computer oder computergesteuerte Instrumente. Eine grosse Rolle spielt die Informatik auch für die Chemieingenieure, sei es bei der Simulation von kinetischen Reaktionsfolgen oder bei der Steuerung chemischer Prozesse. Ohne grosse Prognosen zu riskieren, darf wohl angenommen werden, dass die Entwicklung der Informatik längst nicht abgeschlossen ist und dass ihre Bedeutung in der Chemie eher zunehmen wird.

## 3. Ausgangslage

Die computergestützte, moderne Technologie ist in der chemischen Industrie bereits sehr weit entwickelt, währenddem sich die Hochschulen in einer Phase des Umbruchs befinden. Selbstverständlich benützen die Hochschulchemiker Computer schon seit langer Zeit, doch spielte sich diese Tätigkeit weitgehend im Rahmen der Forschung ab. Die Voraussetzungen zur Einführung der Informatik in den Studienplan waren bisher an den meisten Institutionen nicht gegeben. Die Be-

ils devraient être intégrés dans des cours existants. Il s'agit des thèmes suivants:

- champs de force paramétrisés (mécanique moléculaire);
- méthodes de calcul de chimie quantique (semi-empiriques et ab initio);
- modélisation moléculaire;
- commande automatique de processus chimiques, génie chimique;
- planification de synthèses;
- interprétation automatique de spectres.

### 6.3. Etudes de deuxième et troisième cycles

Les thèmes enseignés dans les chapitres mentionnés ci-dessus doivent être approfondis à l'aide de cours spécialisés.

*Ont pris une part active aux travaux de la Commission: Présidence: Prof. P. Müller (Genève), Dr. J. Weber (Genève). Membres: Dr. Th. Bally (Fribourg), PD Dr. C. Daul (Fribourg), PD Dr. Y. Ducommun (Lausanne), PD Dr. H. P. Huber (Bâle), Prof. R. Keese (Berne), Dr. R. W. Kunz (Zürich), Prof. H. Stöckli-Evans (Neuchâtel), Prof. D. W. T. Rippin (EPFZ), Dr. D. Stahl (EPFL), Dr. E. Zass (EPFZ).*

### SATW-Symposium:

## Biotechnologie – eine neue Herausforderung an den Ingenieur

Basel, 16. September 1988

Unter dem genannten Titel wird die Jahrestagung 1988 der Schweizerischen Akademie der Technischen Wissenschaften (SATW) am 15. und 16. September im Kongresszentrum Basel stattfinden. Während der Donnerstag für Veranstaltungen von Mitgliedergesellschaften der Akademie reserviert bleibt, ist das Symposium am Freitag öffentlich und allen sich anmeldenden Fachleuten zugänglich. Diese Veranstaltung unter der Leitung von Prof. Dr. Jakob Nüesch (Ciba-Geigy AG, Basel) soll wichtige Einblicke in das Potential dieser neuen Technologie geben. Insbesondere werden die Grundlagen der Bioprozesse, die biotechnologischen Verfahren in der Entsorgung und Energiegewinnung, das «Protein Engineering» sowie die Bioinformatik vorgestellt. Am Nachmittag besteht die Möglichkeit zum Besuch der Abteilungen Biotechnologie in den Firmen Ciba-Geigy, Hoffmann-La Roche und Sandoz. Im Konferenzzentrum selbst wird eine Ausstellung von im Bereich der Biotechnologie tätigen Firmen zu sehen sein.

#### Programm:

- 09.00–09.40 «Grundlagen zur Entwicklung von Bioprozessen»  
Prof. Dr. A. Fiechter, Institut für Biotechnologie der ETH Zürich
- 09.40–10.20 «Anaerobe Abwasserreinigung als Beispiel für Entsorgung und Energiegewinnung»  
Prof. Dr. C. Wandrey, Institut für Biotechnologie der Kernforschungsanlage Jülich
- 10.20–10.50 Kaffeepause
- 10.50–11.30 «Protein Engineering»  
Prof. Dr. K. Kirschner, Biozentrum der Universität Basel

- 11.30–12.10 «Bioinformatics: Using Digital Imaging Microscopy to Investigate the Processes Underlying Information Storage in Neurons»  
Dr. J. A. Connor, Molecular Biophysics Research Department, AT&T Bell Laboratories, Murray Hill NJ (USA)
- 12.10–12.15 Schlusswort
- 12.30 Mittagessen (ca. sFr. 30.–)
- 14.00 Abfahrt zur Betriebsbesichtigung (Abteilungen Biotechnologie in den Firmen Ciba-Geigy, Hoffmann-La Roche und Sandoz)

#### Anmeldung:

- Sekretariat SATW
- Postfach
- CH-8034 Zürich
- Tel.: (01) 3849396/3849111

## news from CAS

### Chemical Reaction Search Service

CASREACT, a new chemical reaction database and search service produced by Chemical Abstracts Service (CAS), is now available on the STN International online network. The new service makes it possible to search for and display reactions of organic and organometallic chemicals and biomolecules reported in more than 100 chemical journals covered in the organic chemistry sections of *Chemical Abstracts*.

The CASREACT database contains information on more than 250000 synthetically useful reactions reported in approximately 20000 scientific papers published worldwide since January 1985. It includes both single-step reactions and complete systems of reactions involved in synthetic procedures along with percent yields, reaction conditions, and safety information for many of the reactions.

CASREACT is searched by entering the CAS Registry Numbers for substances of interest and indicating whether a substance's role in a reaction is that of reactant, reagent, product, solvent, or catalyst. Both single-step and multi-step procedures matching the query are retrieved along with similar reactions reported in the documents that contain the reactions matching the query.

Answers include bibliographic citations, abstracts, and index entries for documents in which the reactions are reported and reaction diagrams that show the structures of reactants and products with the reacting bonds highlighted. When the full text of a document cited in CASREACT is available in one of the full-text files on STN International, a crossover key is provided for retrieval of the full document text.

Searchers can use the CAS Registry File on STN in conjunction with CASREACT to search for reactions on the basis of the structures or substructures of substances involved. Structure, substructure, and name searches of the Registry File can be limited to substances found in CASREACT through use of a special screen command, and Registry Numbers retrieved in the Registry File search can be readily crossed to the CASREACT file for searching.

With more than 250000 reactions, CASREACT is by far the largest existing computer database on chemical reactions. CAS expects to add at least 170000 reactions to the file each year and may expand coverage beyond the journals currently covered.

### Biopolymer Sequence Searches

The Chemical Abstracts Service (CAS) Search Service now offers on-demand searches for protein and nucleotide sequences reported in the journal and patent literature. The new service is based on searches of four nucleotide and protein sequence databases:

CASSEQ, a new CAS sequence database that contains protein and nucleotide sequence data reported in patents since 1981; the GenBank and European Molecular Biology Laboratory databases of nucleotide sequences from non-patent literature; and the Protein Identification Resources database of protein sequences. CAS will search a protein or nucleotide sequence query in any or all of the four databases and optimally align the best segments of similarity between sequences for a fixed fee of \$350.

Searches are conducted by CAS biochemists and molecular biologists, who can provide expert assistance in designing search strategies. Bibliographic references and abstracts can be provided for sequences of interest, and in most instances, CAS can provide copies of the original documents reporting the sequences. Searches normally are completed in two to four days. Rush requests can be accommodated.

For more information contact:

- Chemical Abstracts Service Customer Services
- P. O. Box 3012, Columbus, OH 43210 (USA)
- Tel.: 1-800-848-6538

## Personalia

### Geburtstage

Walter R. Burri, Chemiker HTL, Ing. Chem./REG, Luzern, Ehrenmitglied des SchV, feiert am 05.07.88 den 75. Geburtstag.

Jules Cuenat, Dr. Ing. Chem., Basel, Mitglied des SchV, feiert am 15.06.88 den 80. Geburtstag.

Alfred Geiger, Dr. phil., Prof., Flims-Waldhaus, Mitglied des SchV, feiert am 17.06.88 den 75. Geburtstag.

Eduard Koller, Dr. Ing. Chem., Biel-Benken, Mitglied des SchV, feiert am 18.06.88 den 70. Geburtstag.

Hans Kurt, Chemiker HTL, Solothurn, Mitglied des SchV, feiert am 28.06.88 den 75. Geburtstag.

Hans Primas, Prof. für Physikalische Chemie, insbesondere Theoretische Chemie an der ETH Zürich, Mitglied des SchV, feiert am 18.06.88 den 60. Geburtstag.

Otto G. Rohr, Dr. Ing. Chem., Therwil, Mitglied des SchV, feiert am 11.06.88 den 60. Geburtstag.

Andreas L. Saboz, Dr. Ing. Chem., Baden, Mitglied des SchV, feiert am 01.07.88 den 80. Geburtstag.

Giorgio Semenza, Dr., Prof. für Biochemie an der ETH Zürich, feiert am 23.06.88 den 60. Geburtstag.

Hugo Wyler, Dr., Prof. für Organische Chemie an der Universität de Lausanne, feiert am 14.07.88 den 60. Geburtstag.

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SchV)

### Neue Mitglieder

Glutz Bernhard, Dr. sc. tech. (ETH Zürich), Schulstrasse 12, 4142 Münchenstein.

Lanter-Soto Franz, Dr. sc. nat. (ETH Zürich), Engerfeldstrasse 3, 4310 Rheinfelden.

Schwyn Bernhard, Dr. sc. nat. (ETH Zürich), Forchstrasse 113c, 8127 Forch.

Stucky Gerhard, Dipl. Chem. (ETH Zürich), Hirzenbachstrasse 84, 8051 Zürich.

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des SchV zu richten.

# Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

## Leistungsfluidik zur Lösung von Problemen der chemischen Industrie

Die Northern Research Laboratories der UKAEA werden auf der ACHEMA '88 zum ersten Mal neue, für die Anwendung in der chemischen Industrie bestimmte Entwicklungen der Leistungsfluidik ausstellen.

Mittels der Techniken der Leistungsfluidik lassen sich die strengen Anforderungen erfüllen, die an Lüftungssysteme von Kernenergieanlagen sowie an chemische Verfahren, welche Transport und Mischen von konzentrierten Lösungen wie Salpetersäure und Alkalilaugen erfordern, gestellt werden. Zu den Leistungsfluidik-Elementen gehören Pumpen, Ventile und Trennelemente mit ausschliesslich unbeweglichen mechanischen Teilen, wodurch chemische Anlagen höchste Zuverlässigkeit und vollkommene Wartungsfreiheit verliehen wird.

Manche Techniken der Leistungsfluidik haben sich bereits in der Kernindustrie bewährt; ein Einsatz dieser Techniken in der chemischen Industrie, die zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten aufweist, ist vorgezogen.

Der Stand (Standnummer F010) der Northern Research Laboratories bildet einen Teil des Biotechnologischen Forums der ACHEMA; dieses Forum repräsentiert das Teilgebiet der chemischen Industrie, in dem Hochreinheitsverfahren unter aseptischen Bedingungen wie auch minimale Beschädigung von wesentlicher Bedeutung sind.

Die Techniken der Leistungsfluidik sind ebenfalls anwendbar auf die Feinchemie, die pharmazeutische und petrochemische Industrie, die Industrie der landwirtschaftlichen Düngemittel und auf andere Bereiche der chemischen und verarbeitenden Industrie, in denen die mittels solcher Techniken erzielten kurzen Reaktionszeiten sowie die strenge Kontrolle von Sedimentgrößen und Morphologie wichtige Vorteile bieten.

► Dr. L.H. Ford, Leiter des Geschäftszentrums Verfahrenstechniken, Northern Research Laboratories, Springfields, Salwick, Preston PR4 0RR, England, Tel. (0772) 728262.

Leserdienst 51

## Sonderabfallentsorgung

In einer Sonderabfallentsorgungsanlage werden Stoffe mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften verbrannt. Dies geschieht in direkten und indirekten Verbrennungsprozessen.

Für die direkten Prozesse hat sich der Drehrohr-Ofen mit Temperaturen zwischen 1200 und 1500°C bewährt. Die KHD Humboldt Wedag AG verfügt über viel Erfahrung im Bau von Drehrohröfenanlagen: sie hat schon mehr als 1000 Drehrohröfen für die unterschiedlichsten Anwendungen gebaut. Dafür wurden eine grosse Zahl von Teilkomponenten entwickelt, beispielsweise besondere Eintragsysteme, die auch bei der Sonderabfallentsorgung Vorteile bieten können.

Um die für den vollständigen Verbrennungsprozess erforderliche Verweilzeit sicher zu erreichen, kann es erforderlich werden, die Ofendrehzahl in einem relativ weiten Bereich zu variieren. Dazu wird der Drehrohr-Ofen über Ritzel und zweiteiligen Zahnkranz, mehrstufiges Getriebe, mechanisch oder hydraulisch angetrieben, so dass die Ofendrehzahl stufenlos zwischen 0.05 und 5 min<sup>-1</sup> eingestellt werden kann. Eine Nachbrennkammer nimmt die noch nicht vollständig ausgebrannten Rauchgase aus dem Drehrohr auf. Die Kammer kann rechteckig oder zylindrisch ausgeführt werden. Durch die zylindrische Form wird beispielsweise eine besonders gute Verteilung der Dehnungskräfte des Mauerwerks und Übertragung an den Kammer-Blechmantel erreicht. Ausreichend dimensionierte Einstiegs- und Stochertüren sind vorgesehen. Die Schlacke aus dem Drehrohr-Ofen wird durch den im Boden der Nachbrennkammer befindlichen Austragsschacht in einen Nassentschlacker ausgetragen.

Die KHD Humboldt Wedag AG baut zur Sonderabfallentsorgung komplette Drehrohröfenanlagen für die Industrie, die Kommunen oder Länder zur Entsorgung von Sonderabfällen und kontaminierten Böden. Sie betätigt sich auch im Umbau und der Modernisierung von bestehenden Anlagen.

Die indirekten Verfahren der thermischen Behandlung trennen den Verbrennungsgasstrom als Wärmeenergieträger und dessen Luftanteil vom aufzuheizenden Stoff. Dadurch findet die Entgasung energiehaltiger organischer Substanzen als von der Verbrennung getrennte Prozessstufe statt. Erst durch die Zufuhr von

Sauerstoff in einer weiteren Stufe können diese Prozessgase verbrennen – ein bekanntes Prinzip aus der Verkokung.

In der Abfalltechnologie kann hierdurch ein besonderer energetischer Effekt erzielt werden, indem die inerte Substanz den Verbrennungsprozess nicht mitdurchlaufen muss, wodurch die Wärmewirtschaftlichkeit verbessert wird.

Insbesondere aber wird ein umwelttechnischer Effekt dadurch erzielt, dass die Verbrennung gasförmiger Substanz bei hoher Temperatur, gegebenenfalls unter Vermeidung von Stickstoffoxiden durch Verwendung von technischem Sauerstoff in einfachen Brennkammern gezielt möglich ist bei minimalem Rauchgasvolumen und Staubanfall.

Die von KHD gebaute Schweltrommel, die aus dem vielfach bewährten Röhrentrockner weiterentwickelt wurde, ist eine ausgezeichnete Maschine für die Verbrennung von Müll, Klärschlamm, kontaminierten Böden oder Chemierückständen. Auch die Regenerierung von Katalysatoren wie überhaupt jede Trennung organischer von anorganischer, niedrigsiedender von hochsiedender Substanz fällt in den Anwendungsbereich der Schweltrommel.

Hier eröffnen sich in Verbindung mit bekannten Prozessen, beispielsweise dem Zementbrennprozess, dem CORMIN-Klärschlamm-Schmelzprozess oder der Wirbelschichtverbrennung interessante Sonderanwendungen in der Abfalltechnologie.

► KHD Humboldt Wedag AG, Postfach 910457, D-5000 Köln 91, Tel.: (0221) 823-0.

ACHEMA '88, Halle 4 II, Stand 3-4

Leserdienst 52

## Laser-Katalog

Ein neuer Katalog «Ion, Dye, Ultrafast, and Solid State Lasers» von Coherent ermöglicht auf 8 Seiten eine schnelle Übersicht über eine ganze Laser-Familie: eine breite Palette von Argon-, Krypton- und Ionen-Lasern sowie CW-Farbstofflasern, das Spektrometer «Autoscan» und die Systeme für Picosekunden- und Subpicosekunden-Pulse sowie viele weitere Modelle.

Der neue Star in der Coherent Laser-Familie ist «Antares», ein CW-Nd:YAG-Laser, der neue Massstäbe setzt.

► GMP S.A., Electro-optic/Laser, Case postale 335, CH-1010 Lausanne, Tel.: (021) 33 33 27.

Leserdienst 53



## Vakuumpumpen weltweit im industriellen Einsatz –

AW 5



**z.B. die trockenlaufende oder Frischöel-geschmierte HUCKEPACK. Unbedingt Unterlagen verlangen!**

Busch AG · CH-4132 Muttenz  
Hardstrasse 45 · Telefon 061 - 61 71 50  
Fax 061 - 61 71 04

**\* In Sachen Vakuumpumpen und Kompressoren haben wir immer eine Lösung!**

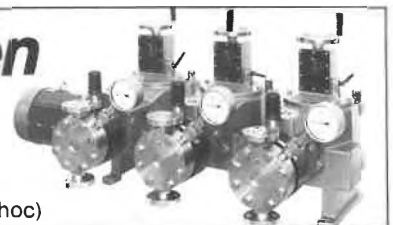


Leserdienst Nr. 18

## LEWA-Membran-Dosierpumpen

Sie bieten für jeden Einsatzfall ein Höchstmaß an Sicherheit, Dosiergenauigkeit und wartungsfreier Betriebsdauer. LEWA liefert Ihnen auch die komplette Dosieranlage, speziell für Ihre Aufgabe, mit Steuerung. Verlangen Sie die Broschüre D 0-112.

**HERBERT OTT AG** CH-4003 Basel · Missionsstr. 22, Pf. · Tel. 0 61/25 98 00 · Tx. 65 562 (hoc)



Leserdienst Nr. 19

Lagern  
Gären  
Mischen  
Transportieren

**ASS**

## Behälter

Edelstahl  
Kunststoff  
Aluminium

Transport-Container  
Stapeltanks  
Stapelkästen  
Wannen  
Paletten  
Palettboxen  
Rechtecktanks  
Maischtanks  
Fässer  
Kessel



Aluminium-  
Schweisswerk AG  
8952 Schlieren  
Bernstrasse 63  
Tel. 01/730 88 44  
Telex 827 759 ASS CH  
Telefax 01/730 77 06

Leserdienst Nr. 20

**Schweizer Hersteller von langlebigen technischen Investitionsgütern und internationalem Vertrieb sucht den**

# Produkt-Manager

Für den Aufbau einer neuen Gerätelinie auf dem Sektor Chromatographie/Filtertechnik / Laborpumpen.

Als Mann der ersten Stunde soll er sämtliche Aktivitäten für das neue Produkt koordinieren und die nötigen Kapazitäten für Entwicklung/Produktion und Vertrieb bestimmen.

Direkt der Geschäftsleitung unterstellt, kann in der Startphase auf sämtliche Ressourcen des Unternehmens zurückgegriffen werden, wobei das

Ziel ist, diesen Geschäftsbereich zukünftig im Rahmen eines Profit-Centers weiterzuführen.

Als aussichtsreichen Kandidaten stellt sich der Hersteller eine technisch-verkaufsorientierte Persönlichkeit im Alter von ca. 30-40 Jahren vor, welche bereits auf dem obigen Sektor tätig war und neben dem technischen Verständnis auch die nötigen sprachlichen Voraussetzungen in Englisch und evtl. Französisch mitbringt.

Weitere Informationen erhalten Sie im Anschluss an eine schriftliche Kurzbewerbung unter **Chiffre 77-1465 an ASSA, Schweizer Annoncen AG, Postfach 2027, 4001 Basel**

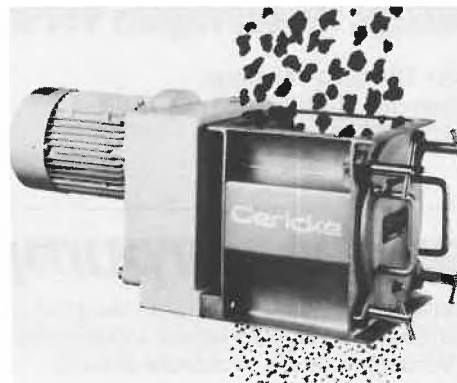
Leserdienst Nr. 21

## Zerkleinern von Agglomeraten mit dem «Nibbler»

Auflösen und Zerkleinern sind unerlässliche, vorbereitende Arbeitsgänge, mit denen Rohstoffe erst verwendungsfähig gemacht werden. Ob durch «in-line»-Betrieb oder als «Stand-alone»-Geräte, Gericke-Nibbler sorgen für die Auflösung von Knollen, Schollen etc., damit der Materialfluss nicht ins Stocken gerät. Denn die Produktivität der teuren Be- und Verarbeitungsmaschinen steht und fällt mit der Kontinuität der Rohstoffzufuhr.

Das Arbeitsprinzip des Nibbler-Typs NBS-200/200, der eine Ein- und Auslauföffnung von 200 x 200 mm aufweist, beruht auf den Schneiden und Raffeln – eine Technik, die wenig Staub und Feinanteile erzeugt. Durch schnelles Auswechseln des Raffeleinsatzes sind Korngrößen von 2 bis 25 mm einstellbar.

► Gericke GmbH, Max-Eyth-Strasse 1, D-7703 Rielasingen, Tel.: (07731) 5909.



ACHEMA '88, Halle 5.0, Stand J 24-26

Leserdienst 54



## Belastete Abwässer auf dem Prüfstand

Mit einer «Kläranlage en miniature» lassen sich jetzt Abwässer auf preisgünstige Weise daraufhin testen, ob sie sich für das wirtschaftliche Verfahren des anaeroben Schadstoffabbaus eignen.

Die gesamte Testeinheit wurde von Schott entwickelt und setzt sich aus drei funktionell abgestimmten Komponenten zusammen. Zunächst wird mit dem Kulturgefäß die grundsätzliche Eignung des Abwässers für den anaeroben Abbau geprüft. Anschliessend findet im Rührgefäß die Adaption, Selektion und Anreicherung von leistungsfähigen Mikroorganismen statt.

Im Bio- oder Festbett-Umlaufreaktor erfolgt die Immobilisierung der optimierten Biomasse auf «Siran»-Hochleistungsträgern zur Feststellung verfahrenstechnischer Daten für die relevante Betriebsstörung. Die dabei verwendeten ringförmigen «Siran»-Füllkörper sind schwammartig poröse Träger aus offenporigem Sinterglas mit Porenvolumina von bis zu 70 Prozent bei Porendurchmessern von 10 bis 400 µm. Die «Siran»-Ringe, in der Abmessung von 25 x 25 x 3 mm, bieten den Mikroorganismen eine Besiedlungsfläche von bis zu 30 000 Quadratmetern pro Kubikmeter Bioreaktorvolumen.

► Schott Glaswerke, Postfach 2480, D-6500 Mainz 1, Tel.: (06131) 837-1

Leserdienst 55

## Bio-Augmentationstechnik für Industrie-Abwässer

Das Verfahren EC-BIO 100® wurde speziell zur Behandlung von Industrieabwässern mit hohem Anteil an organischen Inhaltsstoffen entwickelt. Die dabei zum Einsatz gelangenden lebenden, flüssigen Mikroorganismen stellen ein Novum auf dem europäischen Markt dar und bieten folgende Vorteile:

- gebrauchsfertige Konzentrate;
- schnelles Anfahren nach Betriebsunterbrüchen (Urlaub);
- hohe Schadstoff-Elimination bei geringer Kontaktzeit;
- schadstoffadaptierbare Mikroorganismen;
- niedrige Investitions- und Betriebskosten.

Es werden Produkte für den beschleunigten Abbau (speziell z. B. BSB, CSB, NH<sub>3</sub>, Phenol, PCB, Kohlenwasserstoffe etc.) aller anfallenden Abwässer angeboten. Die flüssigen EC-BIO-100®-Mikroorganismen können optimal sowohl mit den EC-Bioreaktoren als auch im bestehenden Biologiesystem zur Anwendung gelangen.

► Enviro-Chemie AG, Postfach 95, CH-8733 Eschenbach, Tel.: (055) 84 11 51; Enviro-Chemie Abwassertechnik GmbH, Eichbergstrasse 1-3, D-6100 Darmstadt.

ACHEMA '88, Halle 4.2, Stand E12/E13

Leserdienst 56

## EDITORIAL

The world of chemical engineering and in it the traditional areas of Chemical Reaction Engineering (CRE) have undergone drastic changes in the last ten years. Chemical engineering no longer will find its major field of activity in the petrochemical industry or in the commodity chemicals synthesis which both have in earlier days rapidly expanded with chemical engineer's help.

Today there exists a trend to newly define what a chemical engineer is and what he is expected to do in the future. These endeavours are reflected in a report of an American National Research Council with the title «Frontiers in Chemical Engineering: Research Needs and Opportunities». During three years a committee of thirty-two experts from academia and industry, chaired by Professor *N. R. Amundson* from University of Houston, has for the first time analyzed the present situation of the rapidly changing profession «Chemical Engineering» and set the goals of a horizontal and vertical expansion and change of priorities.

The principal areas of allocation to resources in research and investment which the «Amundson Report» notes are

- biotechnology and biomedicine;
- electronic, photonic, and recording materials and devices;
- microstructured materials;
- in-situ processing of resources;
- liquid fuels for the future;
- responsible management of hazardous substances throughout their life cycles;
- advanced computational methods and process control;
- surface and interfacial engineering.

The *Tenth International Symposium on Chemical Reaction Engineering* (ISCRE 10) will provide an overview of recent trends in the field of CRE. ISCRE 10 will take place from 28 August until 1 September 1988 in the European World Trade and Convention Center, Basel, the first time that ISCRE will be hosted in Switzerland. It is the latest in a series of CRE symposia held every two years and alternating between Europe and North America. Recent previous meetings have been held in Philadelphia (ISCRE 9 in 1986) and Edinburgh (ISCRE 8 in 1984). The symposium aims to bring together experts from all over the world to provide a forum for discussion of new work in chemical reaction engineering.

Plenary lectures will be held in the mornings followed by technical sessions (lectures or posters) in parallel in the afternoons. The plenary lectures consist of

«Challenges and cul-de-sacs in reactor modelling»

*J. Villadsen* (Lyngby, DK);

«Bioreactor engineering: the design and optimization of reactors with living cells»

*J. M. Engasser* (Nancy, F);

«Multiphase reactions in the manufacture of fine chemicals»

*M. M. Sharma* (Bombay, IND);

«Chemical reaction engineering for safety»;

*R. Gygax* (Basel, CH);

«Design of reaction systems for speciality organic chemicals»

*E. L. Paul* (Rahway, USA);

«Examples of process improvements in the fine chemicals industry»  
*H. Wiederkehr* (Basel, CH);  
«Thermodynamic analysis in chemical process and reactor design»  
*R. Shinnar* (New York, USA).

Three of these lectures come from the chemical industry, the other four from universities. The technical sessions will contain approximately 75 contributions from authors in more than 25 countries. The titles of the sessions are: Modelling and Control; Biotechnology; Mixing; Special Reactor Systems and Chemicals; Emission Control and Recycling; Safety; Multiphase Reactors; Catalytic Reactors.

Many important principles of CRE were formulated some 30 to 40 years ago by pioneers like *O. A. Hougen*, *K. G. Denbigh*, *K. Schoenemann*, *P. V. Danckwerts*, *D. W. van Krevelen*, *H. Kramers*, *E. Wicke* and others. There followed a period of consolidation and steady development with the result that today an impressive CRE methodology, excellent textbooks, and a flow of research papers and meetings exist. Since the principles are so general, the range of potential applications is today exceptionally wide, encompassing more than the production of chemicals and materials. The treatment of transport and reaction, for instance, applies to much more than stirred tank and packed tubular reactors. The recent growth and consequent specialization of scientific disciplines often, however, obscure fundamental similarities between apparently different situations. CRE methods were worked out to be largely independent of the specific chemical properties of the materials being processed. This confers the advantage of a wide range of application, but at the cost of a degree of abstraction. Successful application of CRE as well as further development of this discipline require mutual understanding between experts from the various disciplines involved in a particular application e.g. Chemists, Biochemists, Chemical Engineers, Microbiologists, Solid State Physicists, and Materials Scientists. This understanding must encompass a general appreciation as well as a knowledge of the fundamental principles of the other disciplines. This matter was explained recently in this journal in the context of educating Industrial Chemists and Chemical Engineers («Der technisch tätige Hochschulchemiker – Berufsbild und Ausbildung», *Chimia* 40 (1986) 216–220).

A change in the «classical» CRE areas and an orientation to new interdisciplinary research frontiers have important implications for the CE education. Students must be exposed to both traditional and novel application of their knowledge in the CRE principles. ISCRE 10 intends to stimulate a discussion on educational problems in the form of a «Round Table Talk». All delegates may take part and express their view and special needs to experts and colleagues.

The three Co-Chairmen of ISCRE 10 thank the members of the Technical Papers Committee (*H. Hofmann*, Erlangen; *L. Hub*, Basel; *A. Renken*, Lausanne; *D. W. T. Rippin*, Zürich; *P. Rowe*, London; *J. Villermaux*, Nancy) and the many referees for their invaluable collaboration in ensuring a stimulating programme of high quality. This programme consists last but not least of the opportunity for formal and informal discussion between the participants. The organizers invite all those interested in Chemical Reaction Engineering to attend the first international symposium on this topic to be held in Switzerland. Further details (Final Announcement and Application Form) may be obtained from: ISCRE 10, EWTC, Congress Department, POB, CH-4021 Basel.

The Co-Chairmen: *John R. Bourne*  
*Willy Regenass*  
*Werner Richarz*

*SCG-Frühjahrsversammlung  
1988 in Genf:*



## Symposium «Stereoselectivity in Organic Synthesis»

*Im Rahmen der Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (SCG) am 18. März 1988 im Grand Auditoire du Centre Interprofessionnel de Genève wurden die beiden Preise der Gesellschaft verliehen: Den Paracelsus-Preis erhielt Frank H. Westheimer, Morris Loeb Professor of Chemistry emeritus at the Harvard University, Cambridge (USA), «für seine Pionierarbeit in physikalisch-organischer und bioorganischer Chemie»; den Werner-Preis erhielt Dr. Emil Roduner, Oberassistent am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich, «für die Entwicklung der Myon-Spin-Rotation zu einer universellen Methode für das Studium der Struktur und des Reaktionsverhaltens freier Radikale». – Zum wissenschaftlichen Programm der Veranstaltung trugen fünf renommierte Forscher bei, deren Vorträge im folgenden zusammengefasst wiedergegeben werden.*



*Ausgezeichnet mit dem Werner-Preis 1988: E. Roduner.*



*Übergabe des Paracelsus-Preises an F.H. Westheimer (links) durch den SCG-Präsidenten Dr. G. Ohloff.*



## Stereoselectivity in Natural Product Synthesis

**Gerhard Quinkert**

*Institut für Organische Chemie, Universität Frankfurt am Main  
(Bundesrepublik Deutschland)*

In the modern era of chemical synthesis the difference between relative and absolute configuration was understated. The main thing was to prove the constitution and relative configuration of a synthetic target compound. A racemic mixture at the end of a synthesis was tolerated in most cases. If really necessary, a resolution would help.

The post-modern era of chemical synthesis began with two epochal events. 1963 was the year of the epistemologically famous Patchouli Alcohol Case<sup>[1]</sup>. In 1971 a Robinson annelation with exceedingly high enantioselectivity was reported<sup>[2]</sup>. Life of the synthesizing chemist was considerably changed by these two events: it was eased by the former and became

more interesting by the latter. Turning away from the dogma that synthesis above all had to serve structure determination, relieved restraint of using only those reactions the products of which would be safely predictable. Aiming at enantiomerically pure target compounds opened the chemist's eyes to look at the whole problem of stereoselection.

There is no general progress possible in synthetic methodology without particular progress in the synthesis of enantiomerically pure target compounds. Directional change occurs by shift of emphasis on specific elements of a reacting system. Emphasis is going to change from the cultivation of optically active substrates to the cultivation of optically active reagents and from there to the cultivation of optically active catalysts.

### Long-Range Conformational Transmission of Chiral Information in Large Ring-Sized Lactones

(+)-Aspicillin (**1**) is built up from phenol, 1,9-nonanediol, and (*S*)-(-)-methyl-oxirane (cf. Fig. 1)<sup>[3]</sup>. The latter building block supplies the first stereogenic center, C-17. The lactone ring is produced by photolactonization<sup>[4]</sup>, as early as possible during the course of the synthesis. The central question of the whole synthesis is, whether in 18-membered ring lactones long-range conformational transmission of chiral information from a stereogenic center (C-17) to a remote molecular site (C-6), where another stereogenic center is going to be generated, is possible in a predictable way. Yamamoto reduction<sup>[5]</sup> generates *R*-configuration at C-6 with an extremely high diastereoselection in the required direction (96% yield of a mixture of the (6*R*)- and (6*S*)-epimers in a ratio of 99.6:0.4).

The first two equivalents of the organoaluminium compound form a complex with the substrate (the IR-band of both carbonyl groups are shifted by 80 units to lower wavenumbers). As the conformation of the resulting supermolecule is not known, the direction of diastereoselection is not predictable.

1-Selectride<sup>[6]</sup> generates the *S*-configuration at C-6 with strikingly high diastereoselection, albeit not in the synthetically desired direction (82% yield of a mixture of the (6*R*)- and (6*S*)-epimers in a ratio of 3:97). To explain this result, a conformational change preceding borohydride reduction is necessary.

### From *C*<sub>2</sub>-Symmetric Malonates to Three-Membered Ring Building Blocks with Predictable Sense of Chirality

According to *Linstead*<sup>[7]</sup>, a sequence of inter- and intramolecular alkylations driven tandem, using (*E*)-1,4-dibromo-2-butene, converts an appropriate malonate into the related 2-alkenyl-substituted cyclopropane-1,1-dicarboxylate. The achiral chelate, in which the enolate anion of dimethyl malonate is attached to the sodium cation, in a stereo-symmetric *Linstead* cyclopropanation affords a mixture of the enantiomeric dimethyl 2-vinylcyclopropane-1,1-dicarboxylates in a ratio of 1:1 (cf. Fig. 2, top part).

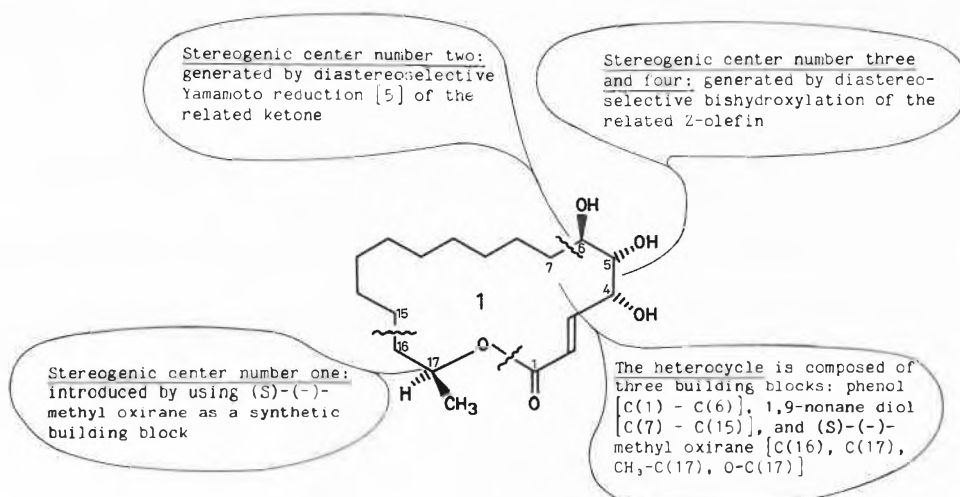


Fig. 1. Outline of the strategic concept for the synthesis of (+)-aspicillin (**1**)<sup>[3]</sup>: construction of the heterocycle (by photolactonization<sup>[4]</sup>) and generation of the four stereogenic centers.

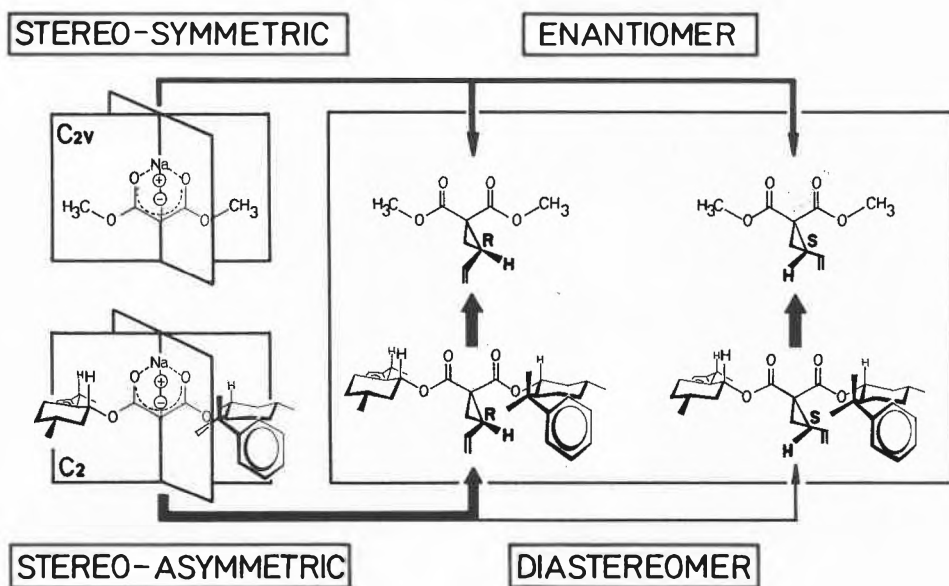


Fig. 2. Stereo-symmetric *Linstead* cyclopropanation<sup>[8]</sup> of the *C*<sub>2v</sub>-symmetric chelate (top part) affording a racemic mixture of the dimethyl 2-vinylcyclopropane-1,1-dicarboxylates. Stereo-asymmetric *Linstead* cyclopropanation<sup>[9]</sup> of the *C*<sub>2</sub>-symmetric chelate (bottom part) furnishing predominantly the *R*-diastereomer of di[8-phenylmenthyl] 2-vinylcyclopropane-1,1-dicarboxylate.

If, however, the chiral, non-racemic chelate in which the enolate anion of di[8-phenylmenthyl] malonate is attached to the sodium cation, a stereo-asymmetric *Linstead* cyclopropanation furnishes a mixture of the diastereomeric di[8-phenylmenthyl] 2-vinylcyclopropane-1,1-dicarboxylates in a ratio of 98:2 (cf. Fig. 2, bottom part). The *R*-configuration of the major product component has been predicted by conformational analysis of the product-determining transition structure<sup>[10]</sup> and shown to be correct by X-ray structure analysis<sup>[11]</sup>.

Since (+)-8-phenylneomenthol<sup>[11]</sup> and (-)-8-phenylmenthol<sup>[12]</sup> behave almost like enantiomers, stereo-asymmetric

*Linstead* cyclopropanation of the *C*<sub>2</sub>-symmetric chelate, in which the enolate anion of di[8-phenylneomenthyl] malonate is attached to the sodium cation, gives a mixture of the diastereomeric di[8-phenylneomenthyl] 2-vinylcyclopropane-1,1-dicarboxylates in a ratio of 8:92, in favour of the *S*-diastereomer<sup>[13]</sup>. In each case the major product component has been isolated and, after transesterification converted into (*R*)- or (*S*)-dimethyl 2-vinylcyclopropane-1,1-dicarboxylate, respectively. The three-membered ring building blocks have been expanded stereospecifically into the related 2-alkyl-3-alkenyl-substituted cyclopentanones<sup>[9,13]</sup> (cf. Fig. 3).

### Enantioselective Conjugate Addition of Optically Active Reagents Made of an Organocuprate Complexed with a Chiral Ligand

According to Fig. 3 compound 2 is accessible more directly from 2-methyl-2-cyclopentenone. Enantioselective conjugate addition of the relevant organocuprate complexed with (*S*)-(-)-2-(methoxymethyl)pyrrolidine<sup>[14]</sup> affords in 76% yield a mixture of 2 and *ent*-2 in a ratio of 88:12<sup>[15]</sup>. Corey et al.<sup>[16]</sup> have recently reported results of an initial investigation of enantioselective conjugate addition of alkyl groups to 2-cyclopentenone.

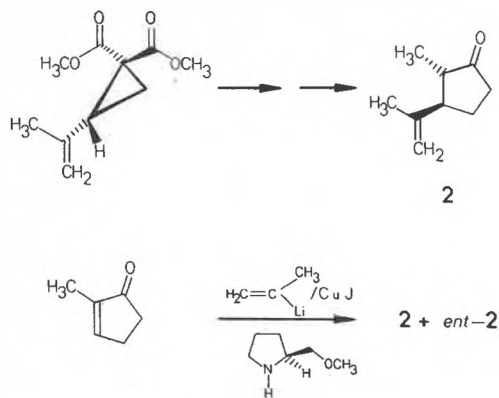


Fig. 3. Formation of the five-membered ring building block 2 by stereospecific ring expansion<sup>[13]</sup> of (*R*)-(+)-dimethyl 2-isopropenylcyclopropane-1,1-dicarboxylate or by enantioselective conjugate addition (together with *ent*-2) to 2-methyl-2-cyclopentenone<sup>[15]</sup>.

- [1] J. D. Dunitz: *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, Ithaca NY (1979), p. 310.  
 [2] U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew. Chem.* 83 (1971) 492; Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1615.  
 [3] G. Quinkert, N. Heim, J. Glenneberg, U.-M. Billhardt, V. Autze, J. W. Bats, G. Dürner, *Angew. Chem.* 99 (1987) 363.  
 [4] G. Quinkert, U.-M. Billhardt, H. Jakob, G. Fischer, J. Glenneberg, P. Nagler, V. Autze, N. Heim, M. Wacker, T. Schwalbe, Y. Kurth, J. W. Bats, G. Dürner, G. Zimmermann, H. Kessler, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 771.  
 [5] S. Iguchi, H. Nakai, M. Hayashi, H. Yamamoto, K. Marnoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 3033.  
 [6] S. Krishnamurthy, *Aldrichimica Acta* 7 (1974)

- 55; H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *ibid.* 12 (1979) 3.  
 [7] R. K. Kierstead, R. P. Linstead, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* (1952) 3610.  
 [8] G. Quinkert, W.-D. Weber, U. Schwartz, H. Stark, H. Baier, G. Dürner, *Liebigs Ann. Chem.* (1981) 2335.  
 [9] G. Quinkert, U. Schwartz, H. Stark, W.-D. Weber, F. Adam, H. Baier, G. Frank, G. Dürner, *Liebigs Ann. Chem.* (1982) 1999; H. Baier, G. Dürner, G. Quinkert, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1054.  
 [10] G. Quinkert, H. Stark, *Angew. Chem.* 95 (1983) 652.  
 [11] G. Quinkert, H.-G. Schmalz, E. M. Dzierzynski, G. Dürner, J. W. Bats, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1023.  
 [12] E. J. Corey, H. E. Ensley, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6908; H. E. Ensley, C. A. Parnell, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1610.  
 [13] G. Quinkert, H.-G. Schmalz, E. Walzer, S. Gross, T. Kowalczyk-Przewłoka, C. Schierloh, G. Dürner, J. W. Bats, H. Kessler, *Liebigs Ann. Chem.* (1988) 283.  
 [14] H. Ahlbrecht, G. Bonnet, D. Enders, G. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3175.  
 [15] T. Müller, Dissertation, Universität Frankfurt am Main (1988).  
 [16] E. J. Corey, R. Naef, F. J. Hannon, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7114.



## Bio-Organic Chemistry in Retrospect

Frank H. Westheimer

Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, MA 02138 (USA)

that relate to stereochemistry, and are therefore appropriate to this Symposium: the direct and stereospecific transfer of hydrogen in the reductions that require NADH, and the pseudorotation that accompanies the hydrolysis of certain esters of phosphoric acid.

In 1951, *Birgit Vennesland, Harvey Fisher* and I demonstrated the direct and stereospecific transfer of hydrogen between nicotinamide adenine dinucleotide (NADH) and the substrates for alcohol dehydrogenase and lactic dehydrogenase. When deuterated NADH (i.e., NADD) was prepared enzymatically, only one deuterium atom was incorporated into the 4-position of the dihydronicotinamide ring, and when acetaldehyde was reduced enzymatically with this NADD, only the deuterium, and not the hydrogen atom from the 4-position was transferred. The  $\text{CH}_3\text{CHDOH}$  that was produced was

chiral; we also prepared its enantiomer, and converted one to the other by a standard chemical inversion process.

Subsequently, these methods have been widely used in biochemistry, including applications by *Cornforth* and *Arigoni* and *Battersby* among others. The details of the transfer process have been elucidated in large part by *T. C. Bruice*, and *Steven Benner* has offered a generalization and explanation for the precise stereochemistry of the processes.

The phenomenon of pseudorotation about a phosphorus atom was first invoked by *Stephen Berry* to explain the nuclear magnetic resonance spectrum of  $\text{PF}_5$ . That compound has a trigonal bipyramidal structure, with three equatorial and two apical fluorine atoms. Nevertheless, the  $^{19}\text{F}$ -NMR spectrum shows only one kind of fluorine atom. The simplest mechanism by which the apical and

Forty years ago, no-one knew the mechanism of any enzymic process, or could explain the action of any coenzyme. Today we understand the mechanisms of many enzymes and of most of the coenzymes. This extraordinary advance has been the work of numerous chemists and biochemists, who applied the methodology of physical-organic chemistry to enzymatic systems. My own part in this achievement includes two investigations

equatorial fluorine atoms can become equivalent on the NMR time scale is a «pseudorotation», a vibration where two of the equatorial bonds and the two apical bonds are simultaneously bent through modest angles to produce a new trigonal bipyramid where the old equatorial bonds are now apical, and vice versa.

The hydrolysis of cyclic phosphates present some unusual features that can be explained by this pseudorotation process. We found that methyl ethylene phosphate is a strained molecule, and that it hydrolyzes a million times as fast as does tri-

methyl phosphate. But on hydrolysis in acid, it yields only 50% of a ring-opened product, and 50% of methanol and ethylene phosphate. In other words, half of it hydrolyzes extraordinarily rapidly without breaking the strained ring. This surprising finding can be explained on the assumption that the attacking nucleophile produces a trigonal bipyramidal intermediate according to a set of reasonable rules, and that this trigonal bipyramidal intermediate can undergo a pseudorotation about the central phosphorus atom. The pseudorotation mechanism has been confirmed in many subsequent investiga-

tions, including investigations of the NMR spectrum of numerous oxyphosphoranes.

The pseudorotation mechanism has quite specific stereochemical consequences; in particular, a single pseudorotation about phosphorus leads to retention of configuration about the phosphorus atom. Although no enzymatic hydrolysis of a phosphate ester has yet been found to occur with pseudorotation, the process has been essential in developing the stereochemistry of many of the chiral phosphates needed for the investigations of enzymic mechanisms.

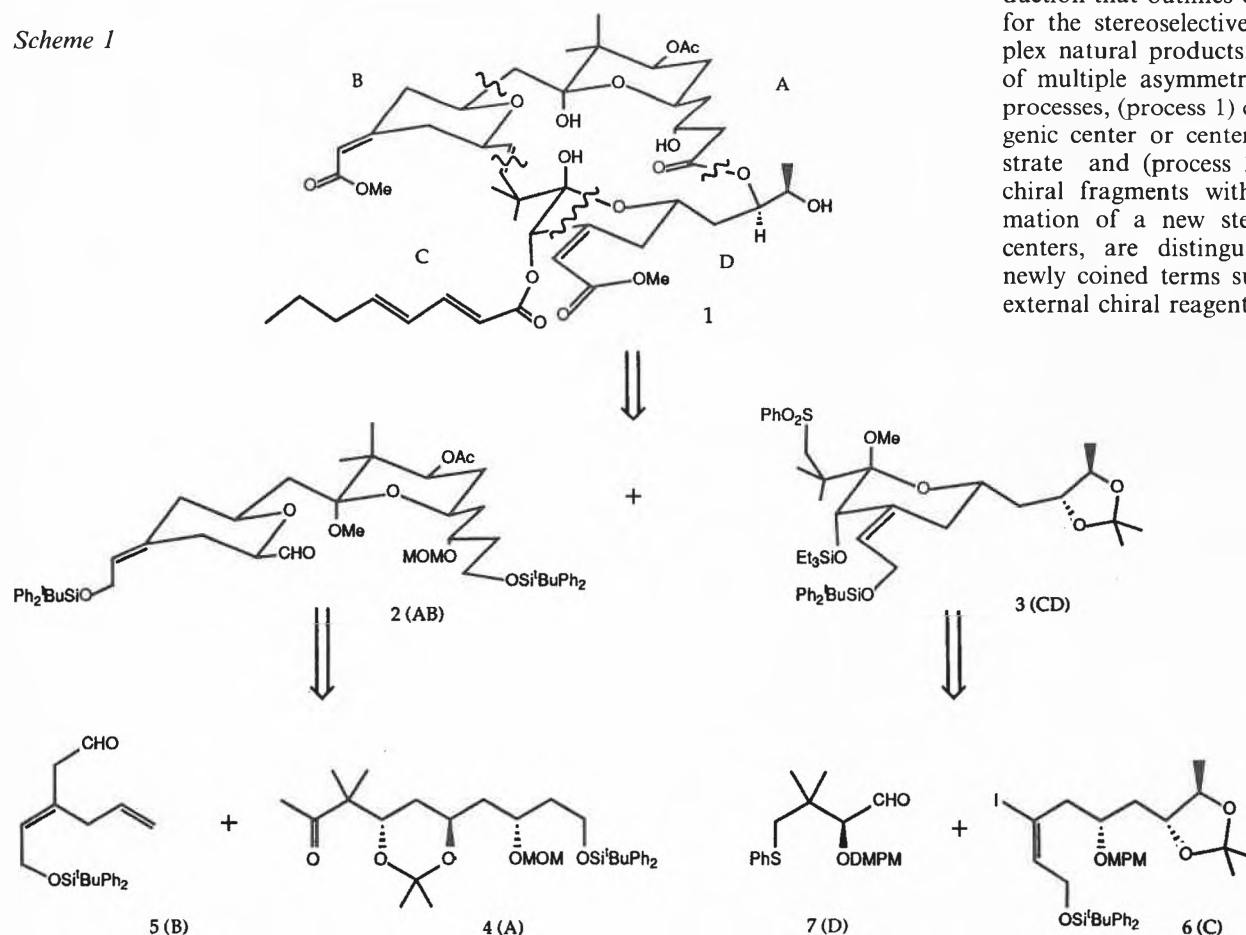


## Asymmetric Synthesis and Its Applications: Towards the Synthesis of Bryostatin 1

Satoru Masamune

Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139 (USA)

Scheme 1



The lecture begins with a brief introduction that outlines our general strategy for the stereoselective synthesis of complex natural products, based on the rule of multiple asymmetric synthesis<sup>[1]</sup>. Two processes, (process 1) creation of a stereogenic center or centers on a chiral substrate and (process 2) coupling of two chiral fragments with concomitant formation of a new stereogenic center or centers, are distinguished, and several newly coined terms such as internal and external chiral reagents are defined. Then

follows a critical evaluation of reagents recently developed to effect asymmetric aldol reaction and allyl- and crotylboration, perhaps the two most important carbon-carbon bond forming reactions in the synthesis of polyketide-type natural products. Special emphasis will be placed on the newly discovered mechanistic and synthetic aspects of (*R*)- or (*S*)-2-trimethylsilylborolane-mediated reactions.

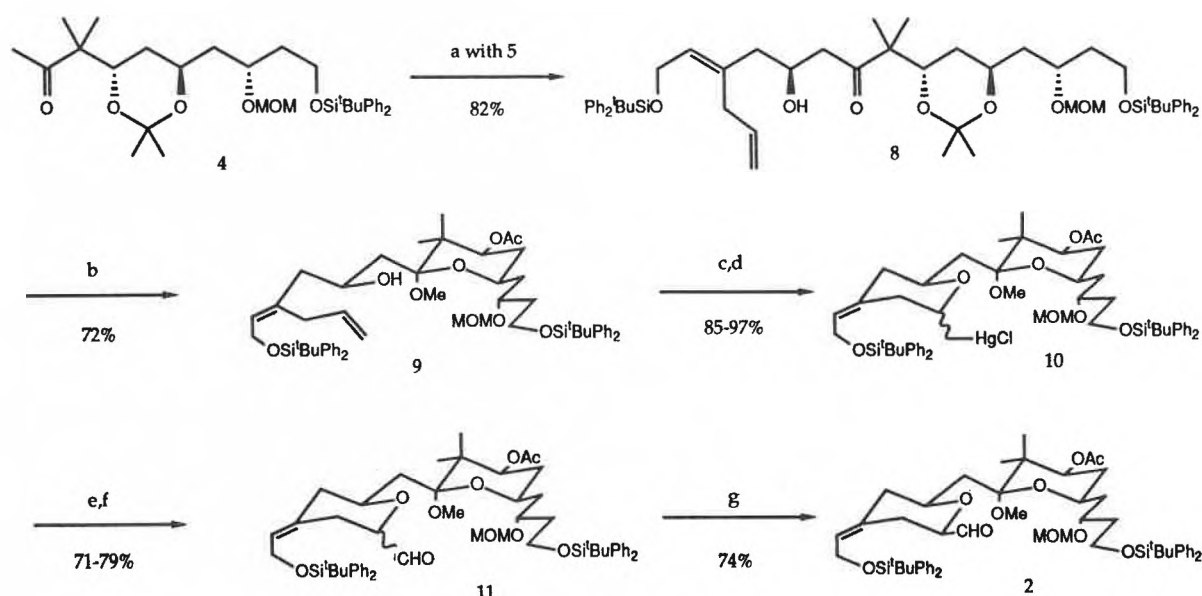
The latter half of the lecture concerns the application of these reactions as illustrated in the synthetic route toward bryostatin 1, (**1**) C<sub>47</sub>H<sub>68</sub>O<sub>17</sub>, a marine natural product isolated in minute quantities from *Bulgula neritine*<sup>[2]</sup>. A retrosynthesis

of **1** provides fragments AB (**2**) and CD (**3**), both of which are further dissected [AB → A(**4**) + B(**5**); CD → C(**6**) + D(**7**)] as shown in Scheme 1. Syntheses of fragments A, B, C, and D (mainly involving process 1) proceeded satisfactorily to meet today's standards for a stereoselectivity of >20:1. The assembly of these fragments, however, has been a challenging task [see Scheme 2 (A + B → AB), Scheme 3 (C + D → CD), and Scheme 4 (AB + CD → ABCD → **1**)]. The stereoselectivities attained thus far for conversions **4** to **8** and **6** to **12** are of the order of 6:1 to 10:1 and new design of external chiral reagents is highly desirable for

these reactions (process 2). While further efforts are being made to solve the fundamental problem of process 2, the project has now entered its final stages (Scheme 4). Hopefully, macrolactonization of the seco-acid will be achieved in time for presentation.

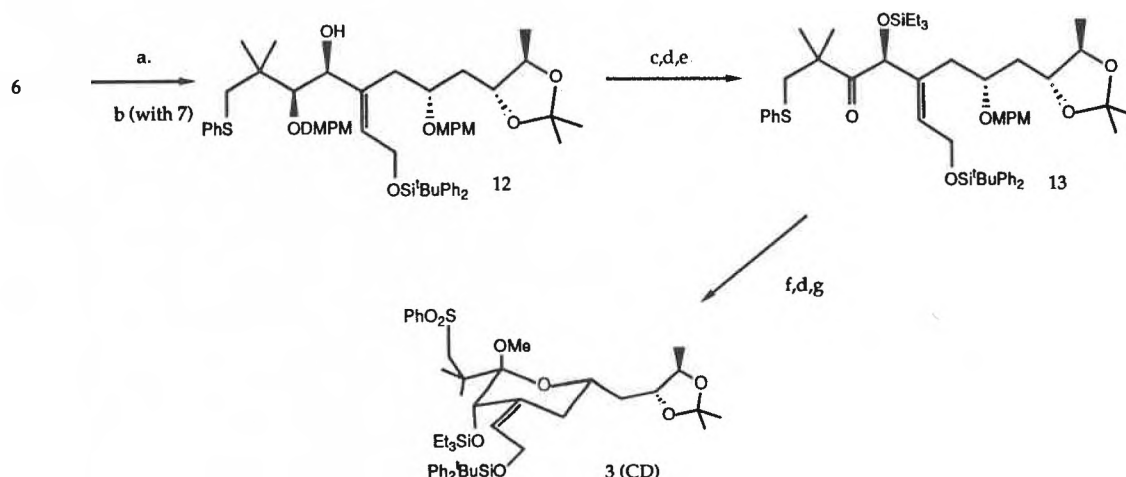
- [1] S. Masamune, W. Choy, J.S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1.  
 [2] G. R. Pettit et al., *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6846.

Scheme 2



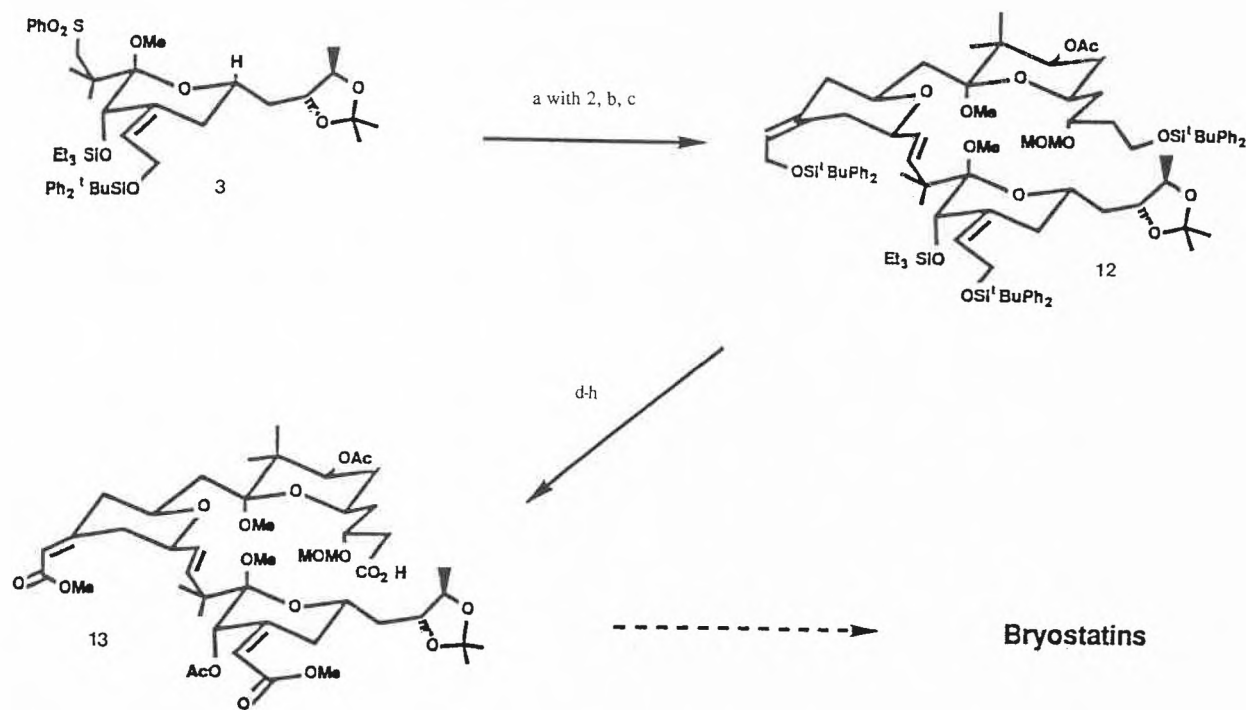
- a) 2 eq. (*R,R*)-2,5-dimethylborolanyl trifluoromethanesulfonate, 4 eq. diisopropylethylamine, ether, -78°C; (b) HC(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, methanol, PPTS, 25°C; (c) Hg(OAc)<sub>2</sub>, THF / methanol, 25°C; 50% KCl; (d) AcCl, pyridine, 0°C; (e) NaBH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / DMF; (f) (COCl)<sub>2</sub>, DMSO, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -78°C; (g) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, benzene, 25°C.

Scheme 3



- (a) *t*-BuLi, CuCN, ether, -78°C; (b) 1.0 eq. 7; (c) Et<sub>3</sub>SiOTf, 2,6-lutidine, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0°C; (d) 1.2 eq DDTQ, 20:1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O, 0°C; (e) DMSO, Ac<sub>2</sub>O, 25°C; (f) MoO<sub>5</sub>·HMPA·H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; (g) TMSOTf, TMSOMe, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -60°C.

Scheme 4



(a) PhLi, then 2; (b) Ac<sub>2</sub>O; (c) Na(Hg); (d) Bu<sub>4</sub>NF; (e) ClSi<sup>t</sup>BuPh<sub>2</sub>; (f) Ac<sub>2</sub>O; (g) MnO<sub>2</sub>, NaCN, MeOH; (h) PDC.



## Metal-Directed Stereoselective Functionalizations and Cyclizations of Alkenes in Organic Synthesis

Wolfgang Oppolzer

Département de Chimie Organique, Université de Genève

Over the past seven years we have systematically explored the intramolecular type I and type II magnesium-ene reactions (Scheme 1).

These cyclizations proceed under kinetic control with high regio- and diastereo-selectivities and the cyclized organomagnesium intermediates can be trapped by a variety of electrophiles.

Applications of type I and type II magnesium-ene reactions to the syntheses of an array of natural products demonstrate their potential in organic synthesis.

Nevertheless, these examples involve only terminal (or strained) olefinic enophile units since intramolecular allylmagnesium insertions into 1,2-dialkyl-, trialkyl-, and cyclic alkenes could not be achieved. Furthermore, all attempts to apply these cyclizations to the preparation of pyrrolidines have so far failed.

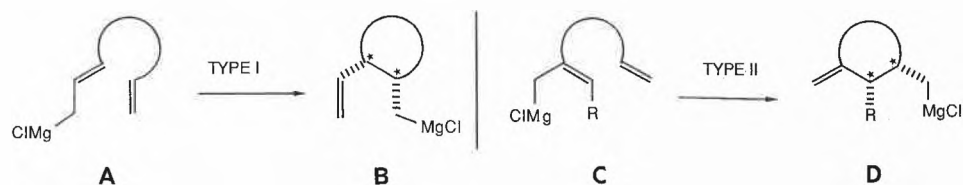
To overcome these and other limitations of magnesium-ene cyclizations we envisaged the exploration of *catalytic* intramolecular palladium-ene reactions. Whereas norbornadiene, norbornene, and 1,3-dienes were reported to insert into stoichiometric amounts of allylpalladium complexes, simple olefins (e.g. styrene, cyclohexene, 1,4-cyclohexadiene, and 1,5-cyclooctadiene) did not undergo this reaction.

However, we assumed the intramolecular ene process  $H \rightarrow I$  to be entropically favoured and a subsequent irreversible  $\beta$ -

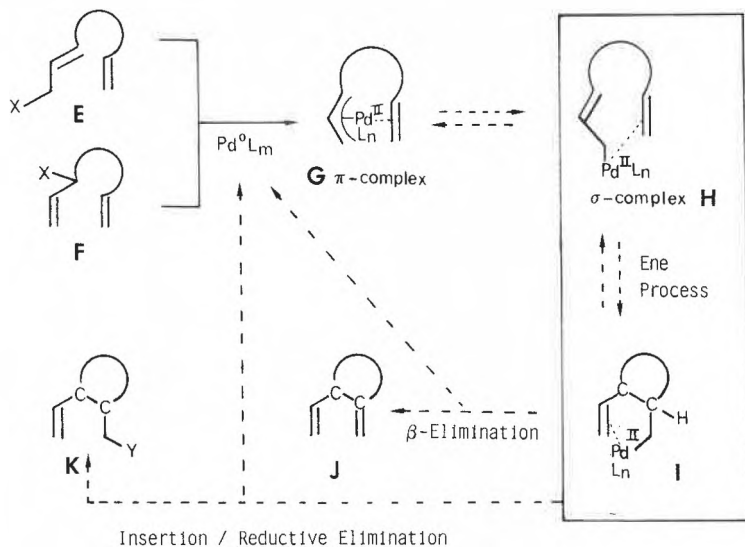
elimination  $I \rightarrow J$  to withdraw the ene product **I** from the equilibrium  $H \rightleftharpoons I$ , thereby regenerating Pd<sup>0</sup> which continues the catalytic cycle (Scheme 2).

In situ preparation of the olefinic allylpalladium intermediates **G** was accomplished by oxidative addition of Pd<sup>0</sup>-complexes to allylacetates **E**, **F**, X = OAc. To this end, acetoxydienes **2** were readily obtained, predominantly as their (*E*)-isomers, via Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-catalyzed alkylation of disulfones **1**, Y = SO<sub>2</sub>Ar or malonates **1**, Y = COOMe with 4-acetoxy-2-butenyl methyl carbonate (Scheme 3).

Scheme 1



Scheme 2



As expected, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.07 equiv.) turned out to be an equally efficient catalyst for intramolecular palladium-ene reactions (Scheme 5).

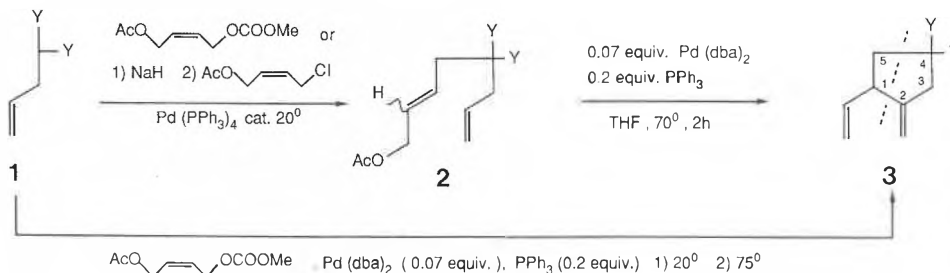
Acetoxydiene **8**, containing a cyclic «enophile» unit, furnished stereoselectively the bicyclic product **9** in 86% yield. The analogous conversion **12** → **13** illustrates the feasibility of this method for 6-membered ring formation.

The palladium-ene unit may be also part of a ring as shown by the stereoselective formation of a spiro system (**10** → **11**).

Stereochemically even more striking are the cyclizations depicted in Scheme 6.

Thus, the *trans*-acetoxydiene **15** furnished exclusively the *cis*-fused octahydronaphthalene **17**, whereas the *cis*-acetoxydiene **18** gave with 95% stereospecificity the *trans*-annulated product **20**.

Scheme 3



Heating diene **2**, Y = Ts with Pd(dba)<sub>2</sub> (0.07 equiv.)/PPh<sub>3</sub> (0.2 equiv.) in tetrahydrofuran (THF) at +70°C for 2 h gave the expected cyclized 1,4-diene **3**, Y = Ts in 83% yield. Even more conveniently, product **3**, Y = Ts was obtained (76% yield) in *one* operation from **1** via Pd<sup>0</sup>-catalyzed alkylation/cyclization.

Solvent effects significantly influence this novel ene process as illustrated by the cyclization of the malonate **2** → **3**, Y = COOMe. Whereas no reaction took place in toluene, dichloromethane or *N,N*-dimethylformamide, the rate and yield increased on proceeding from THF (20%) to methanol (65%) to acetic acid (77%). Interestingly, the presence of the

phosphane turned out to be indispensable.

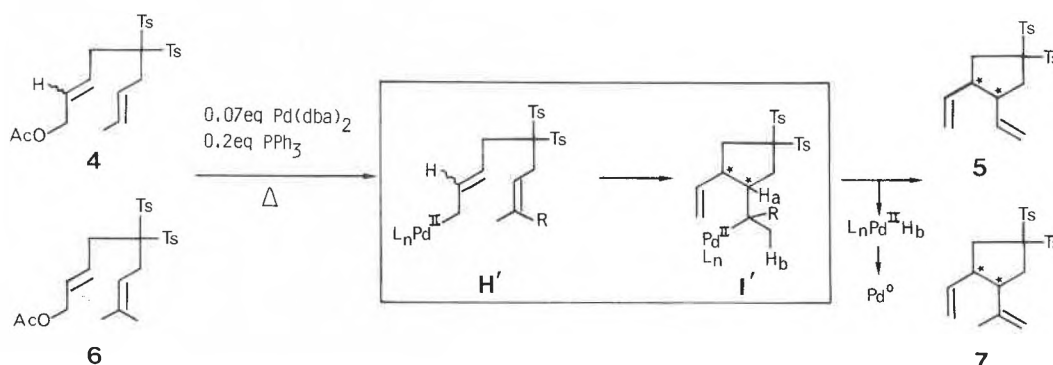
In striking contrast to 8-alkyl-substituted 2,7-dienylmagnesium halides which did not cyclize, the allylpalladium unit of **H'** inserted readily into a terminally olefinic mono- and even dimethyl-substituted olefinic bond (**H'** → **I'**) (Scheme 4).

The efficient Pd<sup>0</sup>-catalyzed cyclizations (AcOH, 75°C, 1.5 h) of acetoxydienes **4** and **6** gave, in each case, a single 1,5-diene product **5** (91%) and **7** (71%), respectively. It follows that the transient ene product **I'** eliminates the exocyclic H<sub>b</sub> preferentially over H<sub>a</sub> in agreement with the conformational constraints of a *syn*-β-elimination process.

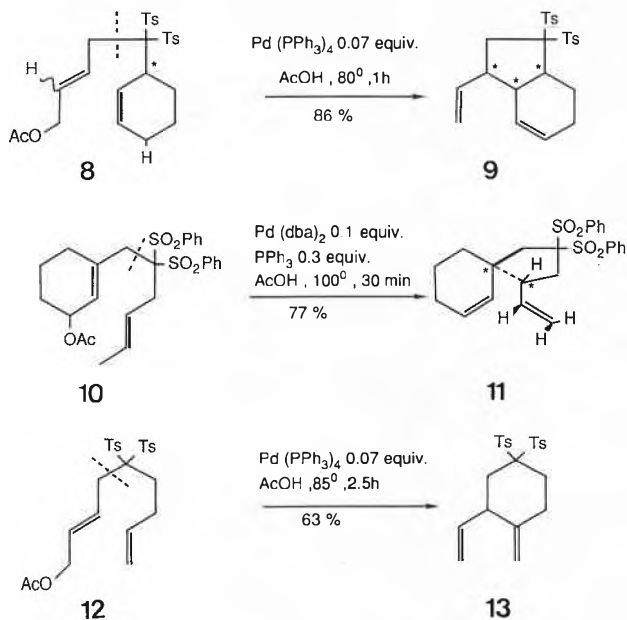
These results indicate that the olefin inserts into either the σ- (**H**) or, directly, into the π-allylpalladium unit (**G**) *syn* relative to the Pd (**16** → **17** and **19** → **20**) and represent an interesting C-O → C-Pd → C-C chirality transfer.

Scheme 7 illustrates the feasibility of carrying out catalytic type II palladium-ene cyclizations, for example, the transformation **24** → **25** (8 h at 118°C, 66% yield). Cyclization of **27** (lacking the bisulfone moiety) proceeded more efficiently to give **28** (87%) under milder conditions (80°C, 6.5 h). Moreover, the latter reaction showed a high regio- and stereo-selectivity both in the *opposite sense*

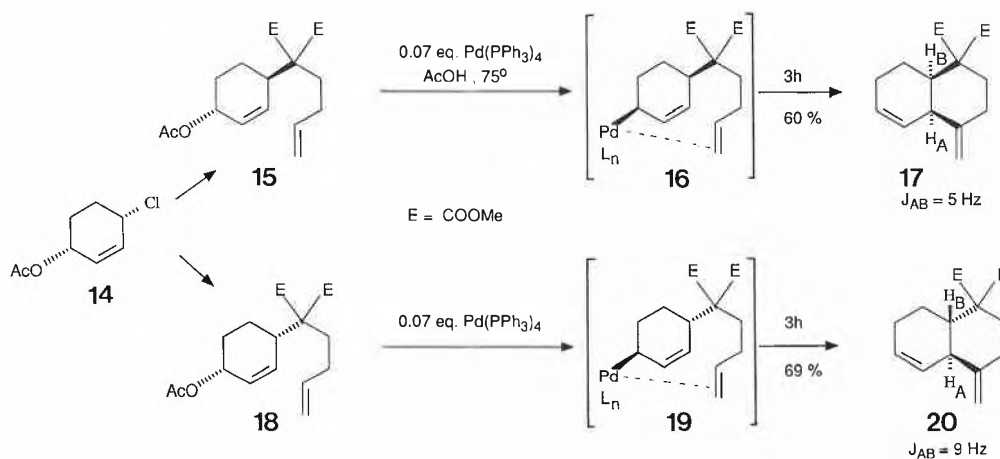
Scheme 4



Scheme 5

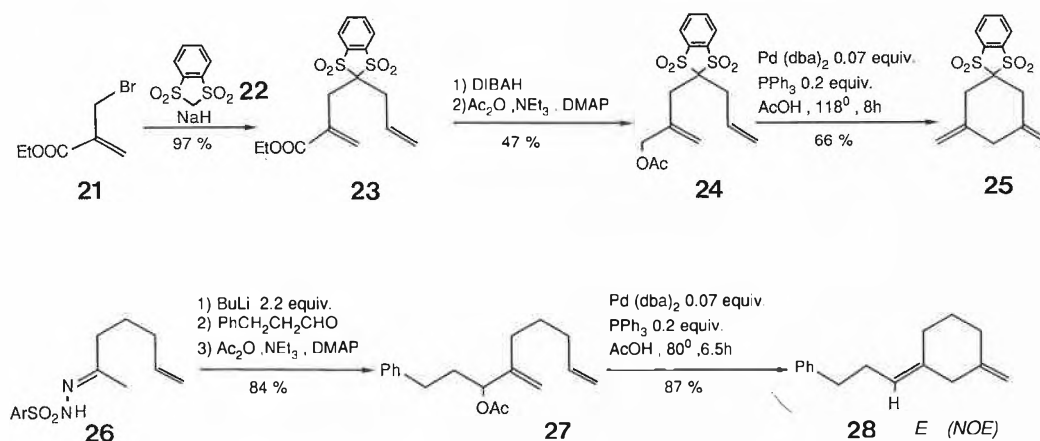


Scheme 6



Efficient C-O  $\rightarrow$  C-Pd  $\rightarrow$  C-C Chirality Transfer

Scheme 7



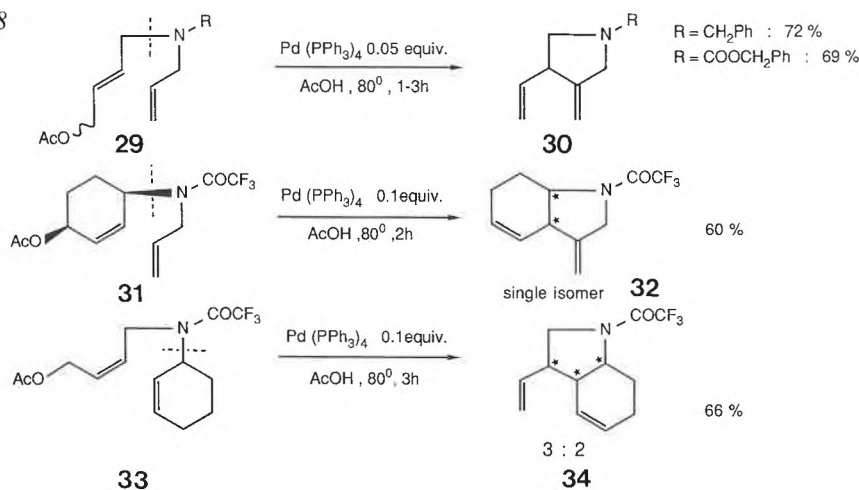
as the corresponding magnesium-ene process **C** → **D**.

Catalytic palladium-ene cyclizations may also open new perspectives in alka-  
loid synthesis considering the smooth forma-  
tion of pyrrolidines (Scheme 8).

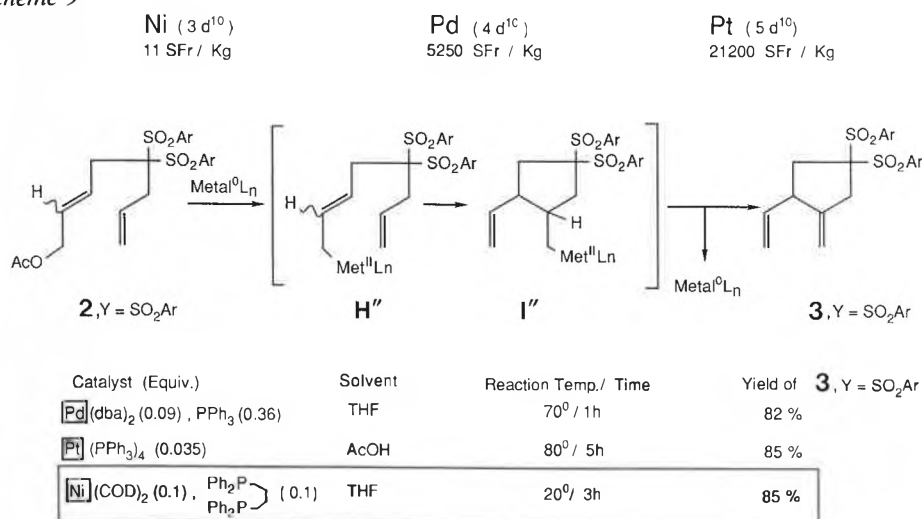
It is interesting to note that the cycliza-  
tion **2** → **3**, Y = SO<sub>2</sub>Ar can be also cataly-  
zed by Pt<sup>0</sup>- and Ni<sup>0</sup>-phosphane com-  
plexes (Scheme 9).

In summary, we have shown that cata-  
lytic intramolecular d<sup>10</sup>-transition metal  
ene reactions are simple to carry out,  
compatible with various functional  
groups, as well as applicable to 1,2-  
dialkyl, trialkyl-, and cycloalkenyl eno-  
philes thereby complementing advanta-  
geously the analogous magnesium-ene  
process. Further extensions and applica-  
tions of this novel methodology are  
presently under investigation in our labo-  
ratory.

Scheme 8



Scheme 9



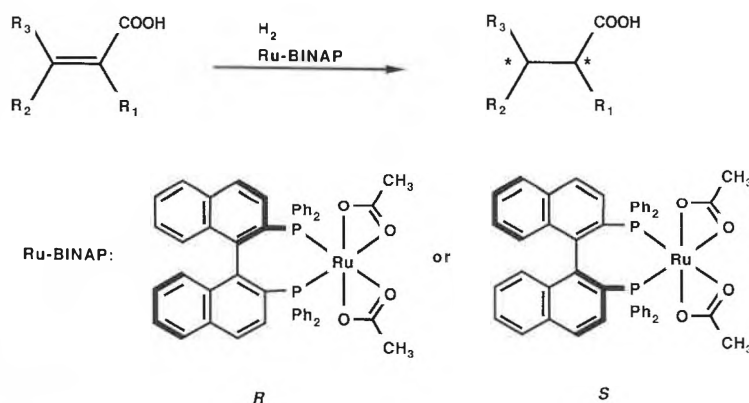
It is a privilege to acknowledge the crucial contributions of my coworkers *Jean-Marc Gaudin, Jean-Pierre Barras, Rolf E. Swenson, Bernard L. Roy, and Manuel Bedoya-Zurita*. We thank the Swiss National Science Foundation, Sandoz AG (Basel), and Givaudan SA (Vernier), for generous support of this work.

## Homogeneous Asymmetric Hydrogenation

Ryoji Noyori

Department of Chemistry, Nagoya University (Japan)

Scheme 1



Asymmetric catalysis by chiral transition metal complexes in homogeneous phase, dating back to our first discovery of the copper-catalyzed asymmetric carbenoid reaction in 1966 (H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, and R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* 7 (1966) 5239), is now recognized as an ideal, general chemical

means to multiply chirality. This strategy has been successfully utilized for industrial production of L-DOPA (Monsanto, USA), L-phenylalanine (Anic, Italy), cilastatin (Sumitomo, Japan, and Merck Sharp & Dohme, USA), disalure (J. T. Baker, USA, and Shanghai Institute for Organic Chemistry, China), (-)-menthol (Takasago, Japan), etc.

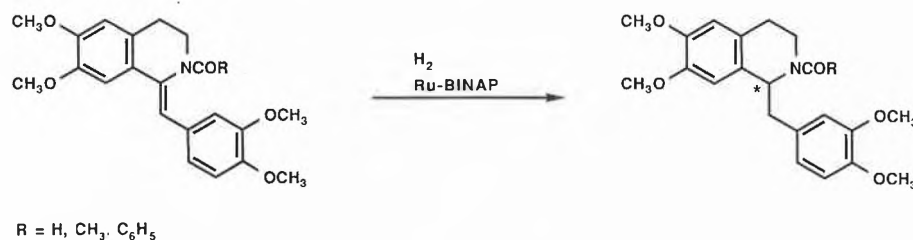
Asymmetric hydrogenation is one of the most fundamental organic reactions. The utility of the well-studied Rh-catalysis, however, is limited, with some exceptions, to the reaction of  $\alpha$ -(acylamino)acrylic acids or esters. The devise of the BINAP-based ruthenium complexes has opened a new generation in this significant subject. First, hydrogenation of certain  $\alpha,\beta$ - or  $\beta,\gamma$ -unsaturated carboxylic acids in the presence of  $[\text{Ru}(\text{OCOCH}_3)_2(\text{binap})]$  affords the saturated products in high enantiomeric excesses and in quantitative yields (Scheme 1). This hydrogenation has been applied to the asymmetric synthesis of naproxen, a  $1\beta$ -methylcarbapenem precursor, and some methylated  $\gamma$ - and  $\delta$ -lactones.

The hydrogenation of *N*-acyl-1-(*Z*)-alkylidene tetrahydroisoquinolines leads to the (*1R*)- or (*1S*)-alkyl tetrahydroisoquinolines in 95 to 100% *ee*, providing a powerful tool in asymmetric construction of isoquinoline alkaloids (Scheme 2). The enantioselective reaction followed by removal and/or modification of the *N*-acyl groups gives tetrahydropapaverine, laudanosine, tretoquinol, norreticuline, salsolidine, etc. In addition to natural morphine, a variety of optically active benzomorphans including metazocine and pentazocine as well as dextrometorphan, are obtainable by using this reaction as key operation.

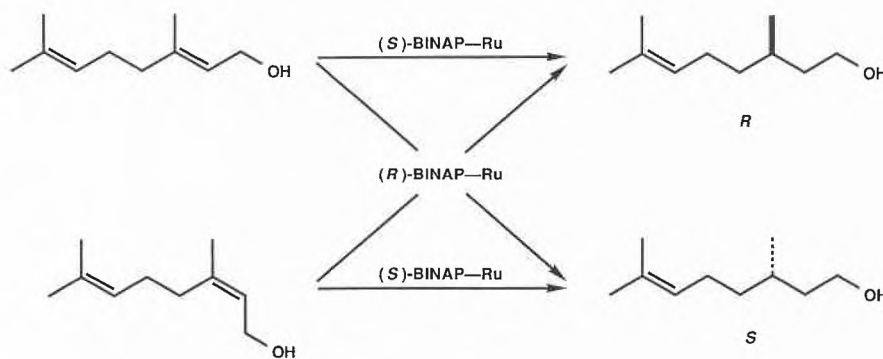
The BINAP-Ru complexes catalyze highly enantioselective hydrogenation of prochiral allylic and homoallylic alcohols (Scheme 3). Geraniol and nerol, for instance, are hydrogenated to give (*R*)- or (*S*)-citronellol in 96–99% *ee*. The substrate/catalyst mole ratio approaches 50 000. The homogeneous catalysis is applicable to selective preparation of (*3R,7R*)-3,7,11-trimethyldodecanol, a versatile synthetic intermediate of  $\alpha$ -tocopherol, vitamin K<sub>1</sub>, etc. Chiral allylic secondary alcohols can be resolved by the BINAP-Ru catalyzed hydrogenation. The combined effects of intramolecular and intermolecular asymmetric induction give up to 76:1 differentiation between the enantiomeric unsaturated alcohols.

The asymmetric hydrogenation has been extended to the previously unexploited synthesis of functionalized alco-

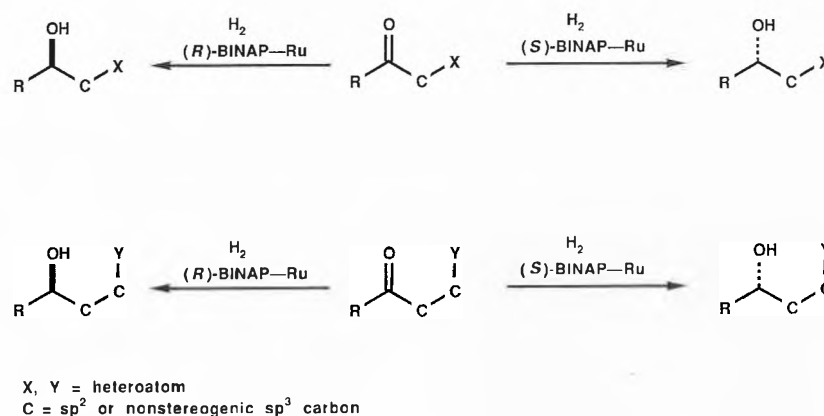
Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4



ols (Scheme 4). Thus under the influence of  $[\text{RuX}_2(\text{binap})]$  ( $\text{X} = \text{OCOR}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), a wide range of functionalized ketones are hydrogenated in a highly enantioselective and predictable manner. Various functionalities including dialkylamino, hydroxy, keto, alkoxy carbonyl, alkylthio carbonyl, dialkylaminocarbonyl, carboxy, etc., can act as the efficient directive

groups. Neighboring halogen atoms also affect the stereochemical outcome. Certain  $\alpha$ - and  $\beta$ -diketones are hydrogenated to give isomeric diols by double stereodifferentiation. This chemical procedure compares well with the biochemical transformations, whose chemical and optical yields are often variable.

# Chemical Similarity, Chemical Distance, and its Exact Determination

Micaela Wochner, Josef Brandt, Annette von Scholley, and Ivar Ugi\*

*Dedicated to Professor Ulrich Schöllkopf on the occasion of his 60th birthday*

*The principle of minimum chemical distance, a modern quantitative version of the classical principle of minimum structure change, can now be applied with precision. – In this article we describe for the first time the PEMCD, a computer program for the determination of the exact minima of chemical distance. The PEMCD solves the combinatorial  $n!$ -problem for the chemically relevant cases through an approach that is based on chemical and graph theoretical reasoning. The underlying theory and algorithms of PEMCD are discussed. PEMCD does not have the flaws of the previous PMCD-program that finds the minima of chemical distance through an algebraic approximation. In some cases the prerequisites of this approximation are not met, and then the PMCD-program may find false minima of chemical distance (i.e. local minima instead of global).*

## 1. Introduction

Chemical distance (CD) is an elementary concept with almost ubiquitous implications and applications in chemistry. Although CD, as a notion, is independent of computer assistance in chemistry, its rife importance was primarily recognized through computer-assisted chemistry.

With CD we have for the first time a well-defined quantitative measure of chemical similarity, and the notion of CD is indispensable for the systematic classification and documentation of chemical reactions.

The intuitive principle of minimum structure change that has guided chemists since the middle of the nineteenth century can now be formulated with precision and in quantitative terms as the principle of minimal chemical distance (PMCD). The PMCD is a versatile and powerful device for chemical reasoning, including automated reasoning, and it is one of the basic

rules of the game in logic-oriented computer assistance in chemistry.

The development of problem-solving computer programs started about twenty years ago, and until the last decade there was unlimited optimism about the prospects of computer assistance in chemistry. Some chemists even feared that computers will take over many of the intellectual activities in chemistry, and that computers will usurp some jobs of chemists, or, at least, deprive chemists of their prestige.

In the meantime the chemical community is somewhat disappointed with computer assistance in chemistry. There is some «Katzenjammer» among those who have expected miracles. We still do not have any batch programs that solve chemical problems in some astounding way, not even in a fully satisfactory manner, neither in the field of synthesis design, nor in automated structure elucidation from spectroscopic data, nor in other areas. It seems that no dramatic progress can be expected for the foreseeable future.

Nevertheless, there has been steady progress in the development of computer programs for chemistry, and in the near



*Micaela Wochner: Born 1958 in Nürnberg. She obtained Dipl.-Chem. 1982 at the Institute of Organic Chemistry, Technische Universität München, and also there the Dr. rer. nat. in 1985 with I. Ugi and J. Brandt, with a Thesis on «Die exakte Lösung der Zuordnungsaufgabe für chemische Reaktionen», whose results are an essential part of the present article (PEMCD). Since 1985 she does research in computer chemistry at the aforementioned institute.*

*Annette von Scholley-Pfab: Born 1953 in Stuttgart. Dipl.-Chem. 1978 at the Technische Universität München; Dr. rer. nat. in 1981 with I. Ugi and J. Brandt, Thesis on «Hierarchische Klassifizierung und Dokumentation chemischer Reaktionen». 1982/83 one year postdoctoral associate of M.F. Lynch, University of Sheffield (England); 1984/85 at the Beilstein-Institut, Frankfurt am Main (FRG).*

*Josef Brandt: Born 1935 in Stolberg (Rheinland). Dipl.-Chem. 1962 at the Technische Hochschule Aachen; graduated (Dr. rer. nat.) 1963 with a Thesis «Über das Assoziationsverhalten und bevorzugte Molekülformen bei gemischten Alkylalkanen». Since 1960 research work at the Max-Planck-Institut (MPI) für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr, and from 1974 at the aforementioned institute of I. Ugi, where the habilitation took place in 1982 with a Thesis on «Ein mathematisch begründetes hierarchisches Ordnungssystem für chemische Reaktionen und dessen theoretische und praktische Anwendung».*

*Ivar Ugi: Biographical information is found in *Chimia* 39 (1985) 43 and 40 (1986) 340.*

future a variety of interactive computer programs for the solution of complex chemical problems by small computers will be available.

These programs will be expert systems in the sense that their users must be experts. These programs will do the logic and combinatorial work in solving chemical problems, and they will also make decisions that can be reached by formal procedures, but all decisions that require chemical knowledge, experience, and intuition will be left to the expert user.

The usefulness of computer programs for the solution of chemical problems depends very much on effective selection procedures that are capable of picking in a non-arbitrary manner the few desirable solutions of a given problem from the immense number of conceivable solutions that a computer may generate. This holds particularly for the mathematically-based computer programs for chemistry<sup>[1]</sup>. Due to new ways of classifying the results, these logic-oriented computer programs are now maturing into widely usable rou-

\* Correspondence: Prof. Dr. I. Ugi  
Organisch-chemisches Institut  
Technische Universität München  
Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching  
(Bundesrepublik Deutschland)

tine tools of chemists<sup>[2]</sup>. The interactive operating mode with a clear division of duties between the computer and its user as here definite advantages. Thus the capabilities of man and machine are best exploited. Heuristic rules and selection procedures are avoided through the use of hierarchic classification and purely formalistic selection procedures<sup>[3-6]</sup>. Since there is no heuristic rule that is equally valid throughout all of chemistry, the fully automated application of heuristics to computer-assisted chemistry may often lead to arbitrary decisions.

The principle of minimum chemical distance<sup>[7-9]</sup> is the foundation of increasingly important formalized selection procedures. In logic-oriented computer chemistry the PMCD provides effective formal procedures for obtaining realistic results.

The PMCD, a computer-oriented version of the classical principle of minimum structure change, follows from the theory of the BE- and R-matrices<sup>[9-11]</sup>. This mathematical model of the logical structure of constitutional chemistry was published in 1973, and it is now the theoretical foundation of a great variety of computer programs for the deductive solution of chemical problems<sup>[1, 2]</sup>.

The PMCD says that the result of a chemical reaction is generally achieved by the redistribution of a minimum number of valence electrons. A minimum number of covalent bonds are generally broken/made during a chemical reaction that follows the PMCD; a maximum set of maximum substructures is thus preserved<sup>[6]</sup>.

The classical principle of minimum structure change during chemical reactions was enunciated by *Kolbe* in 1850<sup>[12]</sup>. This heuristic, intuitive, and somewhat vague principle has been modified and reformulated many times<sup>[13]</sup>. In the traditional educt/product oriented graph theoretical treatment of chemical reactions, the principle of minimum structure change has been stated as the principle of the maximum common subgraph in the educts and products of a chemical reaction<sup>[14]</sup> (see Scheme 1).

A chemical reaction, or sequence of reactions, is the conversion of an ensemble of molecules (EM) into an isomeric EM. The chemical distance (CD) between any two isomeric EM depends on the atom-by-atom correlation of the EM; the number of valence electrons that are redistributed during a chemical reaction is a function of the mechanism of the reaction<sup>[8]</sup> (see Schemes 3-7).

If the mapping of the EM is not specified, a redistribution of the minimum number of valence electrons is assumed for the interconversion of the EM, and it is used as the CD between these EM, i.e. their minimum CD (MCD) is then their CD.

The CD is a quantitative measure of similarity for isomeric molecules and ensembles of molecules. The concept of CD

and the PMCD are useful, sometimes even indispensable, for many purposes in chemistry, e.g. the detailed description and systematic documentation of chemical reactions<sup>[15]</sup>, the elucidation of reaction mechanisms and metabolic pathways<sup>[7]</sup>, and the design of syntheses, be it by the retro-synthetic<sup>[16]</sup>, or the bilateral approach<sup>[17]</sup>.

In general, the application of the PMCD involves the solution of a formidable combinatorial problem. In order to find the atom-by-atom mapping of an EM with  $n$  atoms onto an isomeric EM under the condition of MCD, one must solve a linear assignment problem that corresponds to a combinatorial  $n!$ -problem.

In this article we describe for the first time a program for the determination of the exact minimum of chemical distance, PEMCD. The PEMCD solves the MCD problem for the majority of the chemically relevant cases through an approach that is based on chemical and graph theoretical considerations.

A previous computer program for the approximation of the minimum of chemical distance, the PMCD-program<sup>[7, 8]</sup>, relied on an algebraic approach, and the approximation standpoint that the linear assignment problem can be replaced by a more easily solved quadratic assignment problem. We developed the present PEMCD, since we noticed that the PMCD-program may not perform in a satisfactory manner, whenever the changes in bond order do not all have the same value, e.g. in the case of the Streith reaction<sup>[18, 19]</sup>.

## 2. PMCD and the Classification and Representation of Chemical Reactions

In a reaction, or sequence of reactions along a pathway of MCD a minimum number of covalent bonds is broken/made and a minimum number of lone valence electrons changes its placement; we have no redundant bond breaking/making, i.e. a chemical bond is either broken, or made, but not broken, remade and broken again etc.<sup>[8]</sup>.

In some cases (e.g. the Streith reaction<sup>[18, 19]</sup>), the energetically preferred reaction mechanism is «a little longer» than the MCD pathway.

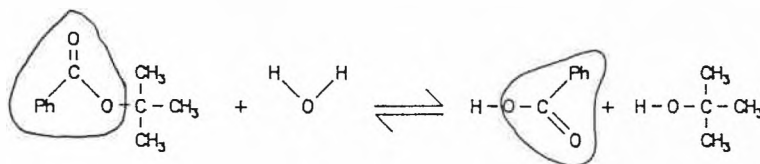
During a reaction, or sequence of reactions according to MCD maximum sets of maximum common subgraphs are preserved (e.g. in Scheme 2).

The maximum common subgraph versus the maximum set of maximum common subgraphs is illustrated by the hydrolysis of *tert*-butyl benzoate in Schemes 1 and 2.

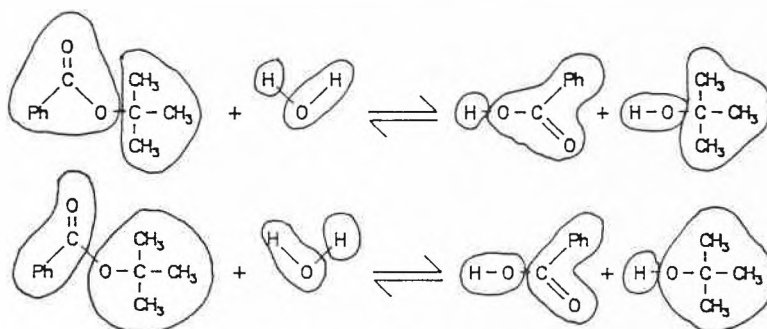
The example of the Streith reaction (in Schemes 3-7\*) demonstrates that in many cases the unique representation of chemical reactions is not trivial matter, and that atom-by-atom mappings of the educts onto the products are definitely needed for unambiguous representations of

\*) In Schemes 3-7 symbols of H atoms are omitted for the sake of simplicity.

Scheme 1: Maximum common subgraph.



Scheme 2: Maximum set of maximum common subgraphs.



Ph = Phenyl-

chemical reactions. These Schemes 3–6 are the result of a «Summer Reaction Mechanism Contest» at the University of California, Los Angeles, in 1983 that was directed by *M. E. Jung* who also confronted us with this problem, inviting a computer-assisted solution.

The contestants had to propose a plausible mechanism for a reaction that had been published by *Streith et al.*<sup>[18]</sup> in 1982 (see below). Four of the proposed reaction mechanisms (Schemes 3–6) were accepted by the jury as chemically plausible.

The mechanism of the Streith reaction was elucidated by *Streith et al.*<sup>[19]</sup> in 1985. It corresponds to Scheme 3, the mechanistic proposal by *M. E. Jung*. This reaction mechanism is also contained in a network of reaction mechanisms (Scheme 7) that has been recently generated by the computer program RAIN<sup>[6]</sup>.

The solutions of Scheme 4 and Scheme 6, as well as two further solutions with an MCD of 28 were found by PEMCD (see below) as the MCD reaction pathways for the Streith reaction. This demonstrates that for a complex chemical reaction more than one mechanistic pathway of MCD may be conceivable, and compatible with the experimental evidence that is available.

When the Streith reaction was subjected to the previous PMCD-program<sup>[7, 8]</sup>, it was first rejected. After the phenyl group had been represented as hyperatom, it was, however, accepted. The PMCD-program then produced the solution of Scheme 5 with CD = 32. The reasons for the discrepancy between the results of the PEMCD and the PMCD-program are due to the approximation standpoint of the PMCD-program (see below).

The proposal of Scheme 4 with CD = 28 is also compatible with recent experimental results of *Streith et al.*<sup>[19]</sup> yet it is less probable, because it contains an unprecedented type of hydrogen shift. A similar reaction of 3-methylthiopyrone by the mechanism of Scheme 4 would require an even less likely migration of a methyl group<sup>[19]</sup>.

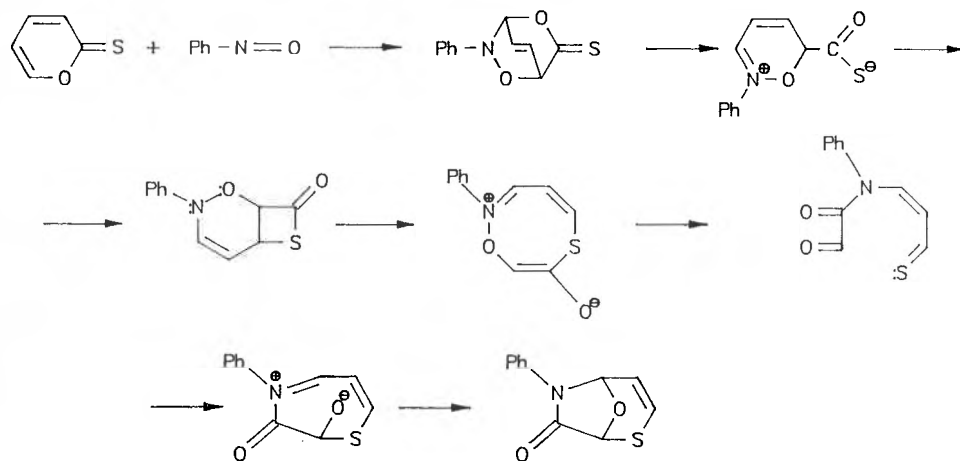
The preference of Scheme 3 in chemical reality shows that a reaction pathway with a CD one level above the MCD (for non-radical reactions the CD increases in increments of four units) may have energetic advantages over those with MCD.

The fact that multistep reaction mechanisms and sequences of chemical reactions may sometimes slightly deviate from MCD, means that the PMCD is not strictly valid, and that when it is applied, not only the reaction pathway of MCD must be considered but also those at one, or even two levels above the MCD. The mechanistic reasons for the deviations of multistep processes from the MCD are mostly interesting.

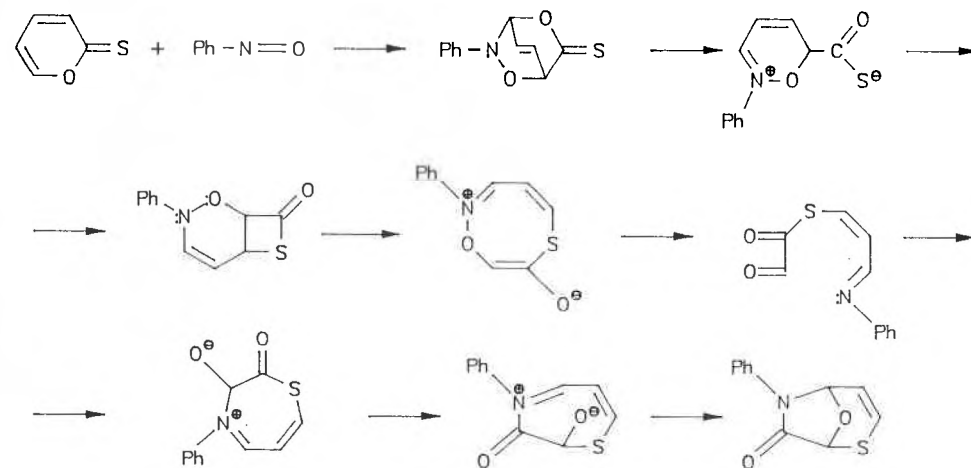
Note that in none of the Schemes 3–6 the atom-by-atom correlations of the educts and the products are identical with any of the others, and that in each case different sets of bonds are broken/made. A systematic documentation of the

Streith reaction beyond merely stating the educts and the products, thus requires a statement about the atom-by-atom correlation of the educts and the products that simultaneously indicates the bonds broken/made.

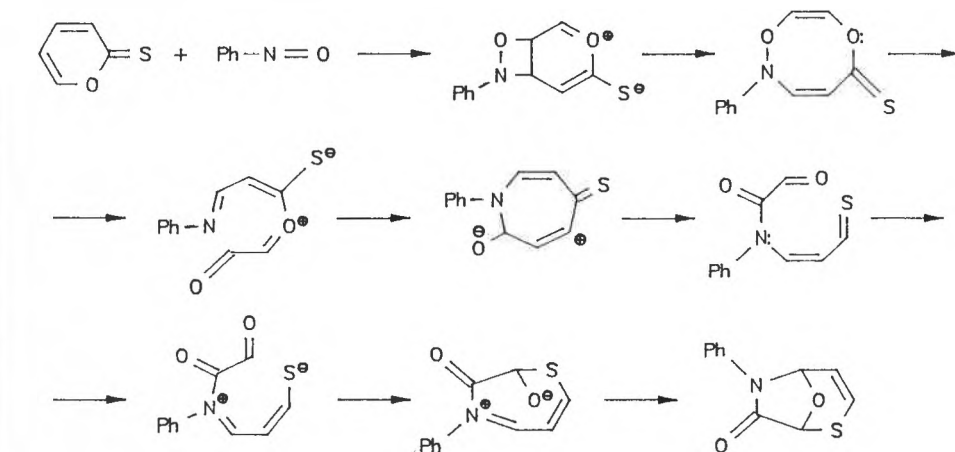
Scheme 3: Number of bonds changed: broken 8, made 8; CD = 32.



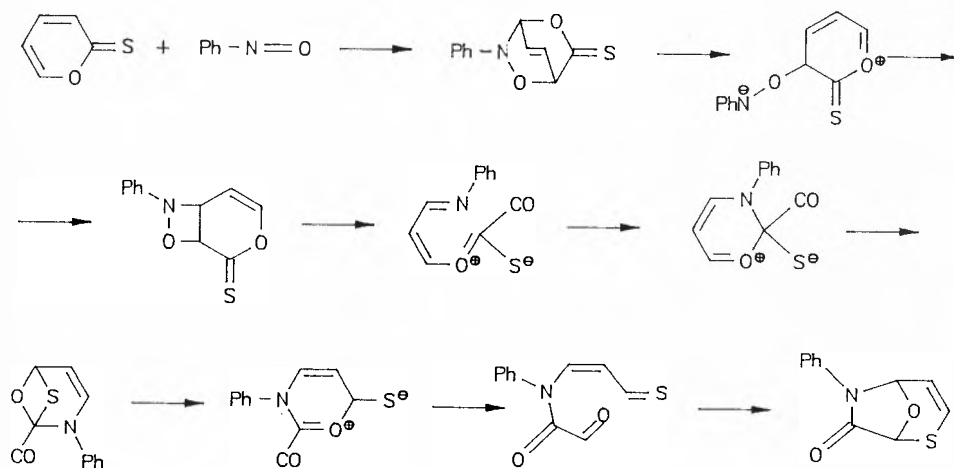
Scheme 4: Number of bonds changed: broken 7, made 7; CD = 28.



Scheme 5: Number of bonds changed: broken 8, made 8; CD = 32.



Scheme 6: Number of bonds changed: broken 7, made 7; CD = 28.



### 3. Applications of the PMCD

The PMCD has many applications in computer-assisted chemistry. The PMCD, or an equivalent device is indispensable in the systematic classification and documentation of chemical reactions<sup>[15]</sup>. Not only the PMCD, but also a hierarchic classification of chemical reactions follows immediately from the theory of the BE- and R-matrices<sup>[2]</sup>.

From 1977 on a documentation system for chemical reactions<sup>[15]</sup> that is founded on the PMCD and this hierarchical classification has been developed. Some other

recently proposed graph theory based documentation systems of chemical reactions<sup>[20-22]</sup> are similar. Their underlying graph-theoretical approaches to chemical reactions are isomorphic to parts of the algebraic theory of the BE- and R-matrices. However, the latter systems are incomplete, since they do not use the PMCD or any comparable device for atom-by-atom correlation of the educts and the products, and the detection of the reactive sites in order to ensure uniqueness in representation. For computer use the graph-theoretical representations of reactions must be converted into algebraic terms.

The PMCD is also useful for detecting similarities of molecular systems<sup>[23]</sup>, because it enables us to find the maximum set of maximum substructures that is common to any two comparable EM.

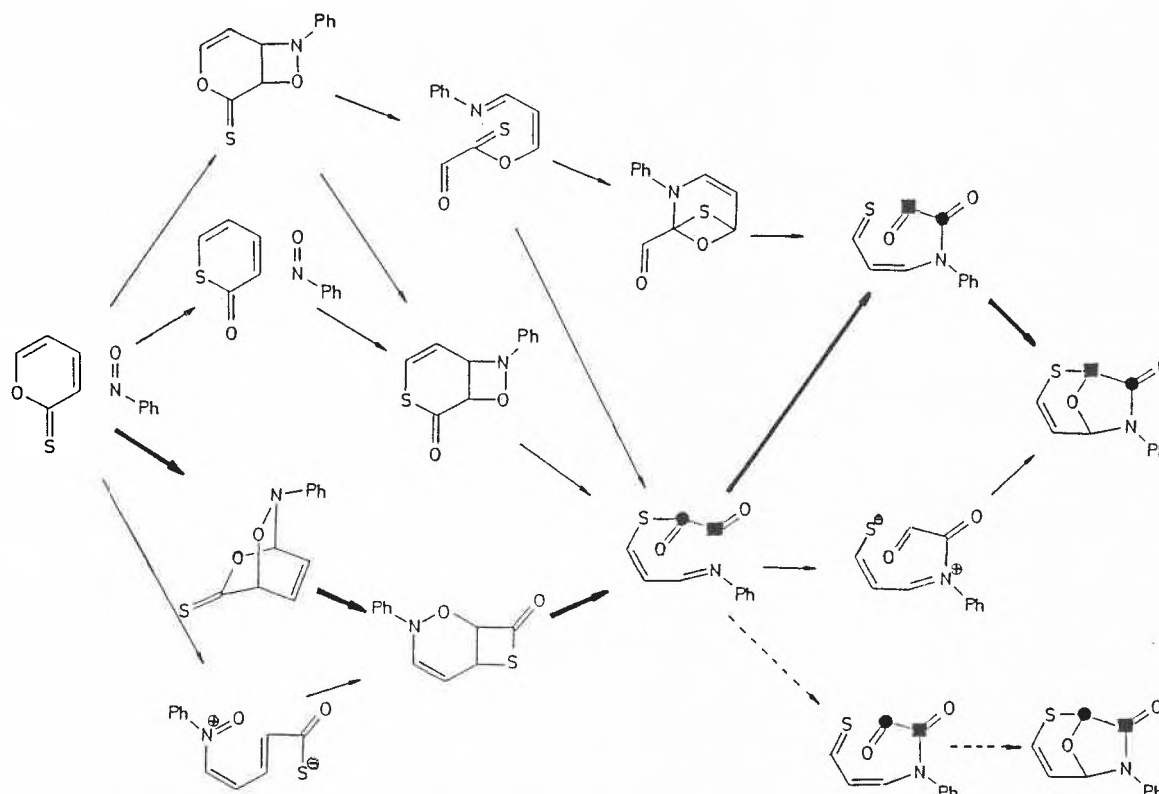
The common biochemical precursors of related natural products could, for instance, be thus detected by PMCD (see below).

Furthermore, the PMCD is helpful in the study of reaction mechanisms, since it provides a complete numerical labeling of the atoms in the educts and the products of chemical reactions.

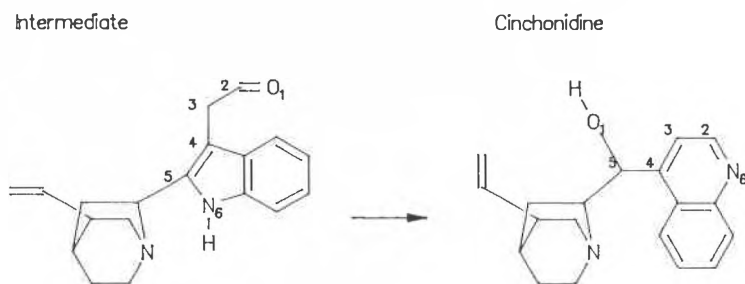
Isotope labeling experiments yield only a partial correlation of atoms in the educts and products of chemical reactions or their sequences. This atom-by-atom mapping also indicates the bonds that must be broken and made in order to achieve the given chemical result (see Schemes 3-6).

Scheme 8 illustrates the application of PEMCD to a biosynthetic route that has been postulated by *Battersby* and *Parry*<sup>[24]</sup>. Under the assumption that in biochemistry the economy of bond breaking/making is also generally prevalent, the plausibility of the aforementioned biosynthesis is supported by the fact that it is a pathway of MCD.

Since the PMCD can also be applied to sequences of chemical reactions, it is useful as a guiding principle for computer-assisted design of syntheses<sup>[5,6,25]</sup>, and the

Scheme 7: Network of reaction mechanisms generated by RAIN<sup>[6]</sup>.

Scheme 8: Biosynthesis of chinchonidine.



elucidation of metabolic pathways. When trees of reaction pathways are generated, e.g. in retro-synthesis, «curling» pathways can be avoided by the use of the PMCD. When reaction networks are bilaterally generated, the application of the PMCD ensures directed growth of the pathways from both ends, and joins the tree from the educts with the tree from the products in an optimum fashion<sup>[2]</sup>.

#### 4. Theoretical Foundations of the PMCD

The PMCD belongs to the theory of the BE- and R-matrices<sup>[9-11]</sup> whose essential features are discussed in this section.

The chemical constitution of molecules or ensembles of molecules with  $n$  atoms is represented by their  $n \times n$  symmetric BE-matrices (bond and electron matrices)  $B$  and  $E$ . The conversion of an educt-EM( $B$ ) with  $n$  atoms into an isomeric product-EM( $E$ ) by a chemical reaction is represented by the matrix equation

$$B + R = E$$

where  $R$  is an  $n \times n$  reaction matrix that describes the redistribution of the valence electrons during the process  $EM(B) \mapsto EM(E)$ .

The rows/columns of  $B$  and  $E$  are assigned to the atomic cores belonging to  $EM(B)$  and  $EM(E)$ , the beginning and the end of the reaction. The positive integer entries  $b_{ij}$  and  $e_{ij}$  of  $B$  and  $E$  indicate the covalent bond orders between the atoms  $A_i$ ,  $A_j$  and the redistribution of the lone valence electrons. The reaction matrix (R-matrix)  $R$  is a symmetric matrix with positive and negative integer entries  $r_{ij}$  that indicate the changes of the formal covalent bond orders and the redistribution of lone electrons. We have

$$\sum_{ij} r_{ij} = 0$$

but

$$d(B, E) = \sum_{ij} |b_{ij} - e_{ij}| = \sum_{ij} |r_{ij}| \geq 0$$

The function  $d(B, E)$  is called the chemical distance between  $EM(B)$  and  $EM(E)$ <sup>[8, 9]</sup>.

In an EM with  $n$  atoms the atoms can be indexed in up to  $n!$  distinct ways, and thus  $EM(B)$  and  $EM(E)$  can be represented by up to  $n!$  distinct BE-matrices  $B' = P \cdot B \cdot P^{-1}$  and  $E' = P \cdot E \cdot P^{-1}$  with permuted rows/columns; this corresponds to a permuted assignment of the atoms of the EM to the rows/columns of the BE-matrices.  $P$  is an  $n \times n$  permutation matrix. The CD is a function

$$F(P) = d(B, P \cdot E \cdot P^{-1}) = \sum_{ij} |b_{ij} - e_{ij,p}|$$

of the atom-by-atom correlation of  $EM(B)$  and  $EM(E)$ . The indexed atoms in  $EM(B)$  and  $EM(E)$  may be mapped onto each other in up to  $(n!)^2$  different ways. Without guiding concepts, the trial-and-error search for a correlation of atoms that corresponds to the minimum of  $d(B, E)$  would require the determination of up to  $(n!)^2$  atom-by-atom bijections of  $EM(B)$  onto  $EM(E)$ . In a preceding paper<sup>[8]</sup> proof was given that  $n!$  or fewer atom-by-atom bijections suffice to find by trial and error an atom-by-atom bijection with MCD.

In a mathematical sense, the CD is a genuine distance, and it has geometric meaning: An  $n \times n$  BE-matrix is representable by a BE-point  $P(B)$  in a  $n^2$ -dimensional euclidean space  $\mathbb{R}^{n^2}$ . With a given assignment of the atoms in  $EM(B)$  and  $EM(E)$  to the rows/columns of their BE-matrices  $B$  and  $E$ ,  $d(B, E)$  is precisely the  $L_1$ -distance («city block distance») between the points  $P(B)$  and  $P(E)$  that represent  $EM(B)$  and  $EM(E)$ .

An  $EM(B)$  corresponds to a cluster of up to  $n!$  BE-points  $P(B') = P \cdot B \cdot P^{-1}$ . The structure of these clusters is such that for each  $P(B)$  there exists a point in the cluster of the  $P(E)$  whose CD from  $P(B)$  is the MCD. The clusters of BE-points behave like parallel planes in which each point of a plane has a closest point on a parallel plane.

#### 5. The Approximate Determination of MCD by Quadratic Assignment

An exhaustive calculation of the up to  $n!$  distinct mappings,  $EM(B) \mapsto EM(E)$ ,

and the selection of those with MCD, i.e. determination of isomorphic subgraphs, is, in general, not feasible.

In contrast to graph isomorphism, subgraph isomorphism has not yet been explored to any appreciable extent<sup>[26, 27]</sup>, due to the  $np$ -complete<sup>[28]</sup> nature of the problem.

In order to solve this  $np$ -complete problem the so-called PMCD-program<sup>[7, 8]</sup> (program for minimal chemical distance) was developed. The PMCD-program is based on the approximation standpoint that the minimum of  $d(B, E)$ , the euclidean  $L_2$ -distance, and to the maximum value of  $B \times E$ , the inner product of the BE-matrices<sup>[8]</sup>:

$$\begin{aligned} \min d(B, E) &= \min \sum_{ij} |r_{ij}| \equiv \min \sum_{ij} (r_{ij})^2 \\ &= \min D(B, E) \end{aligned}$$

This is true, if all non-zero  $r_{ij}$  have the same absolute value  $|r_{ij}|$ , but not otherwise. There exists, however, a wide variety of reactions whose reaction matrices require non-zero entries  $r_{ij} = 1, 2, \dots$  (see Schemes 3–6). In such cases the minima of CD and euclidean distance do not coincide.

In the PMCD-program the linear assignment problem is replaced by a quadratic assignment problem and the minimum of euclidean distance is determined with the aid of the well-known branch-and-bond algorithms of Burckard et al.<sup>[29]</sup>

#### 6. The Exact Solution of the Minimum Chemical Distance Problem

Our new PEMCD-algorithm relies on a combination of chemical and mathematical considerations. The problem is reduced, and partitioned into smaller subproblems according to chemical and graph-theoretical considerations. These subproblems are solved by exhaustive permutation of the local atom-by-atom mappings; the solutions that comply with the PMCD are selected.

Some solutions that are close to the MCD may also be of interest (see Scheme 7). The PEMCD affords generally the exact solutions to the MCD problem and the atom-by-atom bijection problem for chemical reactions, and sequences thereof.

First, the educts  $EM(B)$  and the products  $EM(E)$  are subjected to a preliminary search for constitutionally equivalent atoms<sup>[30-32]</sup> (a). This procedure provides some prima vista – possibly incomplete – information on the reactive sites that form the core of the reaction<sup>[15]</sup> and the invariant parts of  $EM(B)$  and  $EM(E)$ .

With this information, the terminal subsets of connected reaction-invariant

atoms are determined, and then treated as hyperatoms (b).

Subsequently the *m* terminal univalent (hyper-)atoms of the reacting EM are represented as distinct *m*-valent subunits, the so-called residues (c).

These considerations that are based on chemical structure lead to a partitioning of the atoms, hyperatoms, and residues of the reacting EM into intra- and intermolecular equivalence classes.

If any equivalence classes of atoms in EM(B) and EM(E) have the same cardinality, they are mapped onto each other and subjected to exhaustive permutation (d) in order to find all of the conceivable chemically meaningful mappings. At the same time, we establish the atom-by-atom mappings of the remaining atoms in EM(B) and EM(E), with due consideration of their atomic numbers. The combinations of these mappings yield the complete set of all chemically plausible solutions to the atom-by-atom mapping problem. Their CD is determined in order to detect the solutions of MCD.

In this section the essential algorithms of PEMCD are described in greater detail. The hypothetical disproportionation of dimethyl phosphite (1) into trimethyl phosphite (2) and monomethyl phosphite (3), or the reverse reaction (Scheme 9) is

used as an example in the explanation of the algorithms.

### 7. Essential Features of the PEMCD-Algorithms

#### (a) Recognition of the Equivalence Classes of Atoms

In order to detect inter- and intramolecular constitutional equivalences of atoms, and the local isomorphisms of subgraphs in the formulas of EM(B) and EM(E), the union of EM(E) and EM(B) is subjected to a so-called relaxation algorithm, a modified CANON-algorithm<sup>[30-32]</sup>. Note that in contrast to CANON that operates on individual molecules, all atoms in the union of EM(B) and EM(E) are included in the treatment by this modification of CANON.

CANON takes into account simultaneously and with equal emphasis the chemical nature of the atoms and the graph of the molecule. CANON recognizes any constitutional symmetries and equivalent atoms that are present. In contrast to the original algorithm CANON, the formal bond orders of the covalent bonds of the atoms are also considered by

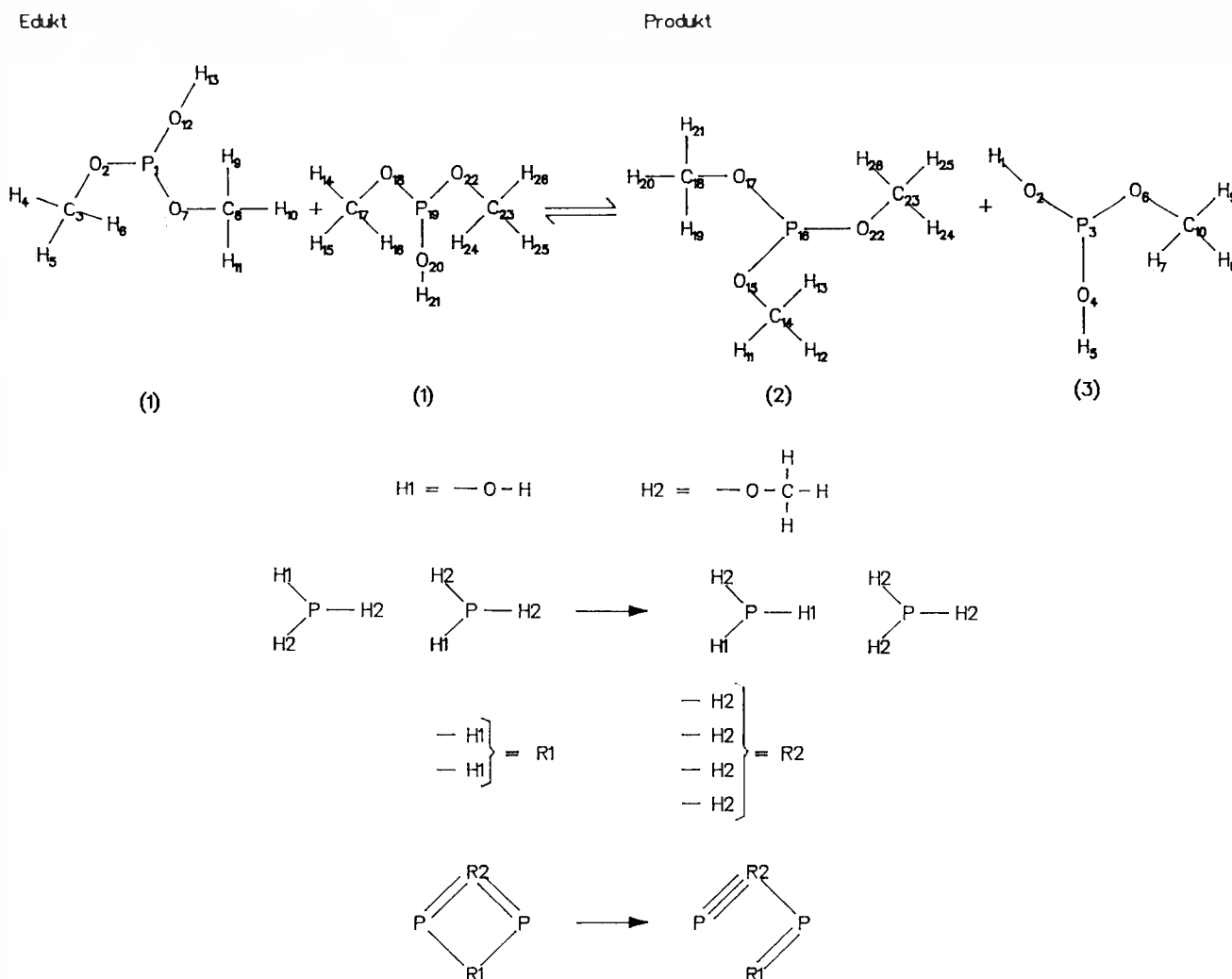
the modified algorithm. The bonds are important for characterizing the effect of the reaction on the individual atoms.

Moreover, the termination criterion of CANON must be changed for solving the subgraph isomorphism problem. The computer-assisted detection of isomorphic subgraphs in chemical formulas has been studied in a different context by Sussenguth<sup>[33]</sup> and Figueras<sup>[34]</sup>. They compared local graph-theoretical properties in chemical graphs by means of an iterative Morgan-type algorithm<sup>[35]</sup>. They used a termination criterion that enables the algorithm to detect local equivalencies of nodes, and whether or not they are entirely equivalent within the whole graph.

First, all atoms in EM(B) ∪ EM(E) are characterized by a permanent identifying label (IL) and an atomic index (AI) that changes under iteration. The identifying labels are assigned *ad libitum* and are kept throughout the algorithm. The AI of an atom is derived from its atomic number (AN); the highest AN corresponds to AI = 1, and the AI increases with decreasing AN, in analogy to the CIP-priorities<sup>[36]</sup>.

The primary atomic descriptor (PAD) of an atom is a vector that consists of its AI, followed by the AI of its covalently bound immediate neighbors in their natu-

Scheme 9: Hypothetical disproportionation of dimethyl phosphite (1) into trimethyl phosphite (2) and monomethyl phosphite (3).



ral order, then followed by the formal orders of their covalent bonds as is shown in Tables 1B and 1E. In analogy to the algorithm CANON, the atoms are ordered and reindexed by 2.AI according to their PAD.

Whenever the relaxation algorithm<sup>[27]</sup> generates an atomic descriptor (AD) for a member of EM(B) (or EM(E)) without a corresponding AD for any member of EM(E) (or EM(B)) this member of EM(B) (or EM(E)) belongs to the core of the reaction, and not to an invariant part of the EM. The atoms in the core of the reaction are given an AI of «-1», as soon as they are recognized at any stage of the

iteration, enabling the above algorithm to detect those parts of EM(B) and EM(E) that do not participate directly in the reaction, i.e. the so-called invariant parts of the reactants.

Then the 2.AI are used to manufacture 2.AD. The latter step is repeated in order to obtain the 3.AI and the 3.AD etc. etc. until the termination criterion of the algorithm is fulfilled (see below).

The relaxation algorithm is terminated when no new AD are generated by further iteration. This criterion ensures detection of locally isomorphic subgraphs in the formulas of EM(B) and EM(E)<sup>[33, 34]</sup>.

In general the relaxation algorithm produces a preliminary atom-by-atom assignment of the EM, and a preliminary identification of the reactive core and the invariant part of the reactants. Within the subgraphs of the intervariant parts in EM(B) and EM(E), it detects the corresponding isomorphic counterparts.

(b) and (c) Hyperatoms and Residues

Hyperatoms are univalent polyatomic groups at the periphery of the molecules. They are not directly affected by the reaction (Scheme 9). The hyperatoms correspond to equivalence classes of atoms

Table 1B: The IL, AI, and AD of EM(B) = {1,1}.

IL	PAD				2.AD		3.AD		4.AD		5.AI
	1.AI	Neighbor atoms P O C H	Bond-order	2.AI	Neighbor atoms 2.AI	3.AI	Neighbor atoms 3.AI	4.AI	Neighbor atoms 4.AI		
1	1	o 3 o o	1 1 1	1	2 3 3	2 (= -1)					
2	2	1 o 1 o	1 1	3	1 4	5	-1 6	2	-1 3	2	
3	3	o 1 o 3	1 1 1 1	4	3 6 6 6	6	5 8 8 8	3	2 5 5 5	3	
4	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
5	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
6	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
7	2	1 o 1 o	1 1	3	1 4	5	-1 6	2	-1 3	2	
8	3	o 1 o 3	1 1 1 1	4	3 6 6 6	6	5 8 8 8	3	2 5 5 5	3	
9	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
10	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
11	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
12	2	1 1 o o	1 1	2	1 5	4	-1 7	1	-1 4	1	
13	4	o 1 o o	1	5	2	7	4	4	1	4	
14	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
15	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
16	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
17	3	o 1 o 3	1 1 1 1	4	3 6 6 6	6	5 8 8 8	3	2 5 5 5	3	
18	2	1 o 1 o	1 1	3	1 4	5	-1 6	2	-1 3	2	
19	1	o 3 o o	1 1 1	1	2 3 3	2 (= -1)					
20	2	1 1 o o	1 1	2	1 5	4	-1 7	1	-1 4	1	
21	4	o 1 o o	1	5	2	7	4	4	1	4	
22	2	1 o 1 o	1 1	3	1 4	5	-1 6	2	-1 3	2	
23	3	o 1 o 3	1 1 1 1	4	3 6 6 6	6	5 8 8 8	3	2 5 5 5	3	
24	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
25	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
26	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	

Table 1E: The IL, AI, and AD of EM(E) = {2,3}.

IL	PAD				2.AD		3.AD		4.AD		5.AI
	1.AI	Neighbor atoms P O C H	Bond-order	2.AI	Neighbor atoms 2.AI	3.AI	Neighbor atoms 3.AI	4.AI	Neighbor atoms 4.AI		
1	4	o 1 o o	1	5	2	7	4	4	1	4	
2	2	1 1 o o	1 1	2	1 5	4	-1 7	1	-1 4	1	
3	1	o 3 o o	1 1 1	1	2 2 3	1 (= -1)					
4	2	1 1 o o	1 1	2	1 5	4	-1 7	1	-1 4	1	
5	4	o 1 o o	1	5	2	7	4	4	1	4	
6	2	1 o 1 o	1 1	3	1 4	5	-1 6	2	-1 3	2	
7	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
8	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
9	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
10	3	o 1 o 3	1 1 1 1	4	3 6 6 6	6	5 8 8 8	3	2 5 5 5	3	
11	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
12	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
13	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
14	3	o 1 o 3	1 1 1 1	4	3 6 6 6	6	5 8 8 8	3	2 5 5 5	3	
15	2	1 o 1 o	1 1	3	1 4	5	-1 6	2	-1 3	2	
16	1	o 3 o o	1 1 1	1	3 3 3	3 (= -1)					
17	2	1 o 1 o	1 1	3	1 4	5	-1 6	2	-1 3	2	
18	3	o 1 o 3	1 1 1 1	4	3 6 6 6	6	5 8 8 8	3	2 5 5 5	3	
19	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
20	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
21	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
22	2	1 o 1 o	1 1	3	1 4	5	-1 6	2	-1 3	2	
23	3	o 1 o 3	1 1 1 1	4	3 6 6 6	6	5 8 8 8	3	2 5 5 5	3	
24	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
25	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	
26	4	o o 1 o	1	6	4	8	6	5	3	5	

that occur with the same cardinality in the educts and products. Within the molecular graph the hyperatoms are detected by following the pathways that begin at the invariant terminal atoms.

The dissection of molecules into hyperatoms and residues leads to a further reduction of the problem. When we have  $m$  univalent atoms or hyperatoms that do not participate in the reaction, these are represented as a single  $m$ -valent unit (Scheme 9). In chemistry this approach has been used since 1878<sup>[38]</sup>; the widely practiced neglect of hydrogen atoms in the representation of molecules by «short-hand» formulas is, in essence, such a treatment. It should be noted that the relations of the atoms belonging to the residues and their intramolecular vicinities are not lost in this approach, if the intramolecular and the intermolecular constitutional equivalencies of the atoms outside the hyperatoms and the residues are registered.

#### (d) Exhaustive Permutation of Atoms within Substructures

The aforementioned algorithms leave two types of uncertainties unresolved: In some cases no clear separation of the reaction core and the invariant part of the reactants is accomplished; some atoms may remain unclassified. In other cases the relaxation algorithm detects isomorphisms of more than two subgraphs, without being able to determine the correct intermolecular assignment of subgraphs. These uncertainties are removed by exhaustive permutation of the IL of the atoms in certain subsets of EM(E) and comparison of the respective chemical distances.

The aforementioned subsets are analyzed as follows: Hyperatoms and residues in EM(B) and EM(E) are directly mapped onto each other. The remaining atoms are screened for invariance of the final AI under the reaction. What is left, are the atoms that belong either to the reactive core, or to the «uncertainties» of the invariant part. They are classified according to their atomic numbers.

## 8. Conclusion and Outlook

About 20 years ago the development of problem-solving computer programs began with the early information oriented synthesis design programs<sup>[16]</sup>, and the essentially graph theory based DENDRAL project<sup>[39]</sup>.

Since then we have two approaches to computer assistance in chemistry, one relying mainly on empirical information and heuristics, the other primarily based on formal logic. The two distinct philosophies still determine the development of two distinct categories of computer programs for chemistry.

It took almost 15 years until the mathematically based chemical computer programs have become generally usable tools of chemists. The new generation of interactive computer programs for the solution of chemical problems with the aid of small computers rests on a few pillars like the PEMCD. A fixed set of a few modules is used for the execution of tasks that occur again and again in the deductive solution of a variety of chemical problems.

These closely interdependent units are:

- CANON<sup>[10-32]</sup> that is an algorithm and a computer program for the detection of constitutionally equivalent atoms and the unique indexing of the atoms in a molecule, with due consideration of constitutional symmetries. CANON operates on the first sphere of covalently bound neighbors of the atoms in a molecule, the  $\alpha$ -atoms. CANON and its modifications are used in almost all of our programs.
- Various modifications of the program CORREL<sup>[40]</sup> serve for substructure analysis and correlation. CORREL is based on a hierarchic network of all substructures that are considered. This approach avoids  $np$ -completeness of substructure analysis that is otherwise encountered. Hierarchic networks are now used in many computer programs that correlate substructures, e.g. HTSS<sup>[41]</sup>, KOWIST<sup>[42]</sup>, RESY<sup>[43]</sup>, and the structure-activity program of *Klopman*<sup>[44]</sup>.

Presently, we develop a new version of CORREL that will operate with the substructures that comprize the  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -spheres of covalent neighbors of the individual atom. The systems DARC<sup>[45]</sup> and HTSS work with two-sphere vicinities of covalent  $\alpha, \beta$ -neighbors. For substructure retrieval two spheres suffice, whereas the three spheres approach has advantages for substructure correlation.

Substructure correlation is done in its own right, e.g. for structure-activity rela-

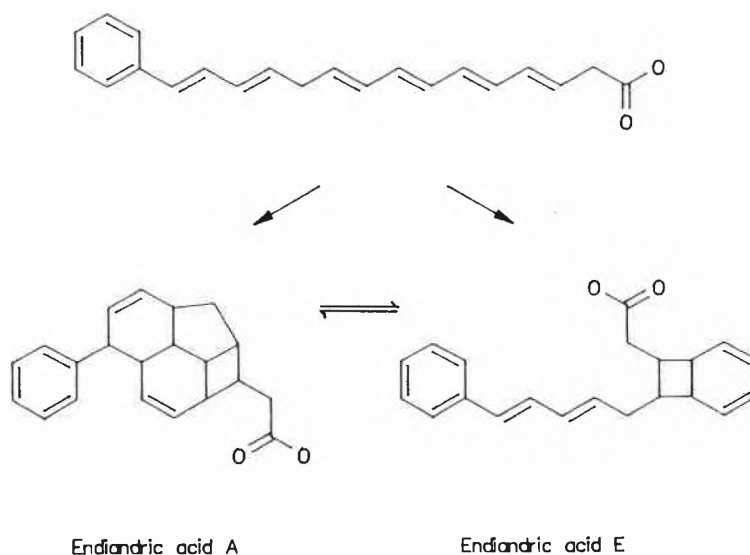
tions, but it is also used in the bilateral design of syntheses<sup>[17]</sup>, in order to find the suitable starting materials for a given target, and for the suppression of forbidden substructures that are otherwise generated by IGOR<sup>[3, 4]</sup> and RAIN<sup>[5, 6]</sup>.

- Hierarchic classification of chemical reactions is used within IGOR, and in the systematic documentation of chemical reactions<sup>[15]</sup>.
- The transition table guided reaction generators TRG I and TRG II<sup>[2]</sup> generate chemical reactions from a given BE-matrix, or a given R-matrix. TRG I is an essential component of RAIN, while TRG II is the backbone of IGOR.
- PEMCD correlates the atoms in the educts and products of chemical reactions under the aspect of MCD. PEMCD can be used in its own right for many purposes (see above), but PEMCD is also an indispensable component of the hierarchic documentation system for chemical reactions, and it will play an important role in the bilateral design of syntheses, and in RAIN.

The correlation of substructures and the determination of the minima of CD are the most difficult problems among those to be solved by the aforementioned modular subunits of logic-oriented chemical computer programs.

When we studied the hypothetical interconversion of endiandric acids<sup>[46]</sup> (Scheme 10) with PEMCD in order to find the common biosynthetic precursor, we noticed that PEMCD is unable to process very large contiguous reaction cores. This means that we must improve PEMCD: Our universal substructure module<sup>[47]</sup> will be used to compare the educt and product EM in order to detect and account for subgraph isomorphisms. In the non-isomorphic subunits the reactive centers are recognized by a modified version of CANON. The bonds that belong to the reactive centers are eliminated; thus the graphs of the educt and

Scheme 10: Synthesis and hypothetical interconversion of endiandric acids.



product EM become identical. Now the equivalent nodes in the latter common graphs of the educts and products are determined by CANON. Since these now equivalent nodes were not all equivalent in the original graphs of the educts and products, some permutations of the corresponding atomic indices must be analyzed under the aspect of MCD.

Just like recognition of the inability of the previous PMCD-program to deal adequately with the Streith reaction<sup>[18,19]</sup> has led us into PEMCD, the above study of the endiandric acids cascade will lead to improved versions of CORREL and PEMCD.

Chemical distance is a well-defined and simple concept; it has already become a household word. It implies rightfully the very esthetic metric topological nature of chemistry and relations within chemistry. «Chemical distance» was not a popular chemical notation much earlier, because the quantitative determination and practical use of chemical distance, and thus PMCD, requires sophisticated algorithms and complex computer programs whose development will still stay open-ended for a long time to come.

*Acknowledgement: We acknowledge gratefully the financial support of our work by the Office of the European Community, Deutsche Forschungsgemeinschaft, and Fonds der Chemischen Industrie. We are grateful to Prof. M.E. Jung for pointing out the example of the Streith reaction, to Prof. C. Collins and Prof. C. McKenna for valuable suggestions, and to Ms. R. Karl for drawing the chemical formulas with the molecular graphics program GRECO that has been developed at our institute by E. Fontain and J. Bauer.*

Received: September 30, 1987 [FR 55]

- [1] I. Ugi, J. Bauer, J. Brandt, J. Friedrich, J. Gasteiger, C. Jochum, W. Schubert, *Angew. Chem.* 91 (1979) 99; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 111.  
 [2] J. Bauer, E. Fontain, I. Ugi, Proceedings of the 8th ICCCRE, *Anal. Chim. Acta*, in press; I. Ugi, M. Wochner, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 165 (1988) 229.

- [3] J. Bauer, I. Ugi, *J. Chem. Res. (S)* (1982) 298; *J. Chem. Res. (M)* (1982) 3101, 3201.  
 [4] J. Bauer, R. Herges, E. Fontain, I. Ugi, *Chimia* 39 (1985) 43.  
 [5] E. Fontain, J. Bauer, I. Ugi, *Chem. Lett.* (1987) 37.  
 [6] E. Fontain, J. Bauer, I. Ugi, *Z. Naturforsch. B42* (1987) 889.  
 [7] C. Jochum, J. Gasteiger, I. Ugi, *Angew. Chem.* 92 (1980) 503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 495.  
 [8] C. Jochum, J. Gasteiger, I. Ugi, J. Dugundji, *Z. Naturforsch. B37* (1982) 1205.  
 [9] J. Dugundji, I. Ugi, *Top. Curr. Chem.* 39 (1973) 19.  
 [10] I. Ugi, in J. Brandt, I. Ugi (Ed.): *Proceedings of the 7th ICCCRE*, Hüthig, Heidelberg, in press.  
 [11] V. Kvasnicka, M. Kratochvil, J. Koca, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 48 (1983) 2284; V. Kvasnicka, *ibid.* 48 (1983) 2097, 2118; 49 (1984) 1090.  
 [12] H. Kolbe, *Liebigs Ann. Chem.* 75 (1850) 211; 76 (1850) 1.  
 [13] W. Hüchel: *Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie I*, 8. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1956); J. Hine, *Adv. Phys. Org. Chem.* 15 (1977) 1; F.O. Rice, E. Teller, *J. Chem. Phys.* 6 (1938) 489; K.E. Schuler, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 624; R.B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 781.  
 [14] M.F. Lynch, P. Willett, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 18 (1978) 154; P. Willett, Ph. D. Thesis, University of Sheffield (1978); D. Bawden, T.K. Devon, F.T. Jackson, S.I. Wood, M.F. Lynch, P. Willett, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 19 (1979) 90; P. Willett, *ibid.* 20 (1980) 93; J.J. McGregor, P. Willett, *ibid.* 21 (1981) 139; C. Marshall, Ph. D. Thesis, University of Leeds (1984).  
 [15] J. Brandt, J. Bauer, R.M. Frank, A. von Scholley, *Chem. Scr.* 18 (1981) 53; J. Brandt, A. von Scholley, *Comput. Chem.* 7 (1983) 51; J. Brandt, Habilitationsschrift, Technische Universität München (1981); J. Brandt, A. von Scholley, M. Wochner, K. Stadler, 188th ACS National Meeting, Division of Chemical Information, Symposium «Chemical Reaction Data Bases», Philadelphia, August (1984).  
 [16] J.H. Winter: *Chemische Syntheseplanung in Forschung und Industrie*, Springer, Berlin (1982); M. Wochner, I. Ugi, *Chem. Ind.* (1986) 498.  
 [17] I. Ugi, J. Bauer, J. Brandt, J. Friedrich, J. Gasteiger, C. Jochum, W. Schubert, J. Dugundji, in J. Bargon (Ed.): *Computational Methods in Chemistry*, Plenum, New York (1980), p. 275.  
 [18] G. Augelman, H. Fritz, G. Rihs, J. Streith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1982) 1112.  
 [19] A. Defoin, G. Augelman, H. Fritz, G. Geoffroy, C. Schmidlin, J. Streith, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1998.  
 [20] N.S. Zefirov, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 237.  
 [21] C.S. Wilcox, R.A. Levinson, *ACS Symp. Ser.* 306 (1986) 209.  
 [22] S. Fujita, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 26 (1986) 205, 212, 224, 231, 238.  
 [23] M. Johnson, *Czech. Math. J.* 37 (1987) 112; C.-C. Tsai, M. Johnson, V. Nicholson, M. Nain, in: *Graph Theory and Topology in Chemistry*, Vol. 51, p.231, Elsevier, Amsterdam (1987).  
 [24] A.R. Battersby, R.J. Parry, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1971) 31.  
 [25] S.H. Bertz, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5801.  
 [26] R.C. Read, D.G. Corneil, *J. Graph Theory* 1 (1977) 339; G. Gati, *ibid.* 3 (1979) 95.  
 [27] J.R. Ullmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 31; A.K.C. Wong, F.A. Akinniyi, *IEEE CH1962-0* (1983) 197; A.T. Brint, P. Willett, *J. Mol. Graph.* 5 (1987) 49.  
 [28] G. Tinhofer: *Methoden der angewandten Graphentheorie*, Springer, Wien (1976); M.R. Garey, D.S. Johnson: *Computer and Intractability – A Guide to the Theory of NP-Completeness*, Freeman, San Francisco (1979).  
 [29] R.E. Burckard, U. Derigs: *Assignment and Matching Problems: Solution Methods with FORTRAN Programs*, Springer, Berlin (1980).  
 [30] W. Schubert, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 37.  
 [31] W. Schubert, I. Ugi, *Chimia* 33 (1979) 183.  
 [32] I. Ugi, J. Dugundji, R. Kopp, D. Marquarding: *Perspectives in Theoretical Stereochemistry, Lecture Note Series*, Vol. 36, Springer, Berlin (1984), chap. 8.  
 [33] E.H. Sussenguth Jr., *J. Chem. Doc.* 5 (1965) 36.  
 [34] J. Figueras, *J. Chem. Doc.* 12 (1972) 237.  
 [35] H.L. Morgan, *J. Chem. Doc.* 5 (1965) 107.  
 [36] R.S. Cahn, C.K. Ingold, *J. Chem. Soc.* (1951) 612; R.S. Cahn, C.K. Ingold, V. Prelog, *Experientia* 12 (1956) 81; R.S. Cahn, C.K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* 78 (1966) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 385; V. Prelog, G. Helmchen, *ibid.* 94 (1982) 614 respectively 21 (1982) 567; see also: E.F. Meyer, *J. Comput. Chem.* 1 (1980) 229.  
 [37] A. von Scholley, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 24 (1984) 235; V.J. Gillet, S.M. Welford, M.F. Lynch, P. Willett, J.M. Barnard, G.M. Downs, G. Manse, J. Thomson, *ibid.* 26 (1986) 118.  
 [38] J.J. Sylvester, *Am. J. Math.* 1 (1878) 64.  
 [39] R. Lindsay, B.G. Buchanan, E.A. Feigenbaum, J. Lederberg: *Applications of Artificial Intelligence for Organic Chemistry: The DENDRAL Project*, McGraw Hill, New York (1980).  
 [40] J. Friedrich, I. Ugi, *Inf. Commun. Math. Chem.* 6 (1979) 201; *J. Chem. Res. (S)* (1980) 70; *J. Chem. Res. (M)* (1980) 1301, 1401, 1501.  
 [41] P. Bruck, Proceedings of ARCH, *Anal. Chim. Acta*, in press.  
 [42] E. Meyer, Proceedings of the 8th ICCCRE, *Anal. Chim. Acta*, in press.  
 [43] W. Donner, GDCh-Konferenz «Computer im Labor», Frankfurt am Main, October (1986).  
 [44] M.R. Friener, G. Klopman, H.S. Rosenkranz, *Environ. Mutagen.* 8 (1986) 283.  
 [45] J.E. Dubois, in R.J. Feldmann, E. Hyde (Ed.): *Computer Representation and Manipulation of Chemical Structure Information*, Wiley, New York (1974); J.E. Dubois, Proceedings of the 8th ICCCRE, *Anal. Chim. Acta*, in press.  
 [46] K.C. Nicolaou, N.A. Petasis, J. Uemishi, R.E. Zipkin, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5557; K.C. Nicolaou, N.A. Petasis, R.E. Zipkin, *ibid.* 104 (1982) 5560.  
 [47] M. Wochner, I. Ugi, unpublished.



On June 15, 1988 Prof. Ivar Ugi has received the renowned Philip Morris Research Award «Challenge Future» in recognition of the Dugundji-Ugi Model, an algebraic representation of the logical structure of chemistry. This qualitative mathematical theory was developed in a joint effort by the late Prof. James Dugundji, a prominent topologist at the University of Southern California, Los Angeles, and I. Ugi. The Dugundji-Ugi Model serves as the theoretical foundation of this paper, and it is also the basis of a wide variety of computer programs for automated reasoning in chemistry and the deductive solution of chemical problems, such as the classification and documentation of molecular structures and chemical reactions, substructure analysis and correlation, retrosynthetic and bilateral design of syntheses, prediction of chemical systems and reactions, and the elucidation of the mechanism of chemical reactions and biochemical processes. Thus the Dugundji-Ugi Model is potentially useful in many areas that range from medicinal chemistry to industrial process design and protection of the environment. — The Prize «Challenge Future» is annually awarded to four outstanding scientists by the Philip Morris Foundation, sponsored by the Philip Morris Company, Munich.

# The Unimolecular Dissociation of $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ in the Gas Phase: An Acid-Ester Type Rearrangement Involving the Formation of the Proton-Bound Acetone-Ketene Ion $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{CH}_2=\text{C}=\text{O}]^{\oplus}$ \*\*

Ben L.M. van Baar, Johan K. Terlouw\*,  
Semiha Akkök, Waltraud Zummack, Thomas Weiske, and Helmut Schwarz\*

**Abstract:** In the gas phase the  $\beta$ -ketocarbenium ion  $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+\text{CH}_2\text{COOH}$  is proposed to rearrange to the proton-bound acetone-ketene ion  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{CH}_2\text{CO}]^{\oplus}$ , prior to its dissociation into  $\text{CH}_3\text{CO}^+ / (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  and  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}^+ / \text{CH}_2\text{CO}$ . Collision experiments in a mass spectrometer of reversed geometry on  $^2\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -labeled isotopomers indicate that this remarkable rearrangement is characterized by two consecutive [1,5]-proton migrations rather than a direct [1,3]-hydrogen shift.

While there exists ample experimental evidence for the [1,2]-migration of a  $\text{C}(\text{OH})_2^{\oplus}$  group towards a vicinal radical centre<sup>[1]</sup> examples of analogous Wagner-Meerwein type shifts of electron withdrawing groups to carbenium ion centres are quite uncommon<sup>[2]</sup>. A notable example for such a process has been reported by Berner et al.<sup>[3]</sup> On dissolution in  $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SO}_2\text{ClF}$  at  $-100^\circ\text{C}$ , the doubly  $^{13}\text{C}$ -labeled acid **1** upon warming to  $0^\circ\text{C}$  rearranges via intermediates **2** and **3** to the acid **4** (Scheme 1). Based on the analysis of the carbon-carbon coupling constants the alternative pathway **2**  $\rightarrow$  **6** (Scheme 1), which would involve consecutive migrations of a  $\text{CH}_3$ , phenyl (Ph), and  $\text{CH}_3$  group, respectively, was ruled out. The preference of  $\text{CO}_2\text{H}$  over  $\text{CH}_3$  group migration was attributed to a stability difference between the cationic intermediates **3** and **5**, the latter as an  $\alpha$ -ketocarbenium ion being less stable than the tertiary carbenium ion **3**.

We report here on a novel rearrangement of a  $\beta$ -ketocarbenium ion in the gas phase, the central stages of which involve the intermediate generation of ion-dipole complexes and proton-bound dimers<sup>[4]</sup>. It is further proposed that in the formation of these complexes the intramolecular [1,3]-hydrogen shift does not compete with two consecutive [1,5]-proton migrations<sup>[5]</sup>.

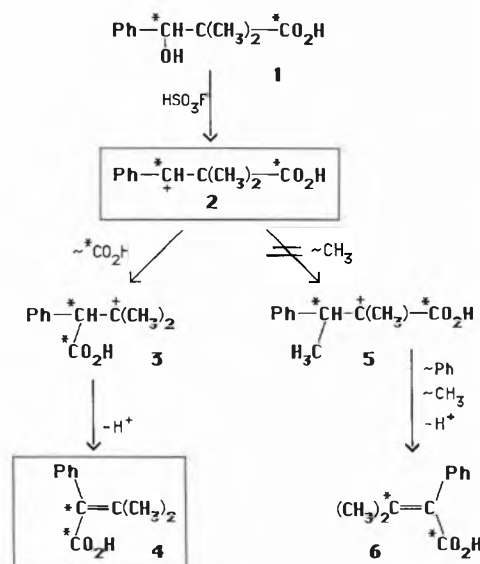
Electron impact (70 eV) ionization of *tert*-butylacetic acid (**7**) generates, among other species  $[\text{M} - \text{CH}_3]^{\oplus}$  ions at  $m/z$  101 (7% of the base peak at  $m/z$  57,  $\text{C}_4\text{H}_9^{\oplus}$ ). The study of the labeled analogues **7a**–**7d** (see Table 1) proves that the methyl loss is a specific process (absence of any hydrogen scrambling) involving exclusively the intact *tert*-butyl group. The reaction is approximately thermoneutral<sup>[6]</sup> but it does not occur among the metastable molecular ions. This indicates that it is a fast direct bond cleavage process confined to

the ion source yielding product ions having initially the structure of the  $\beta$ -ketocarbenium ion **8** (Scheme 2).

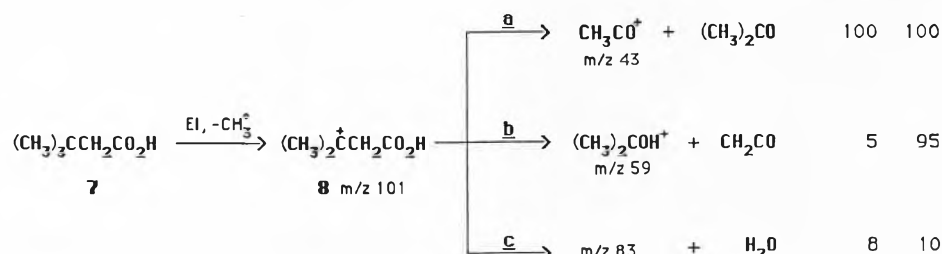
The stability of this tertiary cation may be enhanced by homoconjugative interaction of the carbenium ion centre with the  $\text{C}=\text{O}$  group, as demonstrated earlier by Vogel for many other systems<sup>[8]</sup>. The mass-selected  $m/z$  101 ion shows three major unimolecular dissociations (Scheme 2) in its metastable ion (MI) and collisional activation (CA) mass spectra. Based on analyses of the CA mass spectra of the product ions it was concluded that the  $m/z$  43 ion is the acetylium ion,  $\text{CH}_3\text{CO}^{\oplus}$ , whereas  $m/z$  59 is protonated acetone. The  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  neutral co-generated in the process  $m/z$  101  $\rightarrow$   $m/z$  43 is exclusively acetone as evidenced by the close resemblance of its CIDI<sup>[9]</sup> spectrum [ $m/z$  58 (100%), 43 (65%), 42 (13%), with  $\text{O}_2$  for ionization] with the NRMS<sup>[9]</sup> spectrum of acetone, using Xe for neutralization and  $\text{O}_2$  for reionization.

From these observations it is obvious that the products can neither be generated directly from **8** nor from any other intermediate analogous to the rearrangement **2**  $\rightarrow$  **3**, in Scheme 1; rather it is

Scheme 1



Scheme 2



\* Correspondence:

Dr. J. K. Terlouw  
Analytical Chemistry Laboratory  
University of Utrecht  
Croesestraat 77A, NL-3522 AD Utrecht  
(The Netherlands)

Prof. Dr. H. Schwarz  
Institut für Organische Chemie  
der Technischen Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

\*\* The continuous financial support of our work by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, the Fonds der Chemischen Industrie, and the Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin is gratefully acknowledged. – We thank Dr. P. C. Burgers for stimulating discussions.

tempting to propose that  $m/z$  101 prior to its unimolecular dissociations **a** and **b** (see Scheme 2) rearranges to a proton-bound complex of acetone and ketene (**9**). By using the relationship of *Larson* and *McMahon*<sup>[12]</sup> and the enthalpies of formation of  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  ( $\Delta H_f^\circ = -217 \text{ kJ/mol}$ <sup>[13]</sup>) and  $\text{CH}_2\text{CO}$  ( $\Delta H_f^\circ = -48 \text{ kJ/mol}$ <sup>[13]</sup>) the estimated enthalpy of formation of **9**, 316 kJ/mol, is comparable in energy to that of the «starting» ion **8**. From the proton-bound complex **9**, both  $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus/(\text{H}_3\text{C})_2\text{CO}$  (reaction channel **a**) and  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{COH}^\oplus/\text{CH}_2\text{CO}$  (reaction channel **b**) can be directly generated. Reaction channel **a** is favoured over the competing process **b** by 23 kJ/mol<sup>[14]</sup> assuming that the formation of **9** from either product combination involves no energy barrier. As shown earlier by *Cooks* et al.<sup>[16]</sup> such a small enthalpy difference may account for the observation that the proton-bound complex **9** predominantly yields  $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus/(\text{H}_3\text{C})_2\text{CO}$  in its MI spectrum; upon collisional activation the two reaction channels **a** and **b** become largely equivalent.

Does **8** indeed rearrange to the proton-bound dimer **9** and if so, how? Before addressing this important question it should be noted that ionized *tert*-butylacetate,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , **10**, in a nearly thermo-neutral<sup>[17]</sup> reaction, also undergoes loss of a methyl radical; the latter originates exclusively from the *tert*-butyl group, since  $\text{CD}_3\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$  loses no  $\text{CD}_3^\cdot$ . If the so formed ion  $m/z$  101 is subjected to a MS/MS experiment its properties with regard to processes **a** and **b** appear to be the same as those of the  $m/z$  101 ion generated from **7**. In particular the shape of the metastable ion peak for reaction channel **a** (generation of  $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus/(\text{H}_3\text{C})_2\text{CO}$ ) and the derived kinetic energy release,  $T_{0.5} = 5 \text{ meV}$ , are identical for both precursors. Such a small  $T_{0.5}$  value is characteristic<sup>[4, 16]</sup> for the dissociation of proton-bound species, but it does not necessarily prove the intermediacy of such species. Notable differences (the origin of which will be discussed below) in the unimolecular and collision-induced dissociations of the  $m/z$  101 ion generated from **10** are the absence of  $\text{H}_2\text{O}$  loss (reaction channel **c**) and the presence of  $m/z$  58 ions in the CA spectrum. The latter ion was identified as ionized acetone.

We conclude that the initially generated ions **8** (from **7**) and **11** (from **10**) both communicate, presumably via the proton-bound complex **9**, prior to their dissociation into  $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus$  ( $m/z$  43) +  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CO}$  and  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{COH}^\oplus$  ( $m/z$  59) +  $\text{CH}_2\text{CO}$ .

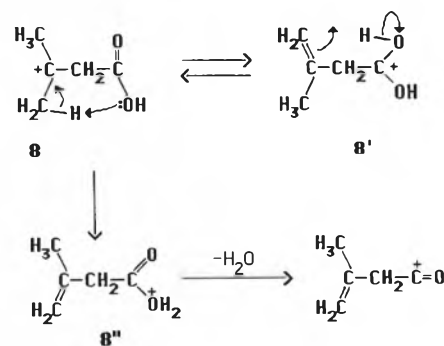
To obtain more insight in the unimolecular isomerization processes the labeled analogues of **7** and **10**, shown in Table 1, were studied.

Before interpreting the labeling results presented in Table 1 in terms of a mechanism for the common dissociation pathways **a** and **b** from the acid **7** and the ester **10** it is instructive to first turn to the

$\text{H}_2\text{O}$  loss from  $m/z$  101 which is unique to the acid.

The MI spectra of mass-selected  $[\text{M} - \text{CH}_3]^\oplus$  ions generated from **7b**, **7c**, and **7d** (not shown), indicate that specific positions are involved in the formation of  $\text{H}_2\text{O}$  from **8**. We observe in the spectrum of **7b** that the H/D atoms of the  $\alpha$ -methylene group do not contribute to the loss of water.  $[\text{M} - \text{CH}_3]^\oplus$  ions generated from **7d** (i.e. deuterated in the carboxy group) and **7c** (i.e. deuterated in the *t*-butyl group) on the other hand show losses of  $\text{H}_2\text{O}$  and HDO in the ratio 4:1 and  $\text{H}_2\text{O}$ , HDO,  $\text{D}_2\text{O}$  in the ratio 8:10:1, respectively. Hence there is an extensive exchange between the hydroxy and methyl hydrogen atoms. In fact these results can be interpreted in terms of a complete equilibration among the methyl and hydroxy hydrogen atoms with a kinetic isotope effect of  $1.8 \pm 0.2$ . We propose that the equilibrations  $\mathbf{8} \rightleftharpoons \mathbf{8}'$  via a [1,5]-proton exchange precedes the actual proton transfer to the OH group ( $\rightarrow \mathbf{8}''$ ). From the latter,  $\text{H}_2\text{O}$  is easily<sup>[20]</sup> eliminated to generate the product ion  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}]^\oplus$  (Scheme 3).

### Scheme 3



The labeling results shown in Table 1 can be summarized as follows:

1) The carboxy carbon atom is fully retained in the acylium ion  $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus$  (mass shift  $m/z$  43  $\rightarrow$   $m/z$  44 in the MI spectrum

of **7a**). Protonated acetone does not contain the original carboxy carbon atom.

2) From the study of **7b** it is obvious that the  $\alpha$ -methylene group serves as building block for  $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus$  (mass shift  $m/z$  43  $\rightarrow$   $m/z$  44). As shown in Table 1, the methylene deuterium also participates in the formation of protonated acetone ( $m/z$  59 vs.  $m/z$  60). The deuterium atom is exclusively contained in the hydroxy group of the ion, since the CIDI spectrum exclusively yields signals of unlabeled acetone.

3) The third hydrogen atom of the acylium ion is provided by one of the methyl groups of the original *tert*-butyl functionality. The  $[\text{M} - \text{CH}_3]^\oplus$  ion generated from **7c** nicely demonstrates that both the  $\text{CH}_3$  and the  $\text{CD}_3$  group participate with nearly equal probabilities. In the formation of protonated acetone the methyl groups are largely retained (base peak  $m/z$  62). However, the CIDI spectra of the corresponding neutral acetone molecules  $\text{C}_3\text{H}_5\text{D}_3\text{O}$  ( $m/z$  61) and  $\text{C}_3\text{H}_4\text{D}_2\text{O}$  ( $m/z$  60) show the following intensity distribution in the structure-characteristic  $m/z$  46 to  $m/z$  42 region: 46 (6%), 45 (70%), 44 (100%), 43 (40%), and 42 (25%). This indicates that the majority of the neutral acetone molecules are not  $\text{CD}_3\text{COCH}_3$  and  $\text{CD}_2\text{HCOCH}_3$  (which would yield prominent ions at  $m/z$  46 and  $m/z$  45) but rather  $\text{CD}_2\text{HCOCH}_2\text{D}$  and  $\text{CDH}_2\text{COCHD}_2$ . These results are easily explained if prior to dissociation an extensive exchange occurs among the methyl hydrogen atoms via the equilibration  $\mathbf{8} \rightleftharpoons \mathbf{8}'$  proposed in Scheme 3.

4) The MI and CA spectra of **7d** show that the hydrogen atom of the carboxy group is only partially incorporated in the acetyl cation. The resulting  $m/z$  44  $\text{CH}_3\text{D}-\text{C}=\text{O}^\oplus$  ions most likely come from the hydrogen exchange reaction  $\mathbf{8} \rightleftharpoons \mathbf{8}'$  proposed above and not from a direct [1,3]-hydrogen transfer of the hydroxylic hydrogen to the  $\alpha$ -methylene moiety. A confirmation that the neutral  $\text{C}_3\text{H}_5\text{DO}$  formed in the reaction  $m/z$  102  $\rightarrow$   $m/z$  43 is labeled

Table 1. Label distribution for the unimolecular dissociations of mass-selected  $[\text{M} - \text{CH}_3]^\oplus$  ions generated from **7**, **10** and their isotopomers<sup>a)</sup>.

Neutral Precursor	Relative Abundance <sup>b)</sup>								
	$m/z$ 43		$m/z$ 44		$m/z$ 58	$m/z$ 59	$m/z$ 60	$m/z$ 61	$m/z$ 62
	MI	CA	MI	CA	CA	CA	CA	CA	CA
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ( <b>7</b> )	100	100	—	—	—	95	—	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2^{13}\text{CO}_2\text{H}$ ( <b>7a</b> )	—	—	100	100	—	95	—	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{CHDCO}_2\text{H}$ ( <b>7b</b> )	—	10	100	100	—	80	20	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{CD}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ( <b>7c</b> ) <sup>c)</sup>	100	55	94	50	—	—	—	11	100
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{D}$ ( <b>7d</b> )	100	73	22	19	—	—	100	—	—
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ( <b>10</b> )	100	100	—	—	5	35	—	—	—
$\text{CD}_3\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ( <b>10</b> )	100	100	—	—	—	5	35	—	—

<sup>a)</sup> Mass spectra were recorded on the VG ZAB-2F (in Utrecht) and VG ZAB-HF-3F (in Berlin) mass spectrometers. The former is of BE configuration and the latter of BEB configuration (B denotes magnetic and E electric sector). A full description of the two machines is given in Ref. [19]. Briefly,  $[\text{M} - \text{CH}_3]^\oplus$  ions generated by 70 eV electron impact ionization in the ion source are accelerated to 8 keV kinetic energy, mass selected by means of B, and the metastable ion (MI) and collisional activation (CA, collision gas: helium) spectra recorded by scanning of E. All compounds were synthesized by standard laboratory procedures, purified by gas chromatography, and characterized by spectroscopic means.

<sup>b)</sup> Relative abundances are given in % base peak. Note that irrespective of the precursor used no signals at  $m/z$  45 and  $m/z$  46 were recorded (see text for discussion).

<sup>c)</sup> From **7c** upon 70 eV electron impact ionization both  $\text{CH}_3^\cdot$  and  $\text{CD}_3^\cdot$  are eliminated in a ratio of 2:1. In the present context only the data of the mass-selected  $m/z$  104  $[\text{M} - \text{CH}_3]^\oplus$  are of interest.

acetone  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{D}$  and not its enol is evidenced by its CIDI spectrum (losses of  $\text{CH}_3^\ominus$  and  $\text{CH}_2\text{D}^\ominus$  in a 1:1 ratio). If the neutral would have corresponded to the enol form, due to a nonergodic behaviour<sup>[21]</sup>, a markedly different ratio is expected<sup>[21]</sup>.

A feasible mechanism which is in keeping with all experimental findings is given in Scheme 4<sup>[22]</sup>. We first note that all intermediates depicted in this scheme are thermochemically accessible; their enthalpies of formation are well below the energy required for the exit channels a and b. Once **12** is formed ring opening to **13** is feasible, and the fate of the latter species is mechanistically quite intriguing. The «shortest» path would involve the direct enol-ketonization step **13**→**11** via [1,3]-hydrogen migration. If this reaction were to occur, the original carboxy group should be fully retained in the  $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus$  fragment and should act as protonating species in the generation of protonated acetone. The data in Table 1 and the arguments described above are not in line with these requirements. Obviously the energy-demanding direct [1,3]-hydrogen migration<sup>[23]</sup> cannot compete with two successive [1,5]-«proton» migrations<sup>[5]</sup>. In the first one, **13**→**14**, an «acidified» hydrogen of the methyl group is transferred intramolecularly to the terminal carbon atom of the  $\text{C}=\text{C}$  double bond; the latter acts as an intramolecular base. A further [1,5]-proton migration **14**→**11** follows; in this step the original proton of the carboxy group (whose acidity must be significantly increased due to the presence of the positive charge at the carbon atom) is transferred to the  $\text{C}=\text{C}$  double bond. Because of the extensive H/D exchange **8**⇌**8'**, the data presented in Table 1 cannot be used to establish unequivocally

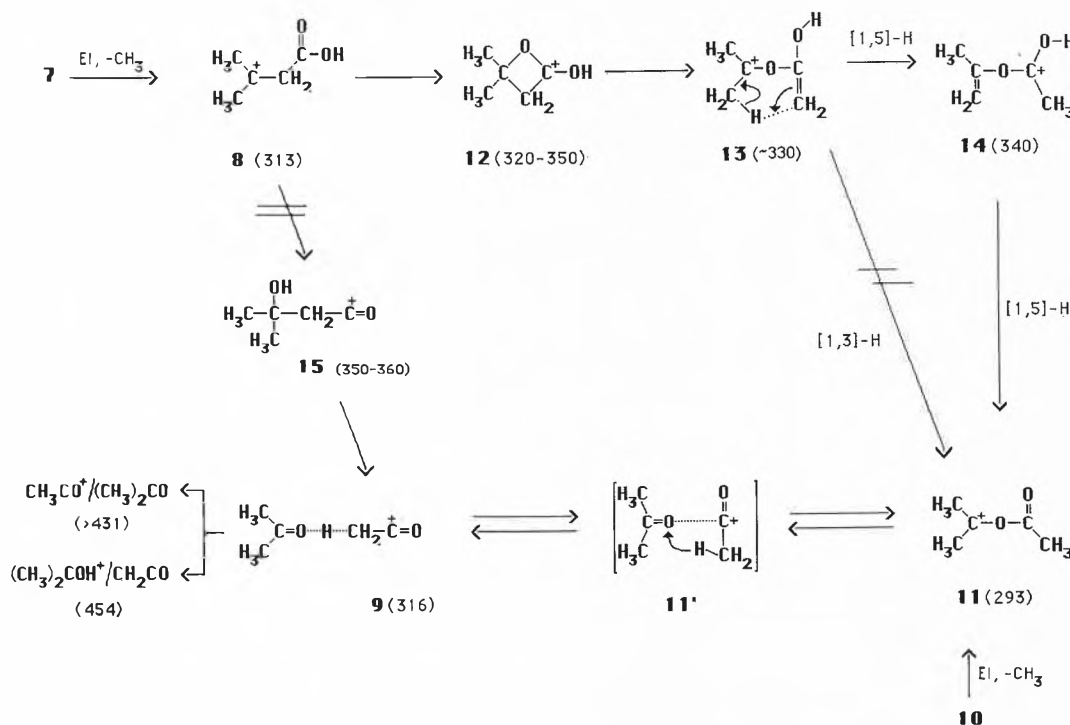
whether the reaction sequence **13**→**14**→**11** is reversible or irreversible. However, the analysis suggests that the forward reaction **13**→**14**→**11** is favoured over the reverse process. This is supported by the fact that the ions generated from **7** lose  $\text{H}_2\text{O}$  whereas those generated from **10** do not; thus **8** is able to rearrange to **11** but not vice versa. Ion **11** serves as the actual precursor for the proton-bound complex **9**. The labeling data for **11** (generated from **10a**) provide evidence that at this stage no further hydrogen exchange processes occur. This may well reflect the fact that the process **11**→**9** is energetically more favoured than the reaction sequence **11**→**14**→**13**. Further support for this conclusion is derived from the study of **11** generated from acetone under the condition of chemical ionization. In fact, from acetone one can generate **11** (presumably via the ion-molecule reaction of  $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus$  – generated by  $\alpha$ -cleavage of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3^\oplus$  – with neutral  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ); the CA spectrum of this mass-selected  $m/z$  101 ion is indeed very similar to the CA spectrum of **11** generated from **10** ( $m/z$  43, 100%;  $m/z$  58, 4%;  $m/z$  59, 20%; and no loss of  $\text{H}_2\text{O}$ ). If one uses perdeuterated acetone as a precursor, the analogous  $m/z$  110 ion gives rise to  $m/z$  46 ( $\text{CD}_3\text{CO}^\oplus$ ) and  $m/z$  66 ( $(\text{CD}_3)_2\text{COD}^\oplus$ ).

The generation of ions **11** from **7**, **10** and the above ion-molecule reaction in acetone satisfactorily accounts for the description of the major dissociation pathway of the metastable ions, i.e. the formation of  $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ , but it does not immediately explain the formation of  $m/z$  59, protonated acetone, in the CA mass spectrum. This observation can, however, readily be explained if an interconversion between ions **11** and the pro-

ton-bound dimer **9** would be possible well below the dissociation limit. The formation of such a proton-bound ion from **11** may be triggered by the expected low energy requirement for the lengthening of the oxygen-to-carbonyl bond (due to hyperconjugative interaction of the CO group with the carbenium centre<sup>[6]</sup>, since this leads to a stable ion-dipole complex of an acetone molecule and an acetyl cation, **11'** (Scheme 4). As a result the expected high energy barrier<sup>[21]</sup> for a [1,3]-hydrogen shift in the covalently bound species may become much lower. The formation of an ion-dipole complex of an acetone molecule and an acetyl cation is favoured by the large dipole moment of acetone,  $2.88 \pm 0.02$  D (water:  $1.85 \pm 0.02$  D). Ab initio calculations on the [vinyl alcohol/water]<sup>⊕⊙</sup> system<sup>[24]</sup> and the [ketene/water]<sup>⊕⊙</sup> system<sup>[25]</sup> have shown that ion-dipole complexes between ionized vinyl alcohol and a water dipole (which has a smaller dipole moment than acetone) have stabilization energies of ca. 60 kJ/mol towards dissociation and that they can easily interconvert with  $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ -bridged ions such as  $[\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{C}(\text{H})=\text{CHOH}]^\oplus$ . Such  $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{OH}_2$ -bridged species have a relatively short C-H bond (typically 1.08 Å) and a much longer H-OH<sub>2</sub> bond (typically 1.84 Å), and the C-H hydrogen atom does not exchange with the hydrogen atoms of the  $\cdots\text{OH}_2$  moiety. By analogy with this system it seems likely that at internal energies well below the dissociation limit of **11** the fraction of the  $m/z$  101 ions **11** having sufficient internal energy interconvert with the proton-bound structure **9** as depicted in Scheme 4.

Our proposal involves that the initial «oxygen» transfer occurs via **8**→**12** and not via a [1,3]-hydroxyl migration<sup>[26]</sup>

Scheme 4



**8** → **15** → **9**. This pathway cannot immediately be rejected on the basis of the labeling experiments because of the extensive H/D exchange between the hydroxy and methyl hydrogen atoms. However, we feel it is unlikely to compete with our proposed pathway for the following reasons: (a) the isomerization step **8** → **15** involves the ether-protonated  $\beta$ -isovalerolactone as an intermediate which is considerably higher in energy than the carbonyl-protonated lactone **12**; (b) the isomerization step **15** → **9** requires a [1,3]-H shift, the energy demand of which, in contrast to the step **11** → **9**, is not lowered by ion-dipole stabilization. One could also argue that the step **15** → **9** involves a [1,5]-H transfer to the carbonyl oxygen with concomitant cleavage of the C(OH)-C(H<sub>2</sub>) bond, yielding the proton-bound ion [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=O...H...O=C=CH<sub>3</sub>]<sup>⊕</sup>. This ion is only expected to yield (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COH<sup>⊕</sup> + CH<sub>2</sub>CO in its MI spectrum since the energy requirement for CH<sub>2</sub>=COH<sup>⊕</sup> + (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO exceeds that for the first process by 158 kJ/mol<sup>[27]</sup>.

Finally it is of interest to note that the  $\beta$ -ketocarbenium ion **8** and the protonated lactone ion **12** (Scheme 4) have also been generated in solution: upon hydrolysis  $\beta$ -isovalerolactone yields (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)CH<sub>2</sub>COOH, via ring opening of **12** by an A<sub>Al</sub>1 mechanism to give **8**, followed by the addition of H<sub>2</sub>O<sup>[28]</sup>.

Received: April 11, 1988 [FC 139]

- [1] For reviews see: a) H. Schwarz, *Adv. Mass Spectrom.* (1986) 13; b) S. Hammerum, *Mass Spectrom. Rev.* 7 (1988) 123.  
 [2] P. Vogel: *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam (1985), chapter 8.6.  
 [3] D. Berner, H. Dahn, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2538.  
 [4] For reviews see: a) Ref.<sup>[1b]</sup>; b) T. H. Morton, *Tetrahedron* 38 (1982) 3195; c) D. J. McAdoo, *Mass Spectrom. Rev.*, in press. - For more publications and further references on this subject see, for example: d) U. Filges, Dissertation, Universität Bielefeld (1986); e) M. Masur, A. Sprafka, H.-F. Grützmacher, *Org. Mass Spectrom.* 22 (1987) 307; f) B. L. M. van Baar, J. K. Terlouw, S. Akkōk, W. Zummack, H. Schwarz, *Int. J. Mass*

- Spectrom. Ion Proc.* 81 (1987) 217; g) N. Heinrich, Dissertation, Technische Universität Berlin, D83 (1987); h) N. Heinrich, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 79 (1987) 295; i) G. Bouchoux, Y. Hoppiliard, P. Longevialle, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1 (1987) 94; j) N. Heinrich, J. Schmidt, H. Schwarz, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1317; k) T. Drewello, N. Heinrich, W. P. M. Maas, N. M. M. Nibbering, T. Weiske, H. Schwarz, *ibid.* 109 (1987) 4810; l) D. J. McAdoo, C. E. Hudson, M. Skiepal, E. Broido, L. L. Griffin, *ibid.* 109 (1987) 7648; m) J. C. Traeger, C. E. Hudson, D. J. McAdoo, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 82 (1988) 101; n) U. Filges, H.-F. Grützmacher, *ibid.* 83 (1988) 111; o) N. Heinrich, F. Louage, C. Lifshitz, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, in press; p) P. C. Burgers, C. E. C. A. Hop, R. Postma, P. J. A. Ruttink, J. K. Terlouw, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7315; q) B. L. M. van Baar, P. C. Burgers, J. L. Holmes, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.* 23 (1988), 355; r) N. Heinrich, H. Schwarz, in J. P. Maier (Ed.): *Ion and Cluster Ion Spectroscopy and Structure*, Elsevier, Amsterdam, in press.  
 [5] For many examples of [1,n]-hydride migrations to carbenium centres see Ref.<sup>[2]</sup>.  
 [6]  $\Delta H_f^\ominus[(CH_3)_2C-CH_2COOH^{\oplus\ominus}] = 448$  kJ/mol<sup>[7a]</sup>,  $\Delta H_f^\ominus[(CH_3)_2C^{\oplus}] = 142$  kJ/mol<sup>[7b]</sup>,  $\Delta H_f^\ominus[(CH_3)_2C^{\oplus}-CH_2COOH, \mathbf{8}] = 313$  kJ/mol. The heat of formation of **8** has been estimated using:  $\Delta H_f^\ominus[(CH_3)_2C^{\oplus}-CH_2CH_3] = 673$  kJ/mol<sup>[7c]</sup>,  $\Delta H_f^\ominus[(CH_3)_2CH-CH_2CH_3] = -155$  kJ/mol<sup>[7d]</sup>,  $\Delta H_f^\ominus[(CH_3)_2CH-CH_2COOH] = -515$  kJ/mol<sup>[7d]</sup>.  
 [7] a) J. L. Holmes, M. Fingas, F. P. Lossing, *Can. J. Chem.* 59 (1981) 80; b) H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner, J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 6 (1977) suppl. 1; c) F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7526; d) J. B. Pedley, J. Rylance: *Sussex-NPL Computer Analyzed Thermochemical Data; Organic and Organometallic Compounds*, University of Sussex (1977).  
 [8] See Ref.<sup>[2]</sup>, chapter 7.9.  
 [9] CIDI = Collision Induced Dissociative Ionization<sup>[10]</sup>; NRMS = Neutralization Reionization Mass Spectrometry<sup>[11]</sup>.  
 [10] P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. K. Terlouw, *Chem. Phys. Lett.* 102 (1983) 1.  
 [11] For recent reviews see: a) C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *Chem. Rev.* 87 (1987) 405; b) J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 805.  
 [12] J. W. Larson, T. B. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6255.  
 [13] S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 13 (1984) 695.  
 [14]  $\Delta H_f^\ominus[(CH_3)_2CO^{\oplus}] = 648$  kJ/mol<sup>[15a]</sup>,  $\Delta H_f^\ominus[(CH_3)_2CO] = -217$  kJ/mol<sup>[13]</sup>,  $\Delta H_f^\ominus[(CH_3)_2COH^{\oplus}] = 502$  kJ/mol<sup>[15b]</sup>,  $\Delta H_f^\ominus[CH_2CO] = -48$  kJ/mol<sup>[13]</sup>; note that the energy difference between process a and b gets smaller if  $\Delta H_f^\ominus[(CH_3)_2CO^{\oplus}] = 657$  kJ/mol is used, based on  $PA[CH_2CO]$ <sup>[13]</sup>.  
 [15] a) J. L. Holmes, personal communication; b) J. L. Holmes, F. P. Lossing, *Can. J. Chem.* 60 (1982) 2365.  
 [16] a) R. G. Cooks, T. L. Kruger, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1279; b) S. A. McLuckey, D. Cameron, R. G. Cooks, *ibid.* 103 (1981) 1313.  
 [17]  $\Delta H_f^\ominus[(CH_3)_3C-OC(O)CH_3^{\oplus\ominus}] = 430$  kJ/mol, estimated from  $\Delta H_f^\ominus[(CH_3)_3C-OC(O)CH_3, \mathbf{10}] = -525$  kJ/mol<sup>[18a]</sup> and  $IE[\mathbf{10}] = 9.9$  eV<sup>[18b]</sup>;  $\Delta H_f^\ominus[(CH_3)_2C^{\oplus}(CH_3)_2, \mathbf{11}] = 293$  kJ/mol, estimated, using  $\Delta H_f^\ominus[(CH_3)_2CH-OH] = -272$  kJ/mol<sup>[7d]</sup>,  $\Delta H_f^\ominus[(CH_3)_2CH-OC(O)CH_3] = -481$  kJ/mol<sup>[7d]</sup>, and  $\Delta H_f^\ominus[(CH_3)_2C^{\oplus}-OH] = 502$  kJ/mol<sup>[15b]</sup>; hence  $\Delta H_f^\ominus[\mathbf{11}] + \Delta H_f^\ominus[CH_3^{\oplus}] = 435$  kJ/mol.  
 [18] a) S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, Wiley-Interscience, New York (1976); b) *Ionization Potential and Appearance Potential Measurements, 1971-1981*, NSRDS-NBS 71 (1982).  
 [19] a) R. P. Morgan, J. H. Bateman, R. H. Bateman, B. N. Green, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 28 (1978) 171; b) J. K. Terlouw, T. Weiske, H. Schwarz, J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* 21 (1986) 665.  
 [20] For the generation and characterization of hydroxy-protonated acids, RC(O)OH<sub>2</sub><sup>⊕</sup>, analogues to **17**, see: C. G. De Koster, J. K. Terlouw, K. Levens, H. Halim, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 61 (1984) 87.  
 [21] See Ref.<sup>[4a]</sup> and many references cited therein.  
 [22] Heats of formation of the species, given in parentheses in kJ/mol, if not already referred to, were estimated using the following data:  $\Delta H_f^\ominus[\mathbf{12}]$  was obtained from  $\Delta H_f^\ominus[\beta,\beta\text{-dimethyl}\beta\text{-propiolactone}] = -362$  kJ/mol, by additivity<sup>[18a]</sup> and from proton affinities ( $PA$ ) of small organic acids and esters ( $PA$  of lactones are unknown).  $PA$  of small organic acids and esters are in the range of 820-850 kJ/mol<sup>[13]</sup>; hence  $\Delta H_f^\ominus[\mathbf{12}] = 320-350$  kJ/mol. Ion **13** differs from **11** in that the neutral keto moiety is replaced by the thermodynamically less favourable neutral enol moiety<sup>[23]</sup>. Thus  $\Delta H_f^\ominus[\mathbf{13}]$  is expected to be higher than  $\Delta H_f^\ominus[\mathbf{11}]$  by  $\approx 40$  kJ/mol, the enthalpy difference between CH<sub>3</sub>CHO and H<sub>2</sub>C=CHOH (J. L. Holmes, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2648);  $\Delta H_f^\ominus[\mathbf{14}] = 340$  kJ/mol was estimated using the following data:  $\Delta H_f^\ominus[H_2C=C(CH_3)-OC(O)CH_3] = -351$  kJ/mol<sup>[7d]</sup>,  $PA[H_2C=C(CH_3)-OC(O)CH_3] \approx PA[(CH_3)_2CH-OC(O)CH_3] = 839$  kJ/mol<sup>[13]</sup>;  $\Delta H_f^\ominus[\mathbf{15}]$  was estimated as 350-360 kJ/mol from  $\Delta H_f^\ominus[(CH_3)_2CO^{\oplus}]$  and applying the technique and graph in Ref.<sup>[15b]</sup>.  
 [23] For many examples and further references see: N. Heinrich, W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 593.  
 [24] R. Postma, S. P. van Helden, J. H. van Lenthe, P. J. A. Ruttink, J. K. Terlouw, J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* 23 (1988), in press.  
 [25] R. Postma, P. J. A. Ruttink, J. K. Terlouw, J. L. Holmes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 683.  
 [26] Examples on [1,3]-OH migration are reported in: B. Ciommer, H. Schwarz, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1307.  
 [27] Using  $\Delta H_f^\ominus[CH_2=COH^{\oplus}] = 898$  kJ/mol: R. Nobes, L. Radom, *Org. Mass Spectrom.* 21 (1986) 407.  
 [28] H. T. Liang, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3585.

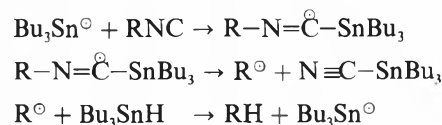
# Neue Methode zur reductiven Desaminierung primärer aliphatischer Amine\*\*

Thomas Wirth und Christoph Rüchardt\*

**Abstract:** A new method for reductive deamination of primary aliphatic amines via tributyltin hydride reduction of aromatic imidoyl chlorides is reported. Good yields of hydrocarbons were obtained from benzylamines and cyclohexylamine, but not from 1-alkylamines.

Die selektive Substitution primärer Aminogruppen durch Wasserstoffatome ist in der Naturstoffchemie eine häufig benötigte Reaktion. Mit wenigen Ausnahmen verlaufen die bekannten Desaminierungsreaktionen über ionische Zwischenstufen<sup>[1-6]</sup>. Reaktionen, an welchen Ionen beteiligt sind, haben aber oft Nachteile wie z. B. ein stark saures oder alkalisches Reaktionsmedium, Empfindlichkeit gegen sterische Hinderung, unerwünschte Eliminierungen und eine geringe Chemo-selektivität.

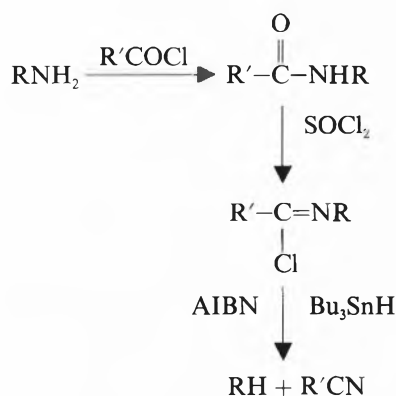
Eine Alternative dazu beschreiben *Barton* und *Motherwell* in der radikalinduzierten «Desaminierung» von Isocyaniden, Isothiocyanaten oder Isoselenocyanaten unter Verwendung von Tributylzinnhydrid und 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN)<sup>[7]</sup>. Für den Reaktionsverlauf schlagen die Autoren bei diesen Verfahren Radikalketten unter Beteiligung von Imidoylradikalen<sup>[8,9]</sup> vor.



In jüngerer Zeit wurde das Auftreten von Imidoylradikalen und deren C-N-Bindungsspaltung auch als radikalische Variante der Isonitril-Nitril-Umlagerung tertiärer Isocyanide vorgeschlagen<sup>[10]</sup>. Dies führte zur Überlegung, eine radikalische Desaminierung von Imidoylchloriden mit Tributylzinnhydrid und AIBN zu versuchen.

\* Korrespondenz: Prof. Dr. C. Rüchardt  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Albert-Ludwigs-Universität  
Albertstrasse 21, D-7800 Freiburg i. Br.  
(Bundesrepublik Deutschland)

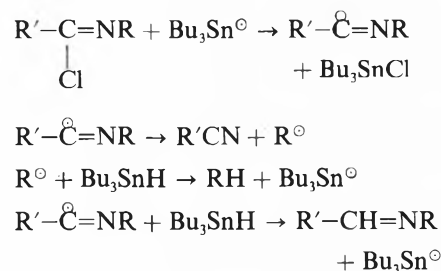
\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



(R = Alkyl, R' = Aryl)

Da die Umsetzungen der Imidoylchloride bisher als rein ionische Chemie beschrieben werden<sup>[11]</sup>, sollte diese Verbindungsklasse somit erstmalig einer radikalischen Reaktion zugänglich gemacht werden.

Unser Synthesekonzept sah vor, aus Imidoylchloriden mit Stannylnradikalen die entsprechenden Imidoylradikale zu erzeugen. Bei ausreichend hoher Reaktionstemperatur sollte deren Fragmentierung zu Nitril und Alkylradikal erfolgen<sup>[10]</sup>. Letzteres wird dann durch Tributylzinnhydrid zum Kohlenwasserstoff reduziert unter Rückbildung des kettenträgenden Stannylnradikals.



Die Imidoylchloride liessen sich durch Umsetzung der Amide aromatischer Car-

bonsäuren mit Chlorierungsmitteln (SOCl<sub>2</sub>, PCl<sub>3</sub>) herstellen<sup>[12-14]</sup>. Als kritisch erwies sich mitunter die Reaktionstemperatur, da bei zu hoch gewählten Temperaturen thermische Zersetzung von bereits gebildetem Imidoylchlorid (von-Braun-Reaktion)<sup>[11]</sup> zu den entsprechenden Nitrilen und Halogenverbindungen führte.

Zur Umsetzung der Imidoylchloride mit Tributylzinnhydrid in Gegenwart von AIBN wurden diese in einem aromatischen Kohlenwasserstoff gelöst. Unter Rühren wurde sodann eine Lösung von Bu<sub>3</sub>SnH und AIBN in dem gleichen Lösungsmittel zugetropft. Bei der qualitativen und quantitativen Analyse der Reaktionsprodukte mittels Gaschromatographie (siehe Tabelle 1) wurden neben den erwarteten Produkten Kohlenwasserstoff und Benzotrinitril jeweils auch Schiff-Basen gefunden. Das Ausbeuteverhältnis von Kohlenwasserstoff zu Schiff-Base zeigte eine starke Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der Konzentration an Tributylzinnhydrid in der Lösung (d. h. von Zutropfzeit und Lösungsmittelvolumen, siehe Tabelle 1). Durch die Wahl hoher Reaktionstemperaturen und niedriger Stannankonzentrationen in der Reaktionslösung liess sich die Bildung der Schiff-Basen zurückdrängen und somit die Ausbeute an Kohlenwasserstoff deutlich erhöhen. Als Ursache für das Entstehen der Schiff-Basen ist die Reduktion der Imidoylradikale mit Tributylzinnhydrid zu vermuten, die mit der Zerfallsreaktion der Imidoylradikale konkurriert. Die alternative Interpretation der Hydridübertragung auf das Imidoylchlorid oder ein daraus gebildetes Nitriliumsalz erscheint weniger plausibel, weil die Ausbeute an Kohlenwasserstoff mit abnehmender Stannankonzentration zunimmt. Dies wird von der Beobachtung gestützt, dass Elektronenacceptor- sowie Elektronendonator-Substituenten am Phenylrest (siehe Tabelle 1) keinen Einfluss auf das Produktverhältnis bewirken. Die Geschwindigkeit der ionischen Hydridübertragung sollte aber stark von der Substitution beeinflusst werden.

Eingegangen am 10. Mai 1988 [FC 140]

- [1] A. Nickon, A. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 1152.
- [2] C. L. Bumgardner, K. J. Martin, J. P. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 97.
- [3] R. O. Hutchins, F. Cistone, B. Goldsmith, P. Heuman, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2018.
- [4] G. A. Doldouras, J. Koolonitsch, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 341.
- [5] I. Ugi, F. Bodesheim, *Chem. Ber.* 94 (1961) 1157.
- [6] W. Bucher, R. Dufaux, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1157; G. E. Niznik, H. M. Walborsky, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2396.
- [7] D. H. R. Barton, G. Bringmann, G. Lamotte, R. S. H. Motherwell, W. B. Motherwell, *Tetrahedron Lett.* 20 (1979) 2291; D. H. R. Barton, W. B. Motherwell, in B. M. Trost, C. R. Hutchinson (Ed.): *Organic Synthesis Today and Tomorrow*,

Tabelle 1. Umsetzung der Imidoylchloride R'CCl=NR mit ca. 1.5 Moläquivalent Tributylzinnhydrid in Gegenwart von AIBN<sup>a)</sup>.

R'	R	Solvens	Vorlage [mL]	Zugabe [mL]	T [°C]	t [min]	Produkte [%] <sup>b)</sup>		
							R'CN	RH	R'CH=NR
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	Benzol	20	20	90	60	76.5	74.4	10.1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	Benzol	20	20	90	60	81.9	82.2	8.7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCH <sub>2</sub>	Xylol	200	50	140	150	42.5	8.2	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Benzol	20	20	90	60	2.4	2.4	93.6
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Xylol	400	100	140	300	38.0	36.8	17.9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Toluol	20	20	110	60	26.8	23.6	25.2
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Toluol	20	20	110	60	24.7	22.8	24.9
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Toluol	20	20	110	60	23.1	22.6	24.1
2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Toluol	20	20	110	60	22.6	21.9	27.1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Xylol	400	100	140	300	62.7	59.7	8.4

<sup>a)</sup> Reaktionen mit ca. 5 mmol Imidoylchlorid in Gegenwart von 0.2 g AIBN.

<sup>b)</sup> Ausbeuten gaschromatographisch bestimmt.

- Pergamon Press, Oxford (1981), p. 1.
- [8] H. Ohta, K. Tokumaru, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1970) 1601.
- [9] N. C. Danen, C. T. West, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6872.
- [10] M. Meier, C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4671; M. Meier, B. Müller, C. Rüchardt, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 648.
- [11] G. Tennant, in I. O. Sutherland (Ed.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford (1979), p. 385.
- [12] R. Bonnett, «Imidoyl Halides», in S. Patai (Ed.): *Chemistry of C-N Double Bond*, Vol. 7, Wiley, New York (1970), p. 598.
- [13] H. Ulrich: *The Chemistry of Imidoyl Halides*, Plenum Press, New York (1968).
- [14] I. Ugi, F. Beck, U. Fetzer, *Chem. Ber.* 95 (1962) 126.

## The Mechanism of the Photodissociation of 1-(Chloromethyl)naphthalene in Solution\*\*

Lorenzo van Haelst, Edwin Haselbach, and Paul Suppan\*

**Abstract:** The title compound (**1**) dissociates homolytically from its lowest triplet excited state as well as from its first and second singlet excited states, in competition with internal conversion. The large resonance stabilization energy of the naphthylmethyl radical is an important factor in the energy balance.

The photoinduced homolytic dissociation of the C–X bond in halogen-substituted aromatic molecules (X = Cl, Br, I, but not F) is a well-known reaction of practical importance<sup>[1]</sup>. The energy balance and the detailed mechanism of the dissociation of chloro-arenes are however still rather mysterious in many cases; the aryl–X bond dissociation energy of 94.5 kcal/mol is higher than the excited state energies of the lowest singlet and triplet states of naphthalene-type molecules for instance, and for this (and other) reasons reaction originating from upper excited state has been postulated<sup>[2]</sup>.

The photoinduced dissociation of chloromethyl-naphthalenes is much more efficient than that of chloronaphthalenes in spite of the presence of an «insulating» methylene group between the aromatic  $\pi$ -system and the C–Cl bond. The bond dissociation energy can be expected to be

close to that of aliphatic chloro-compounds, of around 81 kcal/mol for CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>Cl; still too high for a naphthalene-like lowest triplet state (52 kcal/mol) or even singlet state ( $\approx$  75 kcal/mol). Again, reaction through upper excited states such as triplet  $\sigma$ - $\sigma^*$  has been suggested.

The photophysics of haloaromatics is complicated by the heavy atom effect which is known to enhance triplet yields and to reduce the fluorescence yields and lifetimes. In this respect the chloromethyl-naphthalenes are remarkable in having excitation wavelength dependent fluorescence quantum yields: irradiation in the second absorption band ( $S_0 \rightarrow S_2$ ) gives a much lower fluorescence yield than excitation in the  $S_0 \rightarrow S_1$  band, and this has been explained in terms of enhanced intersystem crossing from  $S_2$  to a dissociative upper triplet state of  $\sigma$ - $\sigma^*$  type<sup>[2]</sup>.

A number of difficulties arise with the mechanisms suggested so far. In the first place, chloronaphthalenes do not show such excitation wavelength dependence of the fluorescence yield, although the heavy atom effect should be even greater owing to the proximity of the Cl atom and the aromatic ring. In the second place, it is established that in molecules in which the

halogen atom is separated from the aromatic system by more than one methylene group dissociation is inefficient: in the molecules of the type Cl–Ph–O–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–Br the stronger Cl–Ph bond breaks in preference to the much weaker aliphatic C–Br bond ( $\approx$  68 kcal/mol)<sup>[3]</sup>. This observation throws doubt on the involvement of upper  $\sigma$ - $\sigma^*$  triplet states, since intramolecular energy transfer in such small molecules is very fast (as shown for instance in the case of a benzophenone linked to a naphthalene through a short aliphatic chain)<sup>[4]</sup>. Since energy transfer to a dissociative C–Br  $\sigma$ - $\sigma^*$  state does not take place in competition with the rate of Cl–Ph homolytic dissociation, it appears that the dissociation process involves directly the aromatic  $\pi$ - $\pi^*$  states.

We report here the results of a detailed study of the photophysics and photochemistry of 1-(chloromethyl)naphthalene (**1**); it is concluded that molecules of this type (Ar–CH<sub>2</sub>X) are in a class of their own, distinct from either Ar–X or Ar–(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X species ( $n > 1$ ) because of the aromatic free radical stabilization energy.

### 1. Photochemistry of 1-(chloromethyl)naphthalene

The photochemical reaction of **1** is readily followed in aerated dilute solutions through the change in the absorption spectrum. This shows good isobestic points from which it can be concluded that the overall reaction mechanism remains unchanged throughout the irradiation (Fig. 1).

Separation of the components of the irradiated solution (in *n*-heptane solvent, aerated) by thin layer chromatography shows that the major product is 1-naphthaldehyde, formed in nearly quantitative yield from **1**, although some other very minor products are present as well (Fig. 2).

\* Correspondence: Prof. Dr. P. Suppan  
Institut de Chimie Physique de l'Université  
Pérolles, CH-1700 Fribourg

\*\* Acknowledgement: This work is part of project No. 2.044-0.86 of the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

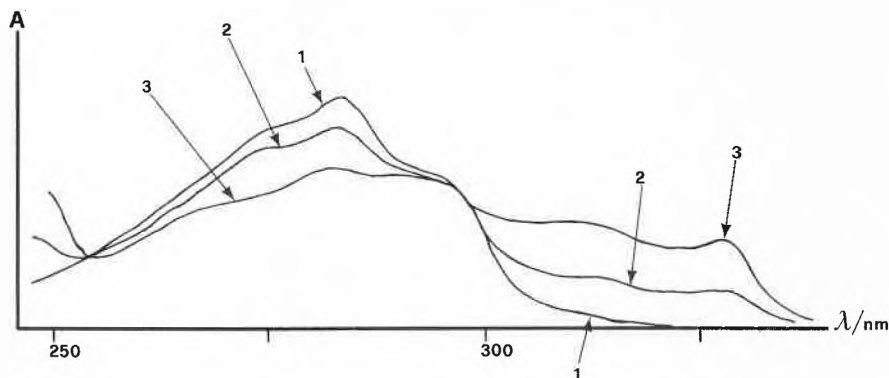


Fig. 1. Changes in the absorption spectrum of an aerated solution of 1-(chloromethyl)naphthalene in the course of irradiation.

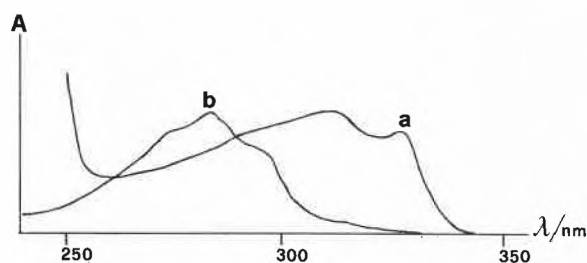


Fig. 2. Absorption spectra of the major (a) and minor (b) photoproducts following irradiation of an aerated solution of 1-(chloromethyl)naphthalene.

The quantum yield of disappearance of **1** has been measured at several wavelengths corresponding to the lines of the mercury arc; the light intensities being determined by means of an actinometer solution of anthraquinone in ethanol (degassed). The differences are probably not significant within the limits of error associated with such measurements, and it is noteworthy that the reactivity is at least as great at the longest irradiation wavelength as at the shorter ones (Table 1).

The reaction sequence can be described as the primary homolytic dissociation of **1** to produce a chlorine atom and a (1-naphthyl)methyl radical which reacts with molecular oxygen (around  $10^{-3}$  M) to form the naphthaldehyde (Scheme 1).

If the solution is degassed the change in the absorption spectrum is different and much slower; there is no increase in absorption in the 300–330 nm region due to naphthaldehyde, but a naphthalene-like fluorescence develops in the course of ir-

#### Scheme 1

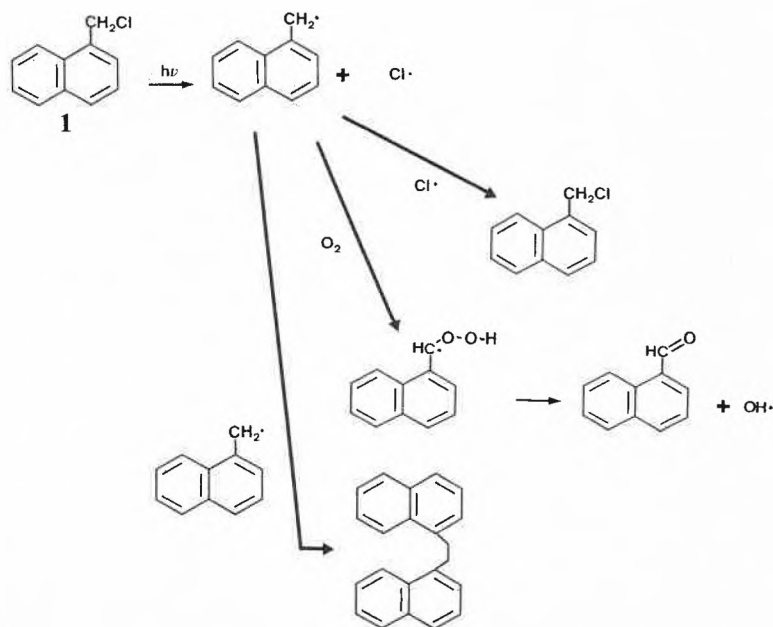


Table 1. Quantum yields of disappearance of aerated solution of 1-(chloromethyl)naphthalene in *n*-heptane at various wavelengths.

Wavelength [nm]	Photon flux [ $s^{-1}$ ]	Quantum yield
313	$1.1 \times 10^{14}$	0.72
296	$3.7 \times 10^{13}$	0.48
265	$9.0 \times 10^{12}$	0.61

radiation. This can be explained by the formation of the naphthylmethyl dimer which must have an absorption spectrum very similar to that of **1** and a fluorescence efficiency similar to that of naphthalene itself (0.23).

The recombination of the naphthylmethyl radical with a Cl atom to reform the starting material may also reduce the observed quantum yield. It is clear that molecular oxygen acts as a radical scavenger which prevents such radical recombination processes, although it would not affect geminate recombinations in the solvent cage prior to separation and diffusion of the radicals.

The homolytic dissociation of **1** can be sensitized by benzophenone ( $E_T = 69$  kcal/mol) in aerated benzene solution; a relatively high concentration of **1** must be used to minimize the quenching effect of molecular oxygen on benzophenone triplets, as well as to ensure that energy transfer to **1** is at least ten times faster than the unimolecular (or pseudo-unimolecular) decay of triplet benzophenone in benzene. This decay time is of 5  $\mu s$  from flash photolysis measurements, so that concentrations of **1** in excess of  $10^{-3}$  M were used, with irradiation at 365 nm **1** does not absorb. The quantum yield of disappearance of **1** is found to be close to unity.

Quenching of the photoinduced dissociation of **1** has been observed with very high concentrations of *cis*-piperylene ( $E_T = 57$  kcal/mol). The reaction quantum yield is approximately halved with a 2 M concentration of quencher, and it can be concluded that around 50% of the reaction must originate from quenchable triplet states. Although this is most likely to be the lowest state  $T_1$ , the participation of upper triplets cannot be excluded since with such high quencher concentrations static quenching becomes a definite possibility.

#### 2. Photophysics of 1-(chloromethyl)naphthalene

The absorption spectrum of **1** is very similar to that of 1-methylnaphthalene, with the  $S_0 \rightarrow S_1$  ( ${}^1L_b$ ) transition near 320 nm and the  $S_0 \rightarrow S_2$  ( ${}^1L_a$ ) transition near 300 nm. The first transition is very weak, being symmetry-forbidden in naphthalene itself, and the natural radiative lifetime of  $S_1$  is of the order of 100 ns. The fluorescence emission  $S_1 \rightarrow S_0$  is very weak and for this reason difficult to record accurately against the background of Raman

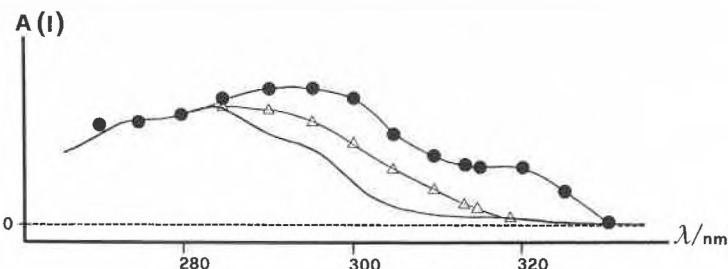


Fig. 3 Comparison of the absorption spectrum of 1-(chloromethyl)naphthalene (—) with its corrected fluorescence excitation spectrum (●) and corrected low-temperature phosphorescence excitation spectrum (Δ).

scattering and solvent fluorescence blank, but it is similar to that of 1-methylnaphthalene. With excitation at 265 nm in  $S_2$  the fluorescence intensity is very much lower, the observed emission quantum yields being  $1.3 \times 10^{-2}$  for excitation at 313 nm and  $\approx 10^{-3}$  for excitation at 265 nm. This confirms the previously reported finding that the corrected fluorescence excitation spectrum of **1** does not correspond to its absorption spectrum<sup>[2]</sup> (Fig. 3).

The phosphorescence spectrum of **1** recorded in ethanol glass at 77 K is similar to that of 1-methylnaphthalene with the 0-0 transition at 484 nm; the phosphorescence quantum yield is much higher than that of naphthalene, being 0.14 for excitation at 313 nm (measured with respect to an internal standard of benzophenone for which a phosphorescence quantum yield of 0.71 is assumed).

The corrected phosphorescence excitation spectrum of **1** follows fairly closely the absorption spectrum, unlike the room temperature fluorescence excitation spectrum; the phosphorescence quantum yields are similar for excitation at 313 and 265 nm (that is, in  $S_1$  and  $S_2$ ), although there is evidence for some enhancement of quantum yield for excitation near 300 nm.

The contrast between the fluorescence properties of naphthalene, chloronaphthalenes, and chloromethyl-naphthalenes is striking: the absorption spectra are very similar and fluorescence always originates from the lowest excited singlet state,  $S_1$ , but the fluorescence quantum yields and lifetimes vary by several orders of magnitude<sup>[2]</sup>:

naphthalene	95 ns
1-chloronaphthalene	2.4
2-chloronaphthalene	3.3
1-(chloromethyl)naphthalene	0.5

In addition, there is a remarkable difference in the fluorescence excitation spectra between naphthalene and chloronaphthalenes on the one hand, and chloromethyl-naphthalenes on the other hand: the former follow «Vavilov's rule», that is the fluorescence quantum yield is independent of excitation wavelength; whereas the latter hardly fluoresce at all

when excitation promotes the molecule to the second excited state,  $S_2$ , while fluorescence is observed with quantum yields of the order of  $10^{-2}$  for excitation in the first absorption band (an order of magnitude higher than for  $S_0 \rightarrow S_2$  excitation).

Some of these effects may be ascribed to the heavy atom effect which increases the rate of all intersystem crossings, but this is probably not a sufficient explanation for the differences between chloronaphthalenes and chloromethyl-naphthalenes which share the same heavy atom Cl. It must also be stressed that Cl is at the borderline of the definition of a «heavy» atom in photophysics, and it is difficult to understand why it should enhance intersystem crossing from the second singlet state  $S_2$  to some dissociative triplet state in chloromethyl-naphthalenes but not in chloronaphthalenes in which the heavy atom is closer to the aromatic system.

The most likely explanation for the photophysical and photochemical properties of chloromethyl-naphthalenes is that all its excited states are to some extent dissociative, even the lowest triplet state. This results from the particularly favourable energetics of the homolytic dissociation in these molecules, owing to the stabilization energy of the naphthylmethyl radical compared to the naphthyl radical.

This resonance stabilization energy  $E_{res}$  is estimated to be around 15 kcal/mol for naphthylmethyl-type radicals<sup>[5]</sup>, and taking this into account it can be concluded that homolytic dissociation is energetically allowed in the excited singlet states and only very slightly unfavorable in the lowest triplet state:

$$S_1: E(C-Cl) - E^*(S_1) - E_{res} = 80 - 91 - 15 = -34 \text{ kcal/mol}$$

$$T_1: E(C-Cl) - E^*(T_1) - E_{res} = 80 - 61 - 15 = +4 \text{ kcal/mol}$$

The low fluorescence quantum yield for excitation into the  $S_1$  state is therefore ascribed to ultra-fast homolytic dissociation in that state, rather than to enhanced intersystem crossing. The fate of the chlorine atom and the free radical depends however on the multiplicity of the dissociative state: in the case of singlet state reactions the geminate recombination of these species may provide an energy-wasting process without observable overall photochemistry, whereas such geminate recombination is improbable when the radicals are formed in a triplet state. Although it has not been possible to measure the actual rate constant of dissociation in the  $S_2$  excited state, this must be of the order  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  since it competes efficiently with internal conversion.

The low fluorescence quantum yield of around  $10^{-2}$  for excitation into  $S_1$  compared to the fluorescence quantum yield of naphthalene is therefore attributed essentially to dissociation from this state, and to a lesser extent to the enhancement of intersystem crossing through the heavy atom effect. Fig. 4 summarizes our interpretation of these results, considering only the three relevant excited states  $S_1$ ,  $S_2$ , and  $T_1$ .

These states are all  $\pi-\pi^*$  states similar to those of naphthalene, and there is no need to introduce hypothetical  $\sigma-\sigma^*$

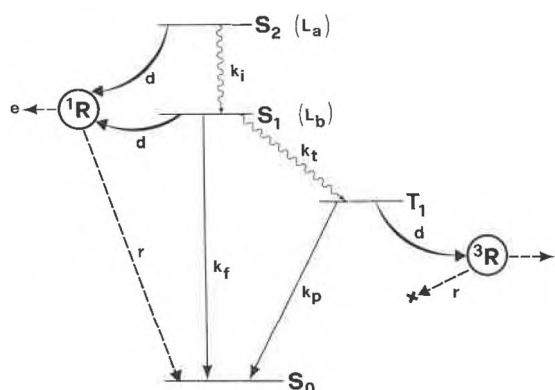


Fig. 4. Energy level diagram and deactivation pathways of 1-(chloromethyl)naphthalene. d: Homolytic dissociation  $RCl \rightarrow R^\bullet + Cl^\bullet$ ; e: escape of these radicals from the solvent cage; r: geminate recombination of these radicals;  $^1R$ : geminate radical pair formed in a singlet state;  $^3R$ : geminate radical pair formed in a triplet state.

states for which there is no spectroscopic evidence in the wavelength region concerned in this work.

Excitation at long wavelength (into  $S_1$ ) results in approximately 50% homolytic dissociation and 50% intersystem crossing, the fluorescence quantum yield of 1% being neglected. All the triplets dissociate and the radicals separate from the cage and react (e.g. with oxygen), but the majority ( $\approx 35\%$ ) of the singlets form radicals which recombine prior to separation to reform the starting material.

Excitation at short wavelength (into  $S_2$ ) results in very efficient dissociation (90%) in competition with internal conversion to  $S_1$ . The triplet yield is therefore low (some 5%) and the geminate recombination of the radicals formed through  $S_2$  reduces the observed overall reaction quantum yield.

The fact that the phosphorescence quantum yield observed in a low temperature rigid matrix is the same for excitation

into  $S_1$  and  $S_2$  seems to imply a temperature dependence of the dissociation rate constant, but this has not been investigated in this work. It is unlikely that the dissociation process itself could be suppressed simply by the rigidity of the matrix, since many examples are known of solid state dissociations<sup>[6]</sup>. The geminate recombination would undoubtedly become very important, but this would then provide an energy-wasting path and would be expected to decrease greatly the phosphorescence quantum yield when excitation promotes the molecule to the  $S_2$  state.

#### Conclusions:

The photophysical and photochemical properties of 1-(chloromethyl)-naphthalene are quite distinct from those of chloronaphthalene on the one hand and of naphthalenes substituted with a chlorine atom on more remote aliphatic

groups on the other hand. When the halogen atom is part of the first saturated group linked to an aromatic system, the stabilization energy of the free radical formed by homolytic dissociation is exceptionally large, whereas it is much smaller for the radicals derived from  $ArX$  and  $Ar(CH_2)_nX$  ( $n > 1$ ) molecules ( $Ar = aryl$ ).

Received: January 25, 1988 [FC 138]

- [1] R.S. Davidson, J.W. Goodin, G. Kemp, *Adv. Phys. Org. Chem.* 20 (1984) 191.
- [2] D. Huppert, S.D. Rand, A.H. Reynolds, P.M. Rentzepis, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 1214.
- [3] R.S. Davidson, J.W. Goodin, G. Kemp, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2911.
- [4] N.J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin, Reading MA (1978), p. 336-338.
- [5] S.W. Benson, *J. Chem. Educ.* 42 (1965) 502.
- [6] D.J.T. Hill, J.H. O'Donnell, P.J. Pomery, A.K. Whittaker, *J. Photochem.* 26 (1984) 255.

## COLUMNA ANALYTICA



In dieser Kolumne schreibt  
Prof. Dr. H. M. Widmer  
Analytische Forschung und Koordination  
Ciba-Geigy AG, FO 3.2  
CH-4002 Basel

regelmässig eigene Meinungsartikel oder lädt Gäste ein, allgemein interessierende Angelegenheiten der modernen Analytik zu kommentieren. Einwendungen aus dem Leserpublikum sind nicht unerwünscht (Adresse: siehe oben) und werden in angemessener Weise berücksichtigt.

# Moderne Einsatzgebiete der Analytik: 2. Arbeitshygiene

zentbereich, gefragt waren. Solche Anforderungen stellen heute kaum noch besondere Ansprüche an die Analytik.

Noch vor nicht allzu langer Zeit wurde viel in die Entwicklung analytischer Methoden investiert, um Giftstoffe zu erkennen und nachzuweisen. Im Zentrum der industriellen Interessen standen Substanzen wie Chlor, Blausäure und Phosgen, die als Ausgangsstoffe wichtiger Synthesen und oft auch in grossen Mengen gebraucht wurden. Die dazu notwendige Überwachung war für den Analytiker bereits recht anspruchsvoll. Noch schwieriger ist die heutige Situation, wo es darauf ankommt, carcinogene, mutagene und teratogene Stoffe zu überwachen. Dabei werden Anforderungen bezüglich der Nachweisgrenzen gestellt, die an die Grenzen des Technologiestands der Alltagsanalytik stossen.

Auch zogen die arbeitsmedizinischen Massnahmen die Aufmerksamkeit der Behörden auf sich. Diese bemühten sich, ein Verfügungsrecht in der Kontrolle der Schadstoffe zu erlangen und Richtlinien festzulegen. So entstanden in den USA die *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA), ein Zweig des «Department of Labor», und das *National Institute of Occupational Safety and Health* (NIOSH), die solche arbeitshygienischen Aufgaben wahrnahmen. In Amerika

wurde der Begriff «Threshold Limit Value-Time Weighted Average» (TLV-TWA) geschaffen. In der Schweiz und in der Bundesrepublik Deutschland wurden in Analogie dazu die sogenannten *MAK-Werte* eingeführt. Damit bezeichnet man die höchstzulässige Schadstoff-Konzentration (maximale Arbeitsplatz-Konzentration), die bei einer Arbeitszeit von 8 bis 9 Stunden täglich und bis zu 45 Stunden pro Woche von der stark überwiegenderen Mehrzahl der Gesunden, am Arbeitsplatz Beschäftigten, ohne gesundheitliche Gefährdung ertragen werden kann. Als Schadstoffe bezeichnet man giftige Gase, Dämpfe oder Schwebstoffe (Stäube).

In Deutschland wird die Liste der MAK-Werte vom *Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung* herauszugeben. Sie enthält die Werte von rund 500 Chemikalien, angegeben in  $cm^3/m^3$  (Vol ppm) für Gase und Dämpfe und in  $mg/m^3$  für Schwebstoffe (Feinstaub, Rauch, Nebel) bezogen auf eine Temperatur von  $20^\circ C$  und einen Luftdruck von 1.013 bar. Diese Liste wird fortlaufend ergänzt und jährlich jeweils im Juli im Fachblatt «Arbeitschutz» des Bundesministeriums für Arbeit und Sozialordnung veröffentlicht. In der Schweiz ist die *Schweizerische Unfallversicherungsanstalt* (SUVA) durch Bundesratsverordnung beauftragt, entsprechende Listen in Zusammenarbeit mit der

Seit den Anfängen der chemischen Industrie sind analytische Untersuchungen zur Erkennung von industriellen Gefahren üblich. In der Frühzeit ging es vor allem darum, die Feuer- und Explosionsgefahr zu meistern, wobei analytische Nachweise zwischen der oberen und der unteren Explosionsgrenze, also im Pro-

MAK-Kommission der Schweizerischen Vereinigung für Arbeitsmedizin, Arbeitshygiene und Arbeitssicherheit herauszugeben. Diese Liste umfasst gegenwärtig mehr als 600 Stoffe (ausgesuchte Beispiele enthält Tabelle 1).

Die Aussagekraft der MAK-Werte beruht auf der Annahme, dass toxische Substanzen nur oberhalb eines bestimmten Grenzwertes schädigende Wirkung entfalten. Dies trifft für viele Giftstoffe tatsächlich zu: Als Exempel seien die essentiellen Metalle (Ni, V, Mn, Cd, As etc.) erwähnt, die oberhalb einer bestimmten Konzentration Giftwirkungen verursachen, ja zum Vergiftungstod führen, in einem meist engen Konzentrationsbereich aber gesundheitserhaltende Wirkung haben und daher essentielle Spurenschubstanzen genannt werden, und unterhalb eines bestimmten «Take-up» Mangelerscheinungen hervorrufen, die schlimmstenfalls auch zum Tode führen können.

Da viele toxische Substanzen – dazu gehören vor allem die krebserregenden (Carcinogene), erbschädigenden (Mutagenen) und die fruchtschädigenden Stoffe (Teratogene) – neben der akuten auch Langzeitwirkungen auslösen, also nicht reparierbare Schädigungen verursachen und akkumulierend wirken, können für sie gar keine Grenzwerte für eine auszuschliessende Gesundheitsbeeinträchtigung angegeben werden. Anstelle der Unbedenklichkeit kommt das «vernünftige Risiko». Darüber liesse sich seitenlang philosophieren. Hier sei nur darauf hingewie-

sen, dass wir lebenslanglich Bedrohungen ausgesetzt sind. Im Vergleich zu den schwergewichtigeren Alltagsrisiken wäre es unvernünftig, die Konzentration eines carcinogenen Stoffs als lebensgefährlich abzustempeln, die beim Menschen bei lebenslanger Exposition im Alter von etwa 100 Jahren zu Krebserkrankung führt, da die Lebenserwartung doch um einiges tiefer liegt.

Die Langzeitwirkung einer Chemikalie führt beim MAK-Wert zu einer Begriffsverwirrung und stellt diesen sogar in Frage. In der Schweiz werden deshalb gewisse Giftstoffe noch zusätzlich, differenzierter beschrieben. So unterscheidet die SUVA zwischen *Sensibilisatoren* (S), z. B. Nickel, Stoffen mit *carcinogener Wirkung* (K), z. B. Nitrosamine, solchen, mit denen eine Vergiftung durch *Hautresorption* (H) möglich ist, z. B. Organozinnverbindungen, und denjenigen, deren MAK-Wert auch kurzzeitig nicht überschritten werden darf (M), z. B. Terphenyle. Wo die toxikologischen Unterlagen zu einer Beurteilung fehlen oder mangelhaft sind, wird zuweilen auch ein *provisorischer MAK-Wert* festgelegt (P), wie z. B. für Dimethylsulfoxid.

In Deutschland führte man aus demselben Grund neben den MAK-Werten sogenannte *technische Richtkonzentrationen* (TRK) ein. Sie wurden für den Umgang mit Stoffen, die beim Menschen erfahrungsgemäss bösartige Geschwülste hervorrufen oder im Tier krebserregend sind, für deren krebserregende und erbverändernde Wirkung jedoch noch kein gesundheitlich unbedenklicher Schwellenwert nachgewiesen werden konnte, vom Ausschuss für gefährliche Arbeitsstoffe festgelegt. Die Einhaltung der TRK-Werte am Arbeitsplatz soll das Risiko einer Beeinträchtigung der Gesundheit vermindern.

Wo offizielle Richtwerte fehlen, hat die Industrie vielfach in Eigenverantwortung die sogenannten *PIEL-Werte* aufgestellt. Ihr Name leitet sich von «Permissible Internal Exposure Level» ab.

Die arbeitshygienischen Schutzmassnahmen, die durch die Auflage zur Einhaltung der MAK- und TRK-Werte geboten sind, zielen darauf, die Belastung durch toxische Stoffe möglichst gering zu halten. Da nicht alle Menschen gleich reagieren, kann im Einzelfall keine absolute Sicherheit garantiert werden. Laut Gesetzgebung müssen die schädlichen Stoffe allenfalls durch eine Lüftungsanlage mit sauberer Aussenluft so weit verdünnt werden, so dass ihre Konzentration unterhalb der Schädlichkeitsgrenze bleibt.

Für die Entwicklung der analytischen Überwachungsmethoden war die oben erwähnte einfache Definition der MAK-Werte ausschlaggebend. Mit einer späteren Differenzierung der einmal eingeführten Begriffe wurde aber auch die analytische Aufgabe komplizierter, und mit den ursprünglich verwendeten Analysemethoden stösst man heute immer mehr an

die Grenzen einer glaubwürdigen Aussage. Das bestätigt einmal mehr die Regel, dass es besser ist, eine klar definierte analytische Frage ungenau zu beantworten, als eine unklare Frage mit grosser Genauigkeit beantworten zu wollen. So drängen sich in der Überwachung der arbeitshygienischen Anforderungen je länger je mehr ergänzende, die Nuancierungen berücksichtigende Methoden auf.

Die Überwachung der MAK-Werte wird, in Anlehnung an die vom Arbeiter getragenen «Filmbatches» zur Kontrolle der Exposition bei radioaktiven Strahlen, durch eine in der Westentasche getragene Pumpe und einem die Schadstoffe adsorbierenden Röhrchen vollzogen. Die Probenahme erfolgt an der Person, weshalb diese Überwachungstechnik auch «*Man Monitoring*» (MM) genannt wird. Die Pumpe transportiert kontrollierbare Mengen Atemluft in einem permanenten Strom durch das Adsorptionsröhrchen. Die Schadstoffe werden dort angereichert und nachträglich desorbiert oder extrahiert und quantitativ bestimmt. Als analytische Bestimmungsmethoden bieten sich vor allem die Gaschromatographie (GC) und Flüssigchromatographie (LC) an.

Die 1902 von Alexander Bernhard Dräger (1870–1928) gegründete und in Lübeck angesiedelte Firma Drägerwerke, die auf dem Gebiet des Gas- und Atemschutzes spezialisiert ist, hat Nachweiseröhrchen für fast jeden relevanten Schadstoff entwickelt, welche aufgrund von Farbumschlägen operieren und somit im einfachsten Verfahren die Desorption und chromatographische Bestimmung elegant umgehen. Allerdings können damit nur Aussagen über das Unter- oder Überschreiten von bestimmten Limiten, nämlich desjenigen des Farbumschlags gemacht werden. Diese Röhrchentechnik besteht durch ihre Einfachheit und ist kostengünstig.

Die Probleme der Röhrchentechnologie liegen in der Adsorption und Desorption der Schadstoffe. So muss sichergestellt werden, dass die zum Einsatz kommenden Röhrchen nicht schon kontaminiert sind. Dies ist durchaus nicht trivial: Ohne hermetischen Verschluss kontaminieren sich die Adsorbentien bei der Aufbewahrung mit Chemikalien aus der Umgebungsluft. Für jeden zu überwachenden Schadstoff muss das Adsorptions- und Desorptionsverhalten methodisch getestet und der dynamische Bereich der Methode bestimmt werden. Im besonderen gilt es, das Durchbruchvolumen bei der Adsorption und die Wiederfindungsrate bei der Desorption zu ermitteln. Die Eichung erfordert besondere Aufmerksamkeit. Es sind in den verschiedensten Laboratorien Apparaturen im Eigenbau entwickelt worden, um Proberöhrchen mit synthetischer Atemluft unterschiedlicher Zusammensetzung reproduzierbar zu beladen. Bei der Adsorption sind die Einflüsse von Fremdstoffen, insbesondere unterschiedlich-

Tabelle 1. MAK-Werte (Auswahl aus der SUWA-Liste 1987).

Stoff	cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	Bemerkungen
Ammoniak	25	18	
Bischloromethylether	0.001	0.005	K
Blei	–	0.1	
Brom	0.1	0.7	
Chlor	0.5	1.5	
Chlorwasserstoff	5	7.5	
DDT	–	1	M
Dimethylnitrosamin			H, K
Dimethylsulfat	0.02	0.1	H, K
Dimethylsulfoxid	50	160	H, P
Epichlorhydrin	2	8	H, K
Essigsäure	10	25	
Ethanol	1000	1900	
Fluortrichlormethan	1000	5600	M
Formaldehyd	1	1.2	S
Iod	0.1	1	M, S
Kohlendioxid	5000	9000	
Kohlenmonoxid	30	33	
Methanol	200	260	H
Naphthalin	10	50	
Nickel		0.5	S, K
Nicotin	0.07	0.5	H
Ozon	0.1	0.2	
Phenol	5	19	H
Phosgen	0.1	0.4	
Quecksilber	0.005	0.05	H
Schwefeldioxid	2	5	
Schwefelkohlenstoff	10	30	H
Terphenyl	0.5	5	M
Tetrachlorethylen	50	345	H
Tetrachlorkohlenstoff	5	30	H
Trichlorethylen	50	260	
Xylol	100	435	
(darf maximal 0.5 Vol% Benzol enthalten)			
Organozinnverbindungen		0.1	H

cher Luftfechtigkeiten zu ermitteln. Der systematischen Methodenentwicklung kommt im Arbeitshygielaboratorium hohe Priorität zu. Viele Arbeitsgruppen haben Sammlungen erprobter Methoden zur Luftanalyse herausgegeben. Erwähnenswert sind die von NIOSH und diejenige der Arbeitsgruppe Analytische Chemie der deutschen *Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe*.

Das mit der Röhrentechnik ermittelte analytische Resultat stellt einen mittleren Expositionswert dar. Aus dem Resultat geht aber nicht hervor, ob und wie oft Expositionsspitzen auftraten und wie gross diese waren. Sind sie bedeutungsvoll, wie beispielsweise bei Terphenyl, bedarf es einer anderen Überwachungstechnologie oder doch einer Adaption der bestehenden Methoden an die durch zusätzliche Fragestellungen geänderten Anforderungen.

In vielen Fällen ergänzt man die Expositionsüberwachung (*Man Monitoring*) mit einer, meist permanenten Raumluftüberwachung (*Ambient Air Monitoring*) – vor allem dann, wenn die Schadstoffkonzentrationen in der Nähe des MAK-Wertes liegen und man nähere Auskunft über Expositionsspitzen erhalten möchte. Diese können neben der arbeitshygienischen Relevanz Hinweise auf Leckstellen oder andere nicht gewollte Schadstoffemissionen geben. Die Raumluftüberwachung kann somit neben den arbeitshygienischen Aufgaben auch solche der Betriebssicherheitsüberwachung übernehmen. Sie wird häufig mit fest installierten automatisierten Apparaturen vorgenommen, kann aber in Screeningverfahren mit der manuellen Röhrentechnik vollzogen werden.

Diese beiden Ausführungsarten unterscheiden sich nicht grundsätzlich, sie beruhen ja auf den gleichen analytischen Prinzipien, dem Adsorptionsröhrchen und dem chromatographischen Nachweis. Die Differenzierung ergibt sich aus der Zusammenkopplung der analytischen Einzelschritte im Überwachungsautomat und den daraus folgenden Konsequenzen. Im Automat wird das Adsorptionsröhrchen wiederholt eingesetzt und durch die Desorption immer wieder regeneriert, so dass die Kontaminationsgefahr weitgehend gebannt ist. Vermehrt werden solche Überwachungsautomaten (Monitoren) kommerziell angeboten (vgl. *Chimia* 42 (1988) 109) und gewinnen mit dem Bewusstsein um die Wichtigkeit der Arbeitshygiene und des Umweltschutzes an Popularität.

Zur Zeit überwiegen bei den vollautomatisierten Monitoren die GC-Analysengeräte. Je nach Modell ist der Automationsgrad unterschiedlich. So kann die Probenahme durchaus manuell oder sogar durch Passivröhrchen, deren Beladung auf dem Prinzip der Gasdiffusion beruht und die ohne Pumpe auskommen, erfolgen. Die GC setzt im allgemeinen

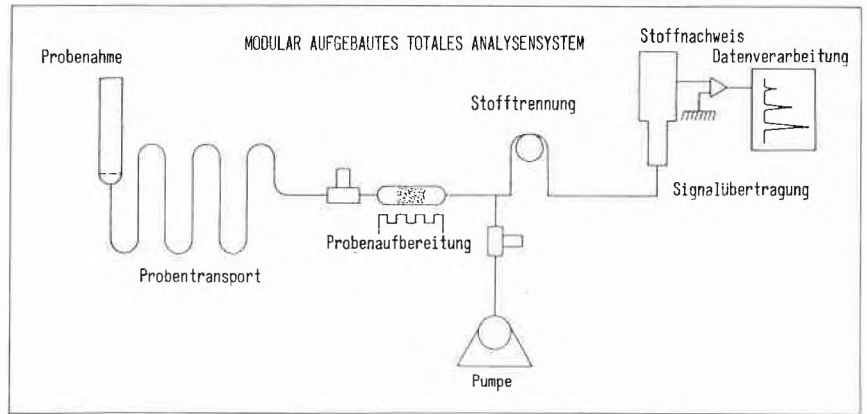


Fig. 1. Totales Analysensystem (TAS), in dem alle analytischen Teilschritte gekoppelt und automatisiert sind. Im Falle des Raumluftüberwachungs-Monitors besteht die Probenaufbereitung aus einer die Spurensbstanz anreichernden Adsorptionsstrecke.

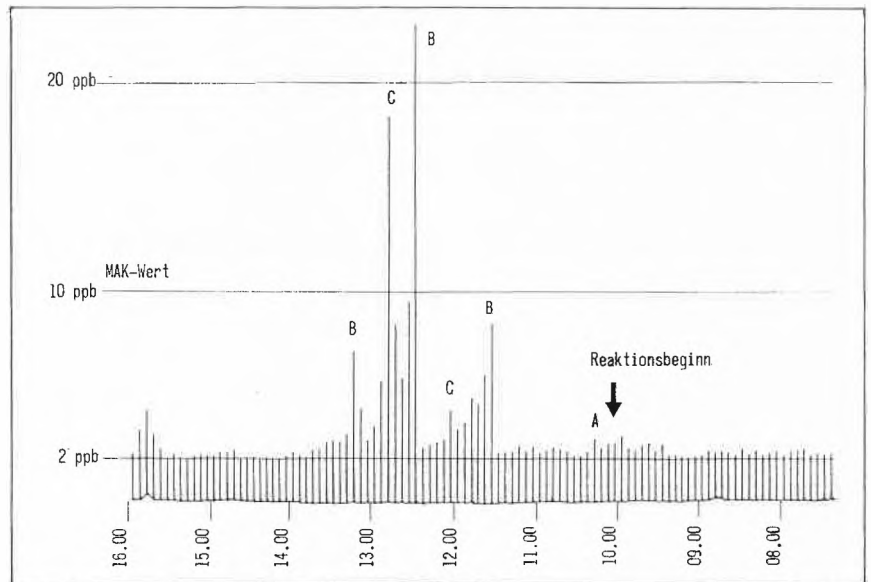


Fig. 2. Raumluftüberwachung von Dimethylsulfat (G. Grass; Ciba-Geigy, Basel). Auf der Abszisse sind die Tagesstunden aufgetragen. Das Grundsignal von 2 ppb wurde durch ein permanent zugegebenes Eichsignal von DMS verursacht. Deutlich erkennbar sind Expositionsspitzen, ausgelöst durch A: Öffnen des Reaktionskessels zur Eingabe von Eis; B: Probeentnahme zur pH-Kontrolle; C: Probeentnahme zur dünnschichtchromatographischen Untersuchung.

Tabelle 2. BAT-Werte (aus Mitteilung XXIII der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, 1987).

Arbeitsstoff	Parameter	BAT-Wert	Untersuchungsmaterial	Zeitpunkt der Probenahme
Aluminium	Aluminium	170 µg/L	Harn	Expositionsende
Anilin	ungebundenen Anilin	1 mg/L	Harn	Expositionsende
	aus Hämoglobin-Konjugat freigesetztes Anilin	100 µg/L	Vollblut	Expositionsende
Blei	Blei	70 µg/dL 30 µg/dL*)	Vollblut	keine Beschränkung
Halothan	Trifluoressigsäure	250 µg/dL	Vollblut	keine Beschränkung
Hexachlorbenzol	Hexachlorbenzol	15 µg/dL	Plasma/Serum	keine Beschränkung
Kohlenmonoxid	CO-Hb	5%	Vollblut	Expositionsende
Parathion	p-Nitrophenol plus	500 µg/L	Harn	nach mehreren Schichten
	Acetylcholinesterase	Reduktion der Aktivität auf 70% des Bezugswerts	Erythrozyten	nach mehreren Schichten
Phenol	Phenol	300 mg/L	Harn	Expositionsende
Tetrachlorethen	Tetrachlorethen	100 µg/dL	Vollblut	vor nachfolgender Schicht
	Tetrachlorethen	9.5 mL/m <sup>3</sup>	Alveolarluft	vor nachfolgender Schicht
Xylol	Xylol	150 µg/dL	Vollblut	Expositionsende
	Tolursäure	2 g/L	Harn	Expositionsende

\*) Für Frauen, jünger als 45jährig.

voraus, dass unpolare Adsorbentien verwendet werden, von denen die angereicherten Schadstoffe thermisch desorbiert werden können. Auf dem höchsten Automationsstand sind die *totalen Analysensysteme* (TAS), die schon früher besprochen wurden (vgl. *Chimia* 41 (1987) 300). Sie beruhen, wie in Fig. 1 gezeigt wird, auf einer automatisierten Sequenz von analytischen Teilschritten, wobei die Stoffanreicherung der Spurensubstanzen als Probenaufbereitung und die gaschromatographische Trennung im Vordergrund stehen. In Fig. 2 ist eine Raumluftüberwachung von Dimethylsulfat (DMS) in einer Produktionsanlage wiedergegeben.

Bei der Verwendung von stark adsorbierenden Materialien, beispielsweise Aktivkohle, ist die Desorption durch Flüssigextraktion unumgänglich. Gewöhnlich verwendet man dazu Schwefelkohlenstoff. Häufig ist diese Extraktion nicht quantitativ, und die Wiederfindungsrate muss bestimmt werden. Der eigentliche Nachweis erfolgt dann durch LC.

Das Problem der Arbeitshygiene wird mit «Ambient Air Monitoring» und «Man Monitoring» noch nicht vollständig gelöst; durch biologische Überwachung (*Biological Monitoring*, BM) sollen die vom Körper aufgenommenen Schadstoffe und deren Metaboliten in den Körperflüssigkeiten gefunden und analysiert werden. Auf diese Weise lassen sich auch Giftstoffe, die durch Hautresorption aufgenommen werden, erfassen. Als Körperflüssigkeiten kommen vor allem Blut und Urin in Frage. Richtnormen sind hierbei die sogenannten *BAT-Werte*, d.h. biologische Arbeitsstoff-Toleranz-Werte. Sie bedeuten bei der individuellen biologischen Überwachung im Vergleich zu den eher pauschalen *MAK-Werten* einen erheblichen Fortschritt in der Arbeitsmedizin und Arbeitshygiene. Allerdings sind erst relativ wenige *BAT-Werte* etabliert. In einzelnen Fällen besteht eine Korrelation zwischen *BAT-* und *MAK-Wert*. In Tabelle 2 sind einige der wichtigsten *BAT-Werte* zusammengestellt, wie sie von der deutschen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe empfohlen wurden.

Ein mit Unterstützung durch den Schweizerischen Nationalfonds entwickelter Biomonitor zur Bestimmung von

Schadstoffen in Körperflüssigkeiten wurde schon in der letzten Kolumne vorgestellt (vgl. *Chimia* 42 (1988) 183). In Fig. 3 und Fig. 4 sind einige Resultate von Urinuntersuchungen wiedergegeben.

Da die Arbeitshygiene und ihre Überwachung in der Industrie eine immer wichtigere Rolle spielt, wird auch der ent-

sprechenden Analytik grössere Beachtung zuteil. Solche Analysen sind ein Beispiel dafür, dass auch bei einem dem modernen Stand der Technik Rechnung tragenden Einsatz kostengünstig gearbeitet und dabei wechselnden Anforderungen durch laufende Anpassungen nachgekommen werden kann.

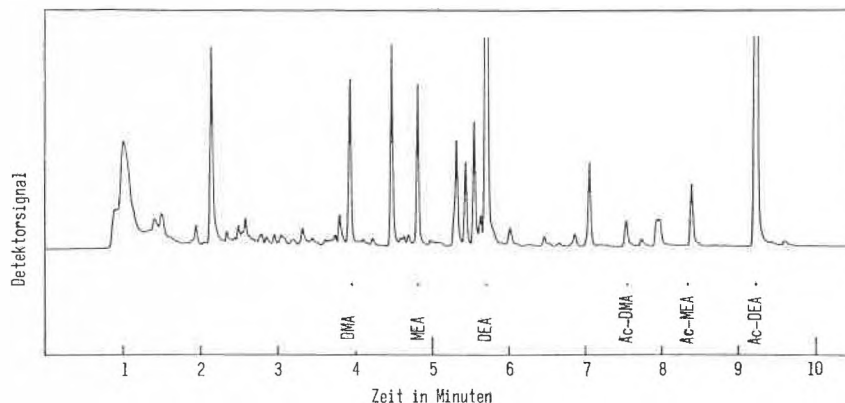


Fig. 3. Biomonitor zur Bestimmung von aromatischen Aminen in Urin (M. Joppich, M. Ehrat, R. Joppich-Kuhn; Ciba-Geigy, Basel): Chromatogramm einer Urinprobe, angereichert mit 2,6-Dimethylanilin (DMA) und 2-Ethyl-6-Methylanilin (MEA) (je 7.8 ng/mL), sowie der Acetate dieser Verbindungen (Ac-DMA und Ac-MEA), die als Metaboliten vermutet werden (je 78 ng/mL). Als interne Standards wurden 2,6-Diethylanilin (DEA, 125 ng/mL) und sein Acetat (Ac-DEA, 1.25 µg/mL) verwendet. 150 µL Urin wurden zur Gasextraktion (vgl. *Chimia* 42 (1988) 184/185) verwendet. Adsorbens: 5 mg Tenax; GC-Säule: 15 m SPB-5 (0.32 mm i. D.; 1 µm Filmdicke).

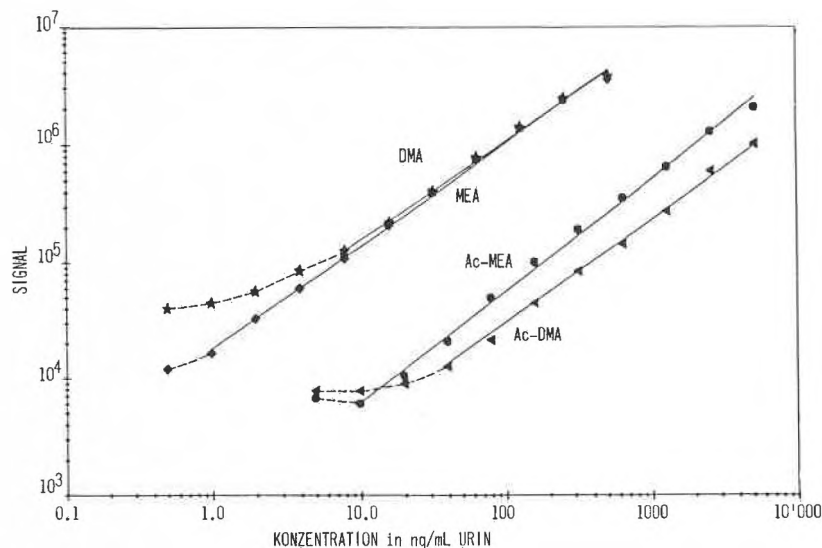


Fig. 4. Biomonitor zur Bestimmung von aromatischen Aminen in Urin: Dynamischer Bereich der Methode; jeder Punkt repräsentiert das Mittel einer Dreifachmessung.

## Veranstaltungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SchV)

5-7 September 1988, Interlaken

### From Biological Activity to Structure

The aim of the Seminar is to provide a proper and concise access to important and rapidly developing

areas of the chemistry of biologically active compounds and of modern analytical methods for their structure elucidation. Emphasis will be laid on Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry, as this technique has become of great importance. Of interest to chemists working with natural or polar compounds and high mass molecules.

Chairman: Prof U. P. Schlunegger, Institut für Or-

ganische Chemie, Universität Bern.

Lecturers: Prof. R. M. Caprioli, Prof. H. R. Morris, Prof. H. W. Steglich, Prof. D. H. Williams et al.

Information: Secretary's Office for SAC-Symposia, Institut für Organische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, Tel.: (031) 654311, Telex: 912406 uni ch.

27–28 April 1989, Interlaken

### 5th International Seminar on Modern Synthetic Methods

Themes: Reaction at Solid Surfaces, Biotransformations, Asymmetric Catalysis by Metal Complexes.

Chairman: Prof. R. Scheffold, Institut für Organische Chemie, Universität Bern.

Lecturers: Prof. D.H.G. Crout, Prof. R. Noyori, PD Dr. A. Pfaltz, Dr. C.R. Theocharis, Prof. J.M. Thomas.

Programme (available in December 1988) and information: Secretary's Office for SAC-Symposia, Institut für Organische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, Tel.: (031) 654311, Telex: 912406 uni.ch.

### CSEM/FSRM-Seminar:

### Opto-chemical Sensors (Optodes) and their Applications

Neuchâtel, 27 September 1988

Die Fondation Suisse pour la Recherche en Microtechnique (FSRM) und das Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique SA (CSEM) organisieren dieses eintägige Seminar mit dem Ziel, den aktuellen Stand, gegenwärtige Entwicklungen, in der Schweiz anwendbare Technologien sowie Perspektiven für die schweizerische Industrie aufzuzeigen.

Sowohl im Bereich der Messung und Kontrolle chemischer Grössen als auch im Gebiet der Faser-Optik werden zurzeit neue Wege beschritten, die zu neuen Anwendungen führen. Werden die besonderen Möglichkeiten dieser beiden Gebiete miteinander verbunden, so lassen sich neuartige Sensoren mit spezifischen Eigenschaften herstellen. Verschiedene Forschungs- und Entwicklungsinstitute, einige davon in der Schweiz, beschäftigen sich intensiv mit diesem Gebiet der sogenannten «Optoden».

#### Programm

09.30 Introduction

Dr. A. Zumsteg, Directeur de la Division optoélectronique et interfaces, CSEM, Neuchâtel

09.45 «Survey and Trends on Opto-Chemical Sensors»

Prof. Dr. O. Wolfbeis, Institut für Organische Chemie, Universität Graz (A);

Dr. R. Narayanaswamy, Department of Instrumentation and Analytical Science, UMIST, Manchester (GB)

11.00 «Basics of Optodes»

– Guided-Wave Optics for Chemical Sensing

Dr. O. Parriaux, Chef du Département optique guidée, CSEM, Neuchâtel

– Opto-Chemical Transducers, Materials, and Technologies

Dr. A. Grisel, Chef du Département capteurs chimiques, CSEM, Neuchâtel

12.00 Demonstrations / Lunch

13.45 «Applications»

– Excitation of Fiber Evanescent-Wave Fluorescence: Application to pH Measurement

Dr. C. Depeursinge, Laboratoire de génie médical, ETH Lausanne

– Optical Waveguide Sensor for the Detection of Antibody-Antigen Binding

Prof. Dr. W. Lukosz, Institut für Quantenelektronik, ETH Zürich

– Other contributions

15.00 Coffee Break

15.30 «Peripheral Technologies»

– Integrated Light Detectors

Dr. R. Vuilleumier, Chef du Département détecteurs et modulateurs optiques, CSEM, Neuchâtel

– Planar Dispersive Structures

Dr. H. Buczek, Chef du Département systèmes optiques, CSEM, Neuchâtel

16.00 «Perspectives for the Swiss Industry» (Discussion)

Dr. C. von Planta (Chairman), Head of the Physics Department, Central Research Unit, Hoffmann-La Roche, Basel

Die Referate werden in englischer Sprache gehalten. Auskunft und Anmeldung:

● FSRM

Orangerie 8

CH-2000 Neuchâtel

Tel.: (038) 245200

### Symposium in Honour of Piero Pino

### Trends in Polymer Science and Industry

Zürich, 8 July 1988

Dr. P. Pino, Professor of Macromolecular Chemistry at the Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) Zürich, will retire from his teaching duties at the end of this academic year. This symposium will reunite scientists in celebration of Professor Pino's achievements and will provide an opportunity for interaction and exchange of ideas and opinions.

#### Programme

Welcome

9.15 Prof. Dr. J. Meissner (Institut für Polymere, ETH Zürich)

Prof. Dr. H. von Gunten (Rector ETHZ, Member of the Executive Committee)

Prof. Dr. F. Ciardelli (Università di Pisa)

Dr. H. Merz (Polymer-Gruppe der Schweiz)

Prof. Dr. H.H. Kausch (EPF Lausanne)

Morning Session

10.00 Prof. Dr. J. Cantow (Universität Freiburg i. Br.), Chairman

«Introductory Remarks»

10.15 Prof. Dr. D.A. Tomalia (Dow Chemical, Midland, MI)

«Starburst Dendrimers: Size, Shape, and Surface Control of Macromolecules»

11.05 Coffee break

11.30 Prof. Dr. I. V. Yannas (MIT, Cambridge, MA)

«Regeneration of Peripheral Nerve by Use of Biologically Active Copolymers»

Afternoon Session

14.30 Prof. Dr. P. Corradini (Istituto di Chimica, Napoli), Chairman

«Introductory Remarks»

14.45 Prof. Dr. L. Monnerie (Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, Paris)

«Local Motions in Polymeric Materials»

15.35 Coffee break

16.00 Dr. H. J. Heller (Ciba-Geigy, Basel)

«Kunststoffe für neue Technologien: Industrielle Beiträge in der Schweiz»

16.50 Prof. Dr. U. W. Suter (MIT, Cambridge, MA)

«Closing Remarks»

For more information contact:

● Prof. Dr. P. L. Luisi

Institut für Polymere

ETH-Zentrum

CH-8092 Zürich

Tel.: (01) 2563053

### International Symposium:

### Controlled Release of Bioactive Materials

Basel, 15–19 August 1988

The Controlled Release Society (CRS) is an international organization that is dedicated to the advancement of the science and technology of controlled release. The Society continually encourages and promotes the exchange of information through education and research. This is accomplished by

sponsorship of an annual symposium, short courses, and workshops. Starting 15 years ago, researchers from around the world were invited to speak at the annual symposium. This effort has continued with attendance at the symposium growing each year as more researchers become involved in controlled release systems.

Presently CRS has over 1000 members from the agrochemical and pharmaceutical fields representing academia, private industry, and government. Areas of interest include basic research, product development, and regulatory aspects associated with the biological and physico-chemical sciences.

The first two days of the Symposium at the World Trade Center in Basel, will be devoted to single sessions of tutorial nature by invited lecturers. There will be no extra charge for these sessions.

The Monday tutorial session will consist of four 90 minute lectures on Biotechnology. They will cover (1) genetically engineered proteins, (2) peptide synthesis, (3) purification methods, and (4) analytical methods.

The Tuesday tutorial session will consist of three 75 minute lectures devoted to specific delivery systems. They will cover (1) oral delivery systems, (2) transdermal delivery systems, and (3) parenteral delivery systems.

The technical program will start Wednesday morning and will comprise invited and contributed papers in the following major categories: Animal Health Care; Biological Factors Affecting Drug Delivery; Controlled Release Oral Delivery Systems; Controlled Release Parenterals and Implantables; Controlled Release Theory and Modeling; Controlled Release Transdermal Delivery Systems; Delivery of Peptide/Protein Drugs; Hydrogels and Bioadhesives; Immobilized Live Organisms: Cells, Bacteria, Fungi, etc.; Insect Control Chemicals; Marine Biology Applications; New Polymers for Drug Delivery; Nutritional and Food Additive Applications; Other Agrochemical Applications; Plant Growth Chemicals; Self-Regulated Delivery Systems; Targeted Delivery.

For more information contact:

● Symporg S.A.

108, route de Frontenex

CH-1208 Genève

Tel.: (4122) 863744

### XIIIth ECHC: European Colloquium on

### Heterocyclic Chemistry

Fribourg, 26–28 September 1988

The aim of the Colloquium is to present the most recent developments in various areas of heterocyclic chemistry, particularly with regard to new preparative methods of heterocycles, their use as reactive intermediates in synthetic organic chemistry, and their importance and involvement in biologically active compounds.

The scientific programme will include plenary lectures, held sequentially, and posters. The following speakers have accepted to present plenary lectures:

J. Barluenga, Oviedo (E)

M. Begtrup, Lyngby (DK)

D. Enders, Aachen (D)

A. Eschenmoser, Zürich (CH)

A. Iqbal, Marly (CH)

T. R. Kelly, Boston (USA)

O. De Lucchi, Sassari (I)

K. Müller, Basel (CH)

D. N. Reinhoudt, Enschede (NL)

J.-P. Sauvage, Strasbourg (F)

J. F. Stoddart, Sheffield (GB)

E. C. Taylor, Princeton (USA)

E. Winterfeldt, Hannover (D)

The official language of the Colloquium will be English.

For more information contact:

● Prof. Dr. A. Gossauer

Institut für Organische Chemie der Universität

Pérolles, rte du Musée

CH-1700 Fribourg

Tel.: (037) 826452

## Personalia

### Ehrungen

*Duilio Arigoni*, Dr., Professor für Spezielle Organische Chemie an der ETH Zürich, ist zum «Honorary Member» der American Academy of Art and Sciences in Boston gewählt worden.

*Rudolf Braun*, Dr., Professor für Abfallbeseitigung an der ETH Zürich im Ruhestand, wurde in Würdigung seiner wissenschaftlichen Verdienste das Bundesverdienstkreuz I. Klasse des Verdienstordens der Bundesrepublik Deutschland verliehen aufgrund der «massgeblichen Beteiligung an der Begutachtung der Umweltsituation in der BRD und an der Erarbeitung von Lösungsmöglichkeiten sowie der Fortentwicklung des abfallwirtschaftlichen Instrumentariums».

*Jack D. Dunitz*, Dr., Professor für Chemische Kristallographie an der ETH Zürich, ist zum «Foreign Associate» der National Academy of Sciences in Washington gewählt worden.

*Hans Zollinger*, Dr., Professor für Textil- und Farbstoffchemie an der ETH Zürich im Ruhestand, ist zum Leitenden Mitglied des Akademischen Rats der Humboldt-Gesellschaft für Wissenschaft, Kunst und Bildung (BRD) gewählt worden.

### Ernennungen

*Heinz Berke*, Dr., Dozent an der Universität Konstanz, wurde vom Zürcher Regierungsrat auf Beginn des Sommersemesters zum ordentlichen Professor für

Anorganische Chemie an der Universität Zürich gewählt.

*Ludwig J. Gauckler*, Dr., Leiter der Forschungs- und Entwicklungsabteilung «Materialwissenschaften» der Schweizerischen Aluminium AG, wurde vom Bundesrat zum ordentlichen Professor für Nichtmetallische Werkstoffe an der ETH Zürich ernannt.

*Hans-Jürgen Hansen*, Dr., Prof., zuletzt Leiter der Abteilung Chemie und Mikrobiologie in den Zentralen Forschungseinheiten bei Hoffmann-La Roche in Basel, wurde vom Zürcher Regierungsrat auf Beginn des Sommersemesters zum Ordinarius für Organische Chemie an der Universität Zürich gewählt.

*Dieter M. Imboden*, Dr., Privatdozent und Wissenschaftlicher Adjunkt an der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) in Dübendorf, wurde vom Bundesrat zum ordentlichen Professor für Umweltphysik an der ETH Zürich ernannt.

*Melitta Schachner*, Dr., Prof. für Neurobiologie an der Universität Heidelberg, wurde vom Bundesrat zur Ordinaria für Zellbiologie an der ETH Zürich ernannt.

### Geburtstage

*Matthias Brönnimann*, Dr. phil. nat., Dozent für Physikalische Chemie an der Ingenieurschule Burgdorf, Mitglied des SchV, feiert am 19.08.88 den 60. Geburtstag.

*Gerard Frey*, Dr. Ing. Chem., Blonay, Mitglied des SchV, feiert am 26.07.88 den 70. Geburtstag.

*Kurt Imhof*, Dr. phil., Köniz, Mitglied des SchV, feiert am 07.09.88 den 65. Geburtstag.

*Alan R. Katritzky*, Dr., Professor of Chemistry, University of Florida, Gainesville FL (USA), Mitglied des SchV, feiert am 18.08.88 den 60. Geburtstag.

*Bernhard Papritz*, Chemiker HTL, Bern, Mitglied des SchV, feiert am 04.09.88 den 60. Geburtstag.

*Emil Peyer*, Dr. sc. nat., Prof. emeritus für Chemie an der Kantonsschule Freudenberg, Rüschlikon, Mitglied des SchV, feiert am 05.09.88 den 80. Geburtstag.

*Erwin Rissi*, Dr. Ing. Chem., Basel, Mitglied des SchV, feiert am 14.08.88 den 60. Geburtstag.

*Fernand Schlaeppli*, Chemiker HTL, Greensboro NC (USA), Mitglied des SchV, feiert am 09.09.88 den 65. Geburtstag.

*Kurt Schmid-Behr*, Dipl. Ing. Chem., Basel, Mitglied des SchV, feiert am 21.08.88 den 70. Geburtstag.

*Kurt Theimer*, Chemiker HTL, Leukerbad, Mitglied des SchV, feiert am 07.08.88 den 75. Geburtstag.

*Oskar Wyrsch*, Dr. Ing. Chem., Jegenstorf, Mitglied des SchV, feiert am 31.08.88 den 60. Geburtstag.

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SchV)

### Neue Mitglieder

*Daum Ulrich*, Dr. sc. nat. (ETH Zürich), Talstrasse 22, 4112 Flüh.

*Köchli Beatrice*, Kranichweg 2/105, 3074 Muri.

# Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

## Automatisierte Mehrfachentwicklung (AMD) eröffnet der Dünnschicht-Chromatographie neue Dimensionen

«AMD» steht für automatisierte Mehrfachentwicklung von Dünnschicht-Chromatogrammen. Diese Technik bietet die Lösung von Trennproblemen, die bisher mit der DC überhaupt nicht angegangen werden konnten. Ein Beispiel ist das in Fig. 1 (unten links) gezeigte Densitogramm einer Trennung auf HPTLC Kieselgel, bei welchem etwa 40 Fraktionen erkennbar sind, und zwar auf einer Trennstrecke von 80 mm. Das wird erreicht durch das AMD-System – automatisierte Gradientenelution in 25 Entwicklungs-

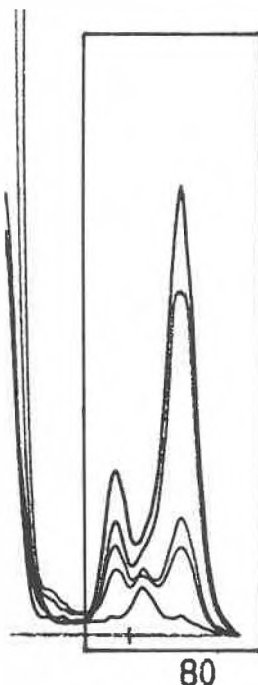
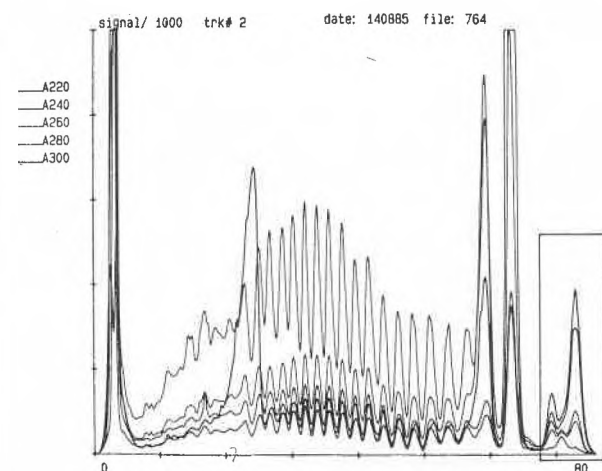
stufen. Die chromatographische Trennleistung übersteigt hier das optische Auflösungsvermögen der densitometrischen Vermessung bei nur einer Wellenlänge. Zwar lässt sich die optische Auflösung eines Densitometers praktisch beliebig steigern, nicht aber die der Messung an der körnigen Kieselgel-Oberfläche. Des-

halb greift man zwecks optimaler Auswertung einer solchen Trennung zur Mehrwellen-Messung. Der Effekt ist in der Fig. 2 erkennbar, in der der markierte Teil des Densitogramms von Fig. 1 vergrössert dargestellt ist: eine Fraktion wird erst bei Vermessung mit 300 nm quantifizierbar, wobei andere Fraktionen völlig unterdrückt sind. Für diese Art Auswertung wird das System CAMAG TLC Scanner II rechnergesteuert mit HP 310 und Auswertesoftware 86 benötigt.

Dieses Analysenverfahren ist besonders interessant für die Umweltanalytik, wo mit sehr komplexen Substanzgemischen gerechnet werden muss, die einem grossen Polaritätsbereich entstammen. Fig. 3 (rechts) zeigt das CAMAG AMD-System.

► CAMAG Chemie-Erzeugnisse und Adsorptionstechnik AG, Sonnenmattstrasse 11, CH-4132 Muttenz, Tel.: (061) 61 3434, Telex: 962 649 cam ch, Telefax: (061) 61 0702.

Leserdienst 51



### Permabond®-L-Chirasil-Val: neue «Fused Silica»-Kapillarsäule mit immobilisierter chiraler Phase

Kapillartrennsäulen, die nicht chemisch gebundene Phasen enthalten, weisen einige Nachteile auf. Sie sind thermisch weniger belastbar, haben oft geringere Standzeiten und können bei Kontamination durch physiologische oder andere stark belastende Proben nur durch Ausheizen gereinigt werden, falls dies überhaupt möglich ist. Die Injektion grosser Probenvolumina, etwa bei der On-Column-Technik, kann zum Anlösen der Phase und den daraus folgenden Problemen führen.

Trennsäulen mit chemisch gebundenen oder besser ausgedrückt mit immobilisierten Phasen zeigen gerade bezüglich der On-Column-Technik Vorteile. Durch ein Spülen und somit Entfernen von Kontaminationen kann oft die Standzeit einer Säule erheblich verlängert werden, ohne Nachteile bei der Trennleistung hinnehmen zu müssen.

Macherey-Nagel bietet jetzt als erster Hersteller die chirale Phase L-Chirasil-Val als PERMABOND®-L-Chirasil-Val-Kapillarsäule mit immobilisiertem Film an. Somit müssen auch bei der Trennung von Enantiomeren die Nachteile nicht-immobilisierter Phasen nicht mehr toleriert werden. (PERMABOND® = Warenzeichen für Kapillartrennsäulen mit immobilisierten Phasen).

**Probe:** N-Pentafluorpropionyl-aminosäure-n-propylester.

**Trennsäule:** PERMABOND®-L-Chirasil-Val, 25 m × 0.25 mm ID, max. Temperatur 220/240°C (Art.-Nr. 723730).

**Bedingungen:** Injektionsvolumen: 0.5 µL; Trägergas: 0.45 bar H<sub>2</sub>; Split: 1:30; Temperaturprogramm: 4 min isotherm 80°C, 5°C/min → 128°C, 4 min isotherm 128°C, 4°C/min → 160°C, 5°C/min → 190°C, 17 min isotherm 190°C.

**Detektor:** FID, 250°C, AT 3.

► Macherey-Nagel GmbH + Co. KG, Postfach 307, D-5160 Düren, Tel.: (02421) 61071.

Leserdienst 52

### Wirtschaftliche Gasreinigung mit Elektrofiltern

Einrichtungen für den Umweltschutz sind heute wesentlicher Bestandteil von Zement-, Kalk- und Gipswerken, Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen, Chemieanlagen, Metallhütten und Aufbereitungsanlagen. Für die Reinhaltung der Luft sind Elektrofilter eine bewährte Lösung. Sie eignen sich ebenso zur Rückgewinnung von wertvollen Stoffen aus Gasströmen.

Die Abscheidung im Elektrofilter erfolgt bekannterweise durch elektrostatische Kräfte: Unter hoher Gleichspannung stehende Sprühdrahte setzen Elektronen frei. Die durch sie aufgeladenen Teilchen werden von geerdeten Niederschlagselektroden angezogen und dort abgeschieden.

Grundlage für wesentliche Verbesserungen im Betrieb und Abscheidegrad von Elektrofiltern ist der Einsatz modernster Hochspannungs- und Halbleitertechnologie in der elektrischen Filterausrüstung. Beispiele dafür sind: Thyristoren statt Transduktoren, Halbleiter statt Relaisstechnik, Mikroprozessoren statt herkömmlicher Regelung und Halbwellenpulsler. Diese hochmoderne Technologie ermöglicht optimale Regelung und maximale Hochspannung bei allen Betriebszuständen und damit durch höhere Teilchenaufladung verbesserte Abscheidung.

Humboldt-Wedag-Elektrofilter benötigen aufgrund ihres Funktionsprinzips vergleichsweise wenig Energie, bewältigen auch grösste Volumenströme und sind problemlos in Betrieb und Wartung. Gehäuseform

und Gasverteilungseinbauten werden anhand von Strömungsversuchen gestaltet. Das Gehäuse ist druckstossfest ausführbar. Diese Elektrofilter werden für die verschiedenen Anwendungen jeweils optimal ausgelegt. Dabei können Volumenströme über 1 Mio m<sup>3</sup>/h, Gastemperaturen über 400°C, Staubgehalte bis 1000 g/m<sup>3</sup>, ein gewünschter Abscheidegrad über 99.99% oder ein Reingasstaubgehalt unter 10 mg/m<sup>3</sup> erreicht werden.

► KHD Humboldt Wedag AG, Postfach 910457, D-5000 Köln 91, Tel.: (0221) 823-0.

Leserdienst 53

### «Low Mass»-Rotoren für präparative Ultrazentrifugen

Mit den neuen leichten Festwinkelrotoren TFT 80.4 (für 10 × 4.4 mL) und TFT 80.2 (für 12 × 2 mL) lassen sich die meisten Applikationen hervorragend miniaturisieren. Diese speziell für kleine Volumina entwickelten «Low Mass»-Rotoren beschleunigen wesentlich schneller als grossvolumige, schwere Rotoren mit Adaptern. Beide Rotoren lassen sich bis an die jeweilige Höchstdrehzahl aller Ultrazentrifugen-Modelle von Kontron Instruments, Beckman und Sorvall voll ausführen.

Die neuen «Low Mass»-Rotoren, grosszügige Garantiebestimmungen auch bei Mischbetrieb, sowie viele nützliche Hilfsmittel und Hinweise sind im neuen Katalog *Rotors, Tubes and Accessories* zu finden.

► Kontron Instruments AG, Bernerstrasse Süd 169, CH-8010 Zürich, Tel.: (01) 4354111.

Leserdienst 54

# MSA

## MSA SCHÖNHOLZER AG 031 31 11 51

Grubenstrasse 24, 3072 Ostermündigen 1

Telex 912 773



## ATEMSCHUTZ

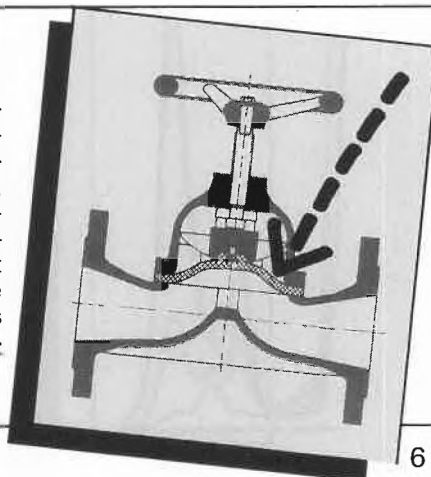
ist Sache für Profis. Die vielfältigen Probleme verlangen die verschiedenartigsten Lösungen – von der einfachen Staubmaske bis hin zum Pressluftatmer! Die MSA + AUER Atemschutzgeräte und Filter erleichtern Ihre Arbeit.

MSA SCHÖNHOLZER AG – EINE UNTERNEHMUNG DER MSA-AUER GRUPPE – SICHERHEIT WELTWEIT

Leserdienst Nr. 18

### Membranventile

ERHARD Membran-Absperrorgane sind universell verwendbar für Gas, Luft, Wasser, Säure, Lauge, Öl, Fett, Treibstoff, Lebensmittel, Arzneimittel, dickflüssige Massen sowie Flüssigkeiten mit Feststoffanteilen für Drücke bis 10 bar und -20°C bis +120°C. **Ideal für die Chemische Industrie!**



# vögtlin®

Willi Vögtlin  
Aktiengesellschaft  
4015 Basel  
Telefon 061/54 15 00  
Telefax 061/54 12 67

Büro Frauenfeld:  
Tel. 054/21 55 39  
Büro Nyon:  
Tel. 022/67 15 77



Leserdienst Nr. 19

## ERWEITERTES EDITORIAL

## TOPICAL COMMENTARY

# Die Schweiz braucht den «Biotechnologen HTL»

Gaston Wolf\*



*Gaston Wolf: Geboren 1941 in Bern. 1961–1963 (danach zwei Jahre Werkstudent, Militärdienst) und 1966–1967 Studium der Chemie an der Abteilung IV der ETH Zürich; Diplom als Chemiker; Dissertation bei Prof. Edgar Heilbronner, 1968–1969 an der ETH Zürich und 1970–1971 am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel; Promotion. 1972–1973: Ciba-Geigy AG, CIT und Division Farbstoffe & Chemikalien, sowie Lehrauftrag am Technikum Winterthur. Ab 1. November 1973 Hauptlehrer an der Chemieabteilung des Technikums Winterthur, Unterrichtsfach: Organische Chemie. Seit 1981 Professor am Technikum Winterthur (TWI). – Weiterbildung 1972–1986: bei H. Schildknecht, Universität Heidelberg (Trennmethode), bei J. Rétey, Universität Karlsruhe (Proteinchemie); diverse GDCh-Kurse. 1986 sieben Monate am Institute for Enzyme Research, University of Wisconsin, Madison (USA), bei P. A. Frey: Enzymchemie und Klonieren in E. coli.*

### Ausbau der Biotechnologie in der Schweiz

Der Werkplatz Schweiz kann in Zukunft nur attraktiv bleiben, wenn Produktionszweige mit höchster Wertschöpfung und positiven Synergieeffekten auf andere industrielle Tätigkeiten hier Fuss fassen können. Die Bedürfnisse unserer Gesellschaft (qualitatives Wachstum, Lösen der zahlreichen Umweltschutzprobleme, «Sanfte Chemie») gepaart mit dem Wunsch nach Vollbeschäftigung, die ständig wachsenden Sicherheitsanforderungen an indu-

strielle Anlagen lassen sich in vielen Fällen mit Biotechnologie erfüllen. Nach der offiziellen Definition der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung OECD ist *Biotechnologie*: «die Anwendung wissenschaftlicher und technischer Prinzipien zur Stoffumwandlung durch biologische Agentien mit dem Ziele der Bereitstellung von Gütern und Dienstleistungen».

In Lebens- und Genussmitteln begegnen wir alltäglich biotechnischen Produkten wie Käse, Wein und Bier, Tee (Fermentation zur Aromabildung), Brot. Daneben

gibt es eine reiche Palette von industriellen Produkten (Fig. 1).

Biotechnologie bietet grosse Chancen und erscheint als die ideale Ergänzung für viele Schweizer Unternehmen, die in eine moderne Spitzentechnologie einsteigen wollen oder bereits in diesem Bereich tätig sind (wie die Basler Chemie-«Multis»). Sie baut zudem auf der in der Chemie vorhandenen Infrastruktur und dem hohen Ausbildungsstand der Hochschulabsolventen auf.

Wie sieht es nun auf der Stufe der Realisatoren, der Absolventen der *Höheren Technischen Lehranstalten (HTL)* aus?

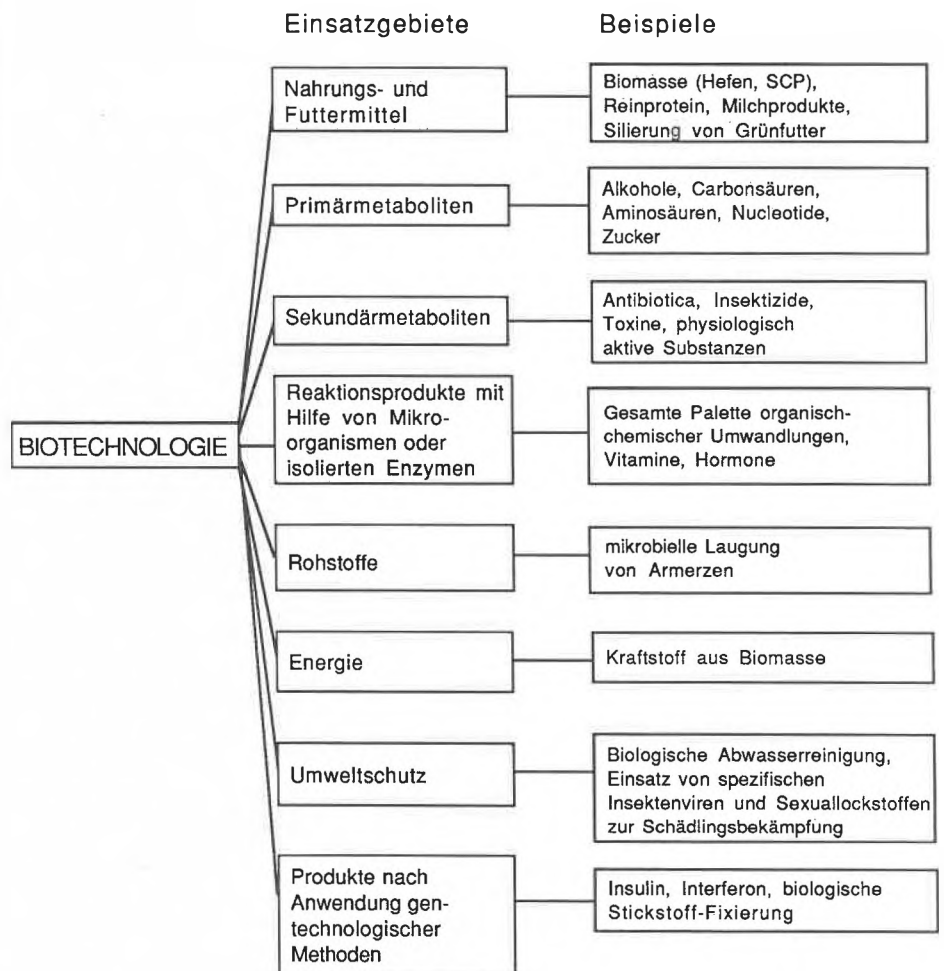


Fig. 1. Übersicht über die Einsatzgebiete der Biotechnologie<sup>[1]</sup>.

\* Korrespondenz: Prof. Dr. G. Wolf  
Abteilung für Chemie  
Technikum Winterthur Ingenieurschule  
Postfach  
CH-8401 Winterthur

### Bedarf der Schweizer Industrie an Biotechnologie-Fachleuten auf HTL-Stufe

Auf Hochschulstufe gibt es in der Schweiz schon seit vielen Jahren ausgezeichnete Ausbildungsmöglichkeiten in den Bereichen der Biotechnologie. Auf den Gebieten der Entwicklung und Produktion (der Domäne der Ingenieure und Chemiker HTL) fehlt bisher aber jegliche Ausbildungsmöglichkeit.

Wie steht es mit dem Bedarf an Biotechnologie-Fachleuten auf HTL-Stufe? Nach Umfragen in der Schweizer Industrie und bei J. Nüesch, Präsident des Schweizerischen Koordinationsausschusses für Biotechnologie (SKB) und Leiter der Forschung der Division Pharma von Ciba-Geigy, stellt sich der Stellenmarkt so dar:

- **Forschungsorientierte Grossunternehmen:** Gute Einstellungsaussichten bestehen in der Verfahrenstechnik (Fermentation, Enzymkatalyse, Aufarbeitung, Analytik, Mess- und Regeltechnik). Mit Ausnahme der Bioanalytik eröffnen sich jedoch kaum Aussichten auf eine Labor-tätigkeit. Nach A. Einsele, Sandoz AG, Mitglied der SKB, entfallen vom Aufwand für Forschung und Entwicklung in der Biotechnologie ca.  $\frac{1}{3}$  auf die Forschung und  $\frac{2}{3}$  auf Prozessentwicklung, Verfahrensoptimierung, Isolierung und Reinigung der Produkte sowie Analysen. Daraus ergeben sich weitere Arbeitsgebiete für HTL-Absolventen: Steril-Filtration, Entpyrogenisierung, Zellabtrennung, Entwicklung spezieller Fermenter (z.B. für die Belüftung schersensitiver Kulturen), Messungen auf Zellebene, «Bio-Safety».
- **Mittelgrosse Betriebe:** Eine Prognose bezüglich eines allfälligen Bedarfs an HTL-Absolventen ist schwierig, doch sollte ein Biotechnologe mit breiter Ausbildung in Molekularbiologie, Bio-Analytik und Bio-Verfahrenstechnik gerade solchen Betrieben erwünscht sein.
- **Öffentliche Einrichtungen:** Hier ist ein Bedarf eindeutig nachweisbar. Entsorgungsstätten wie z.B. Kläranlagen werden jetzt noch überwiegend von Fachleuten betreut, die ihre Aufgaben weitgehend unter ingenieurmässigem Aspekt wahrnehmen.
- **Apparatebau:** Die führenden Schweizer Unternehmen bekunden Interesse an HTL-Absolventen mit biotechnologischer Ausbildung, der Bedarf ist zur Zeit jedoch beschränkt.

Es empfiehlt sich zu berücksichtigen, dass die Zahl der Chemiker, die auf medizinisch-pharmazeutischen, lebensmittel-agrochemischen oder biologischen Gebieten arbeiten, immer grösser wird. Heute denken unsere klassisch ausgebildeten Chemiker bei der Produktentwicklung oft erst zuletzt an biologische Prozessschritte, statt solche bereits im Konzept vorzusehen. Traditionell erwägen sie den Einsatz biologischer Methoden erst dann, wenn sie mit einem chemischen Verfahren nicht mehr weiterkommen.

Das führt uns zum Problembereich der

HTL-Ausbildung, deren Ausrichtung heute in diesem Bereich neu überdacht werden muss.

### Biotechnologieausbildung auf Stufe HTL im Ausland und in der Schweiz

Im Ausland (Vergleichsmöglichkeiten bestehen mit Deutschland, England, Frankreich, USA) ist die HTL-äquivalente Ausbildung in Biotechnologie mancherorts bereits verwirklicht und gut eingespielt. Grosse Anstrengungen dazu haben besonders die deutschen Fachhochschulen unternommen<sup>[2]</sup>.

In der Schweiz hingegen klafft eine Ausbildungslücke bezüglich Biotechnologie zwischen Laboranten und Hochschulabsolventen, und zwar im Bereich der Realisation und Anwendung, dem Einsatzgebiet des HTL-Ingenieurs. Grosse Unternehmen behelfen sich mit werksinterner Aus- und Weiterbildung oder durch Einstellung von Ausländern mit dem akademischen Grad eines Bachelor of Science (B.Sc.). Kleine bis mittlere Betriebe stehen vor dem Problem, ihre Chemiker HTL für neue Aufgaben in der Biotechnologie ausbilden zu müssen.

Die Schule als staatlicher Dienstleistungsbetrieb hat den Auftrag, zeitgemässe Lösungen für solche Ausbildungsbedürfnisse der Industrie anzubieten. Wir dürfen dabei nicht eine perfekte Lösung mit fünf Jahren Verspätung erstreben, sonst verpassen wir auch hier den Anschluss wie in anderen technischen Innovationsbereichen mit hoher Wertschöpfung.

### Konsequenzen für die HTL-Ausbildung

Seit einiger Zeit sind in der Schweiz Bestrebungen im Gange, die Ausbildung von Biotechnologen auf HTL-Stufe zu verwirklichen. Konkrete Schritte wurden bis jetzt an den Ingenieurschulen in Genève (R. Bijlenga) und Winterthur gemacht. Die neue HTL des Kantons Wallis in Sion wird demnächst (WS 88/89) eine Abteilung Lebensmitteltechnologie und Biotechnologie eröffnen.

Am 25. März 1988 fand in Winterthur eine Vortragstagung zum Thema «Biotechnologie in Schulen und Industrie der Schweiz» mit den Referenten W. Arber (Biozentrum der Universität Basel), A. Fiechter (Institut für Biotechnologie der ETH Zürich), J. Nüesch (Ciba-Geigy AG, Basel) und A. Einsele (Sandoz AG, Basel) statt. Aus der Schlussdiskussion ging hervor, dass die auf dem Gebiet der Biotechnologie tätigen Firmen im HTL-Personal-niveau bis zu 80% Ausländer (B.Sc. Level; am häufigsten Franzosen, Deutsche, Engländer, Amerikaner) einstellen oder ihre Leute selbst ausbilden.

### Biotechnologieausbildung in der Chemieabteilung am Technikum Winterthur Ingenieurschule (TWI)

Ganz allgemein sollte nie vergessen werden, dass nur eine gute Ausbildung auf

allen Stufen – an den Hochschulen, den Höheren Technischen Lehranstalten und den Berufsschulen – die Fachleute hervorbringt, deren Können für unser Land zugleich Rohstoff und Kapital ist.

Die Chemieabteilung unserer Schule ist deshalb gewillt, der aktuellen Entwicklung in den Biowissenschaften Rechnung zu tragen. Seit drei Jahren werden hier auf Initiative von U. Michel, G. Peter und H. Winzeler Fakultativkurse in Zellbiologie und Biotechnologie durchgeführt, die sich sehr gut bewährt haben. Schon sind auch Biotechnologie-Themen in den Chemielehrplan erfolgreich integriert worden: so in die Fächer Industrielle Chemie, Organische Chemie und Verfahrenstechnik sowie die dazugehörigen Praktika. Ein Fach «Biotechnologie und Ökologie» ist hinzugekommen. Der Einbau von weiteren «Bio-Fächern» in den Chemielehrplan 1989 wird vorbereitet.

Die momentan beste Möglichkeit, an einer HTL neue Technologien schnell zu erfassen und zu integrieren, ist die Durchführung von Nachdiplomkursen. Dies bedingt aber eine ständige Weiterbildung des Lehrkörpers. An unserer Schule war es ein mir gewährter Weiterbildungsurlaub 1986 an der University of Wisconsin in Madison, der die nötigen fachlichen Voraussetzungen für den ersten Nachdiplomkurs geschaffen hat.

Biotechnologische Verfahren, auch mit gezielt genetisch veränderten Zellkulturen, finden zusehends Eingang in die Chemische Technik. Aus diesem Grunde wurde an unserer Schule im Wintersemester 1987/88, an einem Tag pro Woche, ein Nachdiplomkurs «Genetic Engineering» unter meiner Leitung veranstaltet. Kursziel war die praktische und theoretische Einführung in die Methoden der Gentechnik, in die Grundlagen der Technischen Mikrobiologie und Enzymologie unter Berücksichtigung industrieller Aspekte. Am Kurs teilgenommen haben 12 Chemiker (6 Hochschul- und 6 HTL-Absolventen) aus mittleren bis kleinen Chemiebetrieben, die sich für die praktische Anwendung biotechnologischer Verfahren in der Chemischen Technik interessieren. Dass ein Bedarf für diese Art Ausbildung besteht, zeigte sich auch darin, dass wir mehr Anmeldungen als Kursplätze hatten. Rückblickend kann mit Genugtuung festgestellt werden, dass die Kursziele zu aller Zufriedenheit erreicht wurden. Andererseits machte dieser Kurs eine Reihe von Problemen deutlich: Das Bedürfnis, das Ausbildungsangebot der Schulen zeitgerecht auf die technischen Entwicklungen auszurichten, bedingt ebenfalls strukturelle Anpassungen.

Unsere Ingenieurschulen sind zwar den ausländischen mindestens noch im Hinblick auf die Berufspraxis der Studenten überlegen, müssen aber, damit sie auch in Zukunft ihren Auftrag erfüllen können, die rasche Anpassung an neue Technologien – in Zusammenarbeit mit Industrie und Behörden – forcieren. Die Schweizer

Industrie ist mehr denn je auf modern ausgebildete Mitarbeiter angewiesen.

So ist die Durchführung eines solchen Nachdiplomkurses mit den Mitteln unserer Schule nur möglich, wenn dies kostendeckend geschieht. Im erwähnten Falle hätte das Kursgebühren in der Höhe von ca. Fr. 30000.– pro Teilnehmer bedeutet. Ausser den Kosten für die Referenten, Mitarbeiter und Kursmaterial wären die Neuanschaffungen der gesamten Apparate mit den Kursgeldern zu «berappen» gewesen. Ohne die ansehnliche finanzielle, materielle und personelle Unterstützung durch die Firmen Ciba-Geigy, Hoffmann-La Roche (über Givaudan), Lonza und Sandoz hätte es diesen Kurs also nicht gegeben.

Unser Pilotkurs hat aber auch – wie geplant – ein weiteres Ziel erreicht, nämlich ein Nachdiplomstudium einzuleiten. Die Chemieabteilung beantragte dem Konvent der Dozenten am TWI, ab Herbst 1989 das Nachdiplomstudium «Biotechnologie» in folgender Weise durchzuführen:

1. Das Studium dauert 2 Semester à 30 Wochenstunden inklusive Laboratoriumszeit.
2. Bedingung für den Eintritt ist in der Regel ein HTL- oder ETH-Diplom der Richtung Chemie. Die Schulleitung kann auch Diplome anderer Studienrichtungen anerkennen, wenn die notwendigen Kenntnisse vorhanden sind.
3. Für die Studierenden dieses Nachdiplomstudiums gelten dieselben Bedingungen betreffend Schulgeld und Laborgebühren wie für die Studierenden der Chemieabteilung.
4. Aufgrund der vorhandenen Laboreinrichtungen können pro Jahr nicht mehr

als 12 Teilnehmer aufgenommen werden.

5. Das Nachdiplomstudium Biotechnologie wird während 5 Jahren durchgeführt, d.h. der letzte Kurs beginnt im Herbst 1993.

Es existiert bereits ein Entwurf für die Lernziele und Lerninhalte, der die Basis für einen Lehrplan (Tabelle 1) bildet.

Am 27. Juni 1988 hat der Konvent unserer Schule diesen Antrag einstimmig (bei einer Enthaltung) verabschiedet; er wird nun von der Schulleitung an die Oberbehörden weitergeleitet.

Sofern dem Antrag stattgegeben wird und die von uns gemachten Erfahrungen positiv sind, soll das Nachdiplomstudium in ca. 5 Jahren zu einer Fachrichtung «Biotechnologie» führen.

#### Ausblick und Dank

Das Ausbildungsangebot am TWI soll die Absolventen des Nachdiplomstudiums auf die industrielle Praxis der Biotechnologie vorbereiten. Es soll überdies die Mitarbeiter kleiner bis mittlerer Betriebe befähigen, die neuen Technologien in ihren Firmen einzuführen, und ihnen die Entscheidungsgrundlagen dafür vermitteln, wann und wo ein Spezialist beigezogen werden muss.

Schulintern wird den Chemiedozenten der Einstieg in dieses immer wichtiger werdende Gebiet erleichtert.

Dieses Projekt soll auch die Ausarbeitung eines Modells für die Einführung weiterer Neuerungen ermöglichen. Für seine Verwirklichung sind wir weiterhin auf die Hilfe externer Fachleute aus Industrie,

Tabelle 1. Studententafel Nachdiplomstudium Biotechnologie.

Fach	1. Sem.	2. Sem.
Zellbiologie	4	
Mikrobiologie	3	
Mikrobiologisches Praktikum (Block)	4	
Molekulargenetik	1	4
Molekulargenetisches Praktikum (Block)	1	2
Biochemische und Biophysikalische Grundlagen, Analytik	4	
Biochemisches Praktikum I (mit 1 Std. Theorie)	8	
Biochemisches Praktikum II (mit 1 Std. Theorie)		4
Technische Prozesse und Ökologie	3	
Bioreaktionstechnik	2	2
Bioreaktionstechnisches Praktikum		6
Aufarbeitungstechnik	2	2
Aufarbeitungstechnisches Praktikum		6
GMP (Good Manufacturing Practice) und Biosicherheit		2
Studententotal	32	28

Lehre und Forschung angewiesen, wird doch die Hauptlast des Unterrichts von ihnen getragen werden. Ein Teil der Praktika wird zudem in externen Laboratorien durchgeführt werden, da entsprechende Einrichtungen bei uns noch fehlen.

Zum Schluss gebührt ein ausdrücklicher Dank all denen, die das Projekt tatkräftig unterstützt haben.

[1] *Empfehlungen zur Ausbildung in Biotechnologie an den Fachhochschulen*, DECHEMA-Unterrichtsausschuss für Technische Chemie – Arbeitsgruppe Fachhochschulen (Arbeitskreis Biotechnologie), Frankfurt am Main (1985).

[2] J. Hagen, *Chem. Tech.* 17 (1988) 157.

## Veranstaltungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SCHV)

5–7 September 1988, Interlaken

### From Biological Activity to Structure

The aim of the Seminar is to provide a proper and concise access to important and rapidly developing areas of the chemistry of biologically active compounds and of modern analytical methods for their structure elucidation. Emphasis will be laid on Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry, as this technique has become of great importance. Of interest to chemists working with natural or polar compounds and high mass molecules.

Chairman: Prof. U.P. Schlunegger, Institut für Organische Chemie, Universität Bern.

Lecturers: Prof. R.M. Caprioli, Prof. H.R. Morris, Prof. H.W. Steglich, Prof. D.H. Williams et al.

Information: Secretary's Office for SAC-Symposia, Institut für Organische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, Tel.: (031) 654311, Telex: 912406 uni.ch.

27–28 April 1989, Interlaken

### 5th International Seminar on Modern Synthetic Methods

Themes: Reaction at Solid Surfaces, Biotransformations, Asymmetric Catalysis by Metal Complexes.

Chairman: Prof. R. Scheffold, Institut für Organische Chemie, Universität Bern.

Lecturers: Prof. D.H.G. Crout, Prof. R. Noyori, PD Dr. A. Pfaltz, Dr. C.R. Theocharis, Prof. J.M. Thomas.

Programme (available in December 1988) and information: Secretary's Office for SAC-Symposia,

# Waschmittel- entwicklung in den 80er Jahren\*\*

Peter Krings\* und Günther H. Vogt

Zu keiner Zeit haben die Waschmittel eine derart stürmische Entwicklung erfahren wie seit Beginn der 80er Jahre. Hierzu haben im einzelnen folgende Faktoren beigetragen:

1) Geändertes Textilangebot – mehr pflegeleichte Textilien und Synthefasern; 2) Tendenz zum Energiesparen – Senkung der Waschttemperatur; 3) Phosphatgesetzgebung – Entwicklung phosphatarmer und phosphatfreier Waschmittel; 4) Wunsch nach mehr Bequemlichkeit – Markteinführung von flüssigen Universalwaschmitteln; 5) Einsparung von Verpackungsmaterial – Waschmittelpulverkonzentrate.

## 1. Einleitung

Waschmittel sind chemische Produkte, mit denen praktisch jeder in irgendeiner Form umgeht. Sie sind unverzichtbarer Bestandteil der Zivilisation und in der zivilisierten Gesellschaft einem stetigen Wandel unterworfen. Bei der Waschmittelentwicklung wurden während der letzten Jahre in Europa mehrere Schwerpunkte verfolgt.

Die *Phosphatsubstitution* war ein Ziel, das intensive Forschung erforderte. Mit Natrium-aluminumsilicat in Form von Zeolith A (SASIL, eingetragenes Warenzeichen der Henkel KGaA) wurde ein Mittel gefunden, um den Phosphatgehalt in Waschmitteln verringern oder sogar Phosphate ganz ersetzen zu können.

Die *aktivierte Bleiche* bildete einen weiteren Schwerpunkt der jüngsten Waschmittelentwicklung. Sie trägt den sich ändernden Verbrauchergewohnheiten Rechnung.

Neue *Tensidsysteme* wurden gefunden und konnten dank verbesserter Technologie in Waschmitteln eingesetzt werden.

\* Korrespondenz: Dr. P. Krings  
Produktentwicklung und Anwendungstechnik  
Waschmittel  
Henkel KGaA  
Postfach 1100  
D-4000 Düsseldorf 1  
(Bundesrepublik Deutschland)

\*\* Nach einem Vortrag bei der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in Pratteln am 25. März 1988.

*Flüssigwaschmittel* sind zwar ein altes Thema, aber sie wurden inzwischen so weiterentwickelt, dass sie sich am Markt breit zu etablieren vermochten.

*Waschmittelkonzentrate* sind ein aktueller Schwerpunkt der Waschmittelentwicklung. Hierbei kommt der integrierten Zusammenarbeit zwischen Forschung, Entwicklung und Produktion eine besonders grosse Bedeutung zu.

Zum besseren Verständnis dieser Entwicklungsschwerpunkte trägt die Kenntnis der Partner im Waschprozess bei (Fig. 1).

Faserart und Färbung des zu reinigenden Gutes, also der *Wäsche*, bestimmen die Waschttemperatur und das Waschverfahren. Die Pflegekennzeichnung gibt dem Verbraucher hierüber Auskunft<sup>[1]</sup>. Das breite Spektrum der Schmutzarten<sup>[2]</sup> von



Peter Krings: Geboren 1938 in Krefeld, Nordrhein-Westfalen. Studium der Chemie von 1959 bis 1965 an der Technischen Hochschule Aachen. Nach der Promotion weiterhin als Assistent am Institut für Technische Chemie der RWTH Aachen tätig. Seit 1967 bei Henkel beschäftigt, zuerst in der langfristigen Produktentwicklung und danach kurze Zeit in der Produktion. Seit 1974 verantwortlich für die Produktentwicklung und Anwendungstechnik Waschmittel im Henkel-Konzern weltweit.



Günther H. Vogt: Geboren 1941 in Hofheim/Taunus, Hessen. Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt; Promotion 1970. Post-doc an der Oregon State University, Corvallis. 1971 Eintritt in die Riechstoff-Abteilung der Henkel KGaA. Seit 1975 in der Produktentwicklung und Anwendungstechnik Waschmittel tätig und verantwortlich für die Produktkategorie Pulverförmige Universalwaschmittel.

Pigment- über Fett-, Eiweiss- bis zu bleichbaren Verschmutzungen erfordert sehr unterschiedliche *Waschmittel*-Inhaltsstoffe. Auch die *Waschmaschine* beeinflusst mit ihren Parametern, wie z. B. Mechanik oder Waschzeit, das Ergebnis des Waschprozesses. Darüber hinaus ist für das Waschergebnis die Qualität des *Wassers* entscheidend. Die aus der «Wasserhärte» stam-

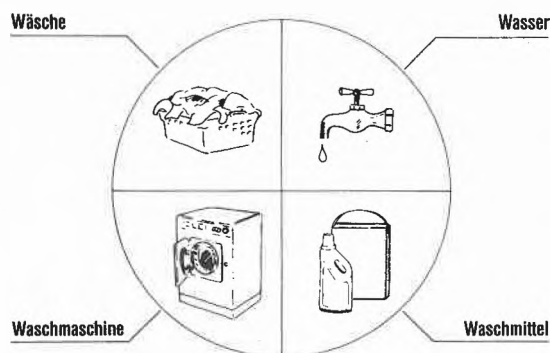


Fig. 1. Parameter des Waschprozesses.

menden Calcium- und Magnesiumionen sowie Schwermetallverunreinigungen stören den Waschprozess und müssen deshalb durch Waschmittelinhaltsstoffe gebunden werden.

2. Entwicklungsschwerpunkte

2.1. Phosphatsubstitution

Phosphate waren jahrzehntlang der klassische «Builder» für die Waschmittel. Ihre Funktion beim Waschprozess ist komplex.

Die Hauptaufgabe der Phosphate ist die Bindung der sogenannten Härtebildner, d.h. der Calcium- und Magnesiumionen, die sich im Wasser und Schmutz und eventuell an der Textilfaser befinden. Diese Härtebildner beeinträchtigen den Waschvorgang und das Waschergebnis und führen zu Ablagerungen in Textilgeweben und Maschinen, wenn sie nicht gebunden werden. Zugleich leisten Phosphate einen wesentlichen Beitrag zur Waschwirkung, indem sie die Ablösung und Dispergierung des Schmutzes unterstützen. Sie verstärken die durch Tenside bedingte Waschwirkung und wirken sich günstig auf die Bleichleistung aus. Darüber hinaus unterstützen Phosphate die Zusatzleistungen durch Enzyme, Vergrauungsinhibitoren, Aufheller etc.

Seit Ende der 60er Jahre wurden grosse Anstrengungen unternommen, auf den Einsatz von Phosphaten ganz oder teilweise zu verzichten, da diese zur Überdüngung stehender und langsam fließender Oberflächengewässer beitragen<sup>[3, 4]</sup>. Eine solche Überdüngung kann zur Eutrophierung von Flüssen und Seen führen.

Die Quellen der Phosphatströme in die Gewässer sind so vielfältig, dass unterschiedliche Lösungsansätze zur Verringerung der Phosphatkonzentration in Gewässern notwendig sind<sup>[5, 6]</sup>.

Da Phosphate nicht nur aus Waschmitteln in Abwässer gelangen, erscheint eine dritte Reinigungsstufe in Form einer Phosphatfällung in Kläranlagen als die effektivste Lösung zur Eliminierung der Phosphate aus Abwässern. Dies ist jedoch ein Lösungsweg auf längere Sicht, da der Ausbau der Kläranlagen viel Zeit und Geld braucht. Zusätzlich ist die Landwirtschaft gefordert, bei der Düngung mit Phosphaten masszuhalten.

Schon in den 60er Jahren hat die Waschmittelindustrie die Suche nach ökologisch und toxikologisch einwandfreien Phosphatsubstituten aufgenommen<sup>[7, 8]</sup>. Ein solcher Phosphatersatz musste mehrere Anforderungen gleichzeitig erfüllen (vgl. Fig. 2).

Eine Vielzahl von organischen und anorganischen Austauschstoffen wurde synthetisiert und untersucht. Aus der breiten Palette der geprüften Substanzen hat sich das wasserunlösliche Natrium-aluminium-silicat vom Typ Zeolith A am besten bewährt<sup>[9, 10]</sup>.

Der Kristall von Zeolith A besitzt eine Hohlräum-Struktur (Fig. 3) mit einer Porenöffnung von 0.42 nm. Er ist zwar wasserunlöslich, aber so feinteilig, dass er nicht auf den gewaschenen Textilien zurückbleibt; die mittlere Teilchengrösse beträgt ca. 3-4 µm. Zeolith A ist ein Ionenaustauscher, der Natriumionen gegen die Calcium- und Magnesiumionen der Wasserhärte auszutauschen vermag (Fig. 4).

Das ökologische und toxikologische Prüfprogramm für Zeolith A, das von Industrie, wissenschaftlichen Institutionen und Staat durchgeführt wurde, war beispielhaft für einen neuen Rohstoff. Zeolith A erwies sich ökologisch, toxikologisch und waschtechnisch als geeignet<sup>[11]</sup>. Das Auffinden von Zeolith A als Phosphatsubstitut führte in vielen Ländern zu freiwilligen Vereinbarungen oder gesetzlichen Reglementierungen in bezug auf den Einsatz von Phosphaten in Waschmitteln<sup>[12, 13]</sup>. Zeolith A wird seit 1978 zunehmend in Waschmitteln verwendet. Henkel und Degussa waren die ersten, die Zeolith A für den Einsatz in Waschmitteln nach einem von beiden Unternehmen entwickelten Verfahren grosstechnisch in Europa herstellten.

Die optimalen waschtechnischen Eigenschaften konventioneller phosphathaltiger Waschmittel werden erreicht, wenn man Zeolith A mit «Cobuildern» kombiniert. Diese Cobuilder fungieren als «Carrier» oder «Threshold»-Substanzen<sup>[14, 15]</sup>.

Eine Reihe löslicher Komplexbildner dient als Carrier; sie adsorbieren an calciumhaltigen Niederschlägen, binden Calciumionen und desorbieren danach. Durch Dissoziation in der Waschflotte geben die Carrier Calciumionen an Zeolith A ab. Als Carrier werden meistens Phosphate, in einigen Ländern auch Nitrilotriacetat (NTA) benutzt. Die Wirkung der Threshold-Substanzen beruht auf ihrer adsorpti-

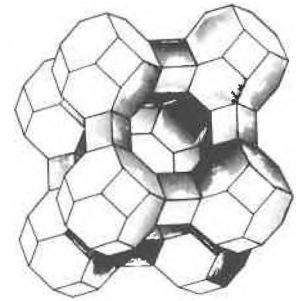


Fig. 3. Modell von Zeolith A.

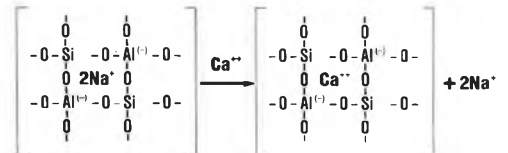


Fig. 4. Ionenaustausch durch Zeolith A.

ven Stabilisierung amorpher und kolloidaler Zustände. Sie verzögern auf diese Weise die Fällung und hemmen somit die Bildung von Niederschlägen. Die bekanntesten Threshold-Substanzen sind Polyacrylsäure und Copolymere aus Acryl- und Maleinsäure mit einem Molekulargewicht von ca. 5000-60 000.

Am häufigsten wird in Europa zur Phosphatsubstitution das Buildersystem aus Zeolith A, Polycarboxylat und Natriumcarbonat eingesetzt. Die anwendungstechnische Wirkungsweise dieser Kombination lässt sich wie folgt beschreiben (vgl. Fig. 5): Die drei Builderkomponenten übernehmen schwerpunktmässig unterschiedliche Funktionen. Zeolith A enthärtet durch Ionenaustausch das Wasser, vermindert dadurch die Bildung von Ablagerungen auf Textilien und Maschinenbauelementen; gleichzeitig wird die Waschwirkung erhöht, weil durch Heterokoagulation mit Schmutzpigmenten und Adsorption molekulardisperser Substanzen das Schmutztragevermögen der Waschflotte verbessert wird. Das Polycarboxylat übernimmt die bereits geschilderte Threshold-Funktion und verhindert somit, dass das unter anderem aus Natriumcarbonat gebildete amorphe und kolloidale Calciumcarbonat Calcit-Inkrustationen hervorruft. Ausserdem trägt das Copolymer durch Schmutzdispergierung zur Antiredeposition bei und unterstützt durch elektrostatische Effekte die Schmutzablösung. Natriumcarbonat dient zur Alkalisierung der Waschlauge. Daneben bindet es in einem komplexen Gleichgewicht mit Zeolith und Polycarboxylat einen Teil der Calciumionen.

Waschtechnisch lässt sich die geschilderte Wirkungsweise der Builderkomponenten in einem phosphatfreien Waschmittel unter praxisnahen Bedingungen des maschinellen Waschens bestätigen. Die inkrustationsinhibierenden Effekte von Zeolith A und Polycarboxylat werden

technisch	ökologisch
<ul style="list-style-type: none"> <li>● Komplexiervermögen</li> <li>● Wäscheschonung und keine Schädigung der Textilfarben</li> <li>● keine Korrosionswirkung</li> <li>● Verfügbarkeit der Rohstoffe</li> <li>● Herstellung möglichst zu gleichen Kosten wie Natriumtriphosphat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● keine Eutrophierung</li> <li>● keine Toxizität gegenüber Menschen Tieren und Wasserorganismen</li> <li>● keine Remobilisierung von Schwermetallionen</li> </ul>

Fig. 2. Anforderungen an Phosphataustausch in Waschmitteln.

nach 25 Waschzyklen deutlich (Fig. 6). Beide Buildersubstanzen verbessern zugleich die Erhaltung des Gewebeweissgrads (Fig. 7), d. h. das Polycarboxylat hat vergrauungsinhibierende Eigenschaften. Unter Vergrauungsinhibierung versteht man, dass der einmal vom Textilgut abgelöste Schmutz nicht wieder aufzieht. Schliesslich unterstützen Haupt- und Co-builder die Schmutzentfernung bei einmaligem Waschen (Fig. 8)<sup>[15]</sup>. Prozent Remission gibt den Weisswert des gewaschenen Textils an – je höher der Remissionswert ist, um so besser ist die Waschleistung.

Betrachtet man die Entwicklung der Buildersysteme (Fig. 9), so ist festzustellen, dass noch 1975, d. h. vor dem ersten Einsatz von Zeolith A, praktisch nur Pentanatriumtriphosphat verwendet wurde. Zehn Jahre später hatten sich in der Bundesrepublik Deutschland die phosphatarmen Waschmittel auf Basis Zeolith A etabliert. Polycarboxylate und Soda erweiterten später das Buildersystem. 1987 begann der deutliche Erfolg der phosphatfreien Waschmittel. Dementsprechend verschob sich die Mengenbilanz der im Waschmittel eingesetzten Builder (Fig. 10). Dies wirkte sich in Deutschland auf die Phosphatbilanz der Oberflächengewässer aus (Fig. 11): Die Phosphatlast nahm innerhalb von 12 Jahren um ca. 35% ab, der Phosphatanteil aus Wasch- und Reinigungsmitteln sank von ursprünglich 42% auf 17%<sup>[16]</sup>.

Diese Gegenüberstellung zeigt eindrücklich, dass der Phosphataustausch in Waschmitteln einen wichtigen ersten Schritt zur Gewässersanierung darstellt. Die Forderungen nach Verbesserung der Kläranlagen durch Installation einer dritten Reinigungsstufe und nach zweckmässigem Umgang mit Düngemitteln müssen aber weiterhin bestehen bleiben.

Unabhängig von den in einzelnen europäischen Ländern unterschiedlichen Phosphatreglementierungen haben phosphatfreie Universalwaschmittel einen beachtlichen Markterfolg in Österreich, in der Bundesrepublik Deutschland und in den Niederlanden erreicht. In diesen Ländern kann der Verbraucher zwischen phosphathaltigen und phosphatfreien Produkten wählen, während in der Schweiz seit 1. Juli 1986 ein totales Phosphatverbot für Waschmittel gilt<sup>[17]</sup>.

2.2. Bleichsysteme

In Europa ist Perborat ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) als Bleichmittel seit Beginn dieses Jahrhunderts ein charakteristischer Bestandteil von Universalwaschmitteln<sup>[2]</sup>. Da Perborat erst bei höheren Waschttemperaturen seine volle Leistung entfaltet, andererseits aber wegen der Synthesefasern sowie des Energiesparens nunmehr oft bei niedrigeren Temperaturen gewaschen wird, mussten Bleichaktivatoren entwickelt wer-

Zeolith A (15-25%)	Polycarboxylat (2-5%)	Soda (5-15%)
<ul style="list-style-type: none"> <li>● Ionenaustausch</li> <li>→ Wasserenthärtung</li> <li>→ Waschkraft</li> <li>● Koagulation mit Pigmentschmutz, Adsorption von molekular-dispersen Schmutz</li> <li>→ Schmutztragevermögen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Threshold-Effekt</li> <li>→ Vermeidung von Ablagerungen</li> <li>● Dispergierung von Schmutz</li> <li>→ Schmutztragevermögen</li> <li>● Elektrostatische Effekte</li> <li>→ Waschkraft</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Alkalität</li> <li>→ Waschkraft</li> <li>● Bildung von <math>\text{CaCO}_3</math></li> </ul>

Fig. 5. Anwendungstechnische Funktionen der Einzelkomponenten im Buildersystem Zeolith A/Polycarboxylat/Natriumcarbonat.

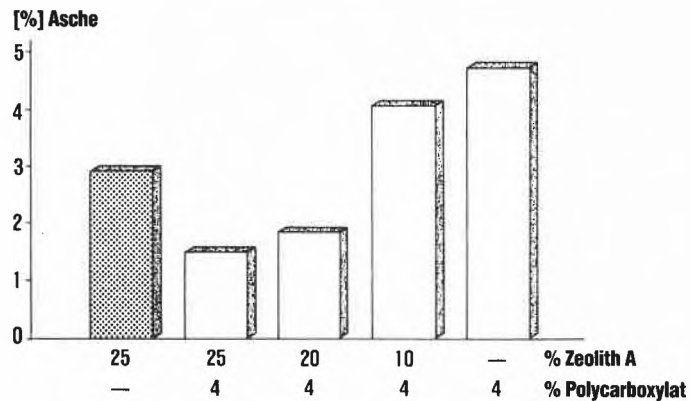


Fig. 6. Einfluss von Zeolith A und Polycarboxylat (Acryl-/Maleinsäure-Copolymer) auf die Gewebeinkrustation: 8 g/L phosphatfreies Waschmittel, 25 Waschzyklen bei 90°C und 25°C (445 ppm  $\text{CaCO}_3$ ), Werte gemittelt über 4 Gewebe.

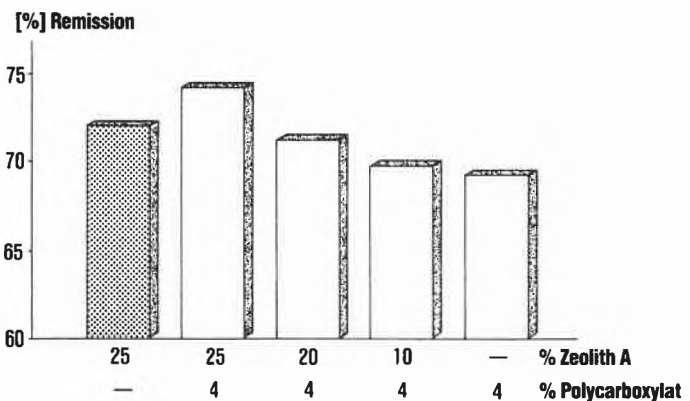


Fig. 7. Einfluss von Zeolith A und Polycarboxylat (Acryl-/Maleinsäure-Copolymer) auf die Gewebevergrauung: 8 g/L phosphatfreies Waschmittel, 25 Waschzyklen bei 90°C und 25°C (445 ppm  $\text{CaCO}_3$ ), Werte gemittelt über 4 Gewebe.

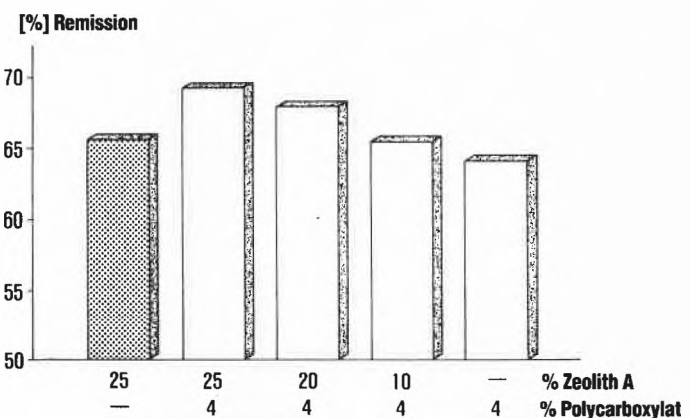
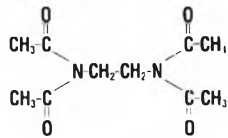


Fig. 8. Einfluss von Zeolith A und Polycarboxylat (Acryl-/Maleinsäure-Copolymer) auf die Schmutzentfernung: 8 g/L phosphatfreies Waschmittel, 1 Waschgang bei 90°C und 25°C (445 ppm  $\text{CaCO}_3$ ), Werte gemittelt über 4 Gewebeanschmutzungen.

den. Der derzeit bekannteste Bleichaktivator ist



TAED (Tetraacetyl-ethylendiamin)

Aus TAED und Perborat entsteht in der Waschlauge perhydrolytisch in situ Peressigsäure, die im niedrigen Temperaturbereich eine Bleichwirkung sowie durch Abtötung von Keimen eine hygienische und desodorierende Wirkung erbringt. Dieses Bleichsystem ermöglicht schon bei Waschttemperaturen zwischen 40 und 60 °C einen deutlich besseren Bleicheffekt als Perborat alleine (Fig. 12), bei zugleich verbesserter Schonung von Faser und Farbe.

2.3. Tensidsysteme

Die Tensidsysteme der Universalwaschmittel wurden in den letzten Jahren dem Stand der Technik und bestimmten Erfordernissen angepasst. Die wesentlichen Gründe für diese Weiterentwicklungen waren:

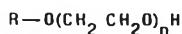
- Waschen bei niedrigen Temperaturen;
- mehr farbige und pflegeleichte Textilien;
- Forderung nach besserer Fettauswaschbarkeit;
- Phosphatreduktion oder Phosphatfreiheit.

Diese Kriterien führten im Laufe der Jahre zu einer Anhebung der Tensidkonzentrationen in Universalwaschmitteln. Ebenso hat sich das Verhältnis von anionischem zu nichtionischem Tensid speziell in phosphatfreien Produkten verändert. Als Anionentensid wird heute fast ausnahmslos lineares Alkylbenzolsulfonat



R = C<sub>11</sub>H<sub>23</sub> - C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>

und als nichtionisches Tensid «Alkyl-ethoxylat»



R = C<sub>12-18</sub> und n = 3 - 10

benutzt. Dabei werden bevorzugt nichtionische Tenside mit kürzerer Alkylkette und niedrigerem Ethoxyierungsgrad als früher verwendet.

Vor der Einführung phosphatfreier Waschmittel wurde immer wieder die Frage gestellt, ob diese Produkte in ihrer Waschleistung überhaupt mit den hochphosphathaltigen Waschmitteln konkurrieren könnten. Deshalb wurden verglei-

	1975	1981	1985	1987
	in %	in %	in %	in %
Triphosphat	40	24	20	-
Zeolith A	-	17	14	25
Polycarboxylat	-	-	1,5	4
Na-Carbonat	-	-	-	8

Fig. 9. Buildersysteme 1975-1987.

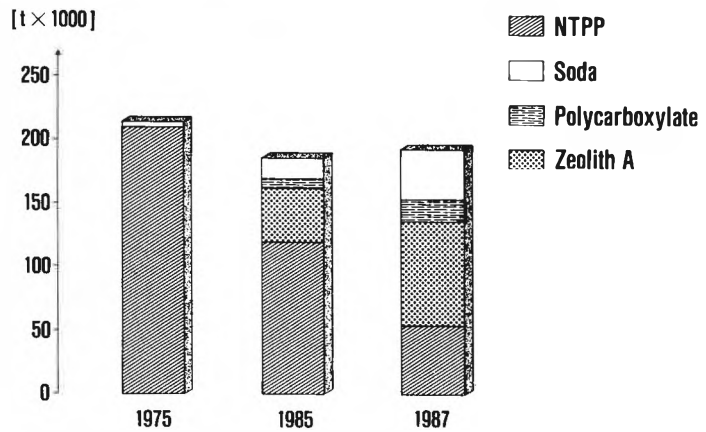


Fig. 10. Tonnage der in Waschmitteln eingesetzten Builder (Bundesrepublik Deutschland).

	1975		1987	
	t Phosphate	%-Anteil	t Phosphate	%-Anteil
Wasch- und Reinigungsmittel	169 000	42	45 000	17
Landwirtschaft (Düngung, tierische Ausscheidung)	68 000	17	71 000	27
Häusliches (Fäkalien) und industrielles Abwasser	156 000	39	138 000	53
andere Quellen	9 000	2	5 000	3
Gesamtbelastung	402 000	100	259 000	100

Fig. 11. Phosphatbelastung der Oberflächengewässer in der Bundesrepublik Deutschland.

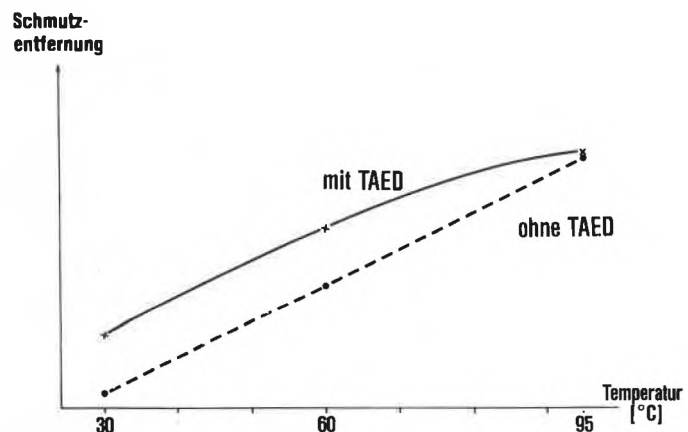


Fig. 12. Bleichwirkung eines perborathaltigen Waschmittels mit und ohne TAED in Abhängigkeit von der Temperatur (schematisch).

chende Waschversuche mit einem hochwertigen Universalwaschmittel aus unterschiedlichen Produktionsjahren durchgeführt. Dieses Waschmittel enthielt 1975 ca. 40% Phosphat, 1982 ca. 20%, und wird seit 1987 in einer phosphatarmer sowie in einer phosphatfreien Version angeboten. Die Waschergebnisse für verschiedene Anschmutzungen zeigen (Fig. 13), dass jede Änderung mit einer Leistungsverbesserung verbunden war, wobei der Schwerpunkt bei 60°C Waschttemperatur lag. Diese Verbesserungen sind die Folge geänderter Tensidsysteme sowie des Einsatzes von Bleichaktivatoren.

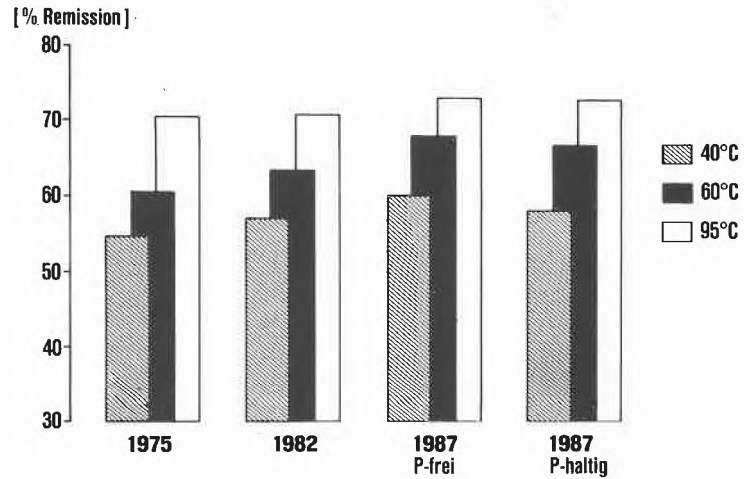


Fig. 13. Waschwirkung eines Qualitätswaschmittels in Abhängigkeit von der Rezeptur: 5.9 g/L Waschmittel, 1 Waschgang bei 40, 60 sowie 95°C und 16°d (285 ppm CaCO<sub>3</sub>), Werte gemittelt über 15 Gewebeanschmutzungen.

2.4. Flüssigwaschmittel

Flüssigwaschmittel gab es in Europa vor 1980 nur auf dem Spezialwaschmittelsektor, und sie hatten relativ einfache Formulierungen. Erst als ihre Leistungsfähigkeit erhöht werden konnte, erfolgte ihr Einsatz als Universalwaschmittel. Die Rezepturverbesserungen bei Flüssigwaschmitteln in den 80er Jahren wurden ermöglicht durch:

- Mehrkomponenten-Tensidsysteme;
- Einbau eines Buildersystems auf Seifenbasis (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>);
- Zusatz von Komplexbildnern zur Verhinderung von Inkrustationen;
- Stabilisierung von Enzymen durch Zusatz von Ca<sup>2+</sup>-Ionen sowie mehrwertigen Alkoholen;
- deutliche Anhebung des Aktivstoffgehalts in den Formulierungen.

Vergleicht man die heutigen Rezepturen auf der Builderbasis Seife oder Zeolith mit dem Flüssigwaschmittel des Jahres 1980, so ist festzustellen, dass sie nicht nur Enzyme enthalten, sondern auch einen komplexeren Aufbau haben (Fig. 14).

wichtige Inhaltsstoffe	Europa			USA
	ohne Builder 1980	Zeolith als Builder 1988	Seife als Builder 1988	Seife als Builder 1988
Anionische Tenside	8 - 12	8 - 12	10 - 15	17 - 21
Nichtionische Tenside	30 - 35	2 - 5	10 - 15	5 - 9
Kationisches Co-Tensid	-	-	-	0.5 - 1.5
Seife	-	-	12 - 20	14 - 18
Citrat	-	1 - 4	1 - 2	4 - 6
Zeolith	-	17 - 22	-	-
Polycarboxylat	-	1 - 3	-	-
Tri-/Monoethanolamin	2 - 6	-	5 - 10	2 - 5
Alkohol	5 - 10	7 - 10	8 - 12	10 - 14
Enzyme	-	+	+	+
Stabilisatoren	-	+	+	+
Wasser	40 - 55	45 - 60	30 - 35	30 - 35

Fig. 14. Vergleich der Rezepturen von phosphatfreien Flüssigwaschmitteln.

Eine Gegenüberstellung der Leistungsprofile eines pulverförmigen und eines flüssigen Universalwaschmittels (Fig. 15) zeigt die unterschiedlichen Leistungsschwerpunkte<sup>[18]</sup>.

Dieser Leistungsvergleich macht deutlich, dass Flüssigprodukte insgesamt eine interessante und nützliche Ergänzung zu pulverförmigen Produkten darstellen, für die Wäsche im niederen Temperaturbereich weisen sie gegenüber Pulverprodukten gewisse Vorteile auf.

2.5. Waschmittelpulverkonzentrate

Beobachtet man die Waschmittel am Markt, so zeichnet sich ein Trend zu höheren Dichten ab, was auf eine Reduzierung der Packungsgrößen und Einsparung von Verpackungsmaterial hinausläuft.

Herkömmliche Universalwaschmittelpulver haben eine Schüttdichte im Bereich 450-550 g/L. Durch Modifizierung der Waschmittelrezeptur sowie der Herstellungstechnologie können heute bei Waschpulvern Schüttdichten im Bereich 600-750 g/L erreicht werden. Dies setzt entweder

Leistungsschwerpunkte	Pulver	flüssig	
	60-90°C	30-60°C	
<b>Waschwirkung an</b>			
- fetthaltigen Verschmutzungen	+	++	+++ = ausgezeichnet ++ = sehr gut + = gut 0 = ohne Wirkung
- stark pigmenthaltigen Verschmutzungen	++	+	
- bleichbaren Anschmutzungen	+++	+	
- eiweißhaltigen Verschmutzungen	++	++	
<b>Waschwirkung bezogen auf Substrate</b>			
- reine Baumwolle	++	+	
- Mischgewebe	++	++	
- Synthetics	+	++	
- Wolle	+	++	
<b>Vergrauung/Weißgrad</b>			
- bis 60°C	++	++	
- bis 90°C	++	+	
<b>Ascheablagerungen</b>	+	++ <sup>1)</sup>	
<b>Avivagewirkung</b>	0	+	
<b>Textil- und Farbschonung</b>	+	++	
<b>Löslichkeit</b>	+	+++	

Fig. 15. Leistungsvergleich zwischen pulverförmigen und flüssigen Waschmitteln.

Änderungen der Parameter beim Heißsprühverfahren voraus oder aber Herstellungsverfahren wie Granulation oder Extrudatation mit anschließendem Zerkleinern.

Zum Erreichen höherer Schüttdichten beim Heißsprühverfahren bedarf es unter anderem der Einstellung einer erhöhten Slurrykonzentration, Entgasung des

«Slurrys», aber auch Nachverdichten des heissversprühten «Turmpulvers» mittels modifizierter Apparatur. Ein anderer Weg zu höheren Schüttdichten führt über Heissversprühen eines Teils der Rezeptur und Granulieren des Rests mit anschließendem Vermengen beider Teile.

Waschmittelkonzentrate ermöglichen es, bei gleichem Packungsfüllgewicht Verpackungsmaterial und Transportkosten zu sparen sowie die Stellflächen beim Handel besser auszunutzen.

### 3. Ausblick

Die Waschmittelindustrie wird sich bei der Produktentwicklung wie in der Vergangenheit bemühen, den Bedürfnissen des Verbrauchers, aber auch den Anforderungen des Umweltschutzes gerecht zu werden.

Zu den Verbraucherwünschen gehört an erster Stelle die Sicherung des heutigen hohen Standards für Sauberkeit und Hygiene. Er soll auch gewährleistet sein, wenn – bedingt durch das veränderte Textilangebot – zwangsläufig bei niedrigeren Temperaturen gewaschen werden muss.

Darüber hinaus muss sich die Produktentwicklung in der Zukunft auch auf neuartige Waschmaschinentypen und somit geänderte Waschverfahren einstellen. Insbesondere strebt die Waschmaschinenindustrie automatische Dosierverfahren an

und weitere Wassereinsparung beim Waschprozess.

Weiterhin wird es aber auch Aufgabe der Produktentwicklung sein, die Umweltverträglichkeit der Waschmittel zu verbessern, damit eine Beeinträchtigung der Oberflächengewässer, die bekanntlich als Trinkwasserreservoir dienen, unterbleibt – das heisst, alle Waschmittelinhaltsstoffe sollen in der Kläranlage entweder biologisch abgebaut oder eliminiert werden.

Die Bemühungen, konzentriertere Produkte herzustellen, sind ebenfalls ein Beitrag zum Umweltschutz. Durch diese Massnahmen werden nicht nur Ressourcen geschont, sondern auch Abfälle reduziert – eine Aufgabe, der künftig immer mehr Bedeutung zukommen wird und der sich die Waschmittelindustrie stellen muss.

Eingegangen am 18. Juli 1988 [TR 27]

- [1] *Richtlinien für die Pflegekennzeichnung von Textilien*, Arbeitsgemeinschaft Pflegekennzeichen für Textilien in der Bundesrepublik Deutschland, Frankfurt am Main (1985).
- [2] G. Jakobi, A. Löhr, *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, Bd. 24, Verlag Chemie, Weinheim (1983), p. 63.
- [3] F. J. Springer, *Vom Wasser* 34 (1967) 146; 35 (1968) 137.
- [4] H. Bernhardt, W. Such, A. Wilhelms, *Münchner Beitr. Abwasser Fisch. Flussbiol.* 16 (1969) 60.

- [5] H. Bernhardt (Ed.): *Phosphor: Wege und Verbleib in der Bundesrepublik Deutschland – Probleme des Umweltschutzes und der Rohstoffversorgung* (herausgegeben vom Hauptausschuss «Phosphate und Wasser» der Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh im Auftrag des Bundesministeriums des Innern), Verlag Chemie, Weinheim (1978).
- [6] *Umwelt (Bonn)*, Nr. 100 (1984) 13.
- [7] P. Berth, G. Jakobi, E. Schmadel, *Chem. Ztg.* 95 (1971) 548.
- [8] P. Berth, G. Jakobi, E. Schmadel, M. J. Schwuger, C. H. Krauch, *Angew. Chemie* 87 (1975) 115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 94.
- [9] AT-PS 368 185 (1973) Henkel.
- [10] DE-OS 2 412 837 (1974) Henkel.
- [11] *Die Prüfung des Umweltverhaltens von Natrium-Aluminium-Silikat Zeolith 4A als Phosphatersatzstoff in Wasch- und Reinigungsmitteln*, Materialien 4, Umweltbundesamt (Ed.), Erich Schmidt Verlag, Berlin (1979).
- [12] P. Berth, P. Krings, H. Verbeek, *Tenside Deterg.* 22 (1985) 169.
- [13] C. Dietrich, W. Leonhardt, *Tenside Deterg.* 24 (1987) 322.
- [14] C. P. Kurzendörfer, M. Liphard, W. von Rybinsky, M. J. Schwuger, *Colloid Polym. Sci.* 265 (1987) 542.
- [15] H. Andree, P. Krings, H. Upadek, H. Verbeek, in «Proc. 2nd World Conference on Detergents, Montreux 1986», *J. Am. Oil Chem. Soc.* 64 (1987) 148.
- [16] A. Hamm, in: *Auswirkungen der Phosphathöchstmengenverordnung für Waschmittel auf Kläranlagen und in Gewässern*, Arbeitskreis «Auswirkungen PHöchstMengV» im Hauptausschuss «Phosphate und Wasser» der Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh, Verlag H. Richarz, Sankt Augustin (1988).
- [17] W. Stumm, *Chimia* 40 (1986) 185.
- [18] E. J. Smulders, P. Krings, *Proc. 2nd World Surfactants Congress (CESIO)*, Paris, May 24–27, 1988, Vol. III, p. 568.

## Electrochemical Waste Water Treatment\*\*

Christos Comninellis and Eric Plattner\*

**Abstract:** A new method is presented which allows to estimate the facility of the electrochemical oxidation of organic species using the «electrochemical oxidability index» (EOI) and the degree of oxidation using the «electrochemical oxygen demand» (EOD). This method has shown that at platinum anode and in alkaline medium only benzene derivatives of which the substituents are electron donating ( $-\text{NH}_2$ ) are efficiently oxidized giving maleic acid as the final product.

There are several methods of treating industrial waste water including recovery, incineration, adsorption, biological treatment, and chemical or electrochemical ox-

idation<sup>[1]</sup>. The choice of treatment depends on economics as well as ease of control, reliability, and treatment efficiency.

The electrochemical method for waste water treatment has attracted a great deal of attention recently<sup>[2,3]</sup>. Mainly because of the ease of control and the increased efficiencies provided by the use of a compact bipolar electrochemical reactor and by the large surface area of three-dimensional electrodes.

Among treatments by electrolysis the anodic oxidation of aniline<sup>[4]</sup> and phenol<sup>[5]</sup>

has been studied at  $\text{PbO}_2$  electrode. All aniline and phenol in solution could be readily oxidized but complete total organic carbon removal was difficult.

In the present communication a new method is described which allows to estimate the facility of the electrochemical oxidation of organic species using the «electrochemical oxidability index» (EOI) and the final product of oxidation using the «electrochemical oxygen demand» (EOD). Both EOI and EOD values were calculated from the measure of oxygen formed during electrolysis.

### Principle of the Method

During the electrochemical oxidation of organic species the main side-reaction is oxygen evolution due to water decomposition.

From the measure of the oxygen flow rate during electrolysis the «instantaneous current efficiency» (ICE) for the oxidation of the organic species can be calculated using the relation

$$\text{ICE} = \frac{\dot{V}_{\text{O}_2} - (\dot{V}_{\text{O}_2})_{\text{org}}}{\dot{V}_{\text{O}_2}} \quad (1)$$

where

\* Correspondence: Prof. Dr. E. Plattner, Dr. C. Comninellis

Institut de Génie Chimique  
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne  
ETH-Ecublens  
CH-1015 Lausanne

\*\* Acknowledgement: This work was supported partially by Ciba-Geigy AG, Basel.

$\dot{V}_{O_2}$  = oxygen flow rate in absence of organic species in the electrolyte ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )

$(\dot{V}_{O_2})_{\text{org}}$  = oxygen flow rate in the presence of organics ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )

The ICE decreases with time during electrolysis to reach finally a value of about zero (Fig. 1).

From the ICE/ $t$  curve an average value can be calculated and defined as the «electrochemical oxidability index» (EOI):

$$\text{EOI} = \frac{\int_0^{\tau} \text{ICE} dt}{\tau} \quad (2)$$

where  $\tau$  is the time of electrolysis at which ICE is almost zero.

EOI is a measure of the facility of the electrochemical oxidation of a given organic species. The larger the EOI value, the more easily the species are electrochemically oxidized.

The «electrochemical oxygen demand» (EOD) was calculated using the relation

$$\text{EOD} = \frac{\text{EOI} \cdot I \cdot \tau}{4 F [\text{org}]} \cdot 32 \text{ (g O}_2/\text{g organic)} \quad (3)$$

where

$I$  = current of electrolysis (A)

$\tau$  = time of electrolysis at which ICE is almost zero (h)

[org] = amount of organic present in the electrolyte (g)

$F$  = Faraday constant (26.8 A · h)

From the EOD values the final product of the electrochemical oxidation of the organic species can be predicted.

EOI and EOD values depend on anode material, conditions of electrolysis ( $T$ , pH, current density, concentration of the organics), and nature of organic species.

In this paper the influence of organic species on EOI and EOD values is studied using platinum anode under standard conditions of electrolysis described in the experimental part.

## Experimental

**Electrochemical cell:** The electrochemical oxidation of the organic species was carried out in a two-compartment cell of 150 mL capacity. The anode was made of platinum cylinder (35  $\text{cm}^2$ ) and the cathode was a platinum spiral (4  $\text{cm}^2$ ) enclosed in a 10 mL porous porcelain pot; stirring was provided by a magnetic bar.

**Standard test:** Electrolysis test has been effected under the following standard conditions  
Electrolyte: 15%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.4%  $\text{NaOH}$  (pH = 12)  
Initial concentration of the organic species in anolyte:  $2.3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Current density: 60  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (constant)

Temperature: 70°C.

The pH of the anolyte was maintained constant (pH = 12) during electrolysis by continuous introduction of a solution of 2 N  $\text{NaOH}$ .

The oxygen formed in the anolyte during electrolysis in presence and in absence of organic species was measured by a gas burette and analyzed by gas chromatography.

**Analysis:** The  $p$ -ATS concentration was determined by UV spectroscopy, that of substituted quinone by iodometric titration, and that of maleic acid (or/and substituted maleic acid) by polarography.

## Results and Discussion

### a) The electrochemical oxidation of $p$ -aminotoluenesulfonic acid ( $p$ -ATS)

The ICE/ $t$  curve for the electrochemical oxidation of  $p$ -ATS is shown in Fig. 1. From this curve the EOI value is calculated using relation (2) (EOI = 0.58) and the EOD value using relation (3) (EOD = 1.1  $\text{g O}_2/\text{g } p$ -ATS).








Fig. 2 shows the number of millimoles of  $p$ -ATS, substituted quinone (Q), maleic acid (MA), and sodium carbonate which were present during various stages of electrolysis under standard conditions. After 120 min of electrolysis (time at which ICE is almost zero) the final product is maleic acid corresponding to a theoretical EOD value (EOD = 1.2  $\text{g O}_2/\text{g } p$ -ATS) very close to that determined experimentally.

### b) The electrochemical oxidation of benzene derivatives

The EOI values obtained for various benzene derivatives studied are shown in Table 1.

This compilation shows that benzene derivatives which contain powerful electron withdrawing groups ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) have a low EOI value ( $\leq 0.05$ ) and benzene derivatives of which the substituents are electron donating ( $-\text{NH}_2$ ) have high EOI. When both substituents (electron withdrawing and electron donating) are present the electron donating dominates and the

Table 1. The Electrochemical Oxidability Index (EOI) for various benzene derivatives determined under standard conditions.

Organic Species	EOI
	0.56
	< 0.05
	0.58
	0.1
	< 0.05
	0.55
	0.2

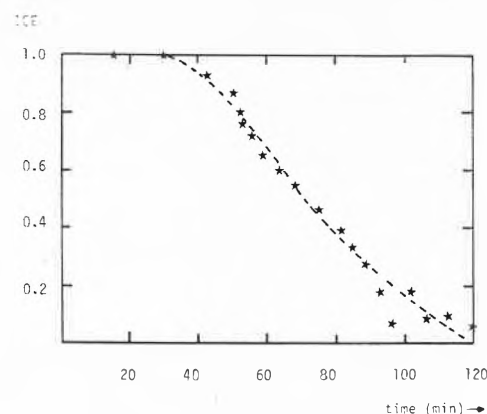


Fig. 1. The electrochemical oxidation of  $p$ -aminotoluenesulfonic acid ( $p$ -ATS) under standard conditions: Variation of Instantaneous Current Efficiency (ICE) with time.

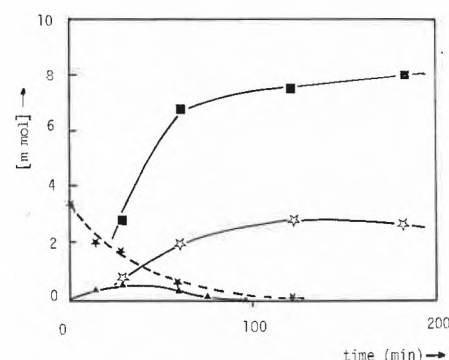






Fig. 2. The electrochemical oxidation of  $p$ -ATS under standard conditions:  $\star$   $p$ -ATS,  $\blacktriangle$  substituted quinone,  $\star$  maleic acid,  $\blacksquare$  sodium carbonate.

benzene derivatives have high EOI values.

The EOD values calculated from equation (3) for different benzene derivatives are given in Table 2, these values are in good agreement with those obtained when maleic acid is considered as the final product of electrolysis.

Table 2. The Electrochemical Oxygen Demand (EOD) for various benzene derivatives determined under standard conditions.

Organic Species	EOD (g $\text{O}_2/\text{g organic}$ )	
	experimental	theoretical*)
	1.4	1.38
	1.4	1.36
	1.1	1.2
	1.1	0.98

\*) The theoretical value is obtained supposing maleic acid as the final product of electrolysis.

### Conclusion

The proposed method for the measure of the «electrochemical oxidability index» (EOI) and the «electrochemical oxygen demand» (EOD) has shown that at a platinum anode and in alkaline medium (pH = 12) only benzene derivatives of which the substituents are electron donat-

ing ( $-NH_2$ ) are efficiently oxidized giving maleic acid as the final product.

Much more studies have to be undertaken to investigate the influence of anode material and conditions of electrolysis on EOI and EOD values.

Received: February 22, 1988 [TC 17]

[1] K.H. Lanovette, *Chem. Eng.* 84 (1979) 99.

- [2] E. Plattner, C. Comninellis, Symposium «Process Technologies for Water Treatment», BBC Research Center, Baden (Switzerland), 21/22 September (1987).
- [3] G. Kreysa, Symposium «Process Technologies for Water Treatment», BBC Research Center, Baden (Switzerland), 21/22 September (1987).
- [4] D.W. Kirk, S. Shafiryan, F.R. Foulkes, *J. Appl. Electrochem.* 15 (1985) 285.
- [5] V. Smith de Sucre, A.P. Watkinson, *Can. J. Chem. Eng.* 59 (1981) 52.

# Pyrolysis of Sewage Sludge and Plastics in a Fluidized Bed Reactor

Marc R. Stambach, Roland Hagenbucher, Bruno Kraaz, and Werner Richarz\*

*It is not only because of the strongly increasing amounts of plastic wastes and sewage sludge, that these wastes are becoming serious problems in our industrialized society, but also because the currently employed disposal methods, incineration and deposition, are not satisfying from an ecologic point of view. The quite well-known process of pyrolysis in a fluidized bed reactor is now investigated as a disposal method for these wastes. It has been found that the new method offers a variety of advantages. The volume of the wastes is drastically reduced, while the toxic heavy metals are fixed up in the solid residue, which can be deposited safely. The pyrolysis produces valuable chemicals, e.g. aromatics, and it is possible to run the process self-sustaining.*

## 1. Introduction

Waste treatment today aims to convert the waste substances into reusable raw materials and/or into other products, which can be deposited in landfills without surveillance. This implies that the deposits are inert and do not react with the biosphere anymore. The desire is to avoid, as much as possible, a final deposition. In other words, to conduct all materials in a closed circuit. There the usable substances pass the stages of raw material, product, and waste. In an ideal situation, this cycle only needs to be fed with energy.

## 1.1. The Current Waste Situation

Nowadays an average Swiss produces about 400 kg of solid waste a year. Of this about 10% are plastics. Apart of these wastes we also get 21 kg/a of dry sewage sludge. The utilization of this sewage sludge on farmland becomes more and more limited because of the content of toxic organic constituents and the heavy metals. A large number of waste materials are now increasingly being recycled, e.g. glass, paper, several metals, but it is still difficult to recycle heterogeneous materials as laminated or mixed plastics. These typically occur in household, industries, or old automobiles. Another completely heterogeneous material with a high organic content, up to 70%, is sewage sludge.

Today these wastes are incinerated (problems with the exhaust gases) or deposited (loss of inherent chemical energy,

*Marc René Stambach: Born 1960. Studied chemical engineering at ETH Zürich; 1984 diploma, 1984-1987 dissertation at the Department of Chemical Engineering and Industrial Chemistry, ETHZ; 1988 post-doc at the University of New South Wales (Australia).*

*Roland Hagenbucher: Born 1961. Studied chemical engineering at ETH Zürich; 1985 diploma, 1986-1989 dissertation at the Department of Chemical Engineering and Industrial Chemistry, ETHZ.*

*Bruno Kraaz: Born 1962. Studied chemical engineering at ETH Zürich; 1986 diploma, 1987 beginning with a dissertation at the Department of Chemical Engineering and Industrial Chemistry, ETHZ.*

*Werner Richarz: Biographical information is found in Chimia 40 (1986) 279 and 42 (1988) 187.*

reactions with the biosphere). It is evident, that with the classical methods of incineration and deposition, the aims of today's waste treatment can never be satisfied. Therefore, many industries and universities are actively engaged in research and development programmes to find alternative waste treatment methods.

### 1.1.1. Pyrolysis of Wastes

The pyrolysis of biomass in an oxygen-free atmosphere has been proposed by various authors<sup>[1-3]</sup>. Kaminsky et al. investigated the pyrolysis of sewage sludge, plastics, tires, and oil in a fluidized bed reactor<sup>[4,5]</sup>. Concerning sewage sludge, they investigated the product distribution in fluidized beds of bench scale to pilot plant size as a function of temperature. A part of the organic constituent matter can be recycled as chemical feedstock to the petrochemical industry, and the heavy metals, apart from mercury, are enriched in the solid residues. This behavior of the heavy metals is also confirmed in a recent study by Kistler et al.<sup>[6]</sup>. In West Germany there are already several industrial projects existing in cooperation with the University of Hamburg. In Switzerland, only a beginning has been made so far. In our laboratory at the Swiss Federal Institute of Technology (ETH) in Zürich the pyrolysis of sewage sludge and plastics became in 1985 one of the important topics of research.

\* Correspondence: Prof. Dr. W. Richarz  
Technisch-chemisches Laboratorium  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich  
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 6  
CH-8092 Zürich

### 1.1.2. Other Thermo-Chemical Processes

Thermo-chemical processes are generally divided in three groups: incineration, gasification (incineration with non-stoichiometric oxygen concentration), and pyrolysis (absence of oxygen). Incineration is a common and well-known process. Nevertheless, the incineration of sewage sludge in cement production deserves special mention, because in this case most of the heavy metals get fixed in the cement and cannot harm the biosphere anymore<sup>[7]</sup>. Among the gasification processes, especially the one of Bayer et al.<sup>[8-10]</sup> is remarkable. In a rotary tube furnace biomass (household wastes, sewage sludge, and seaweed) passes a temperature profile of 200 °C to 350 °C. As product one gets an oil with even better properties than the natural crude oil, and char, which is combusted and provides the used energy.

The melting and regranulation of proper plastic wastes, e.g. PE, PVC, and certain mixed plastics, is a common recycling process<sup>[11]</sup>. But each new granulation lowers the quality of the plastic until no useful product can be achieved anymore, and the final plastic waste has to be treated otherwise. So this process does not solve the waste problem, it just delays it for several years.

## 2. The Pyrolysis of Sewage Sludge and Plastics

### 2.1. The Lab-Scale Plant

Fig. 1 shows the flowsheet of our lab-scale plant, where the pyrolysis of sewage sludge is continuously performed in a fluidized bed (1000) with an internal diameter of 0.14 m and internal height of up to 0.5 m. For plastics the feed system used was different. Whilst the sludge is fed from the sludge container (1300) by screw conveyors (1-5 kg/h) into the bed right above the distribution plate for the fluid gas, the plastic is brought in on the top of the fluidized bed through a downpipe. The floating char can be discharged through an open-ended tube to the char vessel (1400). The product gas leaves the reactor on top and goes through a cyclone (1100) where soot is separated. A second fluidized bed (2000) follows and can be used for further conversion of the gas or just left empty. Another cyclone (2100) removes fine particles and the product gas is stagewise cooled (three coolers, 3100 and 3200 with water, 3300 with cooling media at minus 20 °C) below 0 °C. In these coolers oil and tar are removed from the product gas by condensation. An electric precipitator (3400) and a cyclone (3500) remove aerosols. The gas

with the still uncondensed pyrolysis products is recycled by a compressor (4100), reheated (4200), and enters the fluidized bed (1000) again. Surplus gas is discharged and burned in order to avoid a pressure build-up in the system.

The process is completely controlled by an Olivetti M28 personal computer. All manipulations can be done using the keyboard. If the system encounters a serious or dangerous problem, the plant automatically moves into a safe state. Heating is performed by electric means as the usage of the flue gas is not worth the integration on this scale. The process can be run in multiple steady states. This means a variation of one or more parameters and waiting until a new steady state is achieved. It can be done because all products can be removed by various valves, while the system is still running under the chosen operating conditions. However it is not designed to change the content of the storage container. For further details we refer to Stammbach<sup>[12]</sup>.

### 2.2. Analysis

The following analyses were carried out: dry matter, ignition loss, the elements C, H, N, S and the heavy metals Cd, Cr, Cu, Pb, Zn were determined by the usual ana-

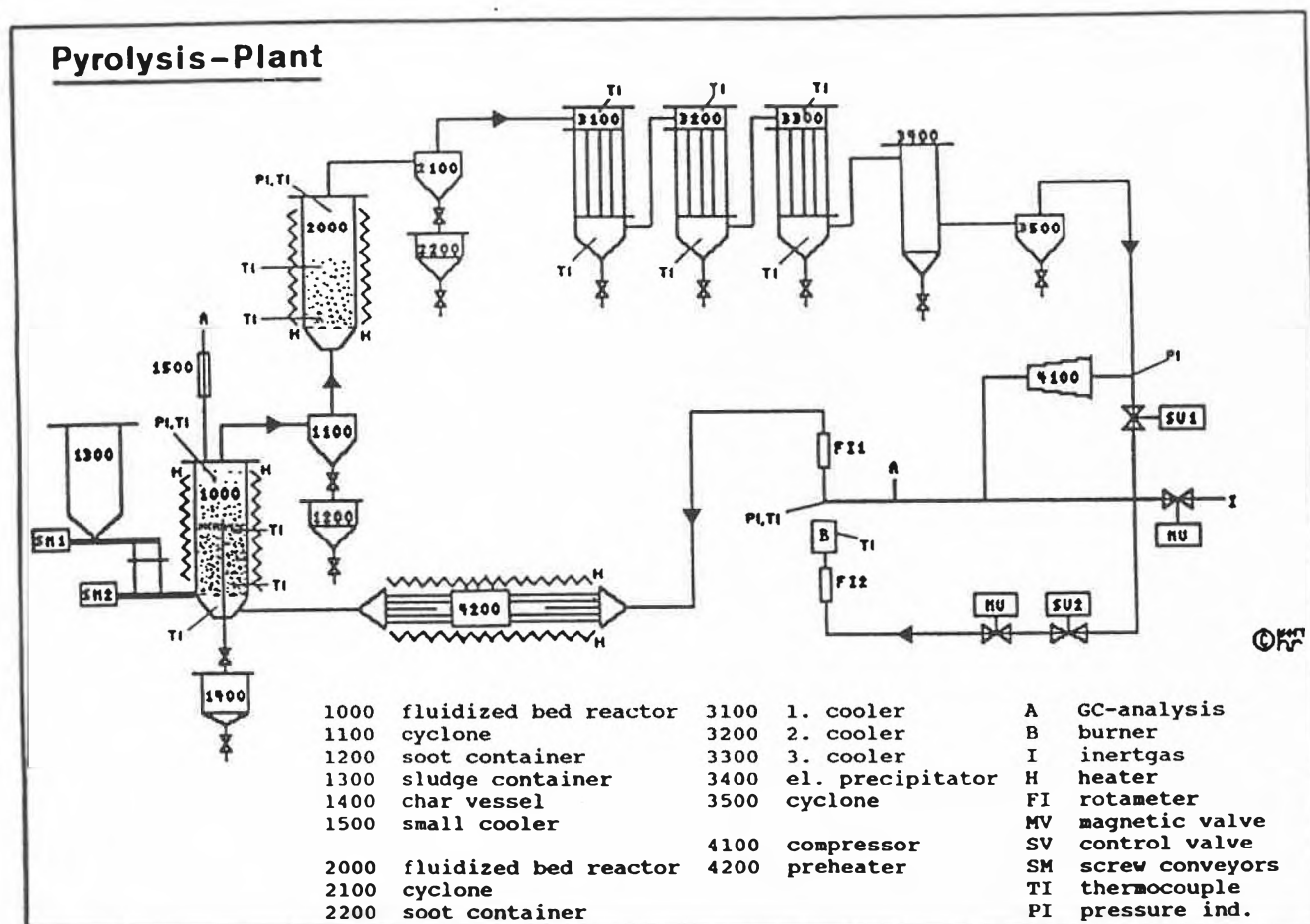


Fig. 1. Continuous lab-scale pyrolysis plant.

lytical procedures, on-line gas chromatography (GC) of the cooled product gas, GC of the product oil for one-ring aromatics and C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> fractions.

### 3. Results of the Pyrolysis of Sewage Sludge

#### 3.1. Process

The process parameters were varied as shown in Table 1. The process was generally easy to control and no safety problems arose. For further details we refer to *Stammach*<sup>[12]</sup>.

#### 3.2. Products

##### 3.2.1. Solid Products

The yield of organic pyrolysis residues (char and soot) is listed in Table 2 and shown in Fig. 2. *Dümpelmann et al.*<sup>[13]</sup> could describe the decomposition of the sewage sludge with a global model derived from their TGA-measurements, as a function of temperature, particle size, external heat flux, and residence time. The fluidized bed data never reached the proposed theoretical limit predicted by the model as secondary char build-up from gas occurred,

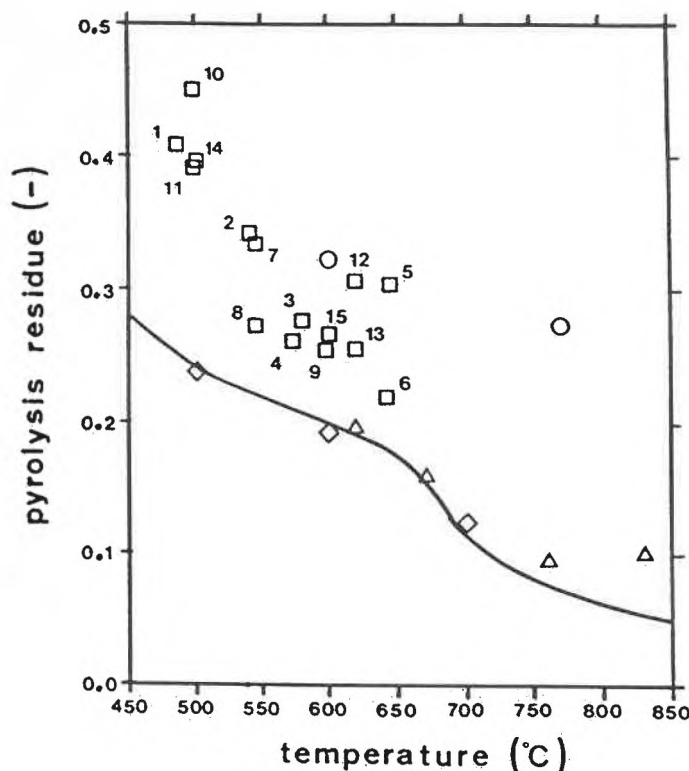


Fig. 2. Solid pyrolysis residues versus temperature. □ The present results; ○ Augustin<sup>[15]</sup> (mini plant: feed: kg/h); △ Augustin<sup>[5]</sup> (lab: feed: kg/h); - simulation<sup>[13]</sup>; ◇ Kaminsky<sup>[5]</sup> (mini lab: feed: kg/h).

Table 1. Process parameters.

Experiment	1 <sup>a)</sup>	2	3	4	5	6	7 <sup>b)</sup>	8 <sup>b)</sup>	9 <sup>b)</sup>	10 <sup>c)</sup>	11 <sup>c)</sup>	12 <sup>d)</sup>	13 <sup>d)</sup>	14 <sup>e)</sup>	15 <sup>f)</sup>
Sewage sludge:															
Mean particle size [10 <sup>-3</sup> m]	1.378	1.378	0.183	1.378	1.983	1.378	0.089	0.089	0.089	0.089	0.089	1.072	1.072	0.183	1.378
Standard deviation [10 <sup>-3</sup> m]	0.711	0.711	0.172	0.711	0.260	0.711	0.083	0.083	0.083	0.083	0.083	0.633	0.633	0.172	0.711
Mass [kg]	10.128	7.595	8.851	8.757	5.307	5.562	4.133	1.456	2.208	4.663	1.710	6.021	2.111	3.418	6.434
Pyrolysis time [h]	1.991	3.250	4.500	3.200	5.217	2.465	1.767	1.358	1.333	1.700	1.242	2.508	1.758	1.613	3.670
Feed [kg/h]	5.087	2.337	1.967	2.737	1.017	2.256	2.339	1.072	1.657	2.741	1.377	2.401	1.201	2.119	1.753
Temp. (middle of reactor [°C])	485	540	580	572	645	642	545	545	597	497	497	620	620	500	600
Pressure [bar]	1.200	1.250	1.100	1.300	1.050	1.250	1.300	1.300	1.300	1.100	1.080	1.080	1.100	1.050	1.000
Height of discharge [m]	0.300	0.300	0.300	0.500	0.500	0.500	0.500	1.500	0.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sand:															
Mean particle size [10 <sup>-3</sup> m]	0.330	0.330	0.330	0.330	0.662	0.662	0.330	0.330	0.330	0.169	0.169	0.169	0.169	0.169	0.169
Standard deviation [10 <sup>-3</sup> m]	0.043	0.043	0.043	0.043	0.065	0.065	0.043	0.043	0.043	0.019	0.019	0.019	0.019	0.026	0.019
Mass of sand or catalyst [kg]	2.651	4.202	4.161	5.708	7.781	6.424	6.169	-	-	5.693	-	5.686	-	4.818	6.387
Re(u <sub>mf</sub> , d <sub>m</sub> )	0.038	0.193	0.226	0.359	1.940	1.877	0.321	0.370	0.350	0.046	0.039	0.024	0.023	0.037	0.023
Re(u, d <sub>m</sub> )	1.140	2.015	2.611	2.405	3.171	7.558	2.440	2.514	2.531	1.118	1.093	0.802	0.772	0.116	0.130
Re(u)/Re(u <sub>mf</sub> )	30.16	10.12	10.83	5.084	1.052	3.282	6.542	5.624	5.845	23.74	27.68	32.26	31.47	2.833	5.233
Re(u <sub>t</sub> , d <sub>min</sub> )	3.105	9.096	10.00	12.78	41.03	43.14	12.33	13.40	12.83	3.658	3.236	2.338	2.313	2.676	2.264
Ar(d <sub>m</sub> )	62.51	307.9	350.0	454.6	2155	2256	458.8	509.2	471.8	74.34	61.8	37.60	36.97	54.91	35.22
Ar(d <sub>min</sub> )	41.12	202.9	230.2	299.1	1613	1928	301.8	335.0	310.4	51.98	43.18	26.29	25.85	31.22	24.63
u <sub>mf</sub> [m/s]	0.045	0.055	0.577	0.080	0.381	0.275	0.066	0.076	0.077	0.016	0.015	0.015	0.015	0.017	0.015
u [m/s]	1.370	0.579	0.673	0.539	0.622	1.104	0.500	0.520	0.556	0.409	0.431	0.481	0.471	0.053	0.084
u <sub>t</sub> [m/s]	4.290	3.008	2.965	3.296	8.904	6.853	2.904	3.183	3.242	1.508	1.438	1.579	1.591	1.489	1.651

<sup>a)</sup> Helium used as inert gas. <sup>b-d)</sup> Series of multiple experiments. <sup>e)</sup> With fluid cracking catalyst instead of sand. <sup>f)</sup> With fluid cracking catalyst in second bed (500°C).  
 Re: Reynolds number; Ar: Arrhenius number; u<sub>mf</sub>: minimum fluidization velocity; u<sub>t</sub>: terminal velocity (starting of pneumatic transport).

Table 2. Organic mass<sup>a)</sup> of products and the used sewage sludge [kg].

Experiment	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Sewage sludge	4.892	3.904	4.682	4.628	2.806	2.675	2.103	0.741	1.124	2.388	0.876	3.187	1.117	1.797	3.394
Char	1.894	1.223	0.815	0.801	0.786	0.420	0.419	0.030	0.014	0.601	0.110	0.718	0.029	0.566	0.676
Soot	0.106	0.118	0.490	0.410	0.072	0.169	0.286	0.173	0.272	0.478	0.233	0.265	0.257	0.147	0.232
Oil	0.049	0.083	0.112	0.094	0.028	0.088	0.033	0.026	0.027	0.003	0.013	0.056	0.031	0.070	0.095
Tar	0.667	0.662	0.752	0.578	0.343	0.468	0.471	0.198	0.310	0.273	0.247	0.364	0.157	0.105	0.136
Water	1.231	0.906	1.245	1.026	0.470	0.485	0.385	0.171	0.174	0.392	0.280	0.627	0.323	0.446	0.744
Gas	0.110	0.468	0.446	1.387	0.835	1.006	0.506	0.092	0.308	0.370	0.092	1.145	0.378	0.559	1.825
Sum	4.057	3.460	3.860	4.296	2.534	2.636	2.100	0.690	1.105	2.117	0.975	3.175	1.175	1.893	3.708
Loss	-0.835	-0.444	-0.822	-0.332	-0.272	-0.039	-0.003	-0.051	-0.019	-0.271	0.099	-0.012	0.058	0.096	0.314
Water content	0.344	0.395	0.312	0.346	0.287	0.295	0.258	0.091	0.137	0.251	0.092	0.153	0.054	0.125	0.335

<sup>a)</sup> Solids measured by ignition loss.

since the residence time of the sludge particles was not high enough. Scott and Piskorz<sup>[14, 15]</sup> encountered similar problems with the pyrolysis of wood.

The data of Kaminsky et al.<sup>[5]</sup> in Fig. 2 show lower solid yields, which is probably due to the smaller bed height and/or the use of different sewage sludge.

C, N, and S are enriched at higher temperatures in the char and the soot compared with the educt<sup>[12]</sup>. However, the soot contains less N and S which is a further indication for secondary char formation by gas phase reactions. A zeolite catalyst enhanced the latter reaction as well but only to a smaller extent.

### 3.2.2. Gas

In general the selectivity for gas goes up with higher pyrolysis temperature. The production of gas is high enough to run the process autothermally and covers a large part of the thermal energy to dry the sewage sludge<sup>[6]</sup>.

### 3.2.3 Product Water

The yield and the selectivity of the product water both decrease with higher temperature. As it is probably formed below 500 °C from the decomposition of sugars and acids, it may be expected to be involved in the water shift reaction. However, this water should not be identified with the educt water, which can be physically removed without chemical reaction.

### 3.2.4. Liquid Organic Products

The selectivity to tar and oil was the highest around 550 °C. Fig. 3 shows that the oil/tar ratio increases with temperature, and a dramatic improvement results by means of the catalyst. The GC-measurements show that the low-boiling fraction (boiling range *n*-C<sub>5</sub> to *n*-C<sub>9</sub>) and the one-ring aromatics (benzene, toluene, styrene and others, up to 40%) have the same maximum at 550 °C as the selectivity to the organic liquids.

There is a kinetic and a thermodynamic effect: these aromatics are mostly produced at temperatures of at least 450 °C and decompose fast above 650 °C. The

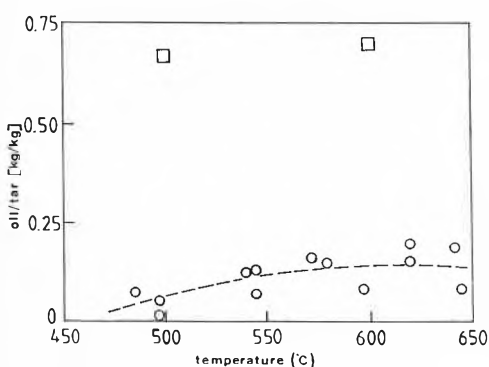


Fig. 3. Selectivity to oil and tar versus pyrolysis temperature. ○ Without catalyst; □ with the zeolite catalyst (experiments 14, 15).

C/H ratio of the oil is nearly the same as of the sludge, but the amount of heteroatoms decreases strongly compared with the sludge. The tar is enriched in C and N but contains less H, O, and S.

### 3.3. Catalyst

The fluid cracking catalyst increased the selectivity to gas and oil by reducing the yield of tar. No effect was seen on the primary decomposition of the sludge although a small increase in secondary char occurs. The same results were achieved, if the catalyst was used directly in the pyrolysis reactor, or in the second fluidized bed.

### 3.4. Particle Size

The reaction time for the sludge conversion is strongly dependent on the particle size. Therefore, in order to avoid prior blow out of the sludge, the hydrodynamic conditions as well as the size distribution of the used sewage sludge have to be chosen carefully. Large particles (2–3 mm) enhance char formation in the particle itself. For such particles the diffusion rate of the non-solid products becomes the range of their decomposition to char.

### 3.5. Heavy Metals

The heavy metals get practically completely enriched in the solid products. They are more concentrated in the soot than in the char. Mechanical elutriation occurred only in some experiments where the cyclones were working far away from the optimal operating conditions, which depend on the gas flow velocity. However, cadmium emission started below 600 °C and was promoted by small particle size and high turbulence in the fluidized bed. The evaporation is mass-transfer controlled and therefore already occurs at a lower temperature (550 °C) than observed by Kistler et al.<sup>[6]</sup>.

Consequently temperatures above 600 °C are not accessible without the emission of Cd. Since Cd condenses between 400 to 500 °C, a selective removal out of the process main stream might be feasible. Mercury was not analyzed as all authors have observed its complete emission at very low temperatures. At present no effective method exists, which avoids Hg emission without being very expensive.

## 4. Results of the Pyrolysis of Plastics

### 4.1. Introductory Remarks

The wastes we investigated were laminated plastics used for food wrapping. The printing on these plastics causes a high amount of waste. Till now these valuable materials are incinerated. Because the main component of this plastic waste (and also of the entire plastic wastes) consists of

polyethylene, we made some preliminary studies with pellets of pure polyethylene.

The aim of the pyrolysis of these plastics is to get products, which are worth more than the income related with the heat of combustion of the waste. Because the valuable output of the pyrolysis of plastic is the product oil, especially the aromatics in it, the intention of our work was to increase the oil fraction of the product as well as the content of the aromatics in this fraction.

The work of Timmann<sup>[16]</sup> shows the influence of the feeding point into the fluidized bed on the products. He proposes feeding at the bottom of the bed to decrease the spectrum of products. Nevertheless, because of the different shape of our investigated plastics, we decided to feed through a downpipe on top of the fluidized bed.

### 4.2. Preliminary Investigations on a Bench-Scale Plant

The first studies on pyrolysis of plastics were made on a bench-scale plant with pure polyethylene. This small plant is similar to the laboratory plant except for the scale and the presence of only one reactor. The internal diameter of the fluidized bed is 0.05 m and the height goes up to 0.3 m. This small plant is easy to handle and shows together with the results of the laboratory plant some scale-up problems.

With the bench-scale plant we studied the influence on the products of several process parameters, e.g. the temperature of the fluidized bed, the height of the bed, and the fluidization gas velocity. Some results are listed in Table 3.

Table 3. Products from the pyrolysis of polyethylene with the bench-scale plant at different temperatures. All values are weight percentages and refer to the used polyethylene.

Temperature [°C]	720	780	840
Gas	69.0	67.3	63.5
Oil	30.5	31.2	32.5
Char	0.5	1.5	4.2

The products obtained from the pyrolysis were gas, oil, and char. The experiments showed the main influence of the temperature in the fluidized bed. The gas fraction decreases slowly with increasing temperature while the oil fraction remains nearly constant and the char fraction increases. The gas part decreases, shown in Fig. 4, because of the decreasing fraction of the C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> hydrocarbons and the higher amount of methane, which means that the median molecular weight of the product gases decreases with increasing temperature. The proportion of the desired BTS-aromatics reaches a maximum at 780 °C and decreases again with higher temperature, while that of the heavier aromatics, like naphthalene, increases.

The influence of the height of the fluidized bed and the velocity of the fluidization

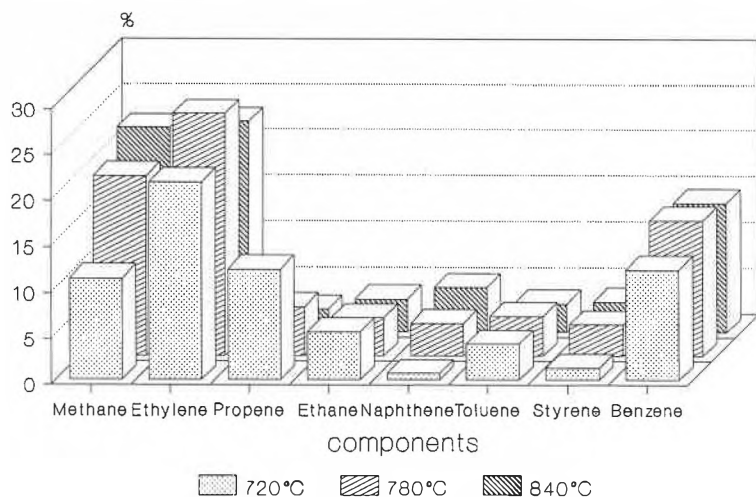


Fig. 4. Products from the pyrolysis of polyethylene at three different temperatures of the fluidized bed. All values are weight percentages and refer to the used polyethylene.

gas on some of the products is shown in Table 4. Low height and high velocity, which means a short residence time of the circulated gas in the hot bed, increases the production of the aromatics. Higher residence time destroys them again and leads to a higher production of heavier aromatics and char.

Table 4. Influence of the fluidized bed height and the circulated gas velocity on some products. All values are weight percentages and refer to the used polyethylene.

Temperature [°C]	720		840	
	low	high	low	high
Fluidized bed height				
Circulated gas velocity	high	low	high	low
Benzene	12.1	9.0	15.2	14.1
Toluene	4.0	3.7	3.3	3.1
Styrene	1.3	1.4	4.1	3.3
Naphthene	0.7	1.2	3.8	4.9
Char	0.4	2.0	2.2	4.0

#### 4.3. Results from the Lab-Scale Plant

The laminated plastic waste we investigated consists of 80% of PE (polyethylene) and 20% of PET (polyethyleneterephthalate). Some results are listed in Table 5.

The gas, oil, and char fractions of the product do not change much with increasing temperature of the fluidized bed from

Table 5. Products from the pyrolysis of PE/PET with the lab-scale plant at two different temperatures of the fluidized bed. All values are weight percentages and refer to the used PE/PET.

Temperature [°C]	720	790
Gas	59.3	60.5
Oil	34.6	33.0
Char	6.1	6.5
Components:		
CO/CO <sub>2</sub>	9.3	11.7
Methane	17.8	22.7
Ethylene	14.9	13.6
Ethane	5.0	2.3
Propene	3.3	1.0
Benzene	14.0	13.1
Toluene	4.7	2.9
Styrene	4.4	5.5
Naphthene	2.5	3.9

720 °C to 790 °C, while the part of the BTS-aromatics decreases. Temperatures below 720 °C lead to waxy products which, when condensing, jam the coolers and are therefore undesirable.

Comparing the results of the two plants, the higher amount of oil and char produced in the laboratory plant is remarkable. The longer residence time of the circulated gas in the hot fluidized bed increases the oil and char fraction. Comparable gas velocities, but a larger bed height (0.5 m) of the laboratory plant results in this difference of residence time. The different behavior of the aromatic fraction on the increasing bed temperature can be explained by the chemical structure of the PET. The formation of the aromatics from the pyrolysis of PET is different. It occurs already at lower temperatures than with the PE, and higher temperatures destroy the aromatics again.

Our latest studies concern laminated plastics used for food wrapping containing aluminium. This food wrapping with a thickness of 100 µm includes an aluminium layer of 12 µm, which corresponds to 16 mass percentage. The pyrolysis of this waste needs both the fluidized bed reactors. The first reactor, at a temperature of 550 °C, separates the plastic from the aluminium and the second, at a temperature of about 740 °C, transforms the plastic into useful products. The results of the pyrolysis of this wrapping were similar to those described above excluding the amount of the clean aluminium part.

#### 5. Economics

High investment and operating costs characterize the pyrolysis plants. The process, at the present stage and today's low prize of energy, would only be suitable for large waste treatment plants.

A main problem are the transport costs of the waste to the plant. Therefore, the plant should be built near a source of waste, e.g. sewage works or industries manufacturing plastics.

As the pyrolysis oil is comparable to crude oil, the economics of a pyrolysis plant strongly depend on the prize of the crude oil. With this prize rising and/or with increasing costs for environment protection, the pyrolysis used as waste treatment process will become profitable.

#### 6. Conclusion and Outlook

The pyrolysis of organic wastes, sewage sludge as well as plastics, represents an interesting alternative to the presently used methods, incineration and deposition. Better environment pollution control and the production of new raw materials are to be considered of higher importance than the costs for installing and operating the plant. The studies carried out at the ETH Zürich help to get to know the process and its parameters better, so that it becomes possible to plan and build an industrial plant.

Along with rising costs of energy sources and restricting rules in environment pollution control, it seems only to be a question of time until a bigger pyrolysis plant is realized in Switzerland.

Received: July 15, 1988 [TR 28]

- [1] S. M. Pause, P. D. Fleischauer, «Environmental issues associated with resource recovery», *J. N. Engl. Water Pollut. Control Assoc.* 20 (1986) 37.
- [2] N. E. Folks, «Pyrolysis as means of sewage sludge disposal», *J. Environ. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 101 (1975) 607.
- [3] A. G. Buekens, J. G. Schoeters, «European experience in the pyrolysis and the gasification of solid wastes», *Conserv. Recycl.* 9 (1986) 253.
- [4] W. Kaminsky, J. Semel, H. Sinn, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 3 (1982) 371.
- [5] W. Kaminsky, T. Augustin, U. Bellmann, M. Krüger-Betz, in K. J. Thomé-Kozmiensky, U. Loll (Ed.): *Recycling von Klärschlamm*, EF Verlag, Berlin (1987), p. 309-316.
- [6] R. C. Kistler, F. Widmer, P. H. Brunner, *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 704.
- [7] A. Obrist, T. Lang, «Bestimmung von Emissionswerten und Produktqualität bei Klärschlammverbrennung in industriellem Maßstab im Zementofen», *HMB-Bericht Nr. VA 85/5170/D* (1985).
- [8] E. Bayer, M. Kutubuddin, «Öl aus Müll und Klärschlamm», *Bild der Wissenschaft* 9 (1981) 68.
- [9] E. Bayer, M. Kutubuddin, *Korrespondenz Abwasser* 6 (1982) 377.
- [10] E. Bayer, M. Kutubuddin, «Low-temperature conversion of sludge and waste to oil», *Berlin ICR* (1982) 314.
- [11] R. Schnause, «Twaylen® - Ein Verfahren zur Verarbeitung thermoplastischer und organischer nicht-thermoplastischer Stoffgemische wie folienbeschichtete Verpackungsabfälle», in K. J. Thomé-Kozmiensky, H. Käufer (Ed.): *Recycling von Kunststoffen 1*, EF-Verlag, Berlin (1987), p. 184-195.
- [12] M. R. Stambach, «Untersuchungen zur Pyrolyse von Klärschlamm in der Wirbelschicht», PhD Thesis, ETH Zürich (1987).
- [13] R. Dümpelmann, W. Richarz, M. R. Stambach, «Kinetic studies of sewage by TGA and comparison with fluidized beds», *Can. J. Chem. Eng.*, in press; see also M. R. Stambach, B. Kraaz, R. Hagenbucher, W. Richarz, *ibid.*, in press.
- [14] D. S. Scott, J. Piskorz, «The flash pyrolysis of Aspen-Poplar wood», *Can. J. Chem. Eng.* 60 (1982) 666.
- [15] D. S. Scott, J. Piskorz, «The continuous flash pyrolysis of Biomass», *Can. J. Chem. Eng.* 62 (1984) 404.
- [16] H. Timmann, «Optimierende Reaktionsführung bei der Pyrolyse von Polyethylen in der Wirbelschicht», PhD Thesis, Universität Hamburg (1979).

# Oberflächen-Koordinationschemie und Redox-Prozesse: Zur Auflösung von Eisen(III)-oxiden unter Lichteinfluss\*\*

Barbara Sulzberger\*, Christophe Siffert und Werner Stumm

**Abstract:** The solubility of iron in surface waters and atmospheric water is partially controlled by photochemical processes. The increase in the solubility of iron in natural aquatic systems occurs most efficiently through reductive dissolution of iron(III) (hydr)oxides. In the presence of light and suitable organic ligands, this process is not restricted to anoxic hypolimnetic water but may also take place in oxic epilimnetic water. As has been shown, processes at the surface and not transport processes control the dissolution kinetics. In light-induced dissolution of iron(III) (hydr)oxides, ligands may act both as electron donors and as surface complex-formers, thereby facilitating the detachment of reduced iron centers from the surface. Part of the photochemically formed iron(II) is readsorbed onto the iron(III) (hydr)oxide surface, probably through ternary surface complexes, and catalyzes the dissolution in a dark reaction. Thus, under certain circumstances, the light-induced dissolution of iron(III) (hydr)oxides is an autocatalytic process, since the dissolution rate depends in part on the concentration of readsorbed iron(II).

Heterogene Photoredox-Reaktionen spielen in unserer Umwelt eine wichtige Rolle. Das dafür wohl wichtigste Beispiel sind die Primärprozesse bei der Photosynthese der Pflanzen. Sie sind eine Voraussetzung für das Leben auf der Erde. Ein weiteres Beispiel ist die photochemische Umwandlung von natürlich vorkommenden oder xenobiotischen Substanzen an der Partikel/Wasser-Grenzfläche<sup>[1]</sup>. Auch die Spezierung von Schwermetallen wie Eisen und Mangan wird in einem natürlichen aquatischen System zum Teil über heterogene Photoredox-Prozesse kontrolliert<sup>[2-5]</sup>. In der Umwelt, unter anderem in Seen und

deren Sedimenten, ist es von Bedeutung, in welcher chemischen Form Eisen und Mangan vorliegen<sup>[2-10]</sup>, z.B. für die Aufnahme dieser Schwermetalle durch das Phytoplankton<sup>[2-6]</sup>.

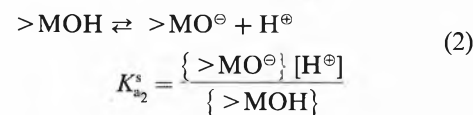
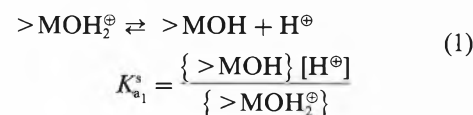
In natürlichen Gewässern wird die Verteilung zwischen dem partikulären und dem gelösten Eisen durch mehrere Faktoren beeinflusst: pH, Redoxbedingungen, Anwesenheit von Komplexbildnern, Lichteinstrahlung. Die Löslichkeit des dreiwertigen Eisens wird im wesentlichen durch die Löslichkeit seiner Hydroxide und Oxid-hydroxide begrenzt, die Löslichkeit des zweiwertigen Eisens durch die Löslichkeit von  $\text{FeCO}_3$ <sup>[6]</sup>. Bei einem pH-Wert, wie er in einem durchschnittlichen schweizerischen Gewässer vorkommt (pH 7-8), ist  $\text{Fe}^{\text{II}}$  um einige Zehnerpotenzen löslicher als  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Die Erhöhung der Eisenlöslichkeit in einem natürlichen aquatischen System erfolgt daher am wirkungsvollsten durch reduktive Auflösung von Eisen(III)-oxiden. (Unter dem Begriff «Oxide» werden hier auch die Hydroxide und die Oxid-hydroxide zusammengefasst.) In einem eutrophen See spielt sich dieser Prozess an der Grenzfläche Sediment/Wasser ab, wo während der Stagnationsperiode oder permanent stark reduktive Bedingungen herrschen. Die reduktive Auflösung von Eisenoxiden kann zur Remobilisierung von Phosphat führen, da an Eisenoxide adsorbiertes Phosphat bei der Mobilisierung des

Eisens aus dem Sediment auch in Lösung gelangt und – falls keine geeigneten Oberflächen zur Readsorption vorhanden sind – die Wassersäule erreicht. Dieser Rücklösungsprozess führt zu einer zusätzlichen Phosphatbelastung des Sees<sup>[6-9]</sup>. Unter Lichteinfluss wird die reduktive Auflösung von Eisenoxiden in Gegenwart von organischen oder anorganischen Spezies als Elektronendonoren beschleunigt oder erst ermöglicht. Zahlreiche Untersuchungen weisen darauf hin, dass im sauerstoffhaltigen, lichtzugänglichen Teil von Oberflächengewässern eine stationäre  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Konzentration weitgehend durch photochemische Prozesse aufrechterhalten wird<sup>[2-4]</sup>.

Die photochemischen und photoelektrochemischen Eigenschaften von Eisenoxid-Kolloiden sind verschiedentlich untersucht worden<sup>[11-14]</sup>. Einige Arbeiten befassen sich spezifisch mit der lichtinduzierten Auflösung von Eisenoxid-Kolloiden<sup>[15-18]</sup>. In diesem Beitrag diskutieren wir unter dem Aspekt der Oberflächen-Koordinationschemie den Einfluss von Licht auf die Auflösungskinetik von Eisenoxiden. Zuerst gehen wir auf das Koordinationsmodell oxidischer Grenzflächen ein und erörtern Faktoren, welche die Auflösungskinetik von Eisenoxiden im Dunkeln kontrollieren. Danach berichten wir über vorläufige Ergebnisse aus Laborexperimenten zur lichtinduzierten Auflösung von Eisen(III)-oxiden, die mit kolloidalem Hämatit in Anwesenheit von Oxalat bei pH 3 als Modellsystem durchgeführt wurden.

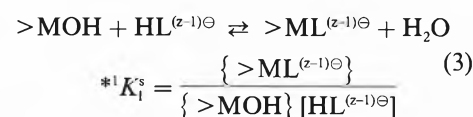
## Koordinationsmodell oxidischer Grenzflächen<sup>[19]</sup>

In einer wässrigen Lösung ist die Oberfläche von Metalloxiden mit OH-Gruppen bedeckt. Diese Hydroxygruppen haben amphoterer Charakter:



{ } bzw. [ ] bezeichnen Konzentrationen der Oberflächenspezies ( $\text{mol kg}^{-1}$ ,  $\text{mol m}^{-2}$  oder Molenbruch) bzw. der Spezies in der Lösungsphase ( $\text{mol L}^{-1}$ ); > symbolisiert die Koordination des oberflächenständigen Metallzentrums ins Innere des Oxids.

Die Chemisorption einer anionischen Spezies an eine Metalloxydoberfläche kann als Ligandenaustauschreaktion beschrieben werden, bei der oberflächenständige Hydroxygruppen durch ein anderes Anion, zum Beispiel Oxalat, ersetzt werden:



\* Korrespondenz: Dr. B. Sulzberger  
Institut für Gewässerschutz und Wassertechnologie  
und Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung,  
Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG)  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich  
Überlandstrasse 133, CH-8600 Dübendorf

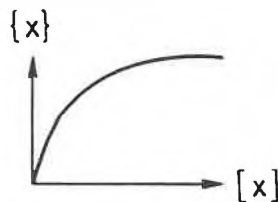
\*\* Nach einem Vortrag beim Workshop «Photochemical Transformation and Storage of Solar Energy; Conversion of  $\text{CO}_2$  and Fuel Cells» im Kulturzentrum Appenberg in Zäziwil, 9./10. November 1987, organisiert von Prof. G. Calzaferri (Universität Bern) und gefördert durch das Bundesamt für Energiewirtschaft. – Wir danken Gion Calzaferri sowie Jürg Hoigné für Diskussionsbeiträge und Willi Suter für die Untersuchung unserer Kolloide in bezug auf Wasserstoffentwicklung. Die Röntgen-Strukturanalysen sowie die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden im Laboratorium von Rudolf Giovanoli (Universität Bern) durchgeführt, wofür wir ebenfalls danken.

Das Konzept der Oberflächen-Komplexbildung erlaubt es, Adsorptionsgleichgewichte gleich zu behandeln wie die entsprechenden Gleichgewichte in Lösung. Die Gleichgewichtskonstanten sind aus Adsorptionsisothermen experimentell bestimmbare Größen und ermöglichen, den Bedeckungsgrad als Funktion von pH-Wert und anderen Lösungsmittelvariablen vorauszusagen<sup>[20]</sup>. Diese mikroskopischen Gleichgewichtskonstanten sind konditionale Konstanten und wegen kooperativen Effekten an der Metalloxidoberfläche (Oberflächenladung) vom Bedeckungsgrad abhängig:

$$K_x^s = K_x^s(\text{intr.}) \exp(-\alpha \{x\}) \quad (4)$$

$K_x^s$  ist die konditionale Stabilitätskonstante der Oberflächenspezies  $x$ ,  $K_x^s(\text{intr.})$  die eigentliche Stabilitätskonstante, welche unabhängig vom Bedeckungsgrad ist,  $\alpha$  eine empirische Konstante, deren Grösse vom betrachteten System abhängt, und  $\{x\}$  die Oberflächenkonzentration der adsorbierten Spezies  $x$ .

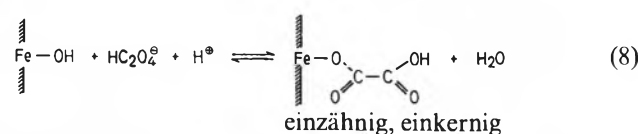
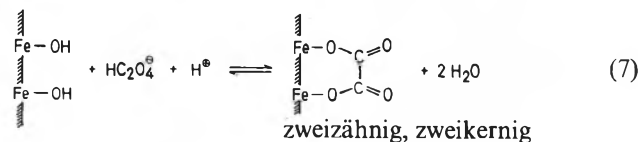
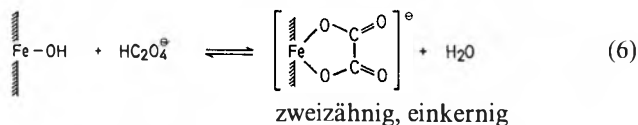
Adsorptionsgleichgewichte, wie sie durch die Reaktionsgleichung (3) wiedergegeben sind, können auch in Form der Langmuir-Adsorptionsgleichung ausgedrückt werden:



$$\{x\} = \frac{K^s S [x]}{1 + K^s [x]} \quad (5)$$

wobei  $\{x\} \equiv \{ >ML^{(z-1)\ominus} \}$ ,  $[x] \equiv [HL^{(z-1)\ominus}]$ ,  $K^s \equiv *^1 K_x^s$  und  $S \equiv \{ >MOH \} + \{ >ML^{(z-1)\ominus} \}$  in Gleichung (3).

Je nach vorliegender Kristallstruktur des Metalloxids und den Werten der Lösungsmittelparameter kann ein Ligand mit oberflächenständigen Metallzentren verschiedene innersphärische Oberflächenkomplexe bilden. Dies ist in den Ligandenaustauschreaktionen (6)–(8) am Beispiel der Chemisorption von Oxalat an eine Eisenoxidoberfläche schematisch dargestellt.



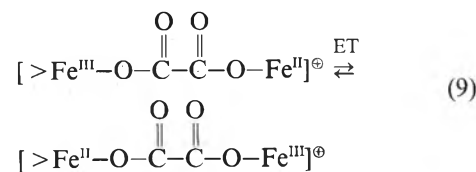
Die Strukturauflösung solcher Oberflächenkomplexe gelingt mit spektroskopischen Methoden<sup>[21]</sup>. Die Ablösung eines oberflächenständigen Metallzentrums wird vor allem durch die Bildung eines einkernigen Oberflächenkomplexes mit zweizählig gebundenem Liganden erleichtert<sup>[22,23]</sup>.

*Faktoren, welche die Auflösungskinetik von Eisenoxiden im Dunkeln kontrollieren*

Die Auflösung von Eisenoxiden kann durch verschiedene chemische Komponenten einer wässrigen Lösung induziert werden. Die wichtigsten Reaktanden sind neben dem Lösungsmittel  $\text{H}^{\oplus}$  oder  $\text{OH}^{\ominus}$ , Komplexbildner wie die Anionen der Oxalsäure oder anderer Carbon- und Hydroxycarbonsäuren, sowie Reduktionsmittel, welche imstande sind, Eisen(III)-Zentren an der Oxidoberfläche im Dunkeln zu reduzieren<sup>[22,23]</sup>. Diese Reaktanden können zusammenwirken, so dass die Auflösung zu einer Reaktion höherer Ordnung werden kann. Wie Zinder et al.<sup>[22]</sup> gezeigt haben, wird die Auflösungskinetik von Eisenoxiden wie auch von anderen schwerlöslichen Metalloxiden durch Oberflächenprozesse und nicht durch Transport- oder Diffusionsprozesse kontrolliert. Die Auflösungsrate hängt im allgemeinen von der Oberflächenkonzentration der Reaktanden und nicht von der Konzentration der gelösten Spezies ab. Bei der durch Protonen und/oder durch einen Komplexbildner induzierten nicht-reduktiven Auflösung eines Metalloxids führt die Adsorption des Reaktanden an eine funktionelle Gruppe an der Oberfläche zu einer Polarisierung und Schwächung der Metall-Gittersauerstoff-Bindung, gefolgt von der Ablösung des Metallzentrums aus dem Oxidverband als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt<sup>[22,23]</sup>. Bei der reduktiven Auflösung werden Metallzentren an der Oxidoberfläche reduziert und – wegen der grösseren Labilität der  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}^{\text{II}}$ -Bindung verglichen mit der  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}^{\text{II}}$ -Bindung – leichter von der Oxidoberfläche abgelöst als nicht-reduzierte Metallzentren<sup>[22-24]</sup>. Wie bei der nicht-reduktiven Auflösung wird auch die Ablösung der reduzierten Metallzentren durch die Oberflächen-Koordination mit einem Komplexbildner erleichtert. Die Rate der reduktiven Auflösung des Eisen-

oxids ist bei konstantem pH und konstantem Redoxpotential direkt proportional zur Oberflächenkonzentration des Komplexbildners. Dies ist in Fig. 1 am Beispiel der durch einen Komplexbildner katalysierten, reduktiven Auflösung von  $\alpha\text{-FeOOH}$  im Dunkeln gezeigt<sup>[22]</sup>.

*Einfluss von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  auf die Auflösungsrate von Eisenoxiden:* Durch zweiwertiges Eisen wird die Auflösung von Eisenoxiden in Anwesenheit eines Komplexbildners wie z. B. Oxalat stark beschleunigt<sup>[24, 25]</sup>. Fig. 2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Hämatitauflösung im Dunkeln bei verschiedenen  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Konzentrationen und konstanter Oxalat-Konzentration.  $\text{Fe}^{\text{II}}$  hat nur in Gegenwart eines Komplexbildners wie Oxalat, Malonat oder Citrat, wenn dieser in genügend hoher Konzentration vorliegt, einen Einfluss auf die Auflösungskinetik von Eisenoxiden<sup>[24]</sup>. Es erscheint uns wahrscheinlich, dass ein Elektronentransfer via Bildung eines ternären Oberflächenkomplexes erfolgt:



Dadurch entstehen an der Oxidoberfläche  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentren, welche schneller abgelöst werden als die  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren. Die  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Konzentration in Lösung bleibt dabei konstant, während die Konzentration des gelösten  $\text{Fe}^{\text{III}}$  zunimmt. Diese Erklärung ist eine Variation des von Blesa et al.<sup>[25]</sup> vorgeschlagenen Mechanismus.

*Experimente zur lichtinduzierten Auflösung von Hämatit in Gegenwart von Oxalsäure*

Kolloidales  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  stellten wir mit einer etwas modifizierten Methode nach Matijević et al.<sup>[26]</sup> her. Wie die Röntgenstrukturanalyse und elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigen, bildete sich reines  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  von enger Teilchengrößenverteilung. Die Form der Partikel ist rundlich-würfelig oder rhomboedrisch, der Durchmesser beträgt ca. 0.1  $\mu\text{m}$ . Die totale Austauschkapazität der Hämatitoberfläche wurde mit der Methode der Fluoridadsorption<sup>[27]</sup> bestimmt; dies ergab eine Austauschkapazität von 1.2%, bezogen auf Fe (tot.). Der Ladungsnullpunkt (zero point of charge) wurde durch Säure-Base-Titration<sup>[20]</sup> bei pH 9.8 ermittelt. Als Lichtquelle verwendeten wir eine 1000 W Xenon-Hochdrucklampe und zur Erzeugung von monochromatischem Licht einen Gittermonochromator mit einer Bandbreite von 20 nm bei 5 mm Spaltbreite. Die relativen Lichtintensitäten wurden mit einer kompensierten Thermosäule, die absolute Lichtintensität bei  $\lambda = 405 \text{ nm}$  mit dem Eisen(III)-Oxalato-Aktinometer<sup>[28]</sup> bestimmt. Als Photoreaktor diente eine thermostatisierbare Pyrexglaszelle mit einem optischen Pyrexglasfenster, durch welches

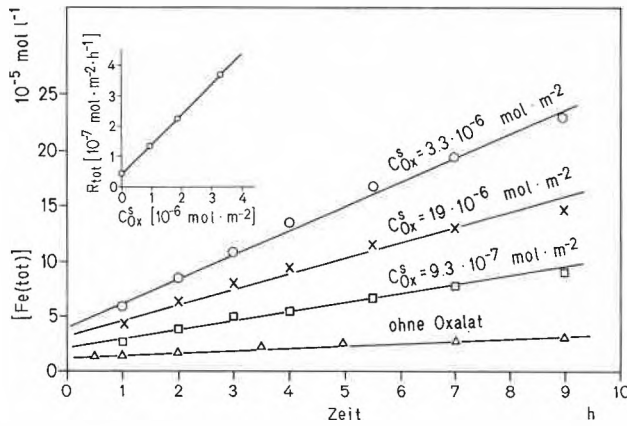


Fig. 1. Auflösung von kolloidalem  $\alpha$ -FeOOH in Gegenwart eines Reduktionsmittels (Ascorbinsäure) und eines Komplexbildners (Oxalat) im Dunkeln. Die Auflösungsrate (vgl. eingeschobene Figur) ist bei konstantem pH und konstanter Ascorbinsäurekonzentration direkt proportional zur Oberflächenkonzentration von Oxalat,  $C_{Ox}^s$ . Die einzelnen Raten wurden aus Auflösungssexperimenten erhalten, bei welchen die Konzentration des totalen gelösten Eisens  $[Fe(tot.)]$  als Funktion der Zeit bestimmt wurde (pH 4;  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  Ascorbinsäure;  $3 \text{ g L}^{-1}$   $\alpha$ -FeOOH). Mit Erlaubnis reproduziert aus [22].

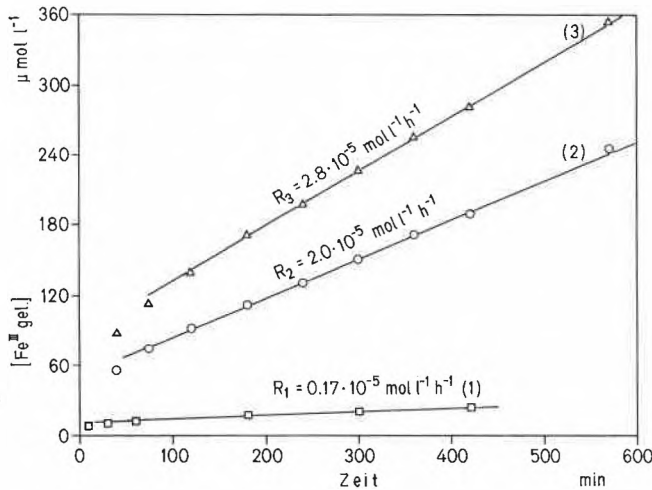
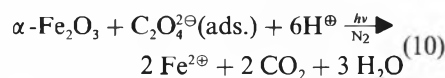


Fig. 2. Einfluss von  $Fe^{II}$  auf die Auflösungsrate ( $R_{1-3}$ ) von kolloidalem  $\alpha$ -Fe $_2$ O $_3$  in Gegenwart von Oxalat im Dunkeln. Totale Oxalat-Konzentration:  $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; pH 3;  $0.5 \text{ g L}^{-1}$   $\alpha$ -Fe $_2$ O $_3$ , (1) ohne  $Fe^{II}$ ; (2)  $[Fe^{II}] = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (3)  $[Fe^{II}] = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Die  $Fe^{II}$ -Konzentration ist die Summe der Konzentration des gelösten  $Fe^{II}$  und des an der Hämatitoberfläche adsorbierten  $Fe^{II}$ ,  $[Fe^{II}] = [Fe^{II} \text{ gel.}] + [Fe^{II} \text{ ads.}]$ . Die Auflösung ist wegen Inhomogenitäten der Eisenoxid-Oberfläche zu Beginn generell etwas schneller. Die Raten wurden im linearen Teil der Auflösungssexperimente bestimmt.

die kolloidale Suspension von unten belichtet wird. Die Suspension wurde während der Bestrahlung mit Stickstoff gespült und mit einem Stabührer gerührt. Die Bestimmung der Konzentration des gelösten zweiwertigen Eisens und des gelösten totalen Eisens erfolgte colorimetrisch mit der Phenanthrolinmethode [29]. Wir verwendeten  $0.5 \text{ g } \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pro Liter und als Ionenmedium  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M NaClO}_4$ ; die Lösung wurde mit  $\text{HClO}_4$  auf pH 3 eingestellt. Die Hämatit-Suspension wurde bei pH 3 während ca. 12 h vorkonditioniert. Deshalb ist die anfängliche Konzentration des gelösten Eisens bei den Auflösungssexperimenten grösser als null.

Je nach Lichtintensität und Photonenenergie müssen verschiedene Reaktionswege in Betracht gezogen werden:

1) Photochemische Reduktion von  $Fe^{III}$ -Zentren an der Hämatit-Oberfläche unter Oxidation des adsorbierten Oxalats und Ablösung der gebildeten  $Fe^{II}$ -Zentren aus dem Oxidverband:



Diese reduktive Auflösung von Hämatit unter Oxidation des Oxalats läuft nur unter Lichteinfluss mit messbarer Geschwindigkeit ab, wobei unsere vorläufigen Befunde den Schluss nahelegen, dass dazu der spektrale Anteil des nahen UV-Bereichs ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) notwendig ist [31].

2) Photolyse von gelösten  $Fe^{III}$ -Oxalato-Komplexen:



Diese homogene Photoredox-Reaktion läuft im Bereich 250–500 nm mit hoher Quantenausbeute ab [28].  $Fe^{III}$  gelangt via nicht-reduktive Auflösung von Hämatit im Dunkeln als Folge der Oberflächenkoordination mit Oxalat in Lösung. Gelöstes dreiwertiges Eisen entsteht aber auch über Reaktionsweg 3.

3) Durch  $Fe^{II}$  katalysierte Auflösung von Hämatit in Gegenwart von Oxalat in einer Dunkelreaktion.

Fig. 3 und Fig. 4 zeigen zwei Auflösungssexperimente. Im ersten wurde die Hämatitsuspension mit weissem Licht hoher Intensität ( $I_0 \approx 400 \text{ mW/cm}^2$ ) belichtet, im zweiten mit Licht geringer Intensität bei 375 nm ( $I_0 = 0.4 \text{ mW/cm}^2$ ). Unter den erstgenannten Bedingungen liegt das freigesetzte Eisen ausschliesslich in zweiwertiger Form vor, und die Auflösungsrate ist im gemessenen Zeitbereich nahezu konstant (vgl. Fig. 3). Bei Bestrahlen mit Licht geringerer Intensität entsteht nicht nur gelöstes zweiwertiges, sondern auch dreiwertiges Eisen, und die Auflösungsrate nimmt mit zunehmender  $Fe^{II}$ -Konzentration zu (vgl. Fig. 4). Ein solcher autokatalytischer Effekt wurde auch von Cornell und Schindler [15] bei der lichtinduzierten Auflösung von Goethit ( $\alpha$ -FeOOH) in Gegenwart von Oxalat beobachtet. Wie bereits diskutiert, bewirkt  $Fe^{II}$  in Anwesenheit eines solchen Liganden eine Beschleunigung der Auflösung von Eisenoxiden. Die durch  $Fe^{II}$  katalysierte Auflösung hängt unter anderem von der Konzentration des über wahrscheinlich ternäre Oberflächenkomplexe gebundenen  $Fe^{II}$  ab [24]. Das Fehlen eines autokatalytischen Effekts und von gelöstem  $Fe^{III}$  (vgl. Fig. 3) kann verschiedene Ursachen haben: Die durch  $Fe^{II}$  katalysierte Auflösung spielt eine untergeordnete Rolle; und/oder die  $Fe^{II}$ -Konzentration erreicht bereits nach kurzer Zeit ( $t \approx 30 \text{ min}$ ) einen kritischen Wert, bei welchem die Rate der durch  $Fe^{II}$  katalysierten Auflösung unabhängig von der Konzentration des gelösten  $Fe^{II}$  wird [24]; und das gelöste  $Fe^{III}$  wird quantitativ durch Photolyse der  $Fe^{III}$ -Oxalato-Komplexe reduziert. Es erscheint uns wahrscheinlich, dass die lichtinduzierte Auflösung von Hämatit unter diesen experimentellen Bedingungen weitgehend durch den Photoredox-Prozess an der Oberfläche (Reaktionsweg 1) kontrolliert wird. Bei einer oberflächenkontrollierten Reaktion folgt die Reaktionsrate als Funktion der Substratkonzentration einer Adsorptionisotherme vom Langmuir-Typ, falls die Reaktionskinetik erster Ordnung bezüglich der Konzentration des adsorbierten Substrats ist:

$$R = k \frac{K^s S [x]}{1 + K^s [x]} = k \{x\} \quad (12)$$

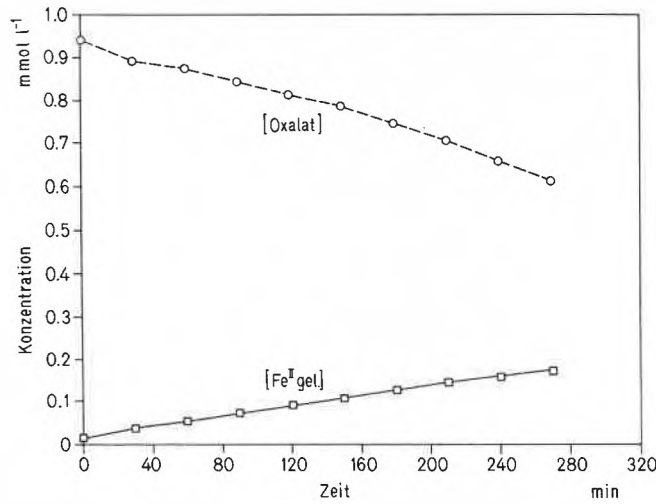


Fig. 3. Zeitliche Zunahme der Konzentration von gelöstem Fe<sup>II</sup> sowie Abnahme der Oxalat-Konzentration bei der lichtinduzierten Auflösung von  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Gegenwart von Oxalat. Anfängliche Oxalat-Konzentration: 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>; pH 3. Weisses Licht einer Xenon-Hochdrucklampe nach Durchgang durch ein Pyrexglasfenster, I<sub>0</sub> ≈ 400 mW/cm<sup>2</sup>. Bestrahlte Oberfläche ≈ 50 cm<sup>2</sup>, Reaktionsvolumen 250 mL.

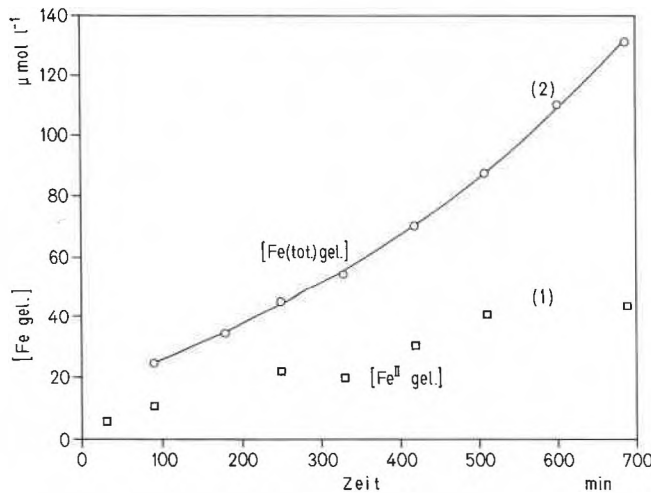


Fig. 4. Zeitliche Zunahme der Konzentration von gelöstem zweiwertigem Eisen, □ = [Fe<sup>II</sup> gel.], und von totalem gelöstem Eisen, ○ = [Fe(tot.) gel.] = [Fe<sup>II</sup> gel.] + [Fe<sup>III</sup> gel.], bei der lichtinduzierten Auflösung von  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Gegenwart von Oxalat. Anfängliche Oxalat-Konzentration: 3.3 · 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>; pH 3. Licht einer Xenon-Hochdrucklampe nach Durchgang durch einen Monochromator, λ = 375 nm, I<sub>0</sub> = 0.4 mW/cm<sup>2</sup>. Bestrahlte Oberfläche ≈ 50 cm<sup>2</sup>, Reaktionsvolumen 250 mL.

K<sup>s</sup> ist die Gleichgewichtskonstante des Adsorptionsgleichgewichts, S die Konzentration der total austauschbaren Oberflächenplätze und [x] bzw. {x} die Gleichgewichtskonzentration der gelösten bzw. der adsorbierten Spezies x. Zahlreiche heterogene Photoredox-Reaktionen können mit einer Kinetik, wie sie durch Gleichung (12) wiedergegeben ist, beschrieben werden (vgl. beispielsweise<sup>[14, 16, 30]</sup>). Ob dies auch für die lichtinduzierte Auflösung von Hämatit in Gegenwart von Oxalsäure zutrifft, oder ob es sich dabei allenfalls um eine Kinetik höherer Ordnung bezüglich der Konzentration des adsorbierten Oxalats handelt, wird zur Zeit untersucht.

Wie aus Fig. 3 entnommen werden kann, ist die Rate der Fe<sup>II</sup>-Produktion etwa halb so gross wie die Rate des Oxalatabbaus.

Die Photoelektronen werden offenbar zum Teil verbraucht zur Reduktion einer anderen Spezies als der Fe<sup>III</sup>-Zentren an der Oxidoberfläche. Da bei diesem Experiment geringe Mengen Sauerstoff anwesend waren, ist die photochemische Reduktion von an der  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche adsorbiertem O<sub>2</sub> nicht auszuschliessen<sup>[11, 12]</sup>. *Kiwi* und *Grätzel*<sup>[12]</sup> haben auch über lichtinduzierte Wasserstoffentwicklung in einer kolloidalen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspension berichtet. In einem Experiment, welches mit der von *Calzaferri* et al.<sup>[32, 33]</sup> beschriebenen Versuchsanordnung durchgeführt wurde, und bei dem der Sauerstoffgehalt der Suspension unterhalb der mit dieser Anordnung erreichten Nachweisgrenze lag, konnten wir im pH-Bereich zwischen 3 und 11 in unserer Hämatit-Suspension in Gegenwart von Oxa-

lat keine lichtinduzierte Wasserstoffentwicklung feststellen. Als Lichtquelle verwendeten wir hierbei weisses Licht einer 500 W Xenon-Hochdrucklampe, dessen UV-Anteil durch ein Pyrexglasfenster begrenzt war. Unter rigorosem Sauerstoffausschluss entsprechen die Fe<sup>II</sup>- und CO<sub>2</sub>-Produktion sowie der Oxalatverbrauch der erwarteten Stöchiometrie.

Bei der über die photochemische Redoxreaktion an der Oberfläche kontrollierten lichtinduzierten Auflösung von Hämatit (Reaktionsweg 1) kann die Oberflächen-Koordination mit einem Liganden in mehrfacher Hinsicht eine wichtige Rolle spielen. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass die Art der Adsorption eines Elektronendonors an eine Halbleiteroberfläche entscheidend sein kann in bezug auf die Effizienz des heterogenen Ladungstransfers der durch Lichtabsorption erzeugten Ladungspaare (vgl. beispielsweise<sup>[34]</sup>). An der Oberfläche eines Halbleiters wie Hämatit kann eine photochemische Redoxreaktion entweder aus einem angeregten Zustand eines Oberflächenkomplexes oder aus einem angeregten Zustand der Metalloxid-Bulkphase erfolgen. Hämatit hat eine Bandlücke von 2.2 eV, deren Anregung einem Übergang zwischen metallzentrierten Orbitalen entspricht<sup>[35]</sup>. Das Absorptionsspektrum von Hämatit weist zudem im nahen UV-Bereich unter anderem eine Bande bei λ<sub>max</sub> = 375 nm auf, deren Anregung einem Ladungsübergang vom Gittersauerstoff auf das Metallzentrum entspricht<sup>[35, 36]</sup>. Untersuchungen von *Faust* und *Hoffmann*<sup>[17]</sup> wie auch eigene Untersuchungen<sup>[31]</sup> über die Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute der lichtinduzierten Auflösung von Hämatit in Gegenwart eines Elektronendonors weisen darauf hin, dass die Anregung dieser Fe<sup>III</sup>←O<sup>-II</sup> Charge-Transfer-Bande für die Photoredox-Reaktion entscheidend sein könnte. Es ist allerdings nicht eindeutig auszuschliessen, dass auch der intramolekulare Elektronentransfer Ligand→Metall des Oberflächenkomplexes bei der lichtinduzierten Auflösung von Hämatit eine Rolle spielt<sup>[17]</sup>.

Die Oberflächen-Koordination mit einem Komplexbildner beeinflusst insbesondere die Rate, mit welcher reduzierte Eisenzentren aus dem Oxidverband abgelöst werden. Diese kann entscheidend sein; davon hängt unter Umständen ab, ob an einer belichteten Eisenoxidoberfläche adsorbierter Sauerstoff reduziert wird oder ob eine reduktive Auflösung des Eisenoxids stattfindet<sup>[11]</sup>. Die Rate der über den heterogenen Photoredox-Prozess kontrollierten reduktiven Auflösung von Hämatit sollte daher von folgenden Faktoren abhängen: von der Intensität des durch den Chromophor absorbierten Lichts, aus dessen angeregtem Zustand die Redoxreaktion erfolgt; von der Quanteneffizienz der photochemischen Redoxreaktion; und von der koordinativen Umgebung der reduzierten Eisenzentren an der Oxidoberfläche. Ein Teil des photochemisch gebildeten

Fe<sup>II</sup> wird – wahrscheinlich über ternäre Oberflächenkomplexe – an der Hämatitoberfläche readsorbiert und katalysiert die Auflösung in einer Dunkelreaktion. Die Rate der lichtinduzierten Auflösung von Hämatit hängt deshalb unter anderem von der Konzentration des readsorbierten Fe<sup>II</sup> ab.

### Schlussfolgerungen

Konzepte der Oberflächen-Koordinationschemie sind wichtig für das Verständnis von Photoredox-Prozessen, die sich an Metalloxid-Oberflächen abspielen. Wie unsere vorläufigen Ergebnisse zeigen, kann die Kinetik der lichtinduzierten Auflösung von Hämatit in Anwesenheit von Oxalat über verschiedene Reaktionswege kontrolliert werden. Um voraussagen zu können, welcher der Reaktionswege bei gegebenen Bedingungen vorherrscht, ist es notwendig, den Einfluss der Lichtintensität bei konstanter Photonen-Energie und den Einfluss der Photonen-Energie bei konstanter Lichtintensität zu kennen. In Gegenwart von Sauerstoff entspricht die Konzentration des über die lichtinduzierte Auflösung von Hämatit gebildeten Fe<sup>II</sup>, verglichen mit der entsprechenden Konzentration von photochemisch oxidiertem Oxalat, nicht dem Verhältnis 2:1, welches man unter Stickstoff beobachtet. Dies könnte damit erklärt werden, dass an der Hämatitoberfläche adsorbierter molekularer Sauerstoff photochemisch reduziert wird.

Eingegangen am 19. Januar,  
in geänderter Fassung am 9. Juni 1988 [FC 142]

- [1] R. G. Zepp, N. L. Wolfe, «Abiotic transformation of organic chemicals at the particle/water interface», in W. Stumm (Ed.): *Aquatic Surface Chemistry*, Wiley-Interscience, New York (1987), p. 423–455.
- [2] T. D. Waite, F. M. M. Morel, *Environ. Sci. Technol.* 18 (1984) 860.
- [3] D. A. S. Finden, E. Tipping, G. H. M. Jaworski, C. S. Reynolds, *Nature (London)* 309 (1984) 783.
- [4] R. H. Collienne, *Limnol. Oceanogr.* 28 (1983) 83.
- [5] W. G. Sunda, S. A. Huntsman, G. R. Harvey, *Nature (London)* 301 (1983) 234.
- [6] W. Stumm, J. J. Morgan: *Aquatic Chemistry*, 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York (1981).
- [7] W. Davison, «Conceptual models for transport at a redox boundary», in W. Stumm (Ed.): *Chemical Processes in Lakes*, Wiley-Interscience, New York (1985), p. 31–53.
- [8] C. H. Mortimer, *Limnol. Oceanogr.* 16 (1971) 387.
- [9] B. Zinder, W. Stumm, *Chimia* 39 (1985) 280.
- [10] L. Sigg, «Metal transfer mechanisms in lakes; the role of settling particles», in W. Stumm (Ed.): *Chemical Processes in Lakes*, Wiley-Interscience, New York (1985), p. 283–310.
- [11] J. K. Leland, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5076.
- [12] J. Kiwi, M. Grätzel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 83 (1987) 1101.
- [13] R. D. Stramel, J. K. Thomas, *J. Colloid Interface Sci.* 110 (1986) 121.
- [14] J. M. Herrmann, M. N. Mozzanega, P. Pichat, *J. Photochem.* 22 (1983) 333.
- [15] R. M. Cornell, P. W. Schindler, *Clays Clay Miner.* 35 (1987) 347.
- [16] T. D. Waite, «Photoredox chemistry of colloidal metal oxides», in J. A. Davis, K. F. Hayes (Ed.): *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, American Chemical Society, Washington (1986), p. 426–445.
- [17] B. C. Faust, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986) 943.
- [18] M. Grätzel, J. Kiwi, C. L. Morrison, R. S. Davidson, A. C. C. Tseung, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 81 (1985) 1883.
- [19] P. W. Schindler, W. Stumm, «The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals», in W. Stumm (Ed.): *Aquatic Surface Chemistry*, Wiley-Interscience, New York (1987), p. 83–110.
- [20] W. Stumm, R. Kummert, L. Sigg, *Croat. Chem. Acta* 53 (1980) 291.
- [21] H. Mutschli, «Aspects of the molecular structure in surface complexes; spectroscopic investigations», in W. Stumm (Ed.): *Aquatic Surface Chemistry*, Wiley-Interscience, New York (1987), p. 111–125.
- [22] B. Zinder, G. Furrer, W. Stumm, *Geochim. Cosmochim. Acta* 50 (1986) 1861.
- [23] W. Stumm, G. Furrer, «The dissolution of oxides and aluminium silicates; examples of surface-coordination-controlled kinetics», in W. Stumm (Ed.): *Aquatic Surface Chemistry*, Wiley-Interscience, New York (1987), p. 197–219.
- [24] D. Suter, C. Siffert, B. Sulzberger, W. Stumm, *Naturwissenschaften*, im Druck.
- [25] M. A. Blesa, H. A. Marinovich, E. C. Baumgartner, A. J. G. Maroto, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3713.
- [26] E. Matijević, P. Scheiner, *J. Colloid Interface Sci.* 63 (1978) 509.
- [27] F. J. Hingston, in M. A. Anderson, A. J. Rubin (Ed.): *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI (1981), ch. 2, p. 51–90.
- [28] C. A. Parker: *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier, Amsterdam (1968), p. 208.
- [29] W. Sung, J. J. Morgan, *Environ. Sci. Technol.* 14 (1980) 561.
- [30] R. W. Matthews, *Aust. J. Chem.* 40 (1987) 667.
- [31] C. Siffert, Dissertation, EAWAG/ETH Zürich, in Vorbereitung.
- [32] G. Calzaferri, S. Hug, T. Hugentobler, B. Sulzberger, *J. Photochem.* 26 (1984) 109.
- [33] H. R. Grüniger, B. Sulzberger, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2375.
- [34] J. R. Darwent, A. Lepre, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 82 (1986) 2323.
- [35] J. B. Goodenough, *Progr. Solid State Chem.* 5 (1971) 145.
- [36] J. A. Tossel, D. J. Vaughan, K. H. Johnson, *Nature (London)* 244 (1973) 42.

## The Structure of 2,5-Diphenyl-1H-cyclopropabenzene\*\*

Paul Müller\*, Gérald Bernardinelli, and Huong Can Godoy-Nguyen Thi

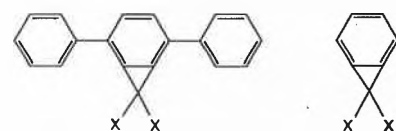
**Abstract:** The structure of the title compound (1-H), determined by X-ray crystallography, is reported. The molecule is planar and geometry of the «benzocyclopropene» moiety is the same as that for the parent compound (2-H). The lateral cyclopropene bond lengths vary with the substituents at C(1) in both 1 and 2.

Several X-ray structures of «benzocyclopropene» derivatives have been reported over the past ten years, but all of the compounds were either substituted

with strongly electronegative substituents at C(1)<sup>[1,2]</sup>, or benzannelated<sup>[3]</sup>. Since the effects of these substituents on the geometry of the parent 1H-cyclopropabenzene are difficult to assess, we carried out a structure determination of the 2,5-diphenyl derivative (1-H), the synthesis of which has been reported several years ago<sup>[4]</sup>. The recent disclosure of the structure of «benzocyclopropene» (2-H)<sup>[5,6]</sup> itself prompts us to report our own findings.

2,5-Diphenyl-1H-cyclopropabenzene (1-H) recrystallized from pentane (*m.p.* 143–146 °C) affords monoclinic transparent prisms of the space group P2<sub>1</sub>/c; *a* = 12.0325(15), *b* = 5.5964(7), *c* = 20.070(3) Å, *V* = 1331.7(2) Å<sup>3</sup>; β = 99.81(1)°; *Z* = 4. The final *R*-factor, based on 1092 observed reflections (*F*<sub>o</sub> > 4σ(*F*<sub>o</sub>)), was 0.055<sup>[7–9]</sup>. The structure is shown in Fig. 1.

In a first approximation the molecule is planar, the largest deviation from the best-fitted plane through all C atoms being 0.06 Å. However as in the case of 1-COOMe and 1-Cl, some slight deformations from planarity also occur for 1-H. The lateral phenyl rings are twisted by



1-H  
1-Cl  
1-COOMe  
2-H  
2-Si(*i*-Pr)<sub>3</sub>

\* Correspondence: Prof. Dr. P. Müller  
Département de Chimie Organique  
Université de Genève  
30, quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4

\*\* Acknowledgement: This work was supported by the Swiss National Science Foundation (project No. 2.805-0.85).

2.9 and 2.0° with respect to the central ring, while the longitudinal axes of the lateral rings (C(1')-C(4') and C(1'')-C(4'')) are not exactly colinear, but tilted towards the cyclopropene with an angle of 5.2°. The planes of the cyclopropene and benzene rings are inclined by 1.9°. H-C(3) and H-C(4) lie below the plane of the molecule, such as to avoid interactions with the *o*-hydrogens of the lateral rings (H-C(2') and H-C(2'')). Despite of this the interatomic hydrogen distances between the central and lateral rings are very short (2.08(3) and 2.15(3) Å for H-C(3)/H-C(2') and H-C(4)/H-C(2''), respectively), i.e. below the sum of the usually used van der Waals radii.

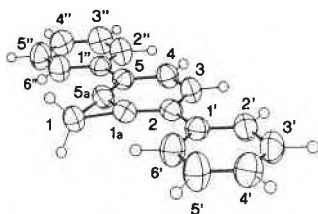


Fig. 1. Structure of **1-H** in the crystal (cf. Table 1).

The geometry of the «benzocyclopropene» moiety is almost identical to that of the parent compound (**2-H**). Selected structural parameters for **1-H** and **2-H** are shown in Table 1. The comparison with other 1,1-disubstituted derivatives (**1-Cl** and **1-COOMe**) reveals only slight structural modifications upon variation of the substituent. The most significant change is found in the lateral cyclopropene bonds in **1-Cl**, which decrease from 1.51 in **1-H** to 1.46 Å (average value for C(1)-C(1a) and C(1)-C(5a)) in **1-Cl**. In contrast, replacement of the allylic hydrogen atoms in **2-H** by the bulky triisopropylsilyl groups (**2-Si**) results in lengthening of the C(1)-C(1a) bond to 1.541 Å<sup>[5]</sup>. This has been ascribed to a steric effect. The central double bond varies only by 0.02 Å within the series. The observed

bond length for the bridge bond (C(1a)-C(5a)) in **1-H** (1.340 Å) compares well with the calculated (3-21G\*) value for **2-H** (1.333 Å)<sup>[10]</sup>. For the lateral cyclopropene bonds agreement is somewhat less (1.51 Å experimental vs. 1.495 Å calculated) but still satisfactory.

Table 1. Selected structural data<sup>a)</sup> for **1-H**, **2-H**<sup>[5,6]</sup>, and calculated values for **2-H** (3-21G\*)<sup>[10]</sup>.

	<b>1H</b>	<b>2H</b>	<b>2-H(3-21G*)</b>
<b>Bond length</b>			
C(1)-C(1a)	1.512(5)	1.498(3)	1.495
C(1)-C(5a)	1.511(5)		
C(1a)-C(5a)	1.340(4)	1.334(4)	1.333
C(1a)-C(2)	1.377(5)	1.363(3)	1.372
C(2)-C(3)	1.410(5)	1.387(4)	1.400
C(3)-C(4)	1.394(4)	1.390(5)	1.396
C(4)-C(5)	1.412(5)		
C(5)-C(5a)	1.378(5)		
<b>Bond angle</b>			
C(1a)-C(1)-C(5a)	52.6(2)	52.8(2)	52.9
C(1)-C(1a)-C(5a)	63.6(2)	63.6(1)	
C(5a)-C(1a)-C(2)	125.6(3)	124.5(2)	124.7
C(1a)-C(2)-C(3)	111.0(3)	113.2(2)	113.1
C(2)-C(3)-C(4)	123.3(3)	122.4(2)	122.4
C(3)-C(4)-C(5)	123.4(3)		
C(4)-C(5)-C(5a)	110.9(3)		
C(1a)-C(5a)-C(1)	63.7(2)		
HC(1)-C(1)-H'C(1)	112.2(2)		113.5

<sup>a)</sup> Bond lengths in Å, angles in degrees.

If the (near-)planar structure of **1-H** were retained in solution, then the *o*-protons of the lateral rings (H-C(2') and H-C(6')) should resonate at different field in the <sup>1</sup>H-NMR. However, we find only an AA'BB'C system at 360 MHz; the lines remain unchanged when the temperature is lowered to -70°C, where precipitation occurs. This is consistent with a perpendicular conformation or with rapid rotation of the phenyl groups. The former is unlikely, because in the related biphenyl, the perpendicular arrangement in solution corresponds to an energy maximum, with the minima at 30-40° and a barrier for rotation of 14.9 kJ/mol<sup>[11]</sup>. Terphenyl, a better model for **1-H** than biphenyl is comparable: In the solid state it is also slightly twisted (16 and 25° between internal and external phenyl rings)<sup>[12]</sup>; unfortu-

nately the conformation in solution is uncertain<sup>[13]</sup>. Considering the low barrier for rotation in biphenyl, the AA'BB'C system in the NMR spectrum of **1-H** is best explained by rapid rotation of the lateral phenyl rings.

Received: March 21, 1988 [FC 141]

- [1] E. Carstensen-Oeser, B. Müller, H. Dürr, *Angew. Chem.* 84 (1972) 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 422.
- [2] B. Halton, T.J. McLennan, W.T. Robinson, *Acta Crystallogr. B32* (1976) 1889.
- [3] W.E. Billups, W.Y. Chow, K.H. Leavell, E.S. Lewis, J.L. Margrave, R.L. Sass, J.J. Shieh, P.G. Werness, J.L. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7878.
- [4] P. Müller, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 704.
- [5] R. Neidlein, D. Christen, V. Poignée, R. Boese, D. Bläser, A. Gieren, C. Ruiz-Pérez, T. Hübner, *Angew. Chem.* 100 (1988) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 294.
- [6] B. Halton, P.J. Stang, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 443.
- [7] Data were collected on a Nonius CAD4 diffractometer (MoK<sub>α</sub>). The structure was solved by direct methods (Mulan 84)<sup>[8]</sup> and refined by full-matrix least-squares analysis (XTAL)<sup>[9]</sup>. All coordinates of H atoms were observed and refined with a fixed value of the atomic displacement ( $U_{iso} = 0.05 \text{ Å}^2$ ). - Crystallographic data have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England.
- [8] P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq, M.M. Woolfson: MUL-TAN-84, a system for computer programs for the automatic solution of crystal structure from X-ray diffraction data, University of York (1984).
- [9] S.R. Hall, J.M. Stewart (Ed.): *XTAL2.2 User's Manual*, Universities of Western Australia and Maryland (1987).
- [10] Y. Apeloig, D. Arad, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3241.
- [11] M. Akiyama, T. Watanabe, M. Kakihana, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 1752; S. Carbonnier, S.T. Beguemi, Y.T. N'guessan, D. Legoff, A. Prou-tière, R. Viani, *J. Mol. Struct.* 158 (1987) 109.
- [12] J.L. Baudour, Y. Delugeard, H. Cailleau, *Acta Crystallogr. B32* (1976) 150.
- [13] M. Akiyama, *Spectrochim. Acta A40* (1984) 367.

# On the Bare Fe<sup>+</sup> Mediated Generation of Ethylene and Propene from Gaseous 4,5-Nonadiene\*\*

Norbert Steinrück and Helmut Schwarz\*

**Abstract:** Experimental evidence is presented that the complex of bare Fe<sup>+</sup> with gaseous 4,5-nonadiene does not undergo double-bond isomerization prior to unimolecular generation of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. The study of deuterated isotopomers reveals that (1) oxidative addition of a carbon-hydrogen bond to the metal ion is not associated with the rate-limiting step; (2) while unimolecular detachment of ethylene is accompanied with an isotope effect  $k_H/k_D = 1.33$  (loss of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> versus C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub>), the analogous loss of propene is not subject to an isotope effect.

It is well established<sup>[1]</sup> that the isomerization process allenes $\rightleftharpoons$ alkynes, which for the first time was described a century ago by *Favorskii*<sup>[2]</sup>, can be accomplished under quite a variety of conditions including base catalysis and enzymatic, thermal or electrochemical activation. Although it is known that both the substrate and the actual conditions used affect the rates of isomerization and the extent to which the equilibrium may be shifted from the C $\equiv$ C to the C=C=C system or *vice versa*, the understanding of the various factors is far from being complete.

In recent years it was demonstrated<sup>[3]</sup> that transition-metal complexes (in particular those containing MnL<sub>3</sub> fragments) mediate the *irreversible* isomerization of substituted acetylenes to allenes (RCH<sub>2</sub>C $\equiv$ CE  $\rightarrow$  RCH=C=CE; E denotes an electron-withdrawing substituent and the MnL<sub>3</sub> fragment is coordinated to the double bond carrying E). Of particular interest, in quite a different context, are the reactions of allenes with *bare transition metal ions*, like Fe<sup>+</sup>, as these studies may provide some insight into the elementary steps of the activation of CH- and CC-bonds. This topic has, indeed, emerged as a most fascinating one over the last decade<sup>[4]</sup>. Moreover, a comparison of the gas-phase chemistry of complexes of unligated transition metal ions with isomeric allene/acetylene pairs may constitute a first step to-

wards an understanding of the basic processes underlying the chemistry of these ionic systems in the absence of solvent and counter-ion effects which principally obscure the inherent properties of the system. However, even under the ideal situation which pertains in the gas phase, the reactions of [Fe(allene)]<sup>+</sup> complexes seem to be more complex than those of the analogous [Fe(alkyne)]<sup>+</sup> systems. While the latter are relatively well understood<sup>[4a,5]</sup>, the chemistry of the former is by no means uniform<sup>[6]</sup>, in particular with respect to the problem of the mutual isomerization allene $\rightleftharpoons$ alkyne preceding unimolecular or collision-induced dissociations. For example, while the collisional activation (CA) mass spectra of [Fe(1-pentyne)]<sup>+</sup> and [Fe(2-pentyne)]<sup>+</sup> differ from that of [Fe(1,2-pentadiene)]<sup>+</sup>, the CA spectra of [Fe(2-pentyne)]<sup>+</sup> and [Fe(2,3-pentadiene)]<sup>+</sup> are indistinguishable. Similarly, the complexes of Fe<sup>+</sup> with 1- and 2-hexyne give rise to CA mass spectra quite different from those recorded for the [Fe(1,2-hexadiene)]<sup>+</sup> system; on the other hand, the CA spectra of the [Fe(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)]<sup>+</sup> complexes generated from 1- and 2-butyne as well as from 1,2-butadiene can only be accounted for by invoking extensive rearrangements preceding the collision-induced dissociation<sup>[6]</sup>.

While the extensive studies of *Peake* and *Gross*<sup>[6]</sup> leave no doubt that cleavage of a vinylic CC-bond constitutes a major decomposition mode for many [Fe(allene)]<sup>+</sup> complexes (in contrast to simple olefins or acetylenes for which formal allylic or propargylic bond cleavages are most favoured<sup>[4a,5,7]</sup>), their investigations do not permit to draw any conclusions as to the nature of the rate-determining step in the overall reaction.

In previous studies of [Fe(acetylene)]<sup>+</sup> complexes<sup>[4a,5]</sup>, we have demonstrated that this information can be provided by the

analysis of labeled precursors. The investigation of deuterated isotopomers does not only prove which CH- and CC-bonds are being activated by the bare transition metal ions; more importantly, by choosing the appropriate precursors *intramolecular* kinetic isotope effects can be determined, which in turn characterize which elementary step of the multi-step sequence (oxidative addition,  $\beta$ -hydrogen or  $\beta$ -carbon transfer, reductive elimination) is associated with the rate-limiting step. Moreover, the question of reversibility versus irreversibility of the intramolecular hydrogen transfers can be addressed in a straightforward manner.

For example, in the reaction of bare Fe<sup>+</sup> with 4-octyne to eventually generate C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> from C-1 and C-2, the oxidative addition of a CH group to the metal ion is neither reversible nor associated with the rate-limiting step. The latter is ascribed to the (reductive) elimination of C<sub>2</sub>H<sub>4-x</sub>D<sub>x</sub> (x = 0,2,4) which is associated with an isotope effect of  $k_H/k_D = 1.1$  per deuterium atom<sup>[4a,5a]</sup>.

In this communication we describe preliminary results of the reaction of bare Fe<sup>+</sup> with 4,5-nonadiene (**1**) which we have chosen as a model system for the following reasons: (a) The molecule permits the Fe<sup>+</sup>-mediated cleavage of both an allylic versus a vinylic CC-bond, and it may be interesting to see whether both reaction modes are realized and if so, what is the branching ratio. (b) Due to the symmetry of the molecule, labeling of one C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> alkyl chain enables one to determine the intramolecular kinetic isotope effects from which, hopefully, further conclusions according mechanistic details can be drawn.

The analysis of the data in Table 1 is straightforward. We note the following: (a) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (which for energetic reasons are very likely to correspond to ethylene and propene) are indeed generated from [Fe(4,5-nonadiene)]<sup>+</sup> in competition favouring the formal cleavage of the allylic CC-bond (Scheme 1: path a) by a factor of 2.2 in comparison to cleavage of the vinylic CC-bond (Scheme 1: path b). (b) The study of the labeled isotopomers is quite revealing. Hydrogen exchange processes are negligible for both reactions. The overall process is a «clean» one in that the alkene losses are accompanied with specific hydrogen transfer from a position "β" to the CC-bond to be cleaved. (c) Oxidative addition of a carbon-hydrogen (deuterium) bond to the metal ion is not associated with a kinetic isotope effect. This is clearly evidenced by comparing the isotope distribution for the generation of ethylene or propene from **1a** and **1b**. (d) The only isotope effect observed is associated with the detachment of ethylene ( $k_H/k_D = 1.33$ ). We note that detachment of propene is not reflected in a discernible isotope effect. The reason for this deviating behaviour is unknown. (e) The absence of any significant hydrogen scrambling products makes it very unlikely that dissociation of [Fe(4,5-

\* Correspondence: Prof. Dr. H. Schwarz  
Institut für Organische Chemie  
der Technischen Universität Berlin  
Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

\*\* Financial support of our work by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, Fonds der Chemischen Industrie, Stiftung Volkswagenwerk, and the Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin is gratefully acknowledged.

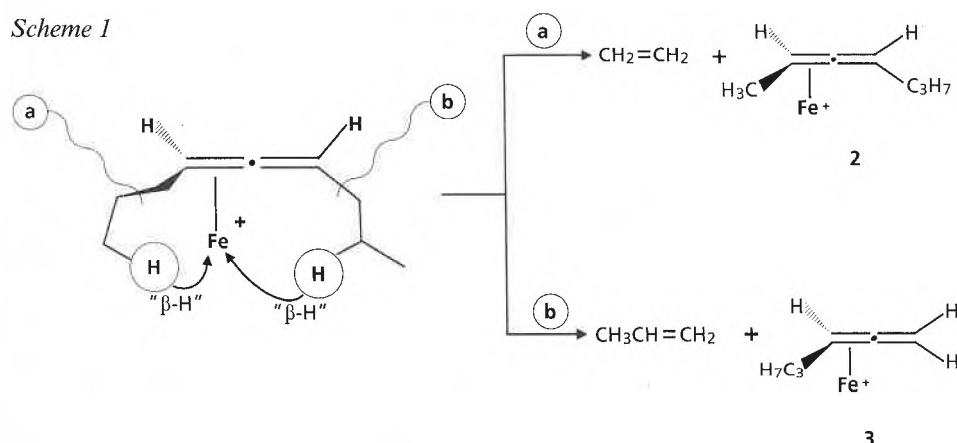
Table 1. Unimolecular losses of hydrogen, ethylene, and propene from [Fe(4,5-nonadiene)]<sup>⊕</sup> complexes<sup>a, b)</sup>.

Isotopomer	Neutrals Lost											
	hydrogen			ethylene				propene				
	m/z/181	180	179	178	155	154	153	152	141	140	139	138
4,5-nonadiene (1)				5				66				30
[1- <sup>2</sup> H <sub>3</sub> ]-4,5-nonadiene (1a)	3	1			35	2	27		16	1	2	12
[2- <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ]-4,5-nonadiene (1b)		2	1			37	2	27		16	16	< 1
[3- <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ]-4,5-nonadiene (1c)		3	< 1			68	< 1	< 1		13	2	14

<sup>a)</sup> Data are given in Σ fragment ions = 100%.

<sup>b)</sup> Experiments were performed using a Vacuum Generator ZAB-HF-3F triple sector mass spectrometer<sup>[8]</sup> of B(1)EB(2) configuration (B denotes magnetic and E electric sector) at the following conditions: ionization energy 100 eV; emission current 0.5 mA; repeller voltage 0 V; acceleration voltage 8 kV; ion-source temperature 200 °C; ion-source pressure 10<sup>-5</sup> Torr. The [Fe(hydrocarbon)]<sup>⊕</sup> complexes were formed by reactions of [Fe(CO)<sub>x</sub>]<sup>⊕</sup> (x = 1, 2)<sup>[9]</sup>, produced by electron impact ionization of Fe(CO)<sub>5</sub>, and the appropriate hydrocarbon using experimental conditions as described previously<sup>[4a, 3]</sup>. The labeled 4,5-nonadienes were synthesized by standard laboratory procedures and purified by preparative gas chromatography. Both deuterium positions and labeling content (> 95%) were determined by H-NMR and mass spectrometry. Organometallic ions, formed in the CI source (the hydrocarbon and Fe(CO)<sub>5</sub> were introduced simultaneously via the gas inlet system in a ratio of ≈ 10:1) were mass selected at a resolution of 3000–5000 (10% valley definition) by using B(1)E. Unimolecular dissociations occurring in the field-free region between E and B(2) were recorded by scanning B(2). The data given in the table correspond to the average of 20–30 scans, which were accumulated using the VG 250/11 data system. Errors are better than ± 2% of reported data.

Scheme 1



nonadiene)]<sup>⊕</sup> is preceded by extensive double-bond migrations. (f) Attempts to characterize the products formed upon losses of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> or C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> from [Fe(4,5-nonadiene)]<sup>⊕</sup> proved unsuccessful. It should, however, be mentioned that in view of the earlier studies of Peake and Gross<sup>[6]</sup>, structures 2 and 3 (Scheme 1) are not unreasonable<sup>[10]</sup>. The actual mechanism of activation of the CC- and CH-bonds remains to be elucidated.

In spite of these limitations, the present data provide for the first time evidence that

the unimolecular reactions of a [Fe(allylene)]<sup>⊕</sup> complex occur with high specificity.

Received: June 17, 1988 [FC 144]

- [1] S. Patai (Ed.): *The Chemistry of Functional Groups: The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds*, Wiley, New York (1980), Chapters 2, 9–13, 15, 20, and references cited therein.  
 [2] A. Favorskii, *J. Prakt. Chem.* 37 (1888) 382.

- [3] M. Frank-Neumann, in A. de Meijere, H. tom Dieck (Ed.): *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer, Berlin (1988), p. 247.  
 [4] a) More than 100 recent references are given in: C. Schulze, H. Schwarz, D. A. Peake, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2368; for leading reviews see: b) J. L. Beauchamp, A. E. Stevens, R. R. Corderman, *Pure Appl. Chem.* 51 (1979) 967; c) J. Allison, *Prog. Inorg. Chem.* 34 (1986) 627; d) P. B. Armentraut, in P. Ausloos, S. G. Lias (Ed.): *Structure/Reactivity and Thermochemistry of Ions* (NATO ASI Series), Reidel, Dordrecht (1987), p. 97; e) D. P. Ridge, *ibid.* p. 165; f) B. S. Freiser, *Talanta* 32 (1985) 697.  
 [5] a) C. Schulze, T. Weiske, H. Schwarz, *Chimia* 40 (1986) 362; b) C. Schulze, H. Schwarz, *ibid.* 41 (1987) 29.  
 [6] D. A. Peake, M. L. Gross, *Anal. Chem.* 57 (1985) 115; D. A. Peake, M. L. Gross, *Organometallics* 5 (1986) 1236.  
 [7] D. A. Peake, M. L. Gross, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4307.  
 [8] T. Weiske, Dissertation, Technische Universität Berlin, D83 (1985); J. K. Terlouw, T. Weiske, H. Schwarz, J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* 21 (1986) 665.  
 [9] Double-resonance experiments (Ref. <sup>[4a, 6]</sup> and also N. M. M. Nibbering, H. Schwarz et al., unpublished results) by using FTMS indicate that [Fe(CO)]<sup>⊕</sup> and [Fe(CO)<sub>2</sub>]<sup>⊕</sup> are the major precursors to [Fe(alkyne)]<sup>⊕</sup> complexes: It should, however, be emphasized that double-resonance experiments performed at 10<sup>-7</sup> Torr may not strictly apply at the high pressure (> 10<sup>-5</sup> Torr) used in the CI source.  
 [10] The fluxional behaviour of both neutral and ionic allene metal complexes in solution has been studied<sup>[11]</sup>. Depending on the nature of the transition metal and the substitution pattern of the allenes, activation energies for the concerted 1,2-shift of the metal fragment were found to span the range of 9–23 kcal/mol. Interestingly, for *ligated* iron complexes, the metal ion is preferentially attached to the *less* substituted double-bond of the allene. As this preference has been explained in terms of steric effects (repulsive interaction of the allene substituents with the ligands of the metal complex), this preference must not necessarily hold true for *bare* transition metal ions. In fact, the binding energy for bare transition metal ions and π-donor ligands (e.g. olefines, alkynes) is the larger the more electron-rich the ligand is<sup>[12]</sup>.  
 [11] R. Ben-Shoshan, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2231; B. Foxman, D. Marten, A. Rosan, S. Raghu, M. Rosenblum, *ibid.* 99 (1977) 2160.  
 [12] J. Müller: *The Organic Chemistry of Iron*, Vol. 1, Academic Press, New York (1978), p. 145; M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1813; D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *ibid.* 105 (1983) 736, 5197, 7484; D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *Organometallics* 3 (1984) 513; R. L. Hettrich, T. C. Jackson, E. M. Stanko, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5086; M. A. Hanratty, J. L. Beauchamp, A. J. Illies, P. von Koppen, M. T. Bowers, *ibid.* 110 (1988) 1, and references cited therein.

# Synthese neuer perfluorierter Selenocarbonylverbindungen und 1,3-Diselenetane\*\*

Alois Haas\* und Michael Spehr

**Abstract:** Reacting  $\text{Hg}(\text{SeC}_2\text{F}_5)_2$  with  $\text{AlI}_3$  or  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$  in octamethylcyclotetrasiloxane at 40–45 °C and  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr gives trifluoromethylselenocarbonylfluoride (**1**). The deep purple product polymerizes at low temperatures to a white solid, which after pyrolysis leads to a mixture of **1** and *cis/trans*-2,4-difluoro-2,4-bis(trifluoromethyl)-1,3-diselenetane (**2a**, **2b**). The two isomers **2a** and **2b** are separated by preparative gas chromatography. Reaction of  $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$  under the same conditions provides (trifluoromethylseleno)selenocarbonylfluoride (**3**) as a byproduct of  $\text{F}_2\text{CSe}$ . Exposing to the sunlight **3** dimerizes within three days to a mixture of *cis/trans*-2,4 difluoro-2,4-bis(trifluoromethylseleno)-1,3-diselenetane (**4a**, **4b**). In a [2 + 4]-cycloaddition **1** reacts with cyclopentadiene giving a mixture of two isomers of 3-fluoro-3-trifluoromethyl-2-selenabicyclo[2.2.1]hept-5-ene (**5**).  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{77}\text{Se}$ -NMR, IR, and mass spectroscopical data are presented.

Perhalogenierte Selenocarbonylverbindungen sind im Gegensatz zu den homologen Thiocarbonylderivaten sehr selten. Dies lässt sich zum einen auf die enorme Reaktivität der Produkte zurückführen, zum anderen aber auch auf die Toxizität und den äusserst unangenehmen Geruch der verwendeten Edukte. Bisher kennt man mit  $\text{F}_2\text{CSe}^{[1]}$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{CSe}^{[2]}$  nur zwei stabile perfluorierte «Selenoketone».

Selenocarbonyldifluorid entsteht bei der Thermolyse von  $\text{B}(\text{SeCF}_3)_3^{[1]}$ , aus  $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$  durch Umsetzung mit  $\text{AlI}_3$  oder  $(\text{CH}_3)_2\text{AlI}^{[2,3]}$ , oder aus  $(\text{CH}_3)_3\text{SnSeCF}_3^{[4]}$ . Allen Verfahren ist gemeinsam, dass  $\text{F}_2\text{CSe}$  aus einer Trifluoromethylseleno-Gruppe unter Bildung einer stabilen Element-Fluor-Bindung abgespalten wird. Daher sollten auch andere Edukte vom Typ  $\text{E}(\text{SeCFRR}')_n$ ,  $\text{E} = \text{B}$  ( $n = 3$ ),  $\text{Hg}$  ( $n = 2$ ),  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$  ( $n = 1$ ) zur Herstellung von «Selenoketonen» geeignet sein.

Wird zum Beispiel  $\text{Hg}(\text{SeC}_2\text{F}_5)_2$  mit  $\text{AlI}_3$  oder  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$  unter analogen Bedingungen<sup>[2,3]</sup> umgesetzt, so kann zwar die Bildung von  $\text{HgI}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgI}$  beobachtet werden, doch kondensieren in einer mit

flüssigem  $\text{N}_2$  gekühlten Glasfalle nur geringe Mengen Lösungsmittel und Spuren von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$ . Verringert man jedoch den Druck von 5 auf  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr, so erhält man Trifluormethylselenocarbonylfluorid (**1**) als tiefviolette Produkt in 43% Ausbeute. Im Vergleich zu Selenocarbonyldifluorid zeichnet sich **1** vor allem durch seine höhere Polymerisationstendenz aus. Die Umwandlung in einen wachsartigen, farblosen Feststoff erfolgt bereits bei  $-100^\circ\text{C}$  innerhalb weniger Minuten vollständig. Da bei dem angegebenen Druck immer geringe Mengen von Verunreinigungen mitgerissen werden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese den Polymerisationsprozess katalysieren.

Bei der Thermolyse des Feststoffes wird **1** erneut gebildet (Schema 1); als Hauptprodukt entstehen jedoch *cis*- und *trans*-2,4-Difluor-2,4-bis(trifluoromethyl)-1,3-diselenetane (**2a** und **2b**, Ausbeute 35 bzw. 46%, durch ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei  $-50^\circ\text{C}$  bestimmt). Nach ca. 30 min an Tageslicht

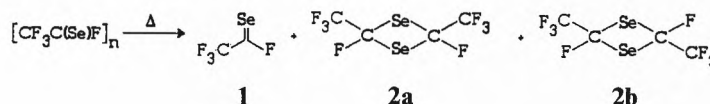
und bei Raumtemperatur verschwindet die violette Farbe der Probe vollständig, und **1** kann dann nicht mehr nachgewiesen werden. Das Verhalten von Poly(trifluoromethylselenocarbonylfluorid) ist somit in völligem Einklang mit dem von  $(\text{F}_2\text{CSe})_n$ , das sich ebenfalls thermisch zu einem Gemisch aus  $\text{F}_2\text{CSe}$  und Tetrafluor-1,3-diselenetan abbauen lässt. Die grössere Reaktivität von **1** spiegelt sich sowohl in der Produktverteilung – **1**: (**2a**, **2b**) = 14:86 gegenüber  $\text{F}_2\text{CSe}:(\text{F}_2\text{CSe})_2 = 40:60$  – als auch in der Geschwindigkeit der kontrollierten Dimerisierung in Lösung – 30 bis maximal 60 Minuten gegenüber 2 Tagen – wider. Sollten sich **2a** und **2b** analog zu  $(\text{F}_2\text{CSe})_2$  und  $(\text{Cl}_2\text{CSe})_2^{[9]}$  unter experimentell günstigen Bedingungen zu **1** umwandeln lassen, so wäre der Umweg über Poly(trifluormethylselenocarbonylfluorid) ein gutes Verfahren zur Herstellung des reinen Monomers.

Das Dimerengemisch **2a/2b** kann gaschromatographisch gut getrennt werden. Man erhält so **2b** als blassgelben, kristallinen Feststoff und **2a** als gelbliche Flüssigkeit. Beide Substanzen sind an Luft stabil und unter Lichtausschluss wochenlang haltbar. Im Tageslicht scheidet sich bereits nach wenigen Stunden rotes Selen ab.

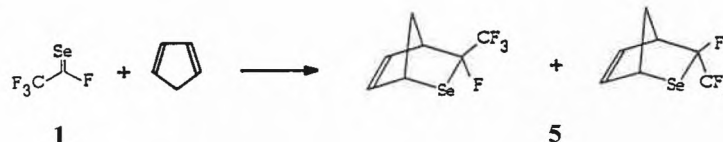
Die Zuordnung der Flüssigkeit zur Struktur **2a** und des Feststoffes zur Struktur **2b** basiert auf  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Wie im Falle der 1,3-Dithietane ist das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signal der CF-Gruppe des *trans*-Konformers **2b** hochfeldverschoben gegenüber dem *cis*-Konformer **2a**. Die Größenordnung der Verschiebungsdifferenz entspricht der isomerer 1,3-Dithietane. Ähnliches gilt für die Unterschiede der Kopplungskonstanten  $^3J_{\text{C,F}}$  in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (siehe Tabelle 1). Diese Zuordnung wird durch die IR-Spektren gestützt, wobei das Spektrum von **2b** im Bereich der Ringschwingungen entsprechend der höheren Symmetrie bandenärmer ist als das von **2a**. Eine endgültige Klärung der Strukturdetails und vor allem der Frage nach der Ringplanarität bleibt einer Röntgen-Strukturanalyse vorbehalten.

Überträgt man die Reaktionsbedingungen zur Herstellung von **1** auf die Umsetzung von  $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$  mit  $\text{AlI}_3$ , so erhält man neben den bereits bekannten Komponenten  $\text{F}_2\text{CSe}$  und  $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$  zusätzlich

Schema 1



Schema 2



\* Korrespondenz: Prof. Dr. A. Haas  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II  
Ruhr-Universität Bochum  
Postfach 102 148, D-4630 Bochum 1  
(Bundesrepublik Deutschland)

\*\* Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Schering AG, Bergkamen, für Diethylaluminiumiodid sowie Dr. F. Scheidt, Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Bochum, für seine Unterstützung bei der Isomerentrennung.

eine tieforange bis rote Verbindung, die sich aus dem Produktgemisch durch fraktionierende Kondensation isolieren lässt. Wie <sup>19</sup>F-, <sup>13</sup>C- und <sup>77</sup>Se-NMR-Spektroskopie bei -50 °C zeigte, muss es sich hierbei um (Trifluormethylseleno)selenocarbonylfluorid (3)<sup>[6]</sup> handeln, das bisher weder isoliert noch charakterisiert werden konnte. Die Neigung zur Dimerisierung in Lösung ist ähnlich ausgeprägt wie beim F<sub>2</sub>CSe: Nach 3tägiger Bestrahlung mit Sonnenlicht kann 3 nicht mehr nachgewiesen werden; statt dessen weisen die <sup>19</sup>F-, <sup>13</sup>C- und <sup>77</sup>Se-NMR-Spektren Signale auf, die einer Mischung von *cis*- und *trans*-2,4-Difluor-2,4-bis(trifluormethylseleno)-1,3-diselenetan (4a, 4b) im Verhältnis 3:1 entsprechen.

Perfluorierte Selenocarbonylverbindungen eignen sich als Dienophile für [2 + 4]-Cycloadditionen. So reagiert F<sub>2</sub>CSe mit einer Reihe von Dienen zu den entsprechenden Additionsprodukten, wobei Cyclopentadien die höchste Reaktivität aufwies<sup>[4]</sup>. Kondensiert man 1 zu einer Lösung von Cyclopentadien in CFCl<sub>3</sub> und erwärmt diese Mischung möglichst schnell auf Raumtemperatur, so verschwindet die violette Farbe von 1 augenblicklich. Nach gaschromatographischer Trennung erhält man ein Isomergemisch von 3-Fluor-3-trifluormethyl-2-selenabicyclo[2.2.1]hept-5-en (5) im Verhältnis 5:4 (Schema 2). Be-

merkenswert ist, dass im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum dieses Gemisches nur ein Signal einer CF-Funktion durch Kopplung mit dem Proton an C-4 aufgespalten wird, während man für das andere Isomer lediglich ein Quartett durch Kopplung mit der benachbarten CF<sub>3</sub>-Gruppe beobachtet. Dies stimmt mit Untersuchungen an dem entsprechenden F<sub>2</sub>CSe-Additionsprodukt überein, in dem nur das *endo*-Fluoratom mit dem benachbarten Proton koppelt<sup>[4]</sup>. Weitere Übereinstimmung ergibt das Massenspektrum von 5: Basispeak ist das Bruchstück C<sub>5</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>, welches die Retro-Diels-Alder-Reaktion als bevorzugte Fragmentierung anzeigt. Neben dem M<sup>+</sup> (25%) treten Fragmente auf, die aus der Abspaltung von Se, HSe und HF resultieren. Die Identifizierung von 5 als ein Norbornenderivat wird durch ein <sup>1</sup>H-NMR- sowie IR-Spektrum gestützt.

Experimentelles

<sup>19</sup>F-, <sup>13</sup>C- und <sup>77</sup>Se-NMR-Spektren: Bruker WM 250; CFCl<sub>3</sub> als interner, TMS und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se als externer Standard (m bedeutet nicht aufgelöstes Multiplett oder Spektrum höherer Ordnung). IR-Spektren: Bruker FT-Spektrometer IFS 85. Massenspektren: Varian MAT CH5 (70 eV); alle selenhaltigen Fragmente zeigen die theoretische Isotopenverteilung. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor der Ruhr-Universität Bochum.

Der früher beschriebene<sup>[2]</sup> Versuchsaufbau zur Herstellung von «Selenoketonen» wurde unverändert übernommen. Lediglich auf die Messung der Temperatur des Reaktionsgemisches wurde verzichtet.

*Trifluormethylselenocarbonylfluorid* (1): In einer typischen Umsetzung wird bei 40–45 °C und 5 · 10<sup>-3</sup> Torr zu einer Suspension von 5.65 g (13.85 mmol) Aluminiumtriodid in 100 mL Octamethylcyclotetrasiloxan eine Lösung von 8 g (13.41 mmol) Bis(pentafluorethylseleno)quecksilber in 25 mL des gleichen Lösungsmittels getropft. In einer ersten Glasfalle (-65 °C) wird hauptsächlich Lösungsmittel, in einer zweiten Glasfalle (-196 °C) hauptsächlich 1 aufgefangen. Da die Reaktion im dynamischen Vakuum durchgeführt wird, sind geringfügige Verunreinigungen des «Selenoketons» nicht zu vermeiden. Sie lassen sich problemlos entfernen, indem man den Inhalt der zweiten Falle auf Raumtemperatur erwärmt, das Produkt polymerisiert und anschließend alle flüchtigen Nebenprodukte im dynamischen Vakuum entfernt. Ausbeute: 2.1 g Polymer (43% bezogen auf Hg(SeC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>). Die Reaktion lässt sich mit gleichen Ausbeuten auch mit 5.4 mL (40.13 mmol) Diethylaluminiumiodid anstelle von Aluminiumtriodid durchführen. Das Monomer 1 wird zu 13% unter den Pyrolyseprodukten des Polymers <sup>19</sup>F- und <sup>77</sup>Se-NMR-spektroskopisch nachgewiesen (-50 °C, d<sub>8</sub>-Toluol). <sup>19</sup>F-NMR: δ = 60.2 (q, CF), <sup>3</sup>J(F-F) = 16.9 Hz, <sup>2</sup>J(Se-F) = 314.7 Hz; δ = -71.3 (d, CF<sub>3</sub>), <sup>3</sup>J(F-F) = 16.9 Hz. <sup>77</sup>Se-NMR: δ = 1560 (d), <sup>2</sup>J(Se-F) = 315 Hz. Die Probe enthält ausserdem 35% 2a und 46% 2b.

*cis/trans-2,4-Difluor-2,4-bis(trifluormethyl)-1,3-diselenetan* (2a, 2b): Bei der Thermolyse von polymerem 1 werden die flüchtigen Produkte auf CFCl<sub>3</sub> kondensiert. Beim Auftauen ist eine zügige Durchmischung notwendig, da sonst mit der Bildung erheblicher Mengen Polymer zu rechnen ist. Die Reaktion ist nach ca. 30 min beendet, was an einem Farbumschlag der Lösung von Violett nach Gelb zu erkennen ist. Das Lösungsmittel wird durch fraktionierende Kondensation an einer Vakuumlinie entfernt. Wegen der Flüchtigkeit der Dimeren muss dieser Vorgang drei- bis viermal wiederholt werden. Anschließend kann das so isolierte Rohprodukt gaschromatographisch aufgetrennt werden. Säule: 4.5 m (i.D. = 6 mm), Marlophen 814 10% auf Chromosorb P NAW 60–80 mesh, 75 °C, He-Strom: 80 mL/min. 2a: IR-Spektrum (Film, KBr, schwache Banden sind nicht aufgeführt): 1290 (s), 1274 (vs), 1211 (vs), 1173 (s), 1077 (m), 1046 (m), 946 (m), 907 (vs), 843 (m), 725 (m), 712 (vs), 578 (m). <sup>19</sup>F-NMR: δ = -81.0 (d, CF<sub>3</sub>), <sup>3</sup>J(F-F) = 9.8 Hz, <sup>3</sup>J(Se-F) = 7.5 Hz; δ = -129.0 (q, CF), <sup>3</sup>J(F-F) = 9.8 Hz, <sup>2</sup>J(Se-F) = 148.4 Hz. <sup>13</sup>C-NMR: δ = 66.8 (d × q × d, CF), <sup>1</sup>J(C-F) = 307.0 Hz, <sup>2</sup>J(C-F) = 40.0 Hz, <sup>3</sup>J(C-F) = 2.5 Hz; δ = 120.9 (q × m, CF<sub>3</sub>), <sup>1</sup>J(C-F) = 281 Hz. <sup>77</sup>Se-NMR: δ = 874.6 (t × sept), <sup>2</sup>J(Se-F) = 148 Hz, <sup>3</sup>J(Se-F) = 7 Hz. 2b: m.p. 27.5 °C. IR-Spektrum (Gas): 1285 (vs), 1227 (vs), 1192 (vs), 1069 (s), 909 (s), 847 (m), 714 (s), 668 (m). <sup>19</sup>F-NMR: δ = -82.5 (m, CF<sub>3</sub>); δ = -141.0 (m, CF), <sup>2</sup>J(Se-F) = 139.4 Hz. <sup>13</sup>C-NMR: δ = 67.9 (d × q × d, CF), <sup>1</sup>J(C-F) = 307.0 Hz, <sup>2</sup>J(C-F) = 41.8 Hz, <sup>3</sup>J(C-F) = 14.4 Hz; δ = 120.1 (q × m, CF<sub>3</sub>), <sup>1</sup>J(C-F) = 281 Hz. <sup>77</sup>Se-NMR: δ = 875.3 (t × sept), <sup>2</sup>J(Se-F) = 139 Hz, <sup>3</sup>J(Se-F) = 7 Hz. Die Massenspektren der beiden Substanzen sind nahezu identisch, zeigen beide den M<sup>+</sup>-Peak und werden ausschliesslich von der Fragmentierung von CF<sub>3</sub>C(Se)F (Basispeak) bestimmt. Die Kohlenstoffanalysen ergeben korrekte Werte.

*(Trifluormethylseleno)selenocarbonylfluorid* (3) und *cis/trans-2,4-Difluor-2,4-bis(trifluormethylseleno)-1,3-diselenetan* (4a, 4b): Die Reaktion wird nach dem schon beschriebenen<sup>[2]</sup> Verfahren, aber bei 5 · 10<sup>-3</sup> Torr im dynamischen Vakuum durchgeführt. Neben Selenocarbonyldifluorid und Bis(trifluormethyl)diselan erhält man 3 in 3% Ausbeute. Es kann aus dem Gemisch durch fraktionierende Kondensation entfernt und durch Tieftemperatur-NMR-Spektren eindeutig identifiziert werden (-50 °C, CDCl<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F-NMR: δ = 118.0 (q, CF), <sup>2</sup>J(Se=C-F) = 286.5 Hz, <sup>2</sup>J(SeCF<sub>3</sub>-F) = 129.7 Hz, <sup>4</sup>J(F-F) = 12.2 Hz; δ = -35.1 (d, CF<sub>3</sub>Se), <sup>4</sup>J(F-F) = 12.0 Hz. <sup>13</sup>C-NMR: δ = 198.1 (d, C=Se), <sup>1</sup>J(C-F) = 445.8 Hz, δ = 124.1 (q × d, CF<sub>3</sub>), <sup>1</sup>J(C-F) = 337.9 Hz, <sup>3</sup>J(C-F) = 4.2 Hz. <sup>77</sup>Se-NMR: δ = 1326.8 (d, Se=C), <sup>2</sup>J(Se=C-F) = 287 Hz; δ = 862.7 (d, SeCF<sub>3</sub>), <sup>2</sup>J(Se-F) = 128 Hz. Nach 3tägiger Bestrahlung der NMR-Probe mit Sonnenlicht erhält man ein Gemisch aus 4a und 4b. - 4a: <sup>19</sup>F-NMR: δ = -35.7 (m, CF<sub>3</sub>Se); δ = -54.9 (m, CF), <sup>2</sup>J(Se-F) = 120.0 Hz. <sup>13</sup>C-NMR: δ = 55.7 (d × d × m,

Tabelle 1. <sup>19</sup>F-NMR-Verschiebungen und <sup>13</sup>C-<sup>19</sup>F-Kopplungskonstanten ausgewählter 1,3-Dithietane und 1,3-Diselenetane.

	δ(CF)	[δ(CF) <sub>trans</sub> - δ(CF) <sub>cis</sub> ]	<sup>3</sup> J(CF) <sub>cis</sub>	<sup>3</sup> J(CF) <sub>trans</sub>	Lit.
	1: -44.8 2: -42.64 3: -54.48	9.68	5.52	13.91	
	1: -41.54 2: -37.46 3: -55.06	13.52	3.6	13.4	[5]
	1: -35.46 2: -32.5 3: -55.55	20.09	-	12.8	
	-34.4	9.4	-	-	[7]
	-43.8	-	-	-	
	-54.0	17.3	-	-	[6]
	-71.3	-	-	-	
	-129.00	11.97	2.9	-	
	-140.97	-	-	14.4	
	-54.87	17.30	5.3	-	
	-72.17	-	-	8.7	

CF),  $^1J(\text{C-F}) = 362.6$  Hz,  $^3J(\text{C-F}) = 5.3$  Hz;  $\delta = 123.9$  (q,  $\text{CF}_3$ ),  $^1J(\text{C-F}) = 336$  Hz.  $^{77}\text{Se-NMR}$ :  $\delta = 835.8$  (m,  $\text{CF}_3\text{Se}$ );  $\delta = 1214.5$  (t  $\times$  sept),  $^2J(\text{Se-F}) = 120$  Hz,  $^4J(\text{Se-F}) = 12$  Hz. - **4b**:  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -34.7$  (m,  $\text{CF}_3\text{Se}$ );  $\delta = -72.2$  (m, CF),  $^2J(\text{Se-F}) = 117.1$  Hz.  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 58.8$  (d  $\times$  d  $\times$  m, CF),  $^1J(\text{C-F}) = 357.2$  Hz,  $^3J(\text{C-F}) = 8.7$  Hz;  $\delta = 123.9$  (q,  $\text{CF}_3\text{Se}$ ),  $^1J(\text{C-F}) = 336.1$  Hz.  $^{77}\text{Se-NMR}$ :  $\delta = 838.8$  (m,  $\text{CF}_3\text{Se}$ );  $\delta = 1198.2$  (t  $\times$  sept),  $^2J(\text{Se-F}) = 117$  Hz,  $^4J(\text{Se-F}) = 11$  Hz. Das Gemisch aus **4a** und **4b** ergibt eine korrekte Kohlenstoffanalyse. Im Massenspektrum erhält man neben dem  $M^+$ -Peak (4%) im wesentlichen Fragmente von **3** (32%), Basispeak ist das Bruchstück SeCF.

**3-Fluor-3-trifluormethyl-2-selenabicyclo[2.2.1]hept-5-en (5)**: Die Herstellung von **5** verläuft analog zu der von **1**. Lediglich in der auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten Glasfalle wurde vor Reaktionsbeginn eine Lösung von 1.3 g (19.68 mmol) Cyclopentadien in 4 mL  $\text{CFCl}_3$  vorgelegt. Trotz schnellster Durchmischung der Edukte konnte eine teilweise Polymerisation von **1** nie verhindert werden. **5** erhält man neben etwas Octamethylcyclotetrasiloxan und einer weiteren nicht identifizierten Komponente durch Abddestillieren aller flüchtigen Substanzen

an einer Vakuumlinie. Die Reinigung erfolgt durch Gaschromatographie. Ausbeute: 350 mg (5.3% bezogen auf  $\text{Hg}(\text{SeC}_2\text{F}_3)_2$ ). Säule: 4.5 m (i.D. = 6 mm), OV 101 auf Chromosorb P AW 45-60 mesh,  $130^\circ\text{C}$ , He-Strom: 80 mL/min. Für das 5:4-Gemisch von **5** erhält man folgende spektroskopische und analytische Daten: IR-Spektrum (Film, KBr; schwache Banden sind nicht aufgeführt): 2975 (m), 2940 (m), 1450 (m), 1338 (m), 1310 (s), 1270 (s), 1255 (s), 1207 (s, sh), 1192 (vs), 1168 (vs), 1105 (m), 1088 (m), 1060 (m), 1045 (m), 1020 (m), 1008 (s), 972 (s), 911 (s), 895 (m), 799 (m), 774 (s), 747 (s), 720 (vs).  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -74.1$  (d,  $\text{CF}_3$ ),  $^3J(\text{F-F}) = 11.3$  Hz;  $\delta = -74.2$  (d,  $\text{CF}_3$ ),  $^3J(\text{F-F}) = 11.7$  Hz;  $\delta = -145.6$  (m, CF);  $\delta = -158.3$  (q, CF),  $^3J(\text{F-F}) = 11.6$  Hz.  $^1\text{H-NMR}$ : Das Spektrum besteht insgesamt aus 5 Signalgruppen, die jeweils zu sehr komplexen Multipletts aufgespalten sind. Deren Lage ( $\delta = 2.3$ ; 3.5; 4.7; 6.0; 6.8) ist vergleichbar mit den  $^1\text{H}$ -Verschiebungen von 3,3-Difluor-2-selenabicyclo[2.2.1]hept-5-en<sup>[4]</sup>, wobei die Brückenkopfprotonen geringfügig tieffeldverschoben sind. Das integrierte Spektrum ergibt das erwartete Signalverhältnis 4:2:2:2:2. Das Massenspektrum zeigt den  $M^+$ -Peak (25%) sowie Fragmente, die durch Abspaltung von Se,

HSe und HF aus **5** entstehen. Basispeak ist das Fragment  $[\text{C}_3\text{H}_6]^+$ . Die Elementaranalyse ergibt korrekte Werte für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt.

Eingegangen am 16. Mai, ergänzt am 30. Mai 1988  
[FC 143]

- [1] A. Haas, B. Koch, N. Welman, *Chem. Ztg.* 98 (1974) 511; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 427 (1976) 114.
- [2] A. Darmadi, A. Haas, B. Koch, *Z. Naturforsch.* B35 (1980) 526.
- [3] F. Fockenberger, A. Haas, *Z. Naturforsch.* B41 (1986) 413.
- [4] J. Grobe, D. Le Van, J. Welzel, *J. Organomet. Chem.* 340 (1988) 153; vgl. dort auch Ref. [11].
- [5] A. Waterfeld, R. Mews, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4997.
- [6] A. Haas, W. Wanzke, *Chem. Ber.* 120 (1987) 429.
- [7] G. Diderich, A. Haas, M. Yazdanbakhsh, *Chem. Ber.* 110 (1977) 916.
- [8] D. Christen, H. Oberhammer, W. Zeil, A. Haas, A. Darmadi, *J. Mol. Struct.* 66 (1980) 203.
- [9] A. Darmadi, A. Haas, H. Willner, H. G. Schönckel, *Z. Naturforsch.* B36 (1981) 1261.

## COLUMNA ANALYTICA

In dieser Kolumne schreibt  
Prof. Dr. H. M. Widmer  
Analytische Forschung und Koordination  
Ciba-Geigy AG, FO 3.2  
CH-4002 Basel

regelmässig eigene Meinungsartikel oder lädt Gäste ein, allgemein interessierende Angelegenheiten der modernen Analytik zu kommentieren. Einwendungen aus dem Leserpublikum sind nicht unerwünscht (Adresse: siehe oben) und werden in angemessener Weise berücksichtigt.

# Biosensors – Current Status and Future Possibilities\*\*

George G. Guilbault\* and John H. Luong\*\*\*



George G. Guilbault is Professor of Chemistry at the University of New Orleans, where he holds a teaching position since 1966. He received his Ph.D. in analytical chemistry from Princeton University in 1961. He served as Guest Professor at the Technical University of Denmark in Lyngby (1973-75), as Visiting Professor at the University of Lund (1981-82), and as Visiting Director of Research at the Laboratory of Biology and Membrane Technology, Université Claude Bernard, in Lyon (1982). So far he published more than 300 papers, 70 review articles, and several book chapters. He wrote his first book in 1970, which was followed by six other successful ones, among them «Handbook of Enzymatic Methods of Analysis» (1976), and «Analytical Uses of Immobilized Enzymes» (1984). He is editor of «Analytical Letters» and series editor for «Modern Monographs in Analytical Chemistry». In 1977 he was a recipient of the American Chemical Society's «Fisher Award» in Analytical Chemistry and in 1979 he received the «Honor Scroll» from the American Institute of Chemists, followed 1983 by the «Potts Medal» from the Franklin Institute. He is the founder of Universal Sensors, Inc. a company involved with the manufacture of enzyme electrodes as well as piezoelectric crystal monitoring devices for the use in biological and chemical analysis.

A biosensor can be defined as a device incorporating biological material connected to or integrated within a transducer. The specificity and sensitivity of the biological system is complemented by the transducer, which electronically measures and computes the signal. Many possible *biological elements* can be combined with various *transducers* to construct the biosensor. Some of the more important biological elements and transducers that have been used are listed in Table 1.

It is the purpose of this report to summarize the current status of each of the most commonly used biosensor/transducer ap-

Table 1. Important biological elements and transducers incorporated in biosensors.

Biological Elements	Transducers
Enzymes	Electrochemical
Receptors	- Potentiometric
Antibodies	- Amperometric
Whole Cells	- Conductimetric
Tissues	Optical
Organisms	- Luminescence
	- UV/Visible
	- Fiber Optic
	- Colorimetric
	Piezoelectric/ Acoustical (SAW)

proaches and to project the future of biosensor technology.

Let us start with *electrochemical transducers*. The first report of an *enzyme electrode* was given by Clark and Lyons<sup>[1]</sup> in 1962, an amperometric biosensor for glucose utilizing soluble glucose oxidase. The term «enzyme electrode» was introduced 1967 by Updike and Hicks<sup>[2]</sup> who coated a layer of polyacrylamide gel entrapped glucose oxidase onto an oxygen electrode. The first potentiometric enzyme electrode was constructed by Guilbault and Montalvo<sup>[3]</sup>.

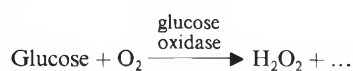
\* Correspondence: Prof. Dr. G. G. Guilbault  
Department of Chemistry  
University of New Orleans  
New Orleans, LA 70148 (USA)

\*\* Acknowledgement: G. G. G. wishes to thank the National Research Council of Canada for providing a visiting appointment for him, during which time this article was prepared.

\*\*\* National Research Council of Canada, Biotechnology Research Institute, Montreal, Quebec.

Biosensors utilizing immobilized enzymes are commercially available for carbohydrates (glucose, sucrose, lactose, maltose, galactose), the artificial sweetener (Nutra Sweet), urea, creatinine, uric acid, lactate, ascorbate, aspirin, alcohol, amino acids, and aspartate. Enzyme electrodes are available from Universal Sensors (USA). Commercial analyzers are available from several companies worldwide, the most popular being Yellow-springs Instrument Co. (Provesta) and Fiatron (USA), Fuji Electric and Oriental Electric (Japan), and Tacussel (France). These biosensors are  $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $NH_3$  or  $CO_2$  based probes. The major metabolites assayed are glucose and lactate. A fish freshness instrument, sold by Oriental Electric, is based on use of an  $O_2$  electrode and the purine metabolism system.

As an alternative to the use of  $O_2$  as the reagent in oxidative enzyme systems, such as the glucose measurement with glucose oxidase:

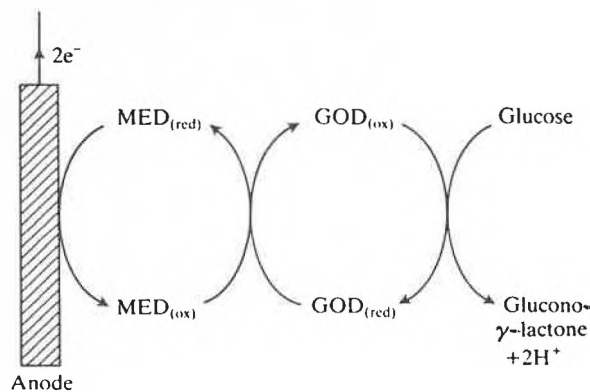


based on  $O_2$  uptake or peroxide production, Turner et al.<sup>[4]</sup> proposed the use of ferrocene and its derivatives (especially 1,1'-dimethylferrocene) as the electron mediator (MED, cf. Scheme 1). The mediator is incorporated directly into the carbon paste, yielding a pen-shaped glucose electrode that operates irrespective of the  $O_2$  tension. The glucose probe is sold by Genetics International.

Another possibility is the replacement of the enzyme in the biosensor with other biological material. The use of mitochondria and other organelles was soon found to be impractical, but a number of biosensors utilizing intact microbial cells have been developed for substrates of clinical and environmental interest<sup>[5]</sup>. For example, a glutamine biosensor was constructed using living cells of the strain *Sarcina flava*. At least two dozen biosensors of this type have been reported until now. Using the tissue sections from animal or plant sources as biocatalytic materials, additional stable bioprobes can be designed. The most extensively investigated animal tissue based biosensor to date is the amino acid sensor employing porcine kidney cortex tissue in conjunction with the potentiometric ammonia gas electrode. None of the sensors have seen commercialization.

Just as biocatalytic reactions provide a selective and controllable means of designing biosensors, immunological reactions of the antibody, antigen, or complement mediated types can be utilized to fashion biosensors of total specificity. However, unlike the biocatalytic enzyme, the immunoreactors do not usually involve electroactive products of reactants, and, thus, some special means must be found to provide a coupling between the immunological and electrochemical

Scheme 1



components of the overall biosensor. An immunoprobe system was developed by Guilbault and Yuan<sup>[6]</sup> for the assay of CPK-MB isoenzyme using immobilized goat anti-human CPK-M antibodies.

An enzyme immunoelectrode suitable for the assay of human serum albumin and insulin was described in 1977 by Mattiasson and Nilsson<sup>[7]</sup>. An oxygen electrode was covered with an antibody containing nylon net kept in place by an O-ring. Similarly, bound antigen has been used in an immunoprobe for assay of antibodies. Suzuki<sup>[8]</sup> bound the antigen cardiolipin-phosphatidylcholine-cholesterol system to an acetylcellulose membrane, and developed a probe for assay of syphilis antibody in blood serum.

In our opinion, the biosensor area will terrifically expand in the next decade. One large domain will be immobilized enzyme probes, fashioned into automated instruments for use in the clinical field especially the doctor's office (glucose, urea, creatinine, cholesterol, triglycerides, lactate) and industry (carbohydrates, Nutra Sweet, fish freshness meters, alcohol). Biosensors for non-invasive testing (in which no sample of body fluid is required) will achieve a predominant position in the marketplace; alcohol and urea sensors for saliva, and a glucose sensor for the trans-buccal mucosa are but a few of a large number of such possible bioprobes.

Immunosensors, now in their infancy, are expected to rise in popularity, as new enzyme linkages to the antibody or antigen provide a biocatalytic handle for increased sensitivity. Microbial and tissue electrodes will increase in usage, but not at the large rate expected for the immunoprobes.

But an exciting new area in the biosensor field is the coupling of chemoreceptors to electrodes to form molecular recognition elements. It is known that the chemical sensors in living organisms provide ultimate sensitivity and selectivity. The dog's nose is unrivaled for sensing drugs or explosives, and the animal is widely used today as a «living sensor». The mouse responds to a few molecules of stimulants, and marine animals can sense biomolecules in sea or fresh water at concentrations below  $10^{-13}$  M. The neuronal signals involved in the chemical senses appear to be electrochemical, so it should be

possible to devise artificial sensors using the chemoreception principle. Thus the biosensor of the future could be a device such as the artificial nose.

Only very limited research in this area has been accomplished so far. In principle the idea of isolating specific receptor molecules and immobilizing them on membrane electrodes seems straightforward and appealing. In practice, however, there are formidable obstacles involved. Very few specific receptors have been isolated or even identified. Receptors appear to retain their function only in appropriate matrices (usually vesicles) and have very short lifetimes. But the idea is very appealing, and a prototype biosensor based on use of intact receptor structure is an alternative, and has been described in 1986 by Simon et al.<sup>[9]</sup>. The receptor based biosensors offer superior advantages over enzyme sensors in terms of dynamic response and recovery times. Specificity is probably not better than with antibodies. Thus we can expect to see further investigations and development of this approach in the future.

The next item in this report is devoted to heat measurements. Enzymatic reactions are accompanied by a considerable heat evolution, generally in the range of 25 to 100 kJ/mol. Thus, enzyme calorimetry is a highly versatile technique, which can be the basis for a workable biosensor. Advantages of such a probe are: (1) almost any enzyme system can be used to fashion the biosensor, since most enzyme-substrate reactions will give a measurable heat change (thus the technique has much broader applicability than the electrochemical biosensor discussed previously, a technique limited to an electroactive reactant or product, or than the optical approach described below, which requires an absorbing or luminescent species); (2) the sensitivity is good to about  $10^{-4}$  M, lower limits (to  $10^{-6}$  M) can be achieved, but only with special apparatus and/or conditions.

Excellent reviews on the theory and application of calorimetric sensors have been written by Danielsson<sup>[10]</sup>. The biosensors constructed have been based on (1) direct attachment of the immobilized enzyme to the temperature transducer, a thermistor, and (2) immobilization of the enzyme in a column, in which is imbedded

the thermistor – a flow injection analysis (FIA) approach is utilized.

Applications have been in immunoassay (the ELISA, thermometric enzyme-linked immunosorbent assay) – for assay of albumin, gentamicin, and insulin; in clinical analysis – for ascorbic acid, ATP, cholesterol, creatinine, glucose, lactate, oxalic acid, triglycerides, urea, and uric acid; and in fermentation analysis and process control – for cellobiose, ethanol, galactose, lactose, penicillin, and sucrose.

This technology offers good promise for future work – thermal analyzers are based on the most general detection principle, the measurement of the heat of reaction, which makes them directly applicable to most enzymatic reactions. They can be used in turbid and highly chromogenic solutions. Thus, thermal biosensors will continue to have a place in future research, especially for systems that cannot be studied by electrode or optode approach.

A major limitation to the technology is the lack of any commercial instrumentation. Despite valiant attempts by *Danielsson* and *Mosbach*, there are no instruments on the horizon. Perhaps one reason for this is the better sensitivity and simplicity of the electrode and optode approaches, which fortunately can be used to study almost all metabolites of interest. There are reports of commercialization and marketing of the thermal device by Thermometric Inc. (Sweden).

*Optical methods* are defined as those which are based on the measurement of the absorption or emission of electromagnetic radiation by either a reactant or product of the biological system. UV/VIS, bio- and chemiluminescence, and fiber optic probes incorporating one of these techniques are the major areas attracting interest.

Spectrophotometric (UV, VIS) methods have been used to construct biosensors since 1966. In pioneering experiments<sup>[13]</sup> a column packed with immobilized enzyme was prepared, and the absorbance of the produce was measured. The real advances in the field came from the work of *Hornby*, *Horvath*, *Sundaram*, and *Cambiaghi*<sup>[14]</sup>, who constructed nylon coils with immobilized enzymes, which could be coupled directly to flow injection or bubble (Technicon) analyzers. After two decades of intense research, and many attempts at commercialization, the last of these coil analyzers, sold by Carlo Erba in Milan, has disappeared from the marketplace.

Effort then jumped to a miniaturization of the optical approach, to the immobilization of the reagent phase on the end of a single optical fiber or fiber bundle. Interaction of the component being measured (i.e. the analyte) with the immobilized reagent phase causes a change in the optical properties of the reagent phase, which is then measured through the optical fiber. The first efforts in this area were by *Lübbers* and co-workers<sup>[15]</sup>, who gave the de-

vice the name «optode». *Hirschfeld* suggested the term «optrode», which is now widely used, as is the term «optical sensor». Good reviews of this technology have been prepared by *Seitz*<sup>[16]</sup> and *Arnold*<sup>[17]</sup>.

Optical sensors offer the following advantages relative to electrodes:

- no reference electrode is required;
- the immobilized phase does not have to be in physical contact with the optical fiber; this simplifies the biosensor, in that the reagent tip is easily replaceable;
- optical sensors are highly stable with respect to calibration, especially if measurement is made at two different wavelengths;
- optical sensors can simultaneously respond to more than one analyte using different reagents and measurements at different wavelengths.

The disadvantages are:

- background interferences from ambient light;
- limited dynamic ranges ( $10^2$  for a pH sensor compared to  $10^{12}$  range for an electrode);
- optodes are «extensive» devices, whose signal depends on the amount of reagent;
- the long-term stability of the immobilized reagents can depend on the incident radiation;
- response times can be slow.

Optical sensors have only just become popular, and current applications are limited to pH, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and metal ions. A few limited studies on enzyme systems have appeared, for example, the urea electrode of *Arnold*<sup>[17]</sup>.

Another area of intensive research at the current time, is *luminescence spectroscopy*, a technique in which the light emitted is measured and equated to the analyte concentration. Most of the research in luminescence spectroscopy as applied to biosensors, is devoted to the use of bioluminescence (light emitted from a biological reaction) and chemiluminescence (light emitted from a chemical reaction). Such reactions provide sensitivity second to none, and great selectivity. An excellent review on the potential applications of bioluminescence and chemiluminescence in biosensors has been prepared by *McCappa*<sup>[18]</sup>. The best known chemiluminescent reaction is the luminol-peroxide system, which has been applied to many enzymatic reactions involving peroxide production. The luciferin-luciferase reaction in bioluminescence has been widely used as the basis of very sensitive assays of O<sub>2</sub>, ATP and NAD/NADP dehydrogenase enzyme systems.

Attempts to harness these tremendously powerful techniques into a small biosensor have focused on the fiber optic sensor. The first of such research appeared in 1978 by *Freeman* and *Seitz*<sup>[19]</sup>, a fiber optic probe for hydrogen peroxide, based on the luminol reaction. Recently *Aizawa*<sup>[20]</sup> has re-

viewed the progress in this field, which is quite limited.

The optical sensor or optrode or optode is one biosensor that will, in our opinion, achieve great popularity in the next decade, and will strongly compete with the electrode biosensor. The tremendous potential of bio- and chemiluminescence will be utilized in construction of very sensitive and reliable bioprobes. Enzyme sensors for glucose, urea, creatinine, and other important species, will be constructed based on absorption as well as emission techniques.

In addition fiber-optic biosensors based on bioreceptors (a technology cited as a promising one above) could be widely used in the future. *Schultz*<sup>[21]</sup> has reviewed the preliminary efforts in this field, the most notable of which is the glucose biosensor constructed using immobilized Concanavalin A – a specific receptor for sugars – and the high molecular weight fluorescently labeled dextran (FITC-dextran) as the analogue analyte. A biosensor for D-glucose and pyranosides was shown. Applications to immunoassays, where the receptor is an antibody, preliminarily shown in principle by *Ullman*, should be possible.

Finally, the fast pace of developments in opto-electronic devices, for example lasers, integrated opto-electronic chips, etc., portend a future where not only the sensor is miniaturized, but the measuring system as well. Molecular biology and protein engineering will make it possible to design bioreceptors with the desired characteristics for specific use in biosensors. Thus should result a new generation of highly selective, miniature, portable, stable, and inexpensive biosensors useful in a wide variety of applications.

We now turn to *piezoelectric (PZ)* and *surface acoustic wave (SAW) detectors*. The piezoelectric crystal is a piece of oscillating quartz, onto which is placed an adsorbent that selectively interacts with the analyte compound. The basic frequency of oscillation of the crystal, generally between 9 and 14 MHz, is changed by the adsorption, due to a resulting mass increase on the crystal.

A frequency change qualitatively indicates the presence of the analyte, and the total frequency change,  $\Delta F$ , is proportional to the amount of analyte ( $\Delta m$ ), according to the basic equation developed by *Sauerbrey*:

$$\Delta F = -k \Delta m$$

Selectivity is developed by the coating, and sensitivity by the crystal. The limit of detection in this technique is estimated to be about  $10^{-12}$  g.

In a similar fashion a surface acoustic wave (SAW) detector can be used. The oscillation of the crystal, in this case, is at a higher frequency, several hundred MHz instead of 9–14 MHz. Theoretically greater sensitivity should result, since the  $k$  term in the Sauerbrey equation is  $-2.3 \times 10^6 F^2/A$ ; hence a frequency ( $F$ )<sup>2</sup> of  $(100)^2 = 10000$  as compared to  $(10)^2 = 100$  in the PZ detec-

tor. But this two-fold increase in sensitivity is diminished by the requirement of the SAW detector for a very thin coating film.

In 1964, King<sup>[22]</sup> first reported the use of a piezoelectric crystal as a detection means. A critical review has been published recently<sup>[23]</sup>. Most previous analytical work with such detectors has centered on the use of inorganic and organic coatings for gaseous environmental pollutants, such as HCl, isocyanates, CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, etc.

The first attempt at a PZ biosensor dates back to 1972, when Shons et al.<sup>[24]</sup> attached a layer of antigen onto the surfaces of a 9 MHz crystal, and used this for the direct measurement of the amount of specific antibody in a liquid sample. Oliveira et al.<sup>[25]</sup> performed an indirect measurement of the amount of antigen in a liquid sample using competitive binding techniques. In both methods, antibody in the liquid sample, specific for the antigen placed onto the surface of the crystal, is adsorbed. The change in resonant frequency can be correlated to the amount of antibody or to the amount of antigen present in the liquid sample. Rice<sup>[26]</sup> proposed a sandwich assay for use to determine not only the amount of a particular class or species of antibody present, but also the amount of total antibody to a particular antigen present in the antibody layer. Bastiaans and co-workers<sup>[27]</sup> used antibodies coated onto both piezoelectric quartz crystals and SAW devices, for the assay of antigens in solution. Goat anti-human IgG was immobilized on a PZ crystal using trimethoxyorganosilane, and the frequency change observed after immunological reaction in solution was proportional to the IgG concentration. Karube and Gotoh<sup>[28b]</sup> used a piezoimmuno crystal system for the assay of *Candida albicans* in solution. The PZ crystal was coated with a layer of anti-*Candida albicans* antibody and dipped into a solution of *C. albicans*. The excess antigen and interferences are washed off; the crystal is dried, and the  $\Delta F$  measured.

All of these studies were devoted to a liquid biosensor using coated oscillating crystals. The frequency change is measured after reaction and drying of the crystal of all moisture.

In our laboratory has been demonstrated that immobilized enzymes can be used directly for the assay of air pollutants by coating a piezoelectric crystal device with the soluble or immobilized reagent. The crystal, oscillating at a frequency of 9 or 14 MHz, contains the enzyme (alcohol oxidase for assay of alcohol, carbonic anhydrase for CO<sub>2</sub>, or formaldehyde dehydrogenase for assay of formaldehyde). Alternatively, antibodies for parathion were used for the gas-phase assay of organophosphorus compounds. When the substrate or antigen is adsorbed onto the enzyme or antibody from the gas phase, a change in frequency is observed, the magnitude of which is proportional to the concentration of the analyte. A review of this technology was published recently<sup>[28c]</sup>.

The oscillating quartz detector is undoubtedly one of the areas of biosensors relatively unexploited at this time. The PZ detector, believed to be superior to the SAW detector in simplicity of operation and cost, can be used with protein coated crystals to fashion biosensors that are useful, both in solution and in the gas phase. The latter application makes it one of the only biosensors available that can measure analytes directly in the gaseous phase, without prior collection in liquid. As such, it should be one of the most active fields in the future.

The *chemically sensitive field effect transistor* (CHEMFET) was born of the integration of two technologies – the solid state integrated circuit and the ion-selective electrodes. The first CHEMFET was demonstrated in 1970 by Bergveld<sup>[29]</sup>, who used a silicon dioxide layer to impart sensitivity to hydrogen ions upon an insulated-gate field effect transistor. Since then considerable effort has been devoted to development of ion-selective field effect transistors (ISFETs)<sup>[30]</sup>. The primary advantage of the FET device is its small size – many such probes could be placed in a probe  $\frac{1}{10}$  the size of a conventional sensor.

An enzyme sensitive field effect transistor (ENFET) can be fabricated by applying a thin layer of enzyme gel over the ion-selective membrane. Thus a miniature biosensor can be fashioned.

Although the literature in the area of enzyme electrodes is extensive, there have been only a few reports on ENFETs. Danielsson et al.<sup>[31]</sup> published the first paper in this area, reporting on a urea sensitive ENFET, based on an ammonia gas sensitive FET. Caras and Janata<sup>[32]</sup> described a penicillin sensitive ENFET, based on the layering of penicillinase onto a pH ISFET – a dual pH sensitive ISFET was used, one with cross-linked albumin-enzyme, the second with only cross-linked albumin. Hanazato and Shiono<sup>[33a]</sup> first described a glucose electrode based on a pH ISFET, and Miyahara et al.<sup>[33b]</sup> developed an ENFET sensitive to urea and acetylcholine.

Karube<sup>[28a]</sup> discussed current work in Japan on ENFETs, including urea, ATP, and alcohol electrodes, also based on layering of immobilized enzymes (urease, ATPase, and alcohol oxidase) onto a pH ISFET electrode. A micro glucose electrode was described based on use of glucose oxidase and a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrode, and a micro glutamate sensor was proposed using an O<sub>2</sub> electrode.

The future of ENFETs is cloudy. CHEMFET Corporation in Seattle recently initiated sales of pH ISFET sensors, but few units have been sold. The disadvantage of such a system is that it requires a new pH/mV meter (cost about \$ 1000) to accommodate the ISFET sensor. Current instrumentation cannot be used. National Electric (USA) and Mitsubishi (Japan) have developed commercial ENFET devices for glucose and urea, but it is unlikely

that these probes will be sold because of a low projected market (partially due to the new instrumentation required for measurement).

The expected initial advantages of the ISFET/ENFET devices, i.e. small size, no reference electrode, and direct in vivo use, have not materialized. Unless something happens to eliminate the current impasse, effort in this field (other than purely academic) will be minimal.

The field of biosensors is expected to expand very rapidly in the coming decade, with major users of biosensors expected to be the defense, medical, food, and environmental industries<sup>[28d]</sup>. High volume testing is expected for the analytes: nerve gas, glucose, creatinine, cholesterol, lactate, and carbohydrates. The hottest areas we project to be immunoprobes, gas phase PZ biosensors, optodes, and receptor based biosensors in the coming decade. Competition will be for a multi-billion dollar market, a true pot of gold at the end of the rainbow.

- [1] L. C. Clark Jr., C. Lyons, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 102 (1962) 29.
- [2] S. J. Updike, G. P. Hicks, *Nature (London)* 214 (1967) 986.
- [3] G. G. Guilbault, J. G. Montalvo Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2164.
- [4] A. E. G. Cass, G. Davis, G. D. Francis, H. A. O. Hill, W. J. Aston, I. J. Higgins, E. V. Plotkin, L. D. L. Scott, A. P. F. Turner, *Anal. Chem.* 56 (1984) 667.
- [5] S. Suzuki, I. Karube, *Appl. Biochem. Bioeng.* 3 (1981) 145.
- [6] C. Yuan, S. S. Kuan, G. G. Guilbault, *Anal. Chem.* 53 (1981) 190; *Anal. Chim. Acta* 124 (1981) 169.
- [7] B. Mattiasson, H. Nilsson, *FEBS Lett.* 78 (1977) 251.
- [8] S. Suzuki, *J. Solid Phase Biochem.* 4 (1979) 25.
- [9] W. E. Morf, M. Huser, B. Lindemann, P. Schultness, W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1333.
- [10] a) B. Danielsson, «Recent development of biosensors based on thermistors and semiconductors», see Ref.<sup>[11]</sup>, p. 179–185; b) B. Danielsson, K. Mosbach, «Theory and applications of calorimetric sensors», see Ref.<sup>[12]</sup>, p. 575–597.
- [11] R. D. Schmid (Ed.): *Biosensors International Workshop 1987*, GBF Monographs Vol. 10, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1987).
- [12] A. P. F. Turner, I. Karube, G. S. Wilson (Ed.): *Biosensors*, Oxford University Press, Oxford (1987).
- [13] G. P. Hicks, S. J. Updike, *Anal. Chem.* 38 (1966) 726.
- [14] See G. G. Guilbault: *Analytical Uses of Immobilized Enzymes*, Marcel Dekker, New York (1984).
- [15] D. W. Lübbers, N. Optitz, *Z. Naturforsch. C30* (1975) 532.
- [16] W. R. Seitz, «Optical sensors based on immobilized reagents», see Ref.<sup>[12]</sup>, p. 599–617.
- [17] M. A. Arnold, «Development of biosensors using optical fibers», see Ref.<sup>[11]</sup>, p. 223–229.
- [18] F. McCapra, «Potential applications of bioluminescence and chemiluminescence in biosensors», see Ref.<sup>[12]</sup>, p. 617–638.
- [19] T. M. Freeman, R. W. Seitz, *Anal. Chem.* 50 (1978) 1242.
- [20] M. Aizawa, «Photochemical biosensors», see Ref.<sup>[11]</sup>, p. 217–223.
- [21] J. S. Schultz, «Design of fiber-optic biosensors based on bioreceptors», see Ref.<sup>[12]</sup>, p. 638–655.
- [22] W. H. King Jr., *Anal. Chem.* 36 (1964) 1735.
- [23] G. G. Guilbault, *CRC Rev.* 19 (1988) 1–28.
- [24] A. Shons, F. Dorman, J. Najarian, *J. Biomed. Mater. Res.* 6 (1972) 565.

- [25] R.V. Oliveira, S.F. Silver, *US-Pat.* 4 242 096, Dec. 30 (1980).
- [26] D.J. Rice, *US-Pat.* 4 314 821, Feb. 9 (1982).
- [27] J.E. Roederer, G.J. Bastiaans, *Anal. Chem.* 55 (1983) 2333.
- [28] a) I. Karube, *Proceedings of the NATO Workshop on Analytical Uses of Immobilized Biological Compounds*, Reidel, Dordrecht (1987), p. 207-218; b) I. Karube, M. Gotoh, *ibid.* p. 267-281; c) G. G. Guilbault, J. Ngeh-Ngwainbi, *ibid.* p. 187-195; d) V.M. Owen, *ibid.* p. 329-339.
- [29] P. Bergveld, *IEEE Trans. Biomed. Eng. BME-19* (1970), nr. 5, p. 70.
- [30] G.F. Blackburn, «Chemically sensitive field effect transistors», see Ref.<sup>[12]</sup>, p. 481-531.
- [31] B. Danielsson, I. Lundstrom, K. Mosbach, L. Stibler, *Anal. Lett.* 12 (1979) 1189.
- [32] S.D. Caras, J. Janata, *Anal. Chem.* 52 (1980) 1935; 57 (1985) 1924.
- [33] a) Y. Hanazato, S. Shiono, *Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors, Fukuoka 1983*, Elsevier, Amsterdam (1983), p. 513-518; b) Y. Miyahara, F. Matsu, T. Moriizumi, *ibid.*, p. 501-506.

### Reports from Conferences:

## Stereochemistry

### Bürgenstock 1988 (EUCHEM)

As a postdoctoral fellow at the ETH Zürich in 1972 one heard much of the already famous Bürgenstock Conferences on Stereochemistry, and nurtured the hope that eventually the opportunity to attend would arise. The passage of time in no way diminishes the mystique of these conferences, and indeed the anecdotal accounts which filter out even enhance their reputation. Thus, when I received an invitation to attend the 24th Conference (May 1-7, 1988) from Professor *W. Nico Speckamp* (University of Amsterdam), the Conference President, I looked forward to the meeting with eager anticipation. Nevertheless, I was in no way prepared for the reality.

The location itself is outstanding. I shall long remember the elegance of the hotels, the quality of the cuisine, the panoramic views over Vierwaldstätter See, the clear, inviting water of the Club Bürgenstock pool, arguably the finest in the world, and the breathtaking effect of the Lift Hammetschwand, doubtless named as a *constant* reminder of the importance of chemistry.

The English language, never noted for its sensitivity in matters of the heart, lacks the range of superlatives necessary to convey the beauty of this marvellous environment, which is much better described, with full accentuation, as *formidable* or *magnifique*.

But the success of the conference must depend on the quality of the chemistry, and in this respect we were not to be disappointed. I have never before attended a conference where the standard of presentation was so uniformly *ausgezeichnet* nor the range of topics so broad.

*Bürgenstock President Nico Speckamp with past Presidents Johannes Dale, André S. Dreiding and W. David Ollis, speakers Jean-Pierre Sauvage and Maria Tomasz, and moderator Hans Wynberg.*



At one extreme, *Andreas Ludi* (Universität Bern) addressed the detailed mechanistic interpretation of self-exchange electron transfer reactions of inorganic cations and explained why the unique availability of low spin states for the aquoions of both  $\text{Ru}^{2+}$  and  $\text{Ru}^{3+}$  renders this system most attractive for study. At the other extreme, *Peter G. Schultz* (University of California, Berkeley) verged on molecular biology in his work on the development of catalytically active modified monoclonal antibodies. Of particular interest was the method for specific modification represented schematically in Fig. 1. Antibodies are raised to a model substrate bearing a pendant thiol group; this substrate is then attached via a disulfide bridge to a spacer bearing an electrophilic moiety, E; attack of the electrophile on the surface of the antibody is performed at a point governed by the length of the chain, so that when the disulfide bridge is cleaved and the model substrate removed the modified antibody has a free thiol group ideally positioned for attack on the real substrate. According to *Schultz*, antibody-catalysts have already provided rate enhancements of up to  $10^4$ , which impressively begins to approach the typical rate enhancements brought about by enzymes ( $10^6$ ), though I would prefer to think of this as one per cent of «the way there», rather than «two thirds».

Modification of biological macromolecules also featured strongly in the lecture by *Maria Tomasz* (Hunter College of the City University of New York), who elegantly demonstrated that mitomycin C cross-links the strands of duplex DNA by attachment to two guanosine residues. Furthermore, the invasive unit is accommodated with little distortion of the gross geometry of the DNA, whilst inhibiting the transformation of B-DNA into Z-DNA. For these reasons, DNA repair mechanisms may be inhibited, and this could be a contributing factor in the toxicity of mitomycin C.

*Hans Schoemaker* (DMS Research, Geleen) addressed the question of how microorganisms decompose lignin, which may be the rate-limiting stage in the carbon cycle. He reported that veratryl alcohol (**1**), a secondary metabolite of wood-decomposing fungi, appears to be a key intermediate in the process. He proposed oxidation of **1** to its radical cation by the oxidized form of a ligninase enzyme, and oxidation of lignin by this radical cation, which thereby returns to the neutral species **1** to complete the cycle.

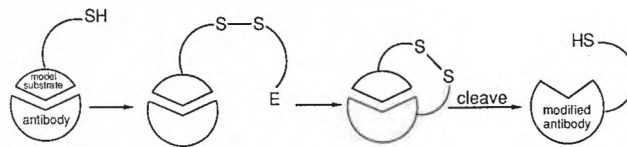
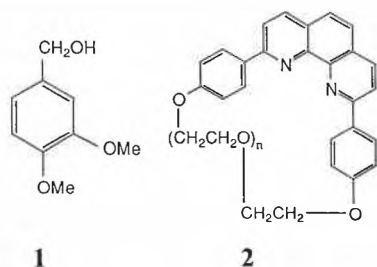
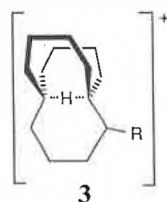


Fig. 1. Generation of specifically modified antibodies.

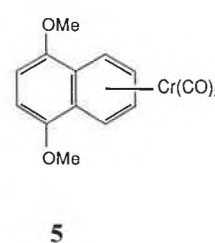
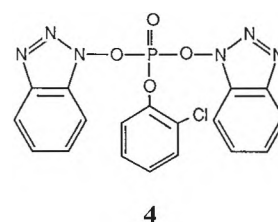
Two of the speakers reported unusual compound types. *Jean-Pierre Sauvage* (Université Louis Pasteur, Strasbourg) discussed the merits of forming *catenates* (metal complexes) as template intermediates in the synthesis of *catenands* (compounds containing two or more interlocking rings). In particular, cyclic compounds such as **2** were interwoven by forming a copper(I) complex of the phenanthroline subunit, adding a second bis-(4-hydroxyphenyl)phenanthroline ligand, and then building on the polyether chain necessary to complete the second ring before removing the metal with cyanide ion. *John E. McMurry* (Cornell University, Ithaca), on the other hand, was concerned with the non-classical, symmetrical, hydrogen-bridged cation **3**,  $\text{R} = \text{H}$ . The clinching experiment, which convinced *McMurry* that the structure was **3**



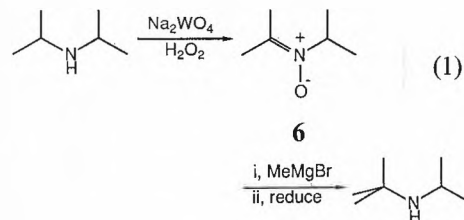
rather than a pair of rapidly equilibrating classical ions, involved the technique of isotopic perturbation NMR. For this purpose the monodeuterio compound **3**,  $\text{R} = \text{D}$ , was prepared and the  $^{13}\text{C}$  signals of the two carbon atoms flanking the bridging hydrogen atom were observed. For the symmetrical structure the only difference between the two signals would result from the small shielding effect of the neighbouring deuterium atom, so that the two signals would be very close, as observed. In the case of two equilibrating cations an additional factor would become important, namely that since the two cations would not be identical, due to the presence of deuterium, the equilibrium proportions would not be expected to be exactly 1:1. Even a relatively small deviation from this ratio would result in significant differences in the time-averaged  $^{13}\text{C}$ -NMR signals because of the large differences between the chemical shifts of independent  $\text{C}^\oplus$  and  $\text{CH}$  signals. It is, of course, possible that some unknown factor could cause the equilibrium proportions to be much closer to 1:1 than expected, and failure to observe an effect is never as convincing as a positive result. Nevertheless, in the absence of any contrary evidence, the *McMurry* proposal (**3**) must be considered the most likely structure for this very interesting cation.

*Charles J. M. Stirling* (University College of North Wales, Bangor), who dedicated his lecture to the memory of *Jiri Sicher*, the only deceased past President of the Bürgenstock meetings, spoke of anomalies in the reactivities of three- and four-membered ring systems, which differ massively in reactivity despite very similar strain energies. He cautioned the audience to exercise care in drawing mechanistic conclusions based on insufficient data, and described some of his own painstaking work aimed at unravelling the mechanistic details of several ring-opening and ring-closure reactions. He concluded that the greater reactivity of three-membered systems over four-membered ones probably results from an earlier transition state for opening of the three-membered systems. In other words, less stretching of the C-C bond is required before the transition state is reached.

The remaining lectures all involved aspects of organic synthesis, either the development of novel methodology or the total synthesis of natural products, or sometimes both, with each speaker eruditely extolling the virtues of his own particular approach. *Jacques H. van Boom* (State University, Leiden) introduced a whole range of novel phosphorylating agents, such as compound **4** and its analogues, which are useful for the phosphorylation of nucleosides. *Ernst P. Kündig* (Université de Genève) reported the utility of arenachromium complexes such as **5**, which have activity profiles quite different from those of the parent arenes. Thus, for example, substitution into the non-methoxylated ring of **5** is possible, whereas traditional electrophilic substitution of the parent aromatic would preferentially occur in the methoxylated ring.

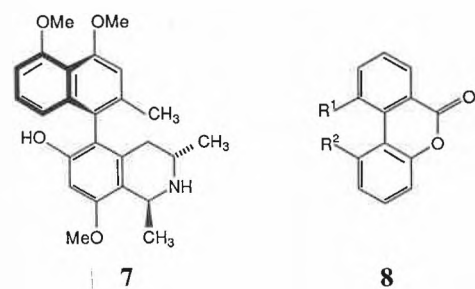


*Shun-Ichi Murahashi* (Osaka University) reported new methods for the catalytic oxidation of amines. Use of a sodium tungstate catalyst and hydrogen peroxide in methanol at 0 °C, for example, allows clean conversion of secondary amines into nitrones (e.g. Equation (1)). This process was used to good effect in a synthesis of di-*tert*-butylamine; the intermediate nitron (6) was alkylated with methylmagnesium bromide and reduced (Eq. (1)) and the whole sequence was then repeated to give di-*tert*-butylamine.



*Kenji Koga* (University of Tokyo) made a careful study of a range of chiral bases and reaction conditions for several different reactions. Eventually, he was able to achieve a 97% *ee* for formation of the trimethylsilyl enol ether of 4-*tert*-butylcyclohexanone by use of a chelated, chiral lithium dialkylamide, in the presence of a little hexamethylphosphoric triamide (HMPA), at -105 °C.

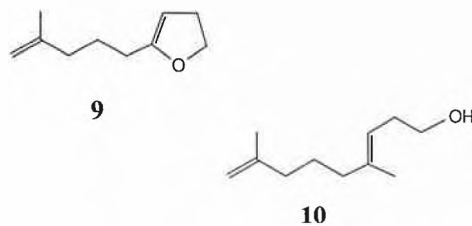
The first of the natural product total syntheses was reported by *Gerhard Bringmann* (Universität Würzburg). He has developed two general methods for highly stereoselective syntheses of axially chiral compounds in the unusual naphthylisoquinoline series of alkaloids, of which ancistrocladine (7) is an example. Both methods involve regiocontrolled aryl coupling methodology via benzocoumarin-type lactones (8), which, depending on the



degree of steric hindrance resulting from the groups R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup>, are either themselves helical in structure and can be ring-opened with retention of configuration at the biphenyl link, or are «axially prosteogenic» and can be diastereoselectively opened with appropriate nucleophiles. In an exciting lecture, *Bringmann* showed how his methodology could be applied in the highly stereoselective total syntheses of ancistrocladine and a range of related compounds.

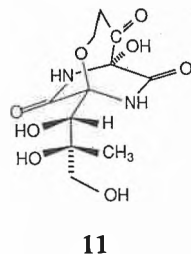
*Philip Kocienski* (University of Southampton) described methods for the stereospecific generation of homoallylic al-

cohols possessing trisubstituted double bonds via reactions of 2-alkyldihydrofurans, such as 9, with methylmagnesium bromide under catalysis by dichlorobis(triphenylphosphine)-nickel. The product

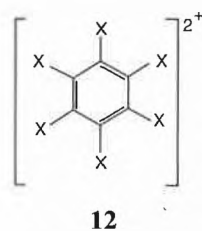


in this case is 10. This type of methodology was applied in total syntheses of compounds of the zoapatanol and monensin types.

Finally, *Robert M. Williams* (Colorado State University) described the syntheses of bicyclomycin (11) and many of its analogues, which were used in studies of structure-activity relationships. He was able to conclude that the factors influencing ring-opening of bicyclomycin were different from those influencing its bactericidal activity.



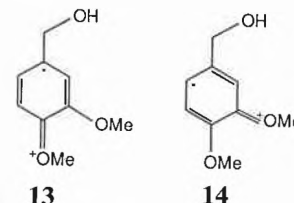
There were also three poster sessions at which many good posters were presented. Limitations of space prevent a discussion of these, but at least one should be mentioned in order to portray a feeling of the thought-provoking nature of the sessions. Thus, *J.C. Martin* (Vanderbilt University, Nashville) presented evidence for a ten-electron sigma aromatic ring involving the X groups in dications of type 12, X = I or SePh. Electron-impact mass spectra of the parent compounds, C<sub>6</sub>X<sub>6</sub>, show intense doubly charged molecular ions, whilst <sup>13</sup>C-NMR spectra of the dications reveal *upfield* shifts of the carbon signals relative to those of the neutral parent species. This latter effect is understandable for carbon atoms residing *inside* the circle of a sigma aromatic ring current.



The relaxed Bürgenstock timetable allowed for lengthy and detailed discussions, which were expertly managed by the eminent moderators - *Hans Wynberg* (University of Groningen). *James Kutney*

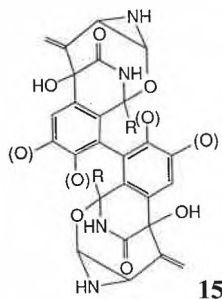
(University of British Columbia, Vancouver), *Daniel Bellus* (Ciba-Geigy, Basel), *Upendra K. Pandit* (University of Amsterdam), and *Maurits Vanderwalle* (University of Gent). Sometimes the tone became distinctly philosophical. For example, following the use of a variety of terms to describe aspects of chirality, including cyclochirality, atropisomerism, axial chirality and topological isomerism, *André Dreiding* (Universität Zürich), who had presided over the very first Bürgenstock Conference back in 1965, pointed out that just three factors are responsible for all types of isomerisation, viz. bond strength, angle strain, and restricted rotation. Other past Presidents of the Conference - *Johannes Dale* (University of Oslo), *W. David Ollis* (University of Sheffield), and *Piero Pino* (ETH Zürich) - as well as members of the current organizing committee - *Klaus Müller* (Hoffmann-La Roche, Basel), *Rolf Scheffold* (Universität Bern), *Manfred Schlosser* (Université de Lausanne), *Hans-Herrmann Westen* (ETH Zürich), and President *Speckamp* - were similarly prominent in the discussions.

At other times the discussions took a more humorous course. One such example resulted in apparent unanimity that structures 13 and 14 were not quite «as different as a europium atom and a carbonyl group» and a clear consensus view that the structures represented two canonical forms of the same resonance hybrid. Indeed, it would appear that humour has become a traditional feature of the Bürgenstock conferences. It surfaced again when *Hitosi Nozaki* (Okayama University of Science) was presented with a much coveted Bürgenstock sweatshirt in honour of his heroic, if unsuccessful, attempts to race the funicular from the mountain summit down to the lakeside. *Stirling's* lecture also demonstrated masterful use of humour to engage the attention of the audience, but even his hilarious accounts were outstripped, in terms of *Laughter Interludes Expressed in Seconds*, by the Conference finale, which was truly *superbo*.



*Williams' lecture* on the Friday evening was followed by the usual discussion. Just as questions appeared to be running out, *Müller* rose to seek *Williams' synthetic suggestions* concerning the recently published (*J. Antibiotics* ?) anti-tumour agent basidiomycin, which bore structural similarities to bicyclomycin. Since *Williams* was unaware of the new compound, *Müller* was asked to draw up the struc-

ture. Cautiously, he drew up structure **15**

**15**

and noted that it contained a veratryl alcohol-like subunit, which might implicate it in lignin degradation. Furthermore, as a highly hindered biphenyl derivative it exhibited atropisomerism, with both isomers being biologically active. Apparently, it acts by cross-linking DNA, in a manner reminiscent of the mode of action of mitomycin. This process is highly exothermic, due to the release of strain, and is accompanied by a substantial change in molar volume, resulting in the occurrence of an acoustic signal which can be amplified to give an audible «click». Indeed, since both halves of the molecule undergo the reaction in rapid succession a characteristic «click-click» is heard, and this has given rise to the term «double click reaction».

The presence of the cross-linking agent also gives rise to interesting photochemical properties of the modified DNA. Because of the orthogonality of the two aryl groups the two aromatic  $\pi$ -systems of basidiomycin are totally uncoupled, but rapid exciton exchange (*ee*) can occur (Fig. 2), which is termed a «hopping star» process. In the modified DNA an exciton travels along a DNA strand in the 5'  $\rightarrow$  3' direction as a result of stacking, until it meets the cross-link, at which point *ee* occurs and the exciton then travels back up the other strand of the duplex DNA, eventually returning to the point of initial absorption. This is known as a «circular hopping star» process. Furthermore, if pulsed laser light is used, at some stage an electron passing down one strand of the duplex DNA is passed by another travelling up the other strand. This results in electron friction («double star friction») and heating of the DNA.

The presence of two cross-links, with consequent continuous cycling of electrons, inevitably results in exciton collision («double star cross-over collisional excitation»), which releases so much energy that the phosphate links of the DNA can no longer remain intact. They explosively decompose in a (*van*) boom effect. This process results in isomerization of the cross-linked DNA to give a

new type known as S-DNA (*Savage*-DNA) or G-DNA (*garbage*-DNA) (Fig. 3), which has a catenand structure.

By an amazing coincidence *Kutney* had also received information about yet another related compound which cross-links DNA. However, in contrast to mitomycin and basidiomycin, this new compound causes kinking of the duplex DNA. The active species, a nickel-cobalt mixed complex, causes a deformation shaped like a Dutch clog with the *NiCo* unit responsible for maintaining the shape.

The question then arises as to how such modified DNA structures can be repaired, and here again *Müller* had an answer. It appears that monoclonal antibodies can be raised and can act as enzymes. Out of every three such antibodies raised, five are found to be effective in DNA repair. Unfortunately, however, the process is reversible and there is thus a tendency for antibodies to cause the formation of super-garbage DNA.

Antibodies can apparently also be used to investigate differences between the two Kekulé structures of benzene. Antibodies are raised to the somewhat bigger dihydrobenzene, so that the active recognition site, depicted schematically in Fig. 4, allows two different orientations for complexing benzene. Each orientation favours a different Kekulé form. As the benzene rattles around from one site to the other, it must traverse an energy barrier between the two. Theory suggests that the rattling frequency should be close to  $1.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ , and in practice a whistling noise is generated with a frequency of ca  $1.05 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ , which is well within experimental error. Therefore, providing that the air-conditioning system can be rigorously excluded as a source of the whistling noise, it appears that these antibodies can indeed stabilize the different resonance forms of benzene, and such antibodies are therefore expected to exhibit mesomerase activity.

The uncertainty principle cannot be overlooked in circumstances such as these, however. This relationship can be expressed as  $\Delta t \cdot \Delta E \sim h/2\pi$ , which rearranges to  $2\pi \cdot \Delta t \sim h/\Delta E$ . The expressions on the left are functions of  $\pi$  (pie) and  $t$  (tea), and in layman's terms the uncertainty principle can therefore be expressed as «one cannot eat (pie) and drink (tea) at the same time». *Müller* paraphrased this as «one cannot talk and listen at the same time» and therefore decided to stop, thus bringing a great conference to a fitting end.

Special mention must be made of the quiet efficiency and excellent service provided to the participants by the Bürgenstock staff, and of the fine chamber music provided by guitar, cello, and flute on the

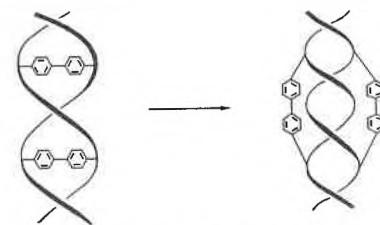


Fig. 3. Isomerization of doubly cross-linked DNA to G-DNA.

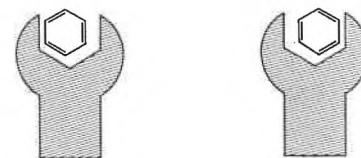


Fig. 4. Different orientations of benzene complexed by a mesomerase antibody.

Wednesday evening. These added just the right touch of class to the proceedings.

This Bürgenstock conference was the first that this reporter has ever attended, but I fervently hope it will not be the last. It was an unparalleled experience, and one can only say «*Hartelijk Dank*», to President *Speckamp* and his organizing team, who deserve the highest accolade – *ardderchog!*

The 25th Bürgenstock Stereochemistry Conference will be held from April 30 to May 6, 1989 (see below). By popular acclaim the President for this special anniversary conference will be *Rolf Scheffold* who, together with his wife, has done so much for these conferences over the years. The format will be similar to that of previous conferences but all of the past Bürgenstock Presidents, representing a veritable Who's Who of European organic chemistry, have agreed to attend. It promises, therefore, to be another outstanding occasion.

*Keith Smith*

(Chemistry Department, University College of Swansea, Swansea SA2 8PP, U.K.)

### 25th EUCHEM Conference on Stereochemistry Bürgenstock 1989

The next EUCHEM Conference on Stereochemistry, covering a wide range of topics in chemistry with emphasis on its interdisciplinary character in natural sciences, will be held on the Bürgenstock near Lucerne, Switzerland, from April 30 to May 6, 1989. The Number of participants will be limited.

Enquiries and applications (no special forms are required) should be addressed before January 10, 1989, to the President:

- Prof. R. Scheffold  
Institut für Organische Chemie  
Universität Bern  
Freiestrasse 3  
CH-3012 Bern  
(Switzerland)



Fig. 2. Exciton exchange (*ee*) in biphenyl atropisomers.

**Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SChV)**

**Protokoll der 69. Generalversammlung des SChV**

Freitag, 25. März 1988, 12.15 Uhr, bei Henkel & Cie. AG, Pratteln.

Vorsitz: Prof. Dr. *Hanspeter Pfander*, geschäftsführender Vizepräsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Der Vorsitzende begrüsst die versammelten Mitglieder des SChV und die Gäste, insbesondere den Ehrenpräsidenten Dr. *Max Rutishauser* und das Ehrenmitglied *Fritz Burri*. Die Versammlung genehmigt die fristgerecht zugestellte Traktandenliste ohne Änderungen.

1. Das Protokoll der 68. Generalversammlung vom 27. März 1987 (vgl. CHIMIA 41, 1987, Seite 169) wird genehmigt und Frau *E. Bruderer* verdankt.

2. Der Jahresbericht des geschäftsführenden Vizepräsidenten (vgl. CHIMIA 42, 1988, Seite 80) wird diskussionslos genehmigt. Prof. *Pfander* gibt einen kurzen Überblick über die wichtigsten Ereignisse des vergangenen Geschäftsjahres. Das letzte Jahr war überschattet vom Tod des Präsidenten *Leo Scheck* am 13.5.1987. Schwerpunkte in der Arbeit waren vor allem die CHIMIA und die Zusammenarbeit mit verwandten Fachorganisationen (vor allem der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft). Ein wichtiges Ereignis des vergangenen Jahres war die ILMAC und das Basler Treffen für Chemische Technik. Der Vorsitzende dankt Dr. *O. Smrekar* sowie den Herren *Billich* und *Schaad* für ihre Arbeit für die CHIMIA. Des weiteren geht der Dank an den Hauptorganisator der ILMAC, Prof. *W. Richardz*. Der Vorsitzende dankt Frau *B. Köchli* für die Organisation der Wintertagung und Generalversammlung sowie der wissenschaftlichen Symposien, Frau *U. Port* für die Erstellung der Protokolle und Herrn *P. Kurz* für die ordnungsgemässe Führung und Kontrolle der Verbandsrechnung sowie allen Sekretärinnen der Ressortchefs für ihre Arbeit für den Verband. Dank wird ferner auch all jenen ausgesprochen, deren Name nie erwähnt wird, ohne deren wertvolle Mitarbeit der Verband jedoch nicht bestehen könnte.

3. Nach kurzer Erläuterung durch den Vorsitzenden wird der Revisorenbericht verlesen. Die mit der Einladung vorgelegte Jahresrechnung wird von der Versammlung einstimmig genehmigt.

4. Dem Vorstand sowie Herrn *P. Kurz* wird einstimmig Décharge erteilt.

5. Nach dem unerwarteten Hinschied von *Leo Scheck* hat seit letztem Mai Prof. *Hanspeter Pfander* die Geschäftsführung des Verbandes übernommen. Prof. *Josef Portmann* schlägt der Generalversammlung die Wahl Prof. *Pfanders* zum Präsidenten vor, und zwar für 1 Jahr. Eine nur einjährige Amtsdauer ist einerseits Wunsch von Prof. *Pfander*, andererseits dadurch bedingt, dass an der nächsten Generalversammlung die dreijährige Amtszeit aller Vorstandsmitglieder zu Ende geht und die Vorstandsmitglieder sich zur Wiederwahl stellen müssen. In den letzten zwei Jahren hat der Verband zwei Präsidenten durch Tod verloren, Dr. *Paul Rhyner* und *Leo Scheck*. *Paul Koller*, der während 35 Jahren im Vorstand des Verbandes mitgearbeitet hat, tritt auf diese GV hin altershalber zurück. Deshalb liegt der Vorschlag vor, drei neue Mitglieder in den Vorstand zu wählen:

- Dr. *Luzius H. Senti*. Herr *Senti* hat in Basel bei Prof. *Reichstein* promoviert, war zuerst Leiter der Chemischen Entwicklung bei Hoffmann-La Roche, Nutley (USA), und ist heute Leiter der Chemischen Produktion bei Firmenich SA, Genève.
- Dr. *Georges Haas*. Nach der Promotion bei Prof. *Prelog* und einem Postdoc-Aufenthalt bei Prof. *Muxfeld* in den USA bei der Ciba-Geigy AG. Er war dort zuerst in der Pharma-Forschung tätig und ist zur Zeit Leiter der Zentralen Funktion Forschung.

- Dr. *Bernhard Glutz von Blotzheim*. Herr *Glutz* war nach seiner Promotion bei Prof. *Zollinger* zunächst bei der Viscosuisse SA tätig und ist seit 1970 bei der Sandoz AG, heute als Vizedirektor der Pharma-Abteilung.

Alle drei Kandidaten werden per Akklamation gewählt.

Die Wahl von Prof. *Hanspeter Pfander* zum Präsidenten wird durch Akklamation bestätigt.



Zum SChV-Präsidenten gewählt. Prof. Dr. H. Pfander.

*Paul Koller* wird zur Wahl als Ehrenmitglied vorgeschlagen. Der Vorsitzende hebt die Dienste hervor, die Herr *Koller* und seine Frau seit 1953 in aller Bescheidenheit für den Verband geleistet haben. Mit folgender Laudatio wird *Paul Koller* zum Ehrenmitglied ernannt: «Für seine unermüdliche Arbeit während 35 Jahren, welche entscheidend zum Gedeihen unseres Verbandes beigetragen hat.»

6. Die Revision der Statuten wurde mit dem Juristen des Verbandes abgeprochen. Zu Art. 5, Abs. 4, kommt aus der Versammlung ein Antrag auf folgende Abänderung des Textes: « Die Abstimmung bei Wahlen und Sachgeschäften erfolgt in der Regel offen. Die Generalversammlung kann eine geheime Abstimmung beschliessen.» Mit 1 Stimme Enthaltung wird jedoch der bereits vorliegenden Fassung der Vorzug gegeben.



Neu in den SChV-Vorstand gewählt (von rechts): Dr. B. Glutz, Dr. G. Haas, Dr. L. H. Senti. Im Hintergrund (links) Ehrenpräsident Dr. M. Rutishauser, vor ihm «Gastgeber» Dr. H. Gadiant, Direktor der Henkel & Cie. AG, Pratteln.

Die vorgelegten revidierten Statuten werden mit 1 Stimme Enthaltung angenommen.

7. Die Generalversammlung schliesst sich dem Vorschlag des Vorstandes an, die Mitgliederbeiträge nicht zu erhöhen und setzt die Beträge auch für 1988 wie folgt fest:

Ordentliche Mitglieder	Fr. 80.-
Studentenmitglieder	Fr. 25.-
Firmenmitglieder	Fr. 200.-
Seniorenmitglieder	Fr. 35.-
Seniorenmitglieder (ohne CHIMIA)	Fr. 20.-

8. Das Budget 1988 wird einstimmig genehmigt.

9. Das wissenschaftliche Programm für dieses Jahr sieht zwei Weiterbildungsseminare vor: «Redesigning the Molecules of Life» (4.-6. Mai in Interlaken) und «From Biological Activity to Structure - A Seminar on Chemistry of Biologically Active Compounds and Modern Analytical Methods» (5.-7. September in Interlaken).



Nach 35 Jahren treuer Dienste zum Ehrenmitglied ernannt: P. Koller.

10. Für den Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes sind dieses Jahr zwei Preisträger vorgesehen. Als erstem überreicht Prof. *D. Seebach* diese Auszeichnung Dr. *Erich Hochuli*, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, «für die Anwendung der Metallchelate-Affinitäts-



chromatographie zur Reinigung von Proteinen im präparativen Maßstab». Dr. *Hochuli* arbeitet in der Abteilung Mikrobiologie, Gruppe Produktisolierung. Er wurde 1947 in Küttigen AG geboren, maturierte 1966 an der Kantonsschule Aarau und promovierte 1974 bei Prof. *Prelog* und Prof. *Dutler* an der ETH Zürich mit der Dissertation «Oxidoreduktase aus *Mucor Javanicus*». Seither arbeitet er bei der Firma Hoffmann-La Roche. Sein Tätigkeitsgebiet ist die Ausarbeitung technischer Verfahren zur Reinigung und Isolierung von Interferonen. Dafür wurde er schon mit dem Roche-Preis dieses Jahres ausgezeichnet. Von Dr. *Hochuli* liegen 10 Veröffentlichungen vor und fast ebensoviele Patente. Der zweite Preisträger ist Dr. *Ole Winneche Sørensen* aus Dänemark. Er erhält den Preis «für die Entwicklung neuer Techniken der Kernresonanzspektroskopie wie z. B. E. COSY, SOFT-COSY und 3D Spektroskopie». Dr. *Sørensen* wurde 1956 in Hobro (Dänemark) geboren. 1975 machte er das Abitur in Silkeborg. Seine Studien der Chemie und Physik absolvierte er an der Universität Aarhus. Er promovierte 1984 bei Prof. *Ernst* an der ETH Zürich. Seine Arbeit wurde mit der ETH-Medaille ausgezeichnet. Dr. *Sørensen* ist heute weiterhin in der Gruppe Ernst tätig. Sein Arbeitsgebiet ist die Entwicklung der modernen NMR-Spektroskopie, heute 3D-NMR-Spektroskopie. Von ihm liegen fast 50 Publikationen vor; er hat 20 Vorträge auf internationalen Konferenzen gehalten.



Dr. E. Hochuli (rechts) und Dr. O. W. Sørensen erhalten den Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1987 aus der Hand von Prof. Dr. D. Seebach.

Prof. *Seebach* gratuliert den Preisträgern.

Mit dem Max-Lüthi-Preis ehrt der Schweizerische Chemiker-Verband hervorragende praktische Diplomarbeiten aus Chemieabteilungen der Ingenieurschulen. Wiederum konnten drei Diplomarbeiten ausgezeichnet werden:

*Thomas Berger*, HTL Burgdorf, für seine Arbeit «Reinigung tetrachlorethylenbelasteter Abwässer durch Luftstrippen und Adsorption an Aktivkohle»;

*Francisco Alonso*, HTL Fribourg, für seine Arbeit «Analyse du flunitrazépam et ses métabolites dans l'urine par HPLC»;

*Alexander Zurkinden*, HTL Muttenz, für seine Arbeit «Herstellung und Eigenschaften von dialkylierten Anilinderivaten mit aromatischen Carbonsäuren».

Herr *U. Girard* überreicht die Preise und gratuliert den Preisträgern.



Dr. -Max-Lüthi-Auszeichnung für Diplomarbeiten. F. Alonso, T. Berger, A. Zurkinden.

11. Das letzte Traktandum «Verschiedenes» wird von einem Teilnehmer der Versammlung dazu benutzt, auf das 50jährige Jubiläum des *Circulus numismaticus*, das am gleichen Tage im Historischen Museum Basel stattfindet, aufmerksam zu machen.

Die Generalversammlung schliesst um 13.15 Uhr.

Protokollantin: *Ursula Port*

Die ordentliche Generalversammlung fand auch in diesem Jahr im Rahmen der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes statt. Das Tagesthema «Waschen und Reinigen – gestern und heute» führte zahlreiche Mitglieder und Gäste nach Pratteln, wo

ihnen von der gastgebenden Firma Henkel & Cie. AG ein sehr freundlicher Empfang bereitet wurde. Die Märkte für Wasch- und Reinigungsmittel, die wichtigsten Tendenzen in Forschung, Entwicklung und Produktion wurden durch vier Vorträge übersichtlich dar-

gestellt. Die Referenten – allesamt hochrangige Vertreter eines multinationalen Unternehmens, das in diesem Jahr das Jubiläum «75 Jahre Henkel» begeht – gaben darüber hinaus bereitwillig Antwort auf nicht wenige Diskussionsfragen. Wer diese Gelegenheit zur direkten Information über einen Industriezweig, mit dessen Produkten wirklich jedes Mitglied einer zivilisierten Gesellschaft in Berührung kommt, versäumte, mag sich an dem Fortschrittsbericht auf Seite 245 dieses Heftes schadlos halten, in dem die Schwerpunkte der Referate zusammengefasst sind.

Nach dem gemeinsamen Mittagessen bot eine Fabrikbesichtigung die Möglichkeit, das vorher Gehörte in den «wahren Dimensionen» zu sehen. Dankbar begab man sich mit einem «Bhaltis» auf den Heimweg.



Referiert über den Wasch- und Reinigungsmittelmarkt Schweiz: Dr. H. Gadiant, Henkel & Cie. AG, Pratteln.



Moderne Trends in der Waschmitteltechnologie schildert Dr. P. Krings, Henkel KGaA, Düsseldorf.

### Neue Mitglieder

*Friedrich Rudolf*, Dr. Ing. Chem. (University of South Carolina), Zürichbergstrasse 51, 8044 Zürich.

*Geisser Peter*, Dr. rer. nat. (Université de Fribourg), Marweesstrasse 8, 9014 St. Gallen.

*Lohse Friedrich*, Prof. Dr. sc. tech. (ETH Zürich), Buchenstrasse 23, 4104 Oberwil.

*Lüdi Hans*, Dr. phil. nat. (Universität Bern), Schufenholzweg 7, 4302 Augst.

*Suter Willi*, Chemiker HTL (Ingenieurschule Burgdorf), Felseggstrasse 33, 3400 Burgdorf.

## Mitteilungen der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (SCG)

### Herbstversammlung 1988 in Bern

Am Freitag, den 21. Oktober dieses Jahres, wird die SCG-Herbstversammlung in den Chemischen Instituten der Universität Bern, Freiestrasse 3, abgehalten.

#### Programm

08.30–09.00: Geschäftlicher Teil

09.00–09.30: Plenarvortrag des Werner-Preisträgers 1988, Dr. E. Roduner (Universität Zürich): «Anwendungen des positiven Myons als Sonde in der Radikalchemie»

09.30–10.20: Gemeinsamer Vortrag der Sektionen für Medizinische und für Organische Chemie: Prof. Dr. R. H. Abeles (Brandeis University, Waltham MA, USA): «Inhibition of Serine Proteases and Esterases by Fluoroketones»

09.00–12.50: Symposium «Inorganic and Coordination Chemistry: Role of Surfaces»

09.00: Prof. Dr. W. Stumm (ETH Zürich): «Introductory Remarks»

09.10: Prof. Dr. E. Schumacher (Universität Bern): «Metal Clusters: Between Atom and Bulk»

10.00: PD Dr. A. Baiker (ETH Zürich): «Progress Towards Tailoring of Solid Catalyst Surfaces»

10.50: Coffee break

11.10: Prof. G. Sposito (University of California, Berkeley, USA): «Surface Reactions in Natural Aqueous Colloidal Systems»

12.00: Prof. G. E. Brown, Jr. (Stanford University, Stanford, USA): «In-Situ X-Ray Absorption Spectroscopic Studies of Ions at Oxide/Water Interfaces»

10.40–17.40: Kurzvorträge der Sektion für Organische Chemie

13.40–17.00: Vorträge der Sektion für Medizinische Chemie

13.40–16.00: Kurzvorträge der Sektion für Physikalische Chemie

14.00–16.30: Minisymposium «Computational Chemistry»

14.30–16.30: Postersession der Sektion für Anorganische und Koordinationschemie

● Information/Kontakt: Dr. E. Zass, Sekretär SCG  
ETH Zürich, Universitätstrasse 16,  
CH-8092 Zürich

### Establishment of a European Working Party on Electrochemistry

#### 1. The programme of activity of the Working Party on Electrochemistry

Interfacial chemistry and especially electrochemistry and corrosion are subjects which are dealt with in various international societies. The international organizations concerned with electrochemistry are the International Society of Electrochemistry (ISE) and the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) through its Electrochemistry Commission (I.3) of the Physical Chemistry Division. There are also regular series of conferences organized by EUCHEM (molten salts, organic electrochemistry, solid electrolytes) and the Brighton symposia (power sources). It should be noted that while IUPAC is a completely international body, ISE is prevalently directed toward Europe as in USA, Japan, and India the local electrochemical societies are strong both in importance and in number of members.

So far, electrochemistry in Europe has been specifically dealt with in electrochemistry sections of national chemical societies or in specialized societies of physical chemistry. Thus in February 1987, a «Working Party on Electrochemistry» of the Federation of European Chemical Societies (FECS) was founded. In order to promote the contacts or direct cooperation between research institutions and centres in the field of specified topics of research activity in Europe, this Working Party intends to take following measures:

Consideration of the situation in Europe leads to the conclusion that for the activity within FECS a more specified orientation would be rewarding. Theoretical and experimental study of interfacial and transport processes taking place at various types of electrodes and electrode systems related to the conversion of energy attract broad interest among academic as well as industrial chemists in Europe. These processes were therefore selected as the main topics of the Working Party on Electrochemistry.

The following topics were chosen to represent the most promising lines of research to initiate the activity of the Working Party:

#### 1.1. Improvement of existing power sources

– electrode processes related to improvement of power sources already available at commercial basis (lead-acid, alkaline and neutral systems with zinc, iron, cadmium, nickel, aluminium, etc).

#### 1.2. Advanced power sources

– lithium batteries, air-oxygen electrodes, etc;  
– systems with electronically conducting polymers as electrodes;  
– systems with ionically conducting polymers as electrodes;  
– intercalation compounds as electrode materials;  
– study of protecting layers at highly active metals in aprotic electrode systems;  
– electrocatalysis and fuel cells.

#### 1.3. Photoelectrochemical processes

– study of photovoltaic and photogalvanic effects at semiconducting electrodes;  
– chemically modified electrodes;  
– study of photoinduced electron transfer across the interfaces.

#### 1.4. Synthesis of compounds for energy storage

– electrochemical, photoelectrochemical or electrocatalytic processes leading to compounds carrying high amount of energy convertible into electrical or other forms of energy (e.g. hydrogen, aluminium, some organic species, etc.).

Other topics of electrochemistry can be included in the future.

#### 2. List of European Delegates for the Working Party

Dr. S. Atlung (Denmark), Dr. L. M. Abrantes (Portugal), Dr. M. Berkem (Turkey), Dr. D. Dolar (Yugoslavia), Prof. J. González-Velasco (Spain), Dr. O. Haas



An der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ist eine

## Professur für chemische Reaktionstechnik zu besetzen.

Der neue Professor/die neue Professorin wird verantwortlich sein für den Unterricht in Chemischer Reaktionstechnik bei der Diplom- und Nachdiplomausbildung der Chemie-Ingenieure sowie bei der Diplomausbildung der Chemiker. Der Unterricht soll die wichtigsten Aspekte der chemischen Sicherheitstechnik umfassen und das Bewusstsein für die Entwicklung und den Betrieb umweltschonender, energie- und rohstoffsparender industrieller chemischer Verfahren wecken.

Die Kandidaten sollen wesentliche, international anerkannte Forschungsbeiträge auf einem Gebiet des Chemie-Ingenieurwesens vorweisen können und über Industrieerfahrung verfügen. Erwartet werden Freude am Hochschulunterricht auf allen Stufen sowie Zusammenarbeit mit Kollegen innerhalb und ausserhalb der Hochschule.

**Bewerbungen mit Lebenslauf und Liste der Veröffentlichungen und Patente, auf welcher die drei bis fünf bedeutendsten wissenschaftlichen Beiträge des Kandidaten/der Kandidatin gekennzeichnet sind, sind bis zum 30. September 1988 zu richten an den Präsidenten der ETH Zürich, Prof. Dr. H. Bühlmann, ETH-Zentrum, 8092 Zürich.**

(Switzerland), Prof. Z. Koczorowski (Poland), Dr. A. Le Méhuté (France), Dr. W.-D. Luz (West Germany, FRG), Prof. D. Pavlov (Bulgaria), Dr. J. Mrha (Chairman, Czechoslovakia), Prof. R. Parsons (Great Britain), Prof. S. Roffia (Italy), Prof. K. G. Weil (West Germany, FRG), Prof. K. Wiesener (East Germany, GDR).

### 3. Present activities

During 1987/88, the national delegates compiled lists of scientists who are principally interested in such a Working Party on Electrochemistry. In Switzerland, over 50 University and industrial electrochemists expressed their interest in collaborating and/or exchanging ideas in the field of energy conversion and storage on a European level.

The first meeting of the Working Party was held on May 12, 1988 in Passau (FRG) in connection with the 87th meeting of the German «Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie». Unfortunately, only representatives from four countries (Czechoslovakia, Italy, Switzerland, and West Germany) were present at the meeting. Because of this rather poor attendance, no major decisions could be made.

The main present activity of the Working Party consists in exchanging scientists (mainly young electrochemists). A large address file of European electrochemists, along with their main interests, has been collected by the Chairman with the help of the national representatives. If someone is offering or looking for a research position in the field of electrochemical energy conversion or storage should contact Dr. J. Mrha, J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, U. Tovären 254, 10200 Prague 10, Czechoslovakia.

The next meeting will be held in two years in connection with the ISE conference in Prague. Hopefully, this occasion will attract more members of the Working Party than the national meeting in Germany.

In view of the rather disappointing outcome of the first meeting of the European delegates of the Working Party, we would like to encourage collaboration on energy research at least in Switzerland. Our electrochemistry group at the Paul Scherrer Institute (PSI) in Würenlingen is interested in Al batteries, redox polymers, and fuel cells. Our aim is to develop efficient energy storage systems. Scientists who are interested in the Working Party on Electrochemistry and/or participating in energy related projects in a concerted effort should contact Dr. O. Haas, PSI Ost, CH-5303 Würenlingen.

Hans Desilvestro

## Personalia

### Geburstage

Johannes Aebi, Dr. rer. nat., Murten, Mitglied des SchV, feiert am 18.09.88 den 65. Geburtstag.

Fritz Dähler, Chemiker HTL, Fahrweid, Mitglied des SchV, feiert am 05.10.88 den 65. Geburtstag.

Fabian Gerson, Dr. sc. nat., Prof. für Physikalische Chemie an der Universität Basel, Mitglied des SchV, feiert am 23.09.88 den 60. Geburtstag.

Tibor Grünzweig, Dipl. Chem., Zollikon, Mitglied des SchV, feiert am 07.10.88 den 60. Geburtstag.

Hans Herzog, Dr. phil., Vizedirektor Rohner AG, Pratteln, Mitglied des SchV, feiert am 28.09.88 den 65. Geburtstag.

Heinrich Klaewi, Dr. Ing. Chem., Riehen, Mitglied des SchV, feiert am 19.09.88 den 70. Geburtstag.

Heribert Schredt, Dr. phil., Riehen, Mitglied des SchV, feiert am 09.10.88 den 65. Geburtstag.

Robert Wegmann, Chemiker HTL, Birr-Lupfig, Mitglied des SchV, feiert am 12.09.88 den 70. Geburtstag.

Erwin Wieser, Dr. sc. nat., St. Gallen, Mitglied des SchV, feiert am 25.09.88 den 85. Geburtstag.

### Zum 60. Geburtstag von Dr. phil. nat. Matthias Brönnimann



In diesen Tagen feiert Matthias Brönnimann, Dozent für Physikalische Chemie an der Ingenieurschule Burgdorf und während vieler Jahre deren Vizedirektor, seinen 60. Geburtstag. Im Gespräch mit Kollegen und mit ehemaligen Schülern verdeutlicht sich immer mehr das Bild dieses lebenswürdigen, stets gutgelaunten, begeisterungsfähigen und allem Neuen aufgeschlossenen

Lehrers. Seine unendlichen Geschichten und Geschichtenchen, beginnend mit der Zeit des Studiums am Chemischen Institut der Universität Bern, illustrieren 40 Jahre erlebte Chemie und vor allem eine grosse Liebe für den erwählten Beruf. Man darf wohl sagen, dass Dr. Brönnimann einer langen Reihe von Studierenden die Schrecken seines Faches erträglich gemacht hat. Es seien hier auch seine Lehrveranstaltungen zur Einführung in die Chemie für zukünftige Maschineningenieure nicht vergessen, wahre Musterbeispiele geschickter Stoffauswahl und methodisch-didaktischer Vermittlung von Chemiewissen.

Der Schreibende erinnert sich in Dankbarkeit, mit welcher Offenheit und mit welchem Entgegenkommen der Ältere damals den jungen Kollegen unterstützte, als es um eine neue Abgrenzung der Lehrinhalte ging. Da war für einmal nichts zu verspüren von ängstlichem Beharren auf ersonnenen Rechten!

Das vom Jubilar gezeichnete Bild wäre jedoch unvollständig ohne die Erwähnung der Themenwahl für die unter seiner Leitung bearbeiteten Semester- und Diplomarbeiten. Immer wieder wurde Neues und Allerneuestes aufgegriffen, und es besteht kein Zweifel, dass dies auch in den nächsten Jahren so bleiben wird.

Dem Jubilar sei auch an dieser Stelle für seine Kollegialität und Hilfsbereitschaft sehr gedankt.

Hans P. Stauffer

## Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

### Software für die Planung von Proben-Entnahmen

Jedes analytische Betriebslaboratorium, das sich mit der Produktionssteuerung befasst, braucht einen Plan über Entnahmeorte, Entnahmezeiten und Daten der Proben. In gleicher Weise muss jedes Medizinal- und jedes Gewässerschutzlaboratorium wissen, wann und wo Proben zu entnehmen sind. Perkin-Elmer hat für die vollständige Automation dieses Labor-Informations-Management-Sektors ein Software-Paket für die Probenplanung auf den Markt gebracht, das zugleich ein ergänzendes Ausbaupaket des Labor-Informations-Management-Systems LIMS 2000 bildet.

Die wichtigsten Merkmale dieses Probenplanungs-Pakets sind:

- Eine Überblicks-Agenda erlaubt bis zu einem Jahr die Voreingabe, wann und an welchem Ort Proben zu entnehmen und welche Tests am Entnahmeort oder im Laboratorium durchzuführen sind. Entnahmestandorte können z. B. sein: Flussmeßstationen, Bodenregionen, chemische End- oder Zwischenprodukte in kontinuierlichen oder Batch-Produktionsprozessen.
- Eine Probenerhebungsliste dient zur Information, an welchem Ort Probenentnahmen fällig werden. Diese Liste kann jederzeit erstellt werden, und zwar bis zu einem Jahr im voraus und auf Wunsch mit Ausdruck von Etiketten zur Bezeichnung der Proben bei der Entnahme.

- Proben-Eingang: Es ist dies eine selbsttätige Planungsfunktion, die während der Nacht die Datenbank nach allen Proben absucht, die am folgenden Tag eingehen werden, und aus diesen Daten eine laufende Datei erstellt. Dadurch entsteht bei der Einspeisung der Proben in das System eine grosse Zeitersparnis. Die Software löst auch das Problem von verlorenen Proben und von solchen, die ausserhalb einer Probenreihe zu einem späteren Zeitpunkt zu entnehmen sind.

Das LIMS 2000 mit Probenplanung bietet damit von der Proben-Entnahme bis zur Ausgabe eines Analysen-Protokolls eine vollständige Lösung aller Probleme des Labor-Informations-Managements.

► Perkin-Elmer AG, Kohlraustrasse 10, CH-8700 Küsnacht, Tel.: (01) 9133111.

Leserdienst 51

### Glashaus für Mikroorganismen

Für die anaerobe Reinigung organisch belasteter Abwässer hat Schott eine kostengünstige komplette Verfahrenstechnik entwickelt; diese basiert auf der Immobilisierung von Mikroorganismen auf «Siran»-Hochleistungsträger. Die schwammartig porösen «Siran»-Füllkörper aus offenporigem Sinterglas besitzen Porenvolumina von bis zu 70 Prozent bei Porendurchmessern von 10 bis 400 µm, was im Falle der «Siran»-Ringe eine für Mikroorganismen nutzbare Besiedlungsfläche von bis zu 30000 Quadratmetern pro Kubikmeter Festbett-Umlaufreaktorvolumen ergibt. Die extrem hohe Biomassekonzentration ermöglicht Raumabbauleistungen von bis zu 160 kg CSB/m<sup>3</sup>·d, was den Einsatz kompakter Betriebsanlagen mit geringem Platzbedarf ermöglicht.

In der Wertstoffgewinnung, wie z. B. in der Arzneimittelproduktion, können «Siran»-Kugeln zur Immobilisierung höherwertiger Mikroorganismen in Fließbett-Reaktoren Verwendung finden.

► Schott Glaswerke, Postfach 2480, D-6500 Mainz 1, Tel.: (06131) 837-1

Leserdienst 52



### Schnell Proben vorbereiten kostet weniger

Der «Miser» ist ein nützliches Gerät zur Probenvorbereitung mit der Bakerbond-SPE-Methode. Mit sanftem Druck werden die Proben durch die Bakerbond-SPE-Säule gedrückt. So können Einzelproben z.B. aus der Biologie, medizinischen Chemie oder Umweltkontrolle schnell und schonend behandelt werden.

Bequem lassen sich mit dem «Miser» im Feld Umweltproben ziehen. Die gesuchten Verbindungen können vor Ort aus der Matrix auf eine SPE-Trennsäule extrahiert und dann in der Aktentasche zum Laboratorium gebracht werden.

«Miser» ist ein Multi-Kanal-System, das aus chemisch inertem und dauerhaft haltbarem Material besteht. Es hat sechs Anschlüsse. Auf den oberen können Spritzen jeder Grösse mit Luer-Anschlüssen aufgesetzt werden. Der untere Anschluss ist mit einem Adapter versehen und nimmt die entsprechenden SPE-Trennsäulen (1, 3 oder 6 mL.) auf. Über die seitlichen Luer-Schlauchanschlüsse werden je nach gewählter Stellung des Mehrweghahns Konditionierungsflüssigkeiten, die Probe, Waschlösungen und Eluenten angesaugt, in der Spritze gemessen und durch das Sorbens in die SPE-Trennsäule gedrückt. Die interessierenden Probenteile werden vom Sorbens absorbiert und anschliessend in ein Probenglas eluiert.

Der «Miser» (1 Jahr Garantie) wird mit einem abnehmbaren Haltegriff geliefert. Damit kann er an einem Stativ befestigt werden. Ausführliche Gebrauchsanleitungen findet man in *SPE Applications Guides*, Band 1 und 2. Zusätzlich gibt es als kostenlosen Applikations-Service für die Methodenentwicklung über 200 Anwendungsvorschriften und Literaturangaben auf Abruf.

► Baker Chemikalien, Postfach 1661, D-6080 Gross-Gerau, Tel.: (06152)710374; in der Schweiz: P. H. Stehelin & Cie AG, Spalenterweg 62, CH-4003 Basel, Tel.: (061) 233924.

Leserdienst 53

### VARIOMAG® Electronicrühr-Systeme

Diese bereits bewährten «Magnetrührer» arbeiten nach einem völlig neuen Antriebsprinzip ohne bewegliche Teile. Anstelle des Elektromotors tritt ein Prozessor, der mit Hilfe stationärer Spulen magnetische Drehfelder erzeugt.

Die in Kunstharz eingebetteten Magnetantriebe sind selbst bei schwierigsten Umgebungsbedingungen wartungsfrei, geräuschlos und vibrationsfrei.

Die Lebensdauer ist praktisch unbegrenzt!

Das konsequent realisierte Konzept gewährleistet für jede Anwendung den optimalen Magnetrührer.

Angefangen beim Electronicrührer COMPACT HP 1, über die Vielstellensysteme der MULTIPOINT-Baureihe mit 6-60 Rührstellen, bis zu den fernbedienbaren TELESYSTEM mit 1-60 Rührstellen sind Standard- und verstärkte Ausführungen lieferbar. Wenn Flüssigkeiten erhitzt, temperiert oder gekühlt werden müssen, stehen Vielfach-Rührsysteme zur Verfügung, wahlweise als Rühr-Blockthermostate, Rühr-Badthermostate od Rühr-Kältethermostate.

► Sterico AG, Postfach 6695, CH-8953 Dietikon, Tel.: (01) 7401370.

Leserdienst 54



## Die Eidgenössische Technische Hochschule in Lausanne

sucht für ihr Laboratorium für technische Chemie einen

# Chemiker

Richtung: analytische und physikalische Chemie, Assistenz und Mitwirkung in der Forschung (Chromatographie, Wechselwirkungskräfte, Thermodynamik der Lösungen)

**Sind erwünscht:**

- Stufe Doktorat (möglichst in der erwähnten Richtung)
- Freude an der Teamarbeit
- Sinn für die Forschung

**Wir bieten:**

- Stimulierende Umgebung in einer erkannten Forschungsgruppe
- Weiterbildungsmöglichkeit als Spezialist

**Eintrittsdatum:** 1.9.1988 oder nach Vereinbarung

**Für weitere Auskunft:** Sekretariat des LCT, morgens, Tel. 021 47 31 35/47 31 31, Handschriftliche Offerten mit Lebenslauf und Unterlagen sind zu richten an **Service du personnel de l'EPFL, GR-Ecublens, 1015 Lausanne**



Leserdienst Nr. 15

Leserdienst Nr. 16



## L'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

cherche pour son Institut de génie chimique à Ecublens

# Laborantin/e

Cette personne participera aux recherches, en particulier dans le domaine du génie électrochimique. Elle sera également responsable du matériel et de la verrerie de laboratoire ainsi que du contrôle des appareils d'analyse du groupe. Elle participera à la formation des apprentis.

**Entrée en fonction:** dès que possible.

Renseignements complémentaires: 021 47 36 74 ou 47 31 75.

Les offres de services accompagnées d'un curriculum vitae et des copies de certificats seront adressées au

**Service du personnel de l'EPFL, GR-Ecublens, 1015 Lausanne**

ERWEITERTES  
EDITORIAL

TOPICAL  
COMMENTARY

# Mehr unternehmerische Verantwortung für die ETH

Heinrich Ursprung\*



Heinrich Ursprung: Geboren 1932 in Zurzach, Kanton Aargau. Studium der Naturwissenschaften an der Universität Zürich; Promotion 1959 bei Prof. Ernst Hadorn zum Dr. phil. (Biologie). Forschungsassistent, dann Assistant Professor, Associate Professor, Full Professor of Biology an der Johns Hopkins University in Baltimore (USA) 1961-1969. Professor für Zoologie, insbesondere Entwicklungsbiologie an der ETH Zürich 1969-1973. Präsident der ETH Zürich 1973-1987, seither Präsident des Schweizerischen Schulrats. – Wissenschaftliche Originalarbeiten und Bücher auf dem Gebiet der Zelldifferenzierung und Musterbildung bei höheren Organismen, in den letzten Jahren vorwiegend auf dem Gebiet der Wissenschaftspolitik. – Mitglied der Johns Hopkins Society of Scholars (1971), Fellow des Imperial College of Science and Technology (University of London; 1984), Dr. techn. h. c., Technische Hochschule Lund (1986), Mitglied der Schwedischen Akademie der Technischen Wissenschaften (1986), Ehrenmitglied der Schweizerischen Akademie der Technischen Wissenschaften (1987) sowie des Wissenschaftskollegs zu Berlin (1987).

In diesen Monaten hat in der Kommission für Wissenschaft und Forschung des Ständerats die parlamentarische Beratung des Entwurfs für ein neues ETH-Gesetz begonnen. Bei der Beurteilung der Neuauflage eines bestehenden Gesetzes liegt immer die Frage in der Luft, ob das neue Gesetz überhaupt nötig sei. Ja! Zwar hat das heute gültige Gesetz von 1854 die

stolze Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (ETHZ) gedeihen lassen, mit der sogenannten Übergangsregelung von 1970 die Übernahme der Ecole polytechnique de l'Université de Lausanne (EPUL, heute EPFL) durch die Eidgenossenschaft ermöglicht und vier Annexanstalten entstehen lassen, die Eidgenössische Anstalt für das forstliche Versuchswesen (EAFV) in Birmensdorf, die Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) in Dübendorf, die Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe (EMPA) in Dübendorf und St. Gallen und das Paul-Scherrer-Institut (PSI) in Würenlingen-Villigen; das alles muss heissen, dass jenes Gründungsgesetz von Weitsicht getragen war.

Aber die Technischen Hochschulen von heute lassen sich mit den Polytechnischen Schulen des 19. Jahrhunderts kaum mehr vergleichen. Aus der kleinen Schar von Lehrern und Schülern des Anfangs, im Falle der ETH Zürich 1854, ist ein Hochschulsystem mit heute 14000 Studierenden, über 400 Professoren, Tausenden von Mitarbeitern, weit über 100 Instituten mit aufwendiger Infrastruktur geworden. Lehre, Forschung und wissenschaftliche Dienstleistung sind zu drei wesentlichen Aufgaben geworden – im Gründungsgesetz war nur von der Lehre die Rede. Die finanziellen Aufwendungen sind gewaltig gewachsen; 1987 haben sie die Milliarden-grenze überschritten. Die Erwartungen in die Technischen Hochschulen seitens Gesellschaft, Parlament, Regierung haben sich gewandelt. Der Zeitgeist hegt hohe Erwartungen in die ETH im Rollenspiel Wirtschaft – Staat – Hochschule. Die Halbwertszeit gültigen, neuen Wissens schrumpft ständig. Die Marktgängigkeit industrieller Produkte wird immer kürzer. Die Erstausbildung von Hochschulabsolventen genügt nicht mehr für ein Leben lang; der Schulsack muss immer wieder neu gefüllt werden; rekurrente Bildung ist gefragt. Alle diese neuen Herausforderun-

gen verlangen seitens der Hochschulen dynamische Anpassung. Und darüber hinaus sollen sie wie schon seit jeher ihre auf langfristige Fragestellungen ausgerichtete Vordenkerrolle spielen.

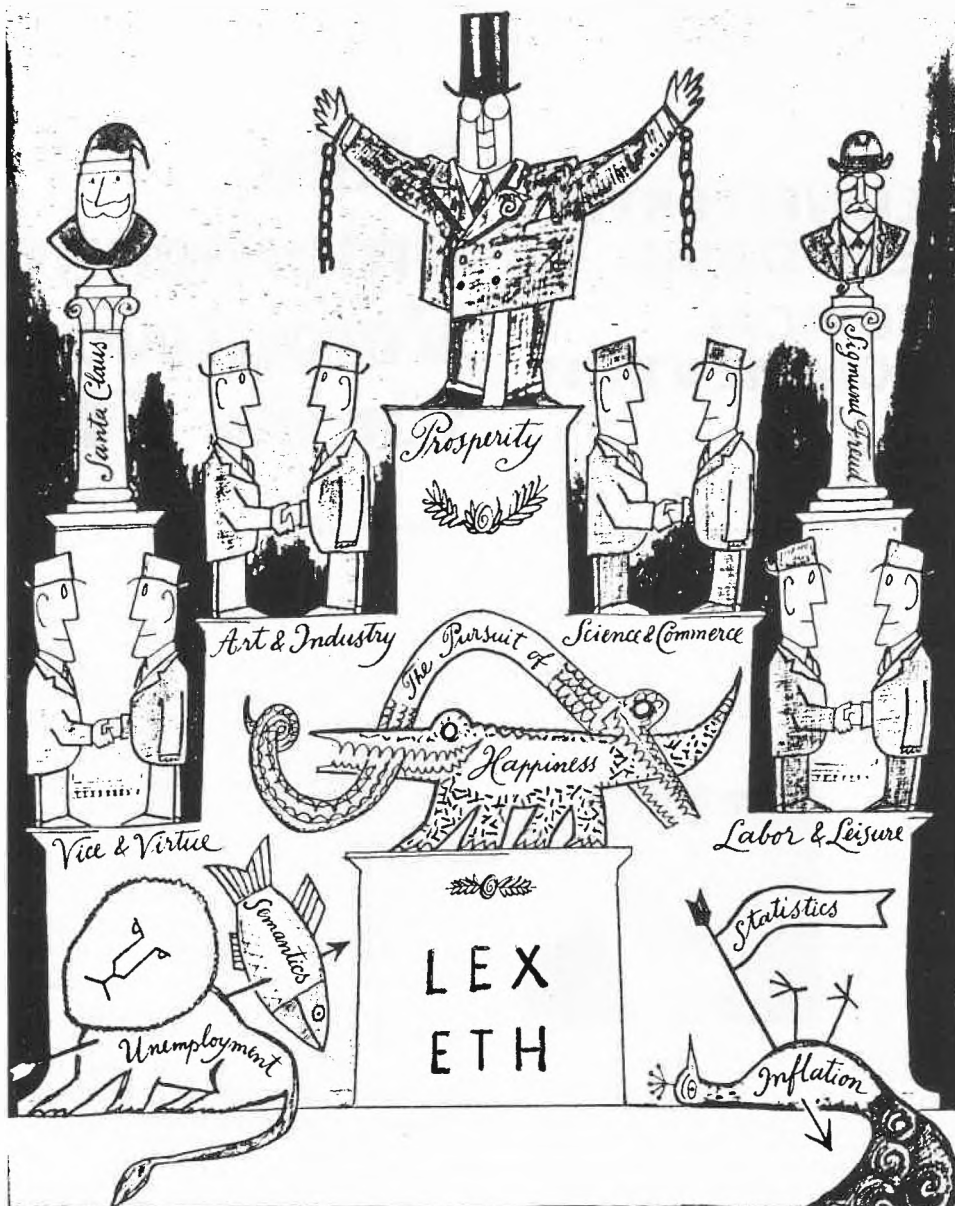
Solche Überlegungen sind auch eingeflossen in eine breit angelegte Organisationsüberprüfung des ETH-Systems durch aussenstehende Experten. Die Erkenntnisse dieser Studie wurden übertragen auf das Ergebnis fast zwanzigjähriger Vorarbeit am neuen ETH-Gesetz und haben jetzt zu Vorstellungen einer *neuen Leitungsstruktur* geführt. So soll der ETH-Bereich inskünftig nicht mehr dem Gesamtbunderrat unterstellt sein, sondern dem Eidgenössischen Departement des Innern. Die heutige Doppelaufgabe des Schweizerischen Schulrates, d.h. Strategiefestlegung und Vollzug, soll in Anlehnung an privatwirtschaftliche Modelle aufgliedert werden in eine «Verwaltungsratsfunktion» (ETH-Rat) und eine «Generaldirektionsfunktion» (Direktion des ETH-Bereichs). Sowohl auf dieser Direktionsebene als auch auf der Ebene der Direktionen der Hochschulen und Forschungsanstalten ist ein präsidiales Führungssystem vorgesehen mit dem Vorteil, dass die Verantwortung rechtlich und politisch jeweils von einer Einzelperson, nicht durch ein Kollegialorgan wahrgenommen wird.

Dieser Grundgedanke der starken Hand auf jeder Stufe ist wichtige Voraussetzung für den Erfolg der Hauptstossrichtung des Gesetzes: den Hochschulen und den Forschungsanstalten *mehr unternehmerische Eigenverantwortung* zu geben. Was ist damit gemeint? Die ETH sowie die Forschungsanstalten sind und bleiben Bundesinstitutionen, gehören rechtlich demzufolge zur Bundesverwaltung und unterstehen dem Verwaltungsorganisationsgesetz, das in erster Linie für die Belange von Verwaltungseinheiten geschaffen wurde. Hochschulen und Forschungsanstalten sind aber in erster Linie Wissenschaftsbetriebe, nicht Verwaltungseinheiten. Ihre Leistungen sind nicht ausgabenorientiert, sondern produktorientiert. Die Produkte

\* Korrespondenz: Prof. Dr. H. Ursprung  
Präsident des Schweizerischen Schulrates  
Eidgenössische Technische Hochschulen  
ETH-Zentrum  
CH-8092 Zürich

sind ausgebildete Absolventen und Forschungsergebnisse. Hochschulen und Forschungsanstalten sind aber auch nicht Unternehmungen. So stellt sich z. B. der Begriff der Rendite anders: ein Wissenschaftsbetrieb «rentiert», wenn sich seine Absolventen und seine Forschungsergebnisse im internationalen Wettbewerb um die Qualität sehen lassen. Dies alles besagt nicht, dass nicht auch im Wissenschaftsbetrieb, wie in der Verwaltung und wie in der Privatwirtschaft, Verwaltungsaufgaben anfallen. Es gibt sie, komplex und in grosser Zahl – aber sie sollten hochschulkonform angegangen werden. Das zu erleichtern, ist gemeint, wenn im neuen Gesetz von *Autonomie* die Rede ist. Ein Beispiel dazu: Die ETH Zürich hatte in jüngster Vergangenheit zwei Studentenberge zu verkräften, einen in der Abteilung für Informatik, einen in der Abteilung für Architektur. Beide Abteilungen brauchten zusätzliche Assistenten. Jeder Assistent, ob Informatiker oder Architekt, bezieht das gleiche Gehalt, weil seine Stelle in der gleichen Besoldungsklasse eingereiht ist. Dabei sind jedoch zur Zeit die Gehaltserwartungen eines jungen Architekten deutlich niedriger als jene seines Informatikkollegen. Die Gehaltserwartungen werden vom Markt diktiert, nicht von der Besoldungsskala. Ökonomischer wäre eine Lösung, bei welcher Assistenten nach Massgabe verfügbarer Franken statt nach Massgabe verfügbarer Stellen beschäftigt werden könnten. Das neue Gesetz soll derartige *Abweichungen im Bereich von Finanz- und Personalrecht* ermöglichen, indem der Bundesrat ermächtigt wird, Sonderregelungen dann zu treffen, wenn der wirtschaftliche Betrieb und die Bedürfnisse von Lehre und Forschung es erfordern. Ich halte diese Vorschrift für ausgesprochen zweckmässig. Während 13 Jahren waren mir Leitung und Verwaltung der ETH Zürich anvertraut. Es wäre weitaus leichter gewesen, mit dem vom Parlament beschlossenen Personalstopp und anderen materiellen Beschränkungen fertig zu werden, wenn mir solche Ausnahmeregelungen zur Verfügung gestanden hätten. Vielleicht wäre es sogar möglich gewesen, Netto-Einnahmen von Hochschulinstituten oder Annexanstalten etwa aus ausgesprochenen Dienstleistungsbetrieben des Hochschulbereichs wieder für andere Aufgaben zu verwenden, was im heutigen Finanzrecht auf legale Art nicht möglich ist. Auch in dieser Hinsicht will das neue Gesetz für *mehr Flexibilität* sorgen.

Ein weiteres Kapitel des Gesetzes ist den *Mitwirkungsrechten* der Hochschulangehörigen gewidmet. Es erhebt zur Gesetzesnorm, was sich unter dem Regime der Übergangsregelung seit 1970 bewährt hat: die Mitwirkung auf Stufe Abteilung/Departement und auf Stufe Hochschulleitung. Es verbessert die Mitwirkung auf Stufe ETH-Rat, indem diese sich nicht mehr wie bisher auf ein Gastrecht im Schulrat beschränkt, sondern vielmehr ein neues Organ geschaffen wird, die Ver-



Ein steiniges, bergiges Unterfangen.

sammlung des ETH-Bereichs, in welchem Vertreter aller Gruppen der Hochschulangehörigen sowie des Personals der Forschungsanstalten unter dem Vorsitz des Präsidenten des ETH-Rates zusammen treffen.

Schliesslich enthält das neue ETH-Gesetz Vorkehrungen, die sicherstellen sollen, dass der ETH-Bereich an den *gesamtschweizerischen Bestrebungen* zur Koordination und Planung im Hochschulwesen nachhaltig mitwirkt. Nach unserer Verfassung unterstehen die Universitäten bekanntlich kantonalem Recht, deshalb ist die Vorstellung einer «Hochschule Schweiz» ein Ideal geblieben. Hingegen hat die Konzentrierung der Hochschulplannungen in den letzten Jahren gezeigt, dass eine gewisse Abstimmung der Tätigkeiten der verschiedenen kantonalen und der beiden eidgenössischen Hochschulen durchaus möglich und schon heute sinnvoll ist. Diese wird im ETH-Gesetz jetzt festgehalten. An gleicher Stelle wird verlangt, dass die Hochschulen und Forschungsanstalten den *Austausch von in- und ausländischen*

*Wissenschaftlern fördern*. Das scheint für Hochschulen selbstverständlich, unterstreicht aber einmal mehr, dass auch der Gesetzgeber die Öffnung der Hochschulen unseres kleinen Landes auf die grosse Welt hin will. So interpretiere ich auch die Vorschrift über die Unterrichtssprachen: Es sind nach wie vor Deutsch, Französisch und Italienisch aufgeführt, aber es wird festgehalten, dass die Schulleitung *weitere Unterrichtssprachen* zulassen kann.

Der ETH-Bereich erhält nach meinem Dafürhalten mit diesem Gesetz eine zeitgerechte, gute Rechtsgrundlage. Ihr *Grundtenor ist Autonomie und Eigenverantwortung*. Es ist zu hoffen, dass in der parlamentarischen Beratung diese Stossrichtung nicht als Bestreben verstanden wird, einen Staat im Staat bilden zu wollen. In keiner Weise möchten wir uns den gesetzlich vorgeschriebenen und politisch gebotenen staatlichen Kontrollen entziehen, schon gar nicht den Kontrollen durch das Parlament und die Dienste der Bundesverwaltung. Aber wir möchten, dass diese Kontrollen *ex post* vollzogen werden, nicht *ex ante*.

# Bilindionostilbenoparacyclophanes Mimic the Spectroscopic Properties of Photoreceptors for Bacterial Oxygenic Photosynthesis

Khaled Abou-Hadeed, Petr Nesvadba, and Albert Gossauer\*

*Bilindionostilbenoparacyclophanes are a new type of photodynamic molecules capable of stabilizing, at convenience, helical-shaped or «stretched» conformations of bile pigment chromophores without changing the structure of the latter. – Why do «native» phycobiliproteins intensively fluoresce, but they do not after denaturation? Which is the reason for the enhanced absorption of visible light of biliprotein chromophores when compared with free bile pigment molecules? These and other related questions have to be answered by the study of the spectroscopic properties of bilindionostilbenoparacyclophanes, particularly of their E-isomers, in which the bile pigment chromophore is constrained in «stretched» conformations of adjustable strain, otherwise not accessible in model systems for biliproteins so far investigated. – Our present results prove, for the first time experimentally, the intimate relationship between the conformation of biliprotein chromophores and their light absorption. Until now, however, the origin of the fluorescence of native phycobiliproteins could not be elucidated. Most likely, the bile pigment chromophores are immobilized, in a particular conformation, within the apoprotein framework. In order to verify this hypothesis more sophisticated models are required, whose synthesis is a target of current work on this area.*

## 1. The Role of Phycobiliproteins in Nature

The progressive incorporation of molecular oxygen, from biological origin, into the initially reducing earth atmosphere changed basically the environmental conditions under which already existing microorganisms further evolved, and new living forms (e.g. the eukaryotes) appeared. The origin of the oldest so far known organisms capable of carrying out oxygenic photosynthesis – the cyanobacteria – traces back to about 3000 millions years<sup>[1]</sup>. Cyanobacteria differ from other

photoautotrophic prokaryotes (i.e. green and purple bacteria) in containing chlorophyll a (instead of bacteriochlorophyll a) as photosynthesizing pigment and in utilizing two photosystems (I and II) in the photosynthetic process, which enable them, like green plants and algae, to oxidize water to molecular oxygen. In contrast to green plants, however, cyanobacteria do not contain chlorophyll b as an accessory photosynthesizing pigment but a system of photoreceptors – denominated collectively *phycobiliproteins* – which is also found in all red and some cryptomonad algae. On the basis of their coloration, phycobiliproteins are differentiated into two main groups: *phycoerythrins* are clear red by transmitted light and emit a brilliant orange-yellow fluorescence; *phycocyanins* and *allophycocyanins* are blue with a



*Albert Gossauer: Born 1936 in Zürich. Studied chemistry at the University of Madrid, where he obtained his diploma in 1960 and his Ph. D. in 1962. Research collaborator at the Max-Planck Institute for Spectroscopy in Göttingen (1963–1964). From 1965 to 1978 at the Organic Chemistry Institute of the Technical University of Braunschweig (FRG), where he received the *venia legendi* for Organic Chemistry in 1974. In 1976 sabbatical at Yale University (New Haven, CT, USA). Assistant Professor (1977) and Associate Professor (1978) at the Technical University of Braunschweig. From 1979 to 1982 Full Professor at the Technical University in West-Berlin. Since September 1982 Full Professor and director of the Institute for Organic Chemistry of the University of Fribourg (Switzerland). – Research fields: preparative organic heterocyclic chemistry, bioorganic chemistry of plant photoreceptors (biliproteins, chlorophylls) and corrinoids.*

*Khaled Abou-Hadeed: Born 1951 in Cairo. Studied chemistry at the University of Cairo, where he obtained his M.Sc. in 1978. In 1985 Ph.D. at the University of Konstanz (FRG) under the guidance of Prof. Wolfgang Pfeleiderer. Research assistant at the Egyptian Universities of Minia (1975–1978) and Suez Canal (1979–1980). Since 1985 Lecturer at the University of Suez Canal (Ismailia). Postdoctoral stays at the University of Konstanz, with W. Pfeleiderer (1986), and since October 1986 at the University of Fribourg, with A. Gossauer.*

*Petr Nesvadba: Born 1954 in Tanwald (Czechoslovakia). Studied chemistry at the Institute of Chemical Technology at Prague, where he obtained his diploma in 1978. From 1979 to 1981 research assistant at the same Institute and in 1982, at the Institute of Molecular Biology of the Czech Academy of Sciences at Prague. From 1983 to 1986 he worked on his Ph.D. thesis at the University of Fribourg under the guidance of Prof. Albert Gossauer. Since 1987 he is employed by the Ciba-Geigy AG at Fribourg-Marly. Vigener Prize 1987 of the University of Fribourg.*

strong red fluorescence. *Phycoerythrocyanin* (which sometimes is considered erroneously as a synonym of phycoerythrin) is a phycobiliprotein whose occurrence is limited to certain genera of filamentous cyanobacteria<sup>[2]</sup>. The  $\alpha$  subunit of this biliprotein (vide infra) carries a bile pigment chromophore of unknown structure.

Most species of cyanobacteria as well as red and cryptomonad algae contain both a phycoerythrin and one or more phycocyanins, although a single biliprotein usually predominates thus giving rise to the colour of the particular species. Depending on their origin, both phycoerythrins and phycocyanins are differentiated by capital letters set as prefixes, thus C, R, and B stand for Cyanobacteria, Rhodophyta, and Bangiophyceae (a subclass of the lower red algae), respectively. However, such a correspondence with the taxonomic pattern is now known to be only partly fulfilled.

\* Correspondence: Prof. Dr. A. Gossauer  
Institut für Organische Chemie  
der Universität Freiburg i. Ue.  
Route du Musée, Péroilles  
CH-1700 Fribourg

## PHYCOBILIPROTEINS

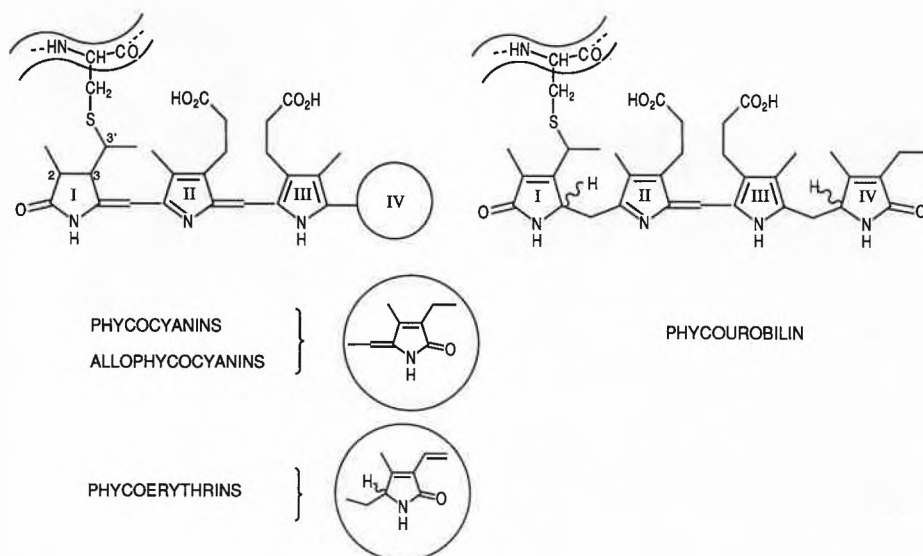


Fig. 1. Structural relationship between the different types of phycobiliprotein chromophores.

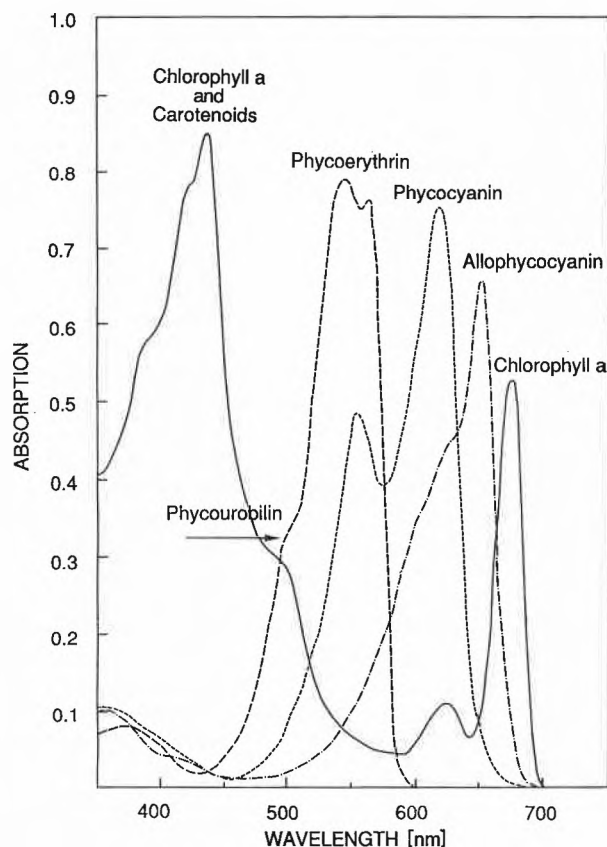
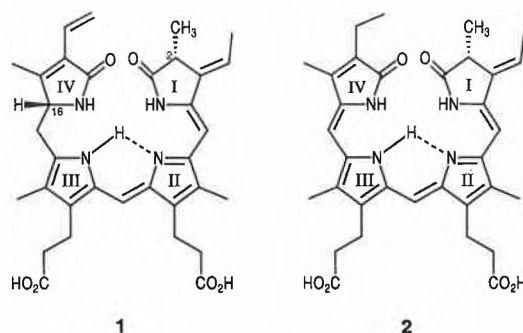


Fig. 2. UV/VIS absorption of phycobiliproteins, purified from phycobilisomes, superposed on the UV/VIS spectrum of chlorophyll a (after [18]).

The prosthetic group of the phycobiliproteins belongs to the same class of compounds as the bile pigments, i.e. they are bilindione derivatives (cf. Fig. 1). The chromophores which are covalently bound to the apoprotein via ring I can be released by boiling methanol, yielding two different types of bile pigments (termed *phycobilins*), namely *phycoerythrin* (PEB: 1), from phycoerythrin, and *phycocyanin* (PCB: 2) from phycocyanin and allophycocyanin. Phycocyanin and allophycocyanin differ only in the apoprotein moiety.

Besides PEB, phycoerythrins contain a third type of chromophore, named *phycourobilin* (PUB), which is not released by refluxing in neutral methanol. Its structure has been elucidated by high-resolution  $^1\text{H-NMR}$  analysis of oligopeptide-bound derivatives obtained by enzymatic degradation of R-phycoerythrin [3]. In phycoerythrins, some PEB and PUB chromophores are attached to the apoprotein through two thioether bonds to rings I and IV [3].

The structures of PCB and PEB have been elucidated by means of spectroscopic analysis [4-7] and degradation methods [8,9], and confirmed by total syntheses [10-12]. The absolute configuration of PEB has been determined by synthesis [13] and recently corroborated by comparison with an urobilinoid model compound prepared from an optical active precursor whose absolute configuration was assigned by X-ray diffraction analysis [14]. The structures of the protein-bound chromophores of C-phycoerythrin [15], B-phycoerythrin [16], and phycoerythrocyanin [17] have been investigated by high-field  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy.

Phycobiliproteins play an important physiological role in bacterial and algal photosynthesis as photosensitizers of chlorophyll a in photosystem II. Because their light absorption range complements that of chlorophyll, cyanobacteria and red algae become able to absorb light of wavelengths which are not absorbed by chlorophyll (cf. Fig. 2). Thus, some red algae are able to grow up to 180 m depth in sea water, a property which possibly played a role during the evolution of these organisms before the ozone content in the earth stratosphere became sufficient to render possible live outside the oceans.

## 2. Supramolecular Structure of the Biliproteins

In the living organisms, the phycobiliproteins are organized in supramolecular assemblies – so-called *phycobilisomes* – which are attached to the outer surface of the thylakoid membrane which contains the chlorophyll-binding proteins and the reaction centre of the photosynthetic apparatus. In cyanobacteria, the free thylakoid membrane is situated near the periphery of the cytoplasm; in red algae, like in green plants, it is a component of the chloroplasts which actually seem to be adapted organelles descending from a cyanobacterium ancestor.

Depending on the species investigated, intact phycobilisomes, when observed by transmission electron microscopy, appear as bundle-shaped, hemidiscoidal, hemiellipsoidal, or block-shaped structures of 30–40 nm along the base (cf. Fig. 3a). Probably, the most common types are the hemidiscoidal and the hemiellipsoidal (viz. hemispherical-oblate) phycobilisomes, whereby the latter seems to be restricted to the red algae.

The development of improved isolation methods, using detergents for liberation of the phycobilisomes and high ionic strength buffers for their stabilization, combined with preparative ultracentrifugation techniques and electron microscopy analysis of negatively stained samples have furnished a more precise insight in the structure of the phycobilisomes. On the basis of these studies, a model of the biliprotein distribution in hemidiscoidal phycobilisomes has been proposed, which combines the aspects of fine structure and energy transfer<sup>[20–22]</sup>. Thus, hemidiscoidal phycobilisomes contain two major domains of substructure: a «core» region consisting of three cylindrical elements and «rods» or stacked discs, five to six of which radiate from the core in a hemidiscoidal arrangement (cf. Fig. 3b). In the phycobilisomes, the different phycobiliproteins are arranged following the frequencies of their visible absorption maximum (cf. Fig. 2). Thus, phycoerythrin is located at the tips of the rods, phycocyanin in the middle, and allophycocyanin resides in the core. The absorption maxima moves to longer wavelengths following the spacial order. Hence, excitation energy is transmitted down-hill from tips to core and, finally, to chlorophyll a, consistent with the energy transfer sequence established by spectroscopic studies<sup>[25]</sup>.

In certain species, the phycobilisomes constitute up to 50% of the total protein content of the cell. The major portion of the protein content of phycobilisomes is represented by the phycobiliproteins: phycocyanin (75%), allophycocyanin (12%), and phycoerythrin. In addition, however, there are 10–15% colorless «linker» polypeptides which function is to mediate the ordered assembly of the biliproteins into multimeric complexes.

The most prominent building elements of the phycobilisomes are single discs, 10–12 nm in diameter and 6 nm high. In edge view, the discs have a central line dividing them into two layers, each 3 nm thick. The central line is also frequently seen in the discs comprising the «arms» of the phycobilisomes. An accumulation of stain is also visible at the centre of some subunits, suggesting that the discs have a ring-like structure.

As a morphological substructure, each disc is composed of oligomeric phycobiliproteins. Thus, at pH 5.3, C-phycocyanin from the thermophilic cyanobacterium *Mastigocladus laminosus* is a hexamer ( $[\alpha\beta]_6$ ) of molecular weight 250 000 dalton,

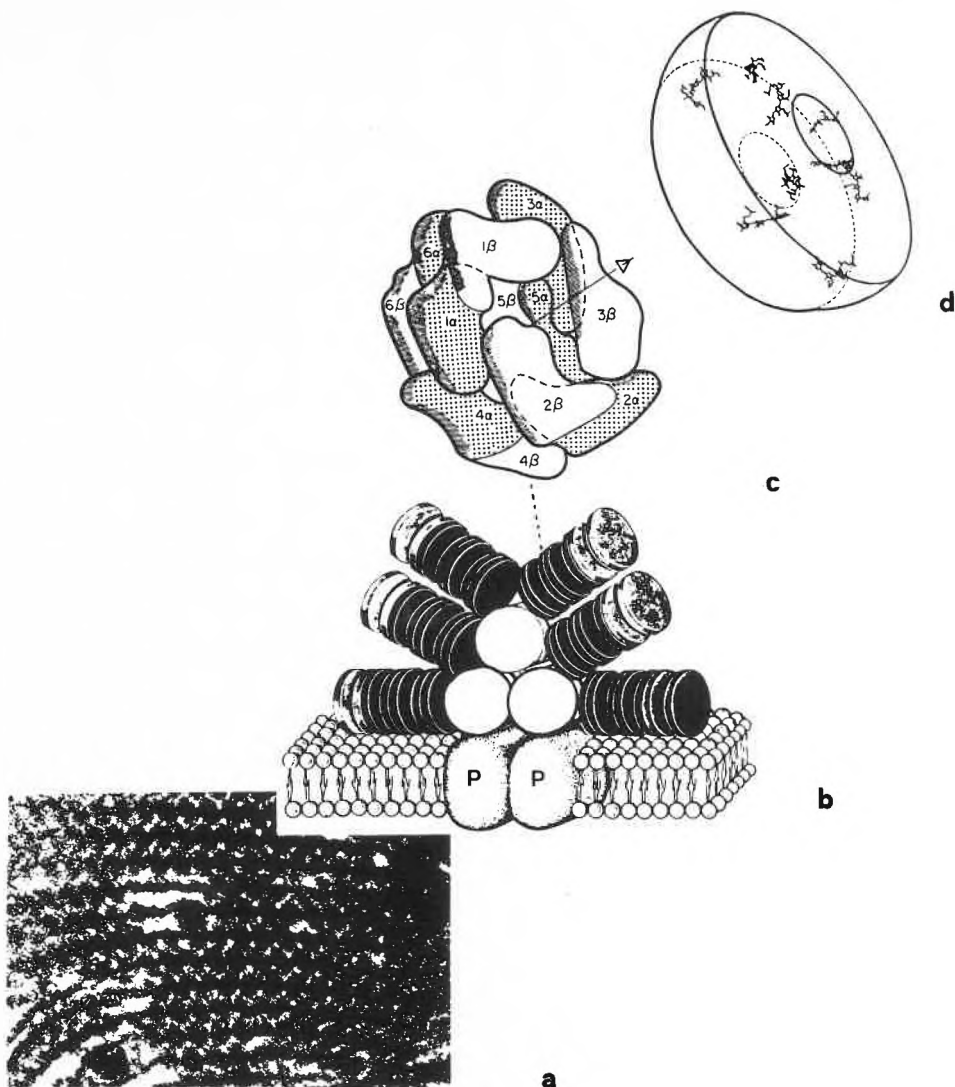


Fig. 3. Supramolecular structure of the phycobilisomes: a) Under the electron microscope, the phycobilisomes of the cyanobacterium *Microcoleus vaginatus* appear as small granules located in the stroma side of the photosynthetic lamellae (after<sup>[19]</sup>). – b) Schematic model of the supramolecular structure of the hemidiscoidal phycobilisome of the cyanobacterium *Mastigocladus laminosus* (after<sup>[20–22]</sup>); P = protein inserts in the thylakoid membrane containing linker polypeptides, chlorophyll a binding proteins, the reaction centre of photosynthesis, and the oxygen evolving complex. – c) Schematic representation of the C-phycocyanin hexamer from the cyanobacterium *Agmenellum quadruplicatum*, as determined by crystal structure analysis (after<sup>[24]</sup>); the 3fold symmetry axis of the complex is indicated. – d) Chromophore arrangement in the C-phycocyanin trimer from *Mastigocladus laminosus* (after<sup>[23]</sup>).

whose monomer ( $\alpha\beta$ ) is made up of two distinctive subunits (termed  $\alpha$  and  $\beta$ ) differing both in the polypeptide chain, which contains 162 and 172 amino acids respectively, and in the number of covalently bound bile pigment chromophores (one to the  $\alpha$  and two to the  $\beta$  subunit). The amino acid sequences of both  $\alpha$  and  $\beta$  subunits of phycocyanin<sup>[26, 27]</sup> and allophycocyanin<sup>[28]</sup> are known. In C-phycocyanin, the bile pigment chromophores are linked covalently to the sulfur atom of cystein at  $\alpha$ -84,  $\beta$ -82, and  $\beta$ -153. The monomer of R-phycoerythrin contains three subunits ( $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ )<sup>[29]</sup>.

Recently, the structure of C-phycocyanin from the cyanobacteria *Mastigocladus laminosus*<sup>[23]</sup> and *Agmenellum quadruplicatum*<sup>[24]</sup> has been determined at 300 and 250

pm resolution, respectively, by X-ray diffraction methods. These investigations confirmed that the above mentioned discoidal substructures are built up by two trimers ( $[\alpha\beta]_3$ ) which are aggregated head-to-head to form the hexamer (cf. Fig. 3c). Both trimers fit complementarily and are held together by polar and ionic interactions. Each trimer consists of three identical ( $\alpha\beta$ )-units which are arranged around a three-fold symmetry axis to form a hollow cylinder of approximate dimensions 11 nm  $\times$  3 nm with a central channel of 3.5 nm in diameter. Chromophore  $\beta$ -82 is stretching into the central channel,  $\alpha$ -84 is neighbouring, and  $\beta$ -153 is placed at the periphery of the disc (cf. Fig. 3d). Both subunits,  $\alpha$  and  $\beta$ , exhibit a similar structure and are related by a local two-fold

rotational axis. Each subunit is folded into eight helices and irregular loops. Six helices are arranged to form a globular part, whereas two helices stick out and mediate extensive contact between the subunits. Both tertiary structure and aggregation form of the crystalline C-phycoerythrin are supposed to be the same as these found in the rods of native phycobilisomes.

As shown by the X-ray diffraction studies, the bile pigment chromophores of C-phycoerythrin occur in «stretched» conformations rather than in the helical-shaped conformation which is characteristic for bile pigment molecules in solution. Both theoretical calculations<sup>[30, 31]</sup> and comparison with the UV/VIS spectrum of isophorocobilin (3, an almost rigid bile pigment chromophore isolated from the butterfly *Papilio phorcas*<sup>[32]</sup>) suggest that the «stretching» of the bile pigment chromophore conditions the enhanced extinction of the visible absorption band of phycobiliproteins with respect to the band in the near UV-range ( $\epsilon_{\text{VIS}}/\epsilon_{\text{UV}} = 4.1$  for the native phycobiliprotein), a feature which is of essential physiological relevance for the microorganisms in order to utilize visible light for the ultimate excitation of the chlorophyll receptors (cf. Fig. 4).

As mentioned before, an additional characteristic spectroscopic property of the phycobiliproteins, namely their intense fluorescence, differentiates them from free bile pigment chromophores. Actually, phycobilisomes are very efficient transducers of light energy, which is transferred along phycobilisome rods with an overall efficiency of over 90%<sup>[25]</sup>. In aqueous solution (phosphate buffer, pH 6.5 – 7.0), native (i. e. not denatured) phycobiliproteins emit an intense fluorescence which is quenched when the protein is denatured with 8 M aqueous urea. On dilution with water, the fluorescence reappears (see Fig. 5).

Concerning their spectral properties, the phycobilisome chromophores can be divided into sensitizing («s») and fluorescing («t») bile pigment molecules<sup>[34–36]</sup>. The former absorb at the blue edge of the absorption band and transfer the excitation energy rapidly to the latter. However, a distinction between «s» and «t» chromophores is purely phenomenological, since it is not an inherent property of a chromophore, but rather of the aggregation state of the pigments. In all biliproteins and their functional aggregates, it is always the chromophore of lowest energy which fluoresces exclusively or, at least, predominantly. Moreover, although all bile pigment chromophores occur in «stretched» conformations, their geometries, which are enforced by the particular protein surroundings, are different, and correspondingly, their absorption and emission spectra are not identical. Thus, the  $\alpha$ -84,  $\beta$ -82, and  $\beta$ -153 chromophores of C-phycoerythrin from *Mastigocladus laminosus* absorb, in the visible range, at  $\lambda_{\text{max}} = 617, 623,$  and 599 nm, respectively<sup>[37]</sup>.

The distances between the chromophore molecules in the hexamer subunits and in the columns of hexamers seem to be too large for strong excitonic coupling. Efficient energy transfer by inductive resonance (Förster mechanism), however, is

possible<sup>[38]</sup>. As the transfer of the absorbed light energy within the phycobilisomes is initially dependent on the relative distances and orientations of the chromophore molecules, the X-ray diffraction studies on C-phycoerythrin have contri-

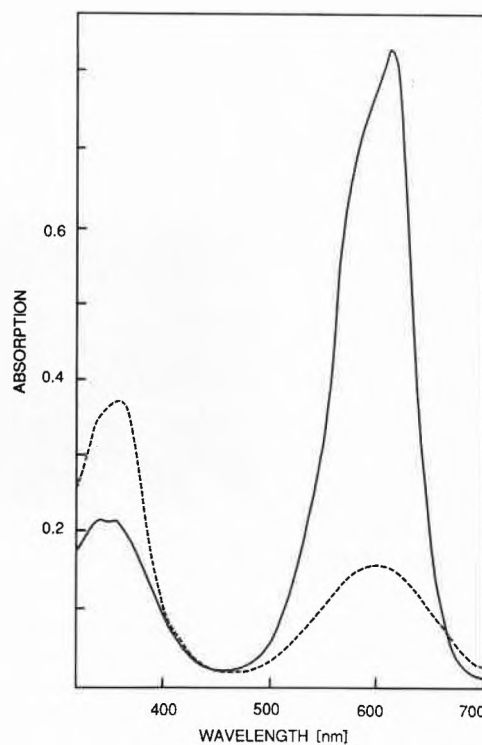
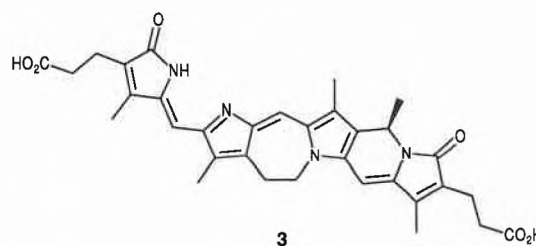


Fig. 4. Spectrum of «native» (—) and denatured C-phycoerythrin (---) from the cyanobacterium *Spirulina platensis* (after<sup>[33]</sup>).

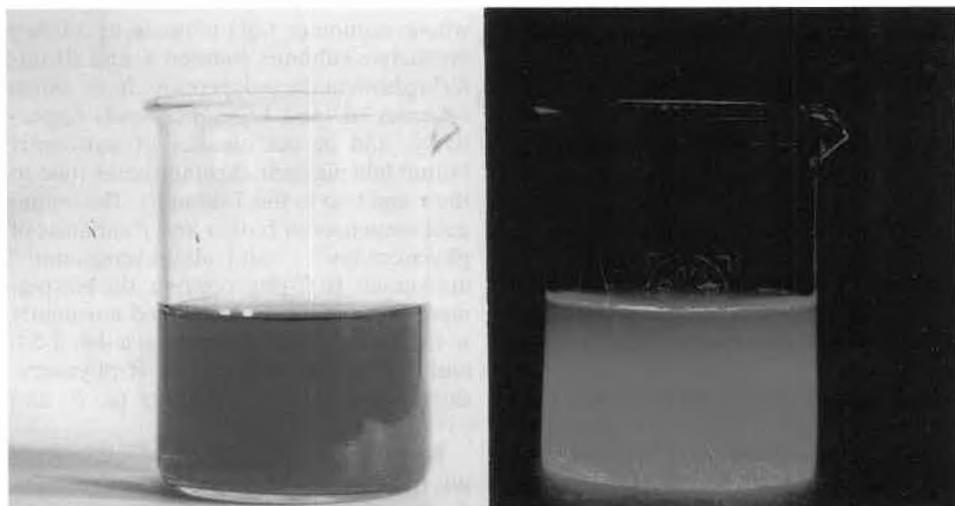


Fig. 5. Fluorescence of native C-phycoerythrin in aqueous phosphate buffer (pH 6.5–7.0).

buted decisively to the knowledge of the preferential pathway for the energy transfer within the phycobilisomes. Thus, the crystal structure suggests that light energy absorbed by  $\alpha$ -84 or  $\beta$ -153 pigments is transferred first to the  $\beta$ -82 chromophores within one hexamer and then transduced via  $\beta$ -82 chromophores along the phycobilisome rods. It is possible that chromophore  $\beta$ -153, located at the periphery of the hexamers, plays a role in lateral energy transfer between rods<sup>[24]</sup>.

### 3. Bilindionostilbenoparacyclophanes as Model Compounds for the Chromophores of Phycobiliproteins

Despite of the enormous progress made during the last years in the study of the macromolecular structure of the phycobiliproteins, a precise knowledge of the relationship between conformation of bile pigment chromophores and their spectroscopic properties should be more directly accessible with the aid of models which mimic the features of the phycobiliproteins without changing the structure of the chromophore. Such a prerequisite is fulfilled by the macrocyclic compound **9f** (see Fig. 7), the synthesis of which has been reported recently<sup>[39]</sup>. The biliverdin chromophores of the (*E*)-bilindionostilbenoparacyclophane **9f**<sup>\*</sup> and its (*Z*)-isomer **8f** are held in a «stretched» and helical-shaped conformation, respectively, by the rigid *p, p'*-diphenylstilbene moiety. On irradiation of benzene solutions of **8f** or **9f** with a high-pressure mercury lamp, a mixture of the two compounds in photostationary equilibrium is obtained (cf. Fig. 7), from which both isomers can be separated by chromatography. On the contrary, neither **8f** nor **9f** is photoisomerized by red light ( $\lambda_{\max} = 525$  nm). Thus, the conformational changes of the bile pigment chromophore brought about by isomerization of the stilbene double bond correspond presumably to the changes which are observed on denaturation and renaturation of the phycobiliproteins.

As a matter of fact, the light absorption of the blue biliverdin derivative **8f** and of its magenta isomer **9f** strikingly differs as in the natural pigments (see Fig. 6). Nevertheless, **9f** absorbs in the visible range at the same frequency as phycoerythrin, whose chromophore is three C=C bonds shorter. Thus it becomes apparent, that twisting of the chromophore in the «stretched» conformation equals a shortening of the conjugated system, a feature which accounts for the different absorption maxima of one and the same chromo-

phore in natural phycobiliproteins, depending on the protein surroundings (vide supra). Moreover, whereas a well-resolved <sup>1</sup>H-NMR spectrum of **8f** could be obtained at room temperature, only broad signals are observed in the case of **9f** at +25 to -45 °C, in CDCl<sub>3</sub>, thus indicating that rotation around the exocyclic formal  $\sigma$ -bonds of the bile pigment chromophore in the latter compound is strongly hindered by the strain imposed by the *p, p'*-diphenylstilbene spacer moiety. In order to investigate the influence of strain on the UV/VIS and NMR spectra of «stretched» bile pigment molecules, a series of (*E*)-bilindionostilbenoparacyclophanes (**9a–9c**) was synthesized as depicted in Fig. 7. As expected, the maximum of the absorption band of the biliverdin chromophore, in the visible range, is shifted to longer wavelengths on elongation of the aliphatic chains which link the bile pigment molecule to the spacer moiety. This bathochromic shift is more pronounced, however, when compounds **9c** and **9f** are compared, than within the homologous series **9a–9c** (cf. Fig. 6).

In agreement with theoretical calculations<sup>[41]</sup>, the absorption of the «stretched» bile pigment chromophores, in the UV range, is extremely weak (cf. Fig. 8). On the other hand, the ratio of the absorption in the visible and UV range decreases regularly with increasing length of the connecting aliphatic chains (cf. Table 1).

As a matter of fact, the gain of energy caused by the transition of the bile pigment molecule from the energetically more favorable helical-shaped conformation in the *Z*-isomer<sup>[45]</sup> to a «stretched» conformation in the *E*-isomer seems to be balanced, to some extent, by the difference of energy between the *Z*- and *E*-isomers of the *p, p'*-diphenylstilbene moiety. Actually, photoisomerization experiments which were carried out with compounds **8d**, **8e**, and **8g** pointed out that, at least qualitatively, the above condition has to be met in order to «stretch» the bile pigment molecule. Thus, bilindionostilbenoparacyclophane **8g** in which two acetic (instead of propionic) acid residues link the bile pigment with the spacer moiety do not photoisomerize under the same conditions used for **8f** al-

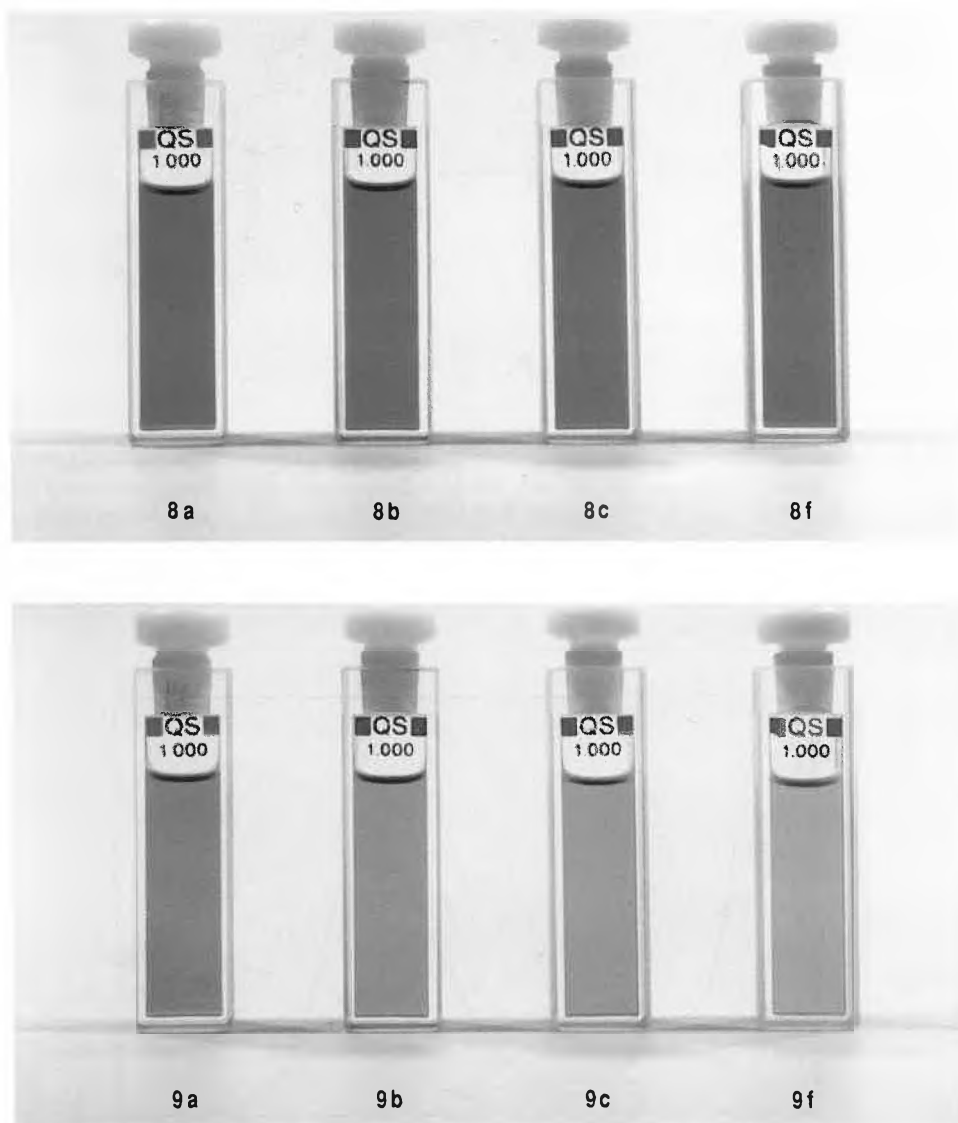


Fig. 6. Differences in coloration of (*E*)-bilindionostilbenoparacyclophanes **9a–c** and **9f** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution ( $3 \cdot 10^{-3}$  M). Above, the corresponding (*Z*)-isomers.

<sup>\*</sup> According to Vögtle et al.<sup>[40]</sup> the systematic name of **9f** is: 10,15,16,21,22,28-hexamethyl-46-octyl-2,3,2-dioxo-3,31-dioxo-[5](2,18)-1,19-[21*H*,23*H*,24*H*]bilindionof[5]paracyclo[0](4,4')-stilbeno[0]paracyclophane. Throughout this account the generic name bilindionostilbenoparacyclophane will be used.

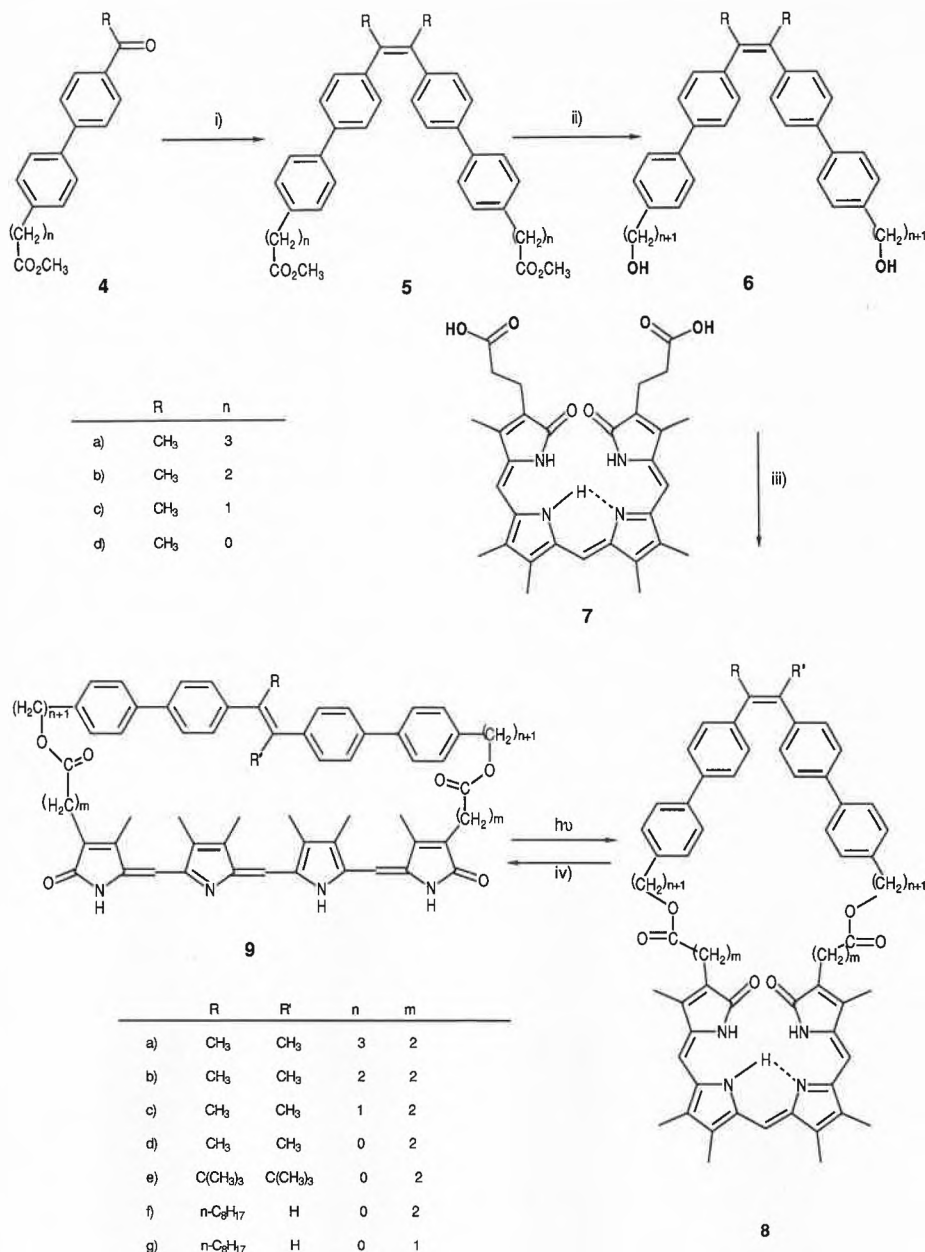


Fig. 7. A short synthesis of bilindionostilbenoparacyclophanes from biphenyl-ketone derivatives: i)  $TiCl_4/Zn$  in dioxane, refl. for 6 h; ii)  $LiAlH_4$  in tetrahydrofuran at room temperature; iii) dicyclohexylcarbodiimide and 4-dimethylaminopyridine in dichloromethane at room temperature for 72 h (cf. [41]); iv) high-pressure Hg lamp in benzene ( $8 \cdot 10^{-5} M$ ) for 10 min. The *Z*- and *E*-isomers were separated by chromatography on  $Al_2O_3$  (Woelm N, activity grade Super I) with ethyl acetate/dichloromethane (4:1), then gradient elution with dichloromethane containing isopropanol (2–5%).

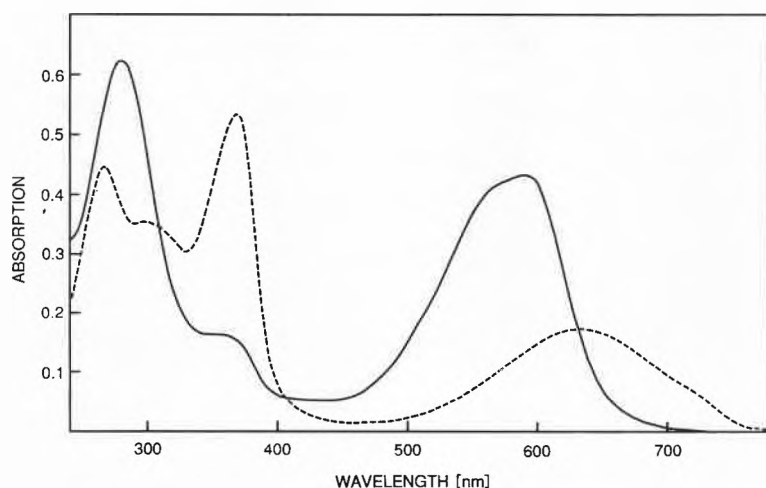


Fig. 8. UV/VIS spectra of **8c** (---) and **9c** (—) in  $CH_2Cl_2$  solution ( $10^{-5} M$ ).

though the stilbene moiety is the same in both compounds. Likewise, the yield of **9d**, isolated after photoisomerization of the *Z*-isomer **8d**, is less than 5%, whereas in the homologous series **8a–8c** the corresponding yields amount to 50–60%. As, under the same conditions, the photoisomerization of **8f**, in which the length of the connecting aliphatic chains is the same as in **8d**, yields a mixture of the *Z*- and *E*-isomers in the ratio of 2:1 [39], it may be inferred that the enthalpy for *Z/E* isomerization of the  $\alpha, \alpha'$ -dimethylstilbene moiety of **8d** is smaller than that of the octyl derivative in **8f**. This is in agreement with the free-enthalpy differences for the *E*- and *Z*-isomers of  $\alpha$ -methylstilbene and  $\alpha, \alpha'$ -dimethylstilbene ( $\Delta(\Delta G^0) = 0.83 \pm 0.02$  and  $0.23 \pm 0.2$  kcal/mol, respectively) reported by Fischer et al. [42].

The above considerations do not take into account, however, the energy which is really necessary in order to «stretch» the biliverdin chromophore. Actually, as force field calculations show, the conversion of the energetically most favorable helical-shaped conformer, i.e. with 5*Z*,10*Z*,15*Z* geometry at the exocyclic double bonds and 5*sp*,10*sp*,15*sp*<sup>\*)</sup> conformations at the exocyclic formal single bonds, into a fairly linear conformer (e.g. *Z,Z,Z*; *ac,sp,ac*) requires about 11.4 kcal/mol [44], a figure which exceeds largely the energy which can be liberated by *Z/E* isomerization of the stilbene chromophore. Most likely, irradiation of the bile pigment chromophore during the photoisomerization of the stilbene double bond contributes to the «stretching» of the former. In this case, indeed, photoisomerization at the exocyclic double bonds of the bile pigment molecule is, in principle, possible, so that «stretched» conformations may be obtained with considerably less energy demand, or even with energy gaining (see also Ref. [45]). Accordingly to this hypothesis, monochromatic irradiation of **8c** at  $\lambda_{max} = 290$  nm proved to be inefficient for its transformation into the *E*-isomer. As the <sup>1</sup>H-NMR spectra of derivatives **9a–9c** are well resolved, studies directed to the elucidation of the actual geometry of their bile pigment chromophores are, at present, in progress.

Particularly interesting in this connection proved to be compound **8e**. As both (*Z*)- $\alpha, \alpha'$ -di-*tert*-butyl-stilbene [46] and its *p,p'*-diphenyl derivative isomerize nearly quantitatively to the corresponding (*E*)-isomers on heating at 140–160 °C in nitrobenzene, it was expected that bilindionoparacyclophane **8e** would likewise yield the corresponding *E*-isomer **9e** under similar conditions. Actually, however, no

\*) According to the IUPAC rules (E-5.6) for the nomenclature of conformational isomers [43], conformations are described as synperiplanar (*sp*), synclinal (*sc*), anticlinal (*ac*), or antiperiplanar (*ap*) according as the torsion angle subtended by the two planes defined by the set of atoms N-C-C-N is within  $\pm 30^\circ$ ,  $\pm 60^\circ$ ,  $\pm 120^\circ$ , or  $\pm 180^\circ$ , respectively.

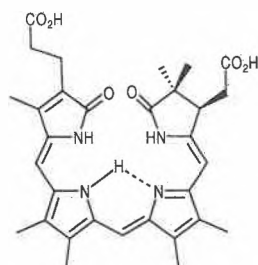
change in the UV/VIS spectrum of **8e** could be observed after heating in xylene, dimethylformamide or hexamethylphosphoric triamide (HMPTA) solutions for 12 h at 135°C. Apparently, the necessary energy to «stretch» the biliverdin chromophore of **8e** is not compensated by the gain of enthalpy for *Z/E* isomerization of the stilbene moiety, which may be estimated at about  $\Delta(\Delta H^0) = 4.8$  kcal/mol according to the value determined experimentally for  $\alpha, \alpha'$ -di-*tert*-butylstilbene<sup>[46]</sup>. Under the same conditions, however, the *E*-isomer **9e** which was obtained by reaction of **7** with (*E*)-*p, p'*-bis(4-bromomethyl-phenyl)- $\alpha, \alpha'$ -di-*tert*-butylstilbene in HMPTA solution at high dilution<sup>[47]</sup>, was entirely transformed into **8e** within 15 min.

#### 4. Conclusions and Outlook

Although not fluorescent, the bridged biliverdin derivatives so far investigated imitate the spectral properties of phycobiliproteins in solution: the *Z*-isomer allows the energetically more favorable helical-shaped conformation of the bile pigment chromophore, the *E*-isomer, on the contrary, forces the latter in a «stretched» conformation, which is characterized by a considerable enhancement of the extinction of its visible absorption band at the expense of the absorption in the near-UV range.

In contrast to the relative stabilization of «stretched» bile pigment molecules in some solvents (e.g. HMPTA<sup>[48]</sup>), the constraint imposed by the rigid spacer moiety of the bilindionostilbeneparacyclophanes enables to investigate the spectroscopic and chemical properties of a complete population of «stretched» bile pigment chromophores.

Moreover, bilindionostilbeneparacyclophanes are versatile models for the protein-bounded chromophores in native phycobiliproteins. The degree of strain of the «stretched» bile pigment molecules can be adjusted by the length of the aliphatic chains connecting the stilbene and bile pigment chromophores. Both the structures of the *p, p'*-diphenylstilbene and bilindione moieties can be widely varied, so that, particularly, weak interactions between both chromophores (e.g. via hydrogen bonding with suitable proton acceptor sites in the spacer moiety) may be investigated. At present, the syntheses of a series of bilindionostilbeneparacyclophanes bearing the bile pigment *rac*-**10**<sup>[49]</sup> as a more appro-



10

Table 1. UV/VIS spectra of bilindionostilbeneparacyclophanes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10<sup>-5</sup> M).

Compound	8 ( <i>Z</i> )		9 ( <i>E</i> )		$\frac{Q(\epsilon_{\text{VIS}}^*/\epsilon_{\text{UV}}^*)}{Z}$	
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{a)}$	lg $\epsilon$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{a)}$	lg $\epsilon$	<i>Z</i>	<i>E</i>
a	632*	4.28	588*	4.58	0.30	1.84
	366*	4.81	366*	4.31		
	301	4.61	279	4.90		
	266	4.65				
b	626*	4.27	590*	4.66	0.32	4.84
	367*	4.77	361*	3.98		
	301	4.60	281	4.87		
	266	4.67				
c	626*	4.23	589*	4.63	0.32	5.88
	367*	4.72	362*	3.87		
	301	4.55	281	4.79		
	266	4.65				
d	610*	4.28			0.36	—
	367*	4.72				
	302	4.62				
	266	4.75				
e	623*	4.23	588*	4.69	0.30	3.53
	367*	4.75	364*	4.16		
	290	sh	286	4.79		
	259	4.74				
f	608*	4.32	559*	4.54	0.50	2.60 <sup>bl</sup>
	368*	4.62	(345) <sup>*b)</sup>	(4.12) <sup>b)</sup>		
	306	4.51	317	4.62		
	265	4.66				
g	607*	4.36			0.49	—
	368*	4.67				
	302	4.57				
	263	4.71				

<sup>a)</sup> The absorption of the bile pigment chromophore is indicated by an asterisk. <sup>b)</sup> Calculated from the difference spectra (cf. [39]).

appropriate model for the 2,3-dihydrobilindione chromophore of C-phycocyanin is in progress.

*Acknowledgement:* Financial support of this work by the Swiss National Science Foundation (Project No. 2.278-0.86) is gratefully acknowledged.

Received: August 11, 1988 [FR 57]

- [1] J. M. Olsen, *Science* 168 (1970) 438.
- [2] D. A. Bryant, *J. Gen. Microbiol.* 128 (1982) 835.
- [3] J. O. Nagy, J. E. Bishop, A. V. Klotz, A. N. Glazer, H. Rapoport, *J. Biol. Chem.* 260 (1985) 4864, and references given therein.
- [4] W. J. Cole, D. J. Chapman, H. W. Siegelman, *Biochemistry* 7 (1968) 2929.
- [5] H. L. Crespi, U. Smith, J. J. Katz, *Biochemistry* 7 (1968) 2232.
- [6] D. J. Chapman, W. J. Cole, H. W. Siegelman, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5976.
- [7] H. L. Crespi, J. J. Katz, *Phytochemistry* 8 (1969) 759.
- [8] W. Rüdiger, P. O'Carra, *Eur. J. Biochem.* 7 (1979) 509.
- [9] W. Rüdiger, P. O'Carra, C. O'h Eocha, *Nature (London)* 215 (1967) 1477.
- [10] A. Gossauer, W. Hirsch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* (1974) 1496.
- [11] A. Gossauer, R.-P. Hinze, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 283.
- [12] A. Gossauer, E. Klahr, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2243.
- [13] A. Gossauer, J.-P. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5928.
- [14] C. Pasquier, A. Gossauer, W. Keller, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 2098.
- [15] J. C. Lagarias, A. N. Glazer, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5030.
- [16] R. W. Schoenleber, S.-L. Leung, D. J. Lundell, A. N. Glazer, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4072.
- [17] J. E. Bishop, H. Rapoport, A. V. Klotz, C. F. Chan, A. N. Glazer, P. Füglistaller, H. Zuber, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 875.
- [18] E. Gantt, *BioScience* 25 (1975) 781.
- [19] R. B. Wildman, C. C. Bowen, *J. Bacteriol.* 117 (1974) 866.
- [20] E. Mörschel, E. Koller, K. P. Wehrmeyer, H. Schneider, *Cytobiologie* 16 (1977) 118.
- [21] D. A. Bryant, G. Guglielmi, N. Tandeau de Marsac, A.-M. Castets, G. Cohen-Bazire, *Arch. Microbiol.* 123 (1979) 113.
- [22] M. Nies, W. Wehrmeyer, *Arch. Microbiol.* 129 (1981) 374.
- [23] T. Schirmer, W. Bode, R. Huber, W. Sidler, H. Zuber, *J. Mol. Biol.* 184 (1985) 257.
- [24] T. Schirmer, R. Huber, M. Schneider, W. Bode, M. Müller, M. L. Hackert, *J. Mol. Biol.* 188 (1986) 651.
- [25] A. N. Glazer, *Biochim. Biophys. Acta* 768 (1984) 29.
- [26] P. Freidenreich, G. S. Apell, A. N. Glazer, *J. Biol. Chem.* 253 (1978) 212.
- [27] G. Franck, W. Sidler, H. Widmer, H. Zuber, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 359 (1978) 1491.
- [28] W. Sidler, J. Gysi, E. Isker, H. Zuber, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 362 (1981) 611.
- [29] P. Füglistaller, F. Suter, H. Zuber, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 364 (1983) 691.
- [30] G. Blauer, G. Wagnière, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1949.
- [31] H. Falk, H. Gsaller, E. Hubauer, N. Müller, *Monatsh. Chem.* 116 (1985) 939, and references given therein.
- [32] M. Bois-Choussy, M. Barbier, *Heterocycles* 9 (1978) 677.
- [33] H. Scheer, W. Kufer, *Z. Naturforsch. C* 32 (1977) 513.
- [34] G. F. W. Searle, J. Barber, G. Porter, C. J. Tredwell, *Biochim. Biophys. Acta* 501 (1978) 246.
- [35] F. W. J. Teale, R. E. Dale, *Biochem. J.* 116 (1970) 161.
- [36] B. Zickendath-Wendelstadt, J. Friedrich, W. Rüdiger, *Photochem. Photobiol.* 31 (1980) 367.
- [37] S. Siebzehrnühl, R. Fischer, H. Scheer, *Z. Naturforsch. C* 42 (1987) 258.

- [38] J. Grabowski, E. Gantt, *Photochem. Photobiol.* 28 (1978) 39.  
 [39] P. Nesvadba, A. Gossauer, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6545.  
 [40] F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* 26 (1970) 5847.  
 [41] A. Hassner, V. Alexanian, *Tetrahedron Lett.* 19 (1978) 4475.  
 [42] G. Fischer, K. A. Muszkat, E. Fischer, *J. Chem. Soc. (B)* (1968) 1156.  
 [43] *Pure Appl. Chem.* 45 (1976) 13.  
 [44] H. Falk, N. Müller, *Tetrahedron* 39 (1983) 1875.  
 [45] H. Falk, N. Müller, *Monatsh. Chem.* 112 (1981) 791.  
 [46] D. Lenoir, J. E. Gano, J. McTague, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5339.  
 [47] P. Nesvadba, A. Gossauer, unpublished results.  
 [48] H. Falk, N. Müller, S. Wansch, *Monatsh. Chem.* 116 (1985) 1087.  
 [49] H. Falk, K. Grubmayr, K. Magauer, N. Müller, U. Zrunek, *Isr. J. Chem.* 23 (1983) 187.

# Intermediatfilamente im Cytoskelett und Struktur der Wolle\*\*

Helmut Zahn\*

«From the hairs on our head to the soles of our feet, our bodies are composed of cells rich in intracellular fibrous proteins called intermediate filaments (IF): a complex group of 30 or so keratins of 40–70 kd in epithelia; a single protein desmin of 52 kd in muscle; a single protein vimentin of 53 kd in cells of mesenchymal origin; glial fibrillary acidic protein (GFAP), a single protein of 50 kd in astroglia; and a triplet of neurofilament proteins, NF-L, NF-M, NF-H in neuronal cells». This introduction to the review «The Molecular Biology of Intermediate Filaments» written 1985 by Steinert et al.<sup>[1a]</sup>, starts with the hairs on our head, but hair and sheep wool, so-called «hard keratins», were only recently accepted as full members of the IF-family, although decisive criteria for the membership such as diameter of the filaments (7–11 nm), supercoiled  $\alpha$ -helical structure, and molecular weight of the proteins subunits have been fulfilled by wool and other keratin fibres. When  $\alpha$ -keratins were finally recognized by sequence comparison as intermediate filaments in 1982 by Geisler and Weber<sup>[2a]</sup> the lack of reconstitution of isolated microfibrillar proteins from wool in filaments in vitro posed a special problem as all other proteins of this family readily form filaments. By adopting a new procedure for preparing wool proteins and hair proteins without carboxymethyl groups, it was possible to achieve polymerization in vitro in dilute solutions into filaments that have the same structure as the in situ keratin filaments in wool and hair. These results open the way for a more sophisticated analysis of the chemical quality of wool and hair by assessing the yield and geometry of reconstituted filaments.

## 1. Einführung

Was könnte einen Chemiker dazu veranlassen, sich mit Fragestellungen der heutigen Zellbiologie vertraut zu machen, die ausserhalb der stürmischen Entwicklung der DNA-Rekombination liegen? Vielleicht sind es die Moleküle des Zellskeletts

und unter ihnen die erst vor wenigen Jahren identifizierten Intermediatfilamente, die gegenwärtig nicht nur von Zellbiologen, sondern auch von Medizinern und Proteinchemikern intensiv erforscht werden.

Im folgenden werden zunächst das Cytoskelett und seine drei Fasersysteme, besonders die Intermediatfilamente, vorgestellt. Danach wird die Frage beantwortet, was die Intermediatfilamente im Cytoskelett der lebenden Zelle mit den fibrillären Proteinstrukturen in den ausgetrockneten, verhornten Cortezellen der Schafwolle und des Menschenhaars zu tun haben. Schliesslich wird gefordert, dass altvertraute Modellvorstellungen und die zugehörige Nomenklatur revidiert werden.

\* Korrespondenz: Prof. Dr. H. Zahn  
Deutsches Wollforschungsinstitut  
an der RWTH Aachen  
Veltmanplatz 8  
D-5100 Aachen  
(Bundesrepublik Deutschland)

\*\* Nach einem Vortrag an der ETH Zürich beim Festcolloquium anlässlich des Rücktritts von Prof. Dr. Heinrich Zollinger am 27. März 1987.



Helmut Zahn: Geboren 1916 in Erlangen, Bayern. Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe; Dr.-Ing. 1940. Forschungsassistent (1940–1949) in Heidelberg und Badenweiler; Habilitation 1948 in Heidelberg; 1949–1957 Privatdozent und ausserplanmässiger Professor am Chemischen Institut der Universität Heidelberg. 1957–1984 Professor für Textilchemie und Makromolekulare Chemie an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) in Aachen; 1952–1985 Direktor des Deutschen Wollforschungsinstituts in Aachen. – Zahlreiche Publikationen auf dem Gebiet der Textilchemie von Wolle, Seide und synthetischen Fasern; über chemische Modifizierung und «cross-linking» von Proteinen; Synthese von Peptiden und Proteinen (Insulin, Proinsulin).

## 2. Die Intermediatfilamente (IF), eine neue Familie von Strukturproteinen im Cytoskelett

Die Begriffe Cytoskelett und seine fibrillären Proteinstrukturen wurden von Koszka<sup>[1]</sup> wie folgt erklärt: «Früher stellte man sich das Cytoplasma als amorphe, kolloidale Lösung vor, in welcher der Zellkern und die Zellorganellen frei beweglich suspendiert sein sollten. Diese Vorstellung musste von der modernen Zellbiologie aufgegeben werden. Man weiss heute, dass eine eukaryotische Zelle eine ganz spezifische Architektur hat und von hochgeordneten Proteinfibrillen durchzogen ist. Diese strukturieren das Cytoplasma, indem sie den Aufenthaltsort des Zellkerns und vieler Organellen bestimmen. Als Stützelemente verleihen sie der Zelle zusätzlich ihre charakteristische Gestalt. Diese fibrillären Proteinstrukturen stehen miteinander in dynamischer Wechselwirkung und bilden ein – ständigen Veränderungen unterworfenes – Netzwerk, das sogenannte Cytoskelett. Nach der klassi-

schen Definition gehören zum Cytoskelett diejenigen Proteinstrukturen einer Zelle, die mit Detergentien nicht extrahierbar sind. Heute unterscheidet man drei Hauptelemente: die Mikrotubuli, die intermediären Filamente und die Mikrofilamente oder Actinfilamente. Sie sind Polymere, die aus Proteinuntereinheiten gebildet werden und die ihren Polymerisationsgrad und ihre Vernetzung untereinander und mit anderen Zellstrukturen auf ein entsprechendes Signal hin verändern können. Auf diese Weise werden durch das Cytoskelett die verschiedenen Formen der Zellbewegung einschliesslich der Mitose, der cytoplasmatischen Strömung, der Organellenbewegung, der Cytokinese, Phagozytose und Sekretion gesteuert. Der Begriff Cytoskelett wird heute sowohl für Muskel- als auch Nichtmuskelzellen verwendet und schliesst sämtliche Proteine ein, die am Aufbau des cytoplasmatischen Netzwerkes beteiligt sein können.»

Intermediat-Filamente hat man in so gut wie allen Zelltypen von Wirbeltieren gefunden. Aufgrund ihrer biochemischen und immunologischen Eigenschaften werden sie in sechs Gruppen eingeteilt (Tabelle 1).

Gemeinsam ist den intermediären Filamenten eine ähnliche Morphologie. Im Elektronenmikroskop erscheinen sie als lange, unverzweigte Strukturen mit Durchmessern zwischen 7 und 11 nm. Daher leitet sich auch der Name «10nm-Filamente» ab. Weiters gehören zu den gemeinsamen charakteristischen Eigenschaften die Unlöslichkeit in höher konzentrierten Salzlösungen und in nicht-denaturierenden Tensidlösungen und in nicht-denaturierenden Tensidlösungen. Extrahiert man mit denaturierenden Mitteln, z.B. Harnstofflösungen, gegebenenfalls unter Zusatz von disulfidspaltenden Agentien, dann depolymerisieren die Filamente über Zwischenstufen bis zu den löslichen monomeren Proteinuntereinheiten. Aus den Lösungen polymerisieren die Untereinheiten, wenn man den Extraktionspuffer verdünnt und optimale Reaktionsbedingungen einstellt. Man nennt diese zu Filamenten führende Polymerisation auch Selbstorganisation, Self-assembly, Rekonstitution, Fibrillenkristallisation.

Obwohl die Proteinuntereinheiten der intermediären Filamente im Molekulargewicht und in der Aminosäuresequenz (Primärstruktur) von Zelltyp zu Zelltyp verschieden sind, enthalten alle eine zentrale stäbchenförmige Domäne mit  $\alpha$ -Helixstruktur (Sekundärstruktur), die in Kettenlänge und Aminosäuresequenz einen hohen Homologiegrad aufweist. Die chemischen Unterschiede sind hauptsächlich in den nicht-helicalen C- und N-terminalen Domänen lokalisiert (vgl. Fig. 1).

Aus der  $\alpha$ -helicalen Struktur der zentralen Stäbchen resultiert eine weitere gemeinsame Eigenschaft der Proteinuntereinheiten, die Dimerisierung zu einem zweisträngigen superhelicalen («coiled coil») Seil (vgl. Fig. 2).

Nach dem Homologiegrad innerhalb

Tabelle 1. Intermediatfilamente (IF) und ihre Proteinuntereinheiten<sup>[2]</sup>.

Name	Zelluläre Herkunft	Proteinuntereinheiten		Unterfamilie (Typ)
		Anzahl	Molekulargewicht in Kilodalton (kd)	
Cytokeratin-Filamente	Epithelzellen	19	40-70	I, II
Keratin-Filamente	Wolle, Haare, Nägel	8	40-70	I, II
Desmin-Filamente	Muskelzellen	1	53	III
Vimentin-Filamente	Mesenchymzellen	1	57	III
Neuro-Filamente	Neuronen	3	70-210	IV
Glia-Filamente	Gliazellen	1	55	III
Lamin-Filamente	Zellkern	3	60-70	

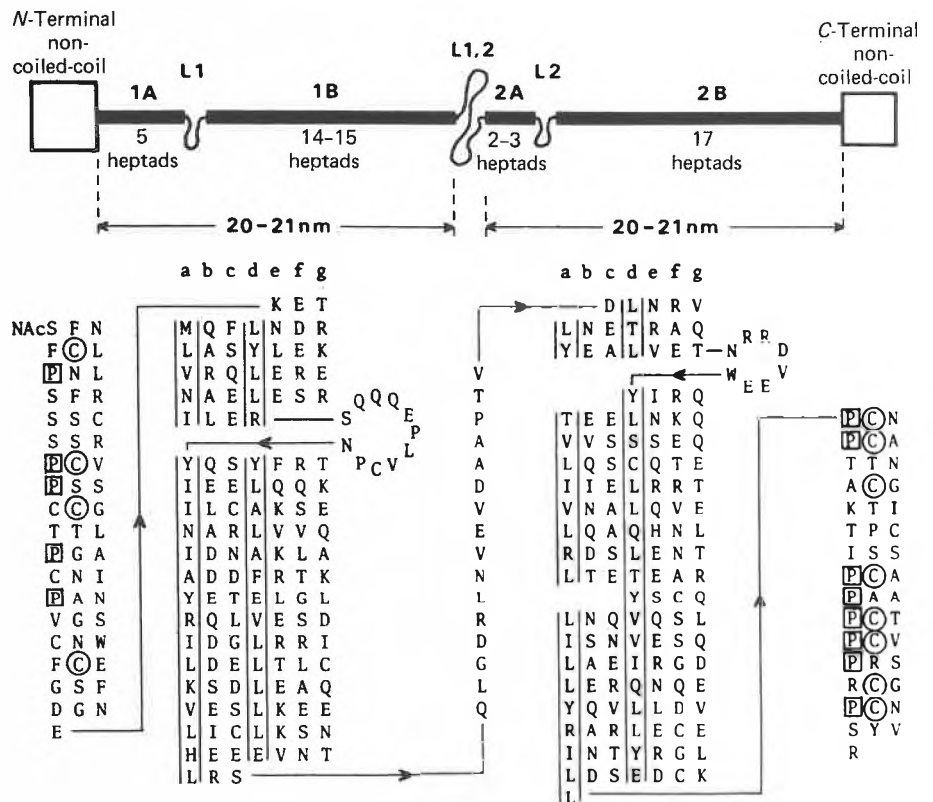


Fig. 1. Primärstruktur und postulierte Sekundärstruktur einer einzelnen Proteinuntereinheit eines Intermediat-Filaments am Beispiel des Wollproteins 8c-1. Die superhelicalen Segmente (1A, 1B, 2A, 2B) sind durch dicke Linien gekennzeichnet, die terminalen cystin- und prolinreichen Segmente sind als Quadrate wiedergegeben. Unregelmässige Linien bezeichnen den Verlauf der Proteinkette in den Linker-Segmenten L1, L12, L2. In den terminalen nicht-helicalen Segmenten sind die Prolin- und Cystinreste durch Quadrate bzw. Kreise gekennzeichnet. Die Aminosäurereste in den zentralen superhelicalen Stäbchen, welche in den Positionen a und d angeordnet sind (Heptadensequenz), werden von geraden Linien flankiert. (Nach Dowling et al.<sup>[3]</sup>, reprinted by permission of the Biochemical Society, London).

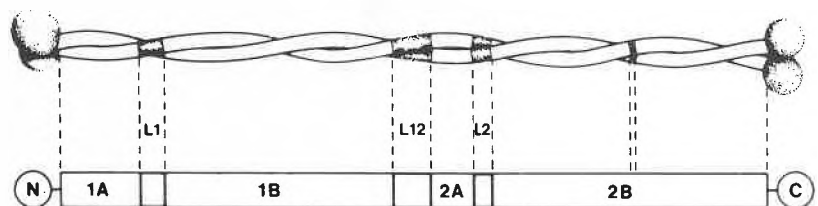


Fig. 2. Schematische Darstellung eines «Moleküls» aus zwei Proteinuntereinheiten eines Intermediat-Filaments. Die endständigen nicht-helicalen Domänen am N- und am C-Terminus sind als schattierte Kugeln wiedergegeben. Dazwischen befindet sich eine stäbchenförmige Domäne aus vier superhelicalen Segmenten (1A, 1B, 2A und 2B). Jedes Segment besteht aus einem linksgängigen, zweisträngigen Superhelix-Seil. Die Segmente L1, L12 und L2 unterbrechen die regelmässige Superhelix und verbinden die superhelicalen Segmente. Im Zentrum von Segment 2B ist die Heptadensequenz unterbrochen, weshalb es zu einer Störung der Seilstruktur kommen muss. (Nach Parry et al.<sup>[4]</sup>, reproduced by permission of Butterworth & Co Ltd.).

der Stäbchendomäne lassen sich die einzelnen IF-Proteinketten in vier Klassen einteilen, die man als Typ I, II, III und IV bezeichnet: Cytokeratin-Filamente enthalten sowohl «saure» Typ I-Ketten ( $pI < 5.5$ ) als auch «neutral-basische» Typ II-Ketten ( $pI > 6$ ); Desmin-Vimentin- und Glia-Filamente bestehen nur aus Typ III-Ketten; Neuro-Filamente enthalten nur Typ IV-Ketten (vgl. Tabelle 1).

Gemeinsam ist allen IF-Proteinketten eine hochkonservierte Aminosäuresequenz im Segment 1A und eine andere am C-terminalen Ende des Segments 2B. Ausserdem enthalten Segment 1B und Segment 2 (= 2A + L2 + 2B) eine hochsignifikante Periode von 9.55 und 9.84 Aminosäureresten in der Reihenfolge von anionischen sowie kationischen Seitenkettenresten. So können sich periodische Salzbrücken zwischen kationischen und anionischen Seitenketten bilden; derartige regelmässig angeordnete Salzbrücken stabilisieren die Aggregate aus den Molekülen und führen zu spezifischen axialen räumlichen Beziehungen zwischen den Molekülen<sup>[9]</sup>.

Dass sich zwei «Moleküle», also die Dimere von Fig. 2, zu Tetrameren aggregieren, haben als erste *Ahmadi* und *Speakman*<sup>[6]</sup> mit der Methode der covalenten Verbrückung der Einzelketten in den Kettenaggregaten nachgewiesen.

Aber die Frage, wie diese Tetramere im einzelnen aufgebaut sind, ist ebensowenig geklärt wie die Struktur eines kompletten, aus vielen tausend Tetrameren zusammengesetzten Intermediatfilaments. Im Querschnitt kommen auf ein Filament wahrscheinlich 8 Tetramere oder 16 Dimere oder 32 Proteinketten. Ein IF mit einer Länge von z.B. 40000 nm<sup>[16]</sup> müsste sodann aus ca. 6400 Tetrameren bestehen, wenn man als Länge eines Tetramers 50 nm annimmt.

### 3. Eingliederung der Mikrofibrillen der Wolle als Untergruppe der Cytokeratine in die IF-Familie

Die Cytokeratine bilden die grösste Gruppe in der IF-Familie (Tabelle 1). Warum hat man die Faserkeratine in Wolle und Humanhaar nicht der IF-Familie zugeordnet, obschon die seit 1941 bekannten<sup>[7]</sup> Mikrofibrillen folgende Kriterien für Intermediatfilamente erfüllen:

- Der Durchmesser der Mikrofibrillen in der Wolle beträgt etwa 7 nm<sup>[8]</sup>.
- Wolle, Haare und andere harte keratinisierte Gewebe liefern ein charakteristisches  $\alpha$ -Röntgenogramm<sup>[9]</sup>. Schon 1950 erkannten *Pauling* und *Corey*<sup>[10]</sup>, dass eine helicale Anordnung der Aminosäurereste, später  $\alpha$ -Helix genannt, im  $\alpha$ -Keratin vorliegt.
- Um den Röntgenreflex auf dem Meridian von  $\alpha$ -Keratinaufnahmen von 0.515 nm zu erklären, wurde eine zusätzliche Verschraubung der Helices unter Bildung einer Superhelix («coiled coil») von *Crick*<sup>[11]</sup> sowie *Pauling* und *Corey*<sup>[10]</sup>

vorgeschlagen.

- Auch das *zweisträngige  $\alpha$ -Helixseil* wurde bereits damals als Modell für die Quartärstruktur der Proteinuntereinheiten in Wolle diskutiert: Ein Paar (Dimer) von «coiled coils» ist so positioniert, dass sich eine «Buckel-Loch» (knob-hole)-Packung der Seitenketten der Proteinkette ergibt. Aus der «coiled-coil»-Geometrie ergibt sich, dass jeder Aminosäurerest dieselbe Umgebung hat wie der siebente Rest vor ihm und der siebente Rest nach ihm<sup>[12]</sup>. In  $\alpha$ -helicalen Regionen zeigen daher *Heptapeptid*-Pseudowiederholungen (a-b-d-d-e-f-g)<sub>n</sub>, das Vorliegen einer «coiled-coil»-Seilstruktur an, wobei die Positionen a und d von apolaren Aminosäureresten eingenommen werden.
- Schliesslich war schon lange bekannt<sup>[13]</sup>, dass die Molekulargewichte der Proteinuntereinheiten, deren Herkunft den Mikrofibrillen (sogenannte schwefelarme Wollproteine) zugeordnet wurde, mit

45000–50000 im Bereich der Molekulargewichte der Cytokeratine liegen.

Die Übereinstimmung der Mikrofibrillen der Wolle mit den Intermediatfilamenten in lebenden Zellen nach Durchmesser, helicaler Struktur und Zusammensetzung aus verwandten Proteinuntereinheiten reichte für eine Eingliederung in die IF-Familie lange nicht aus, weil unter anderem folgende Argumente für grundlegende Unterschiede<sup>[14–16]</sup> sprachen:

- Die Mikrofibrillen der Wolle und anderer Haare sind in toten, keratinisierten, ausgetrockneten, nur noch Zellkernreste enthaltenden, deformierten früheren Keratinocyten enthalten.
- Die «harten» Keratine von Wolle und Humanhaar sind unter Bedingungen, unter welchen sich «weiche» Keratine extrahieren lassen – z.B. 1proz. 2-Mercaptoethanol-Lösung in «Tris»-Hydrochloridpuffer pH 7.4 («Tris» = tris(hydroxymethyl)aminomethan) – nahezu vollständig unlöslich.

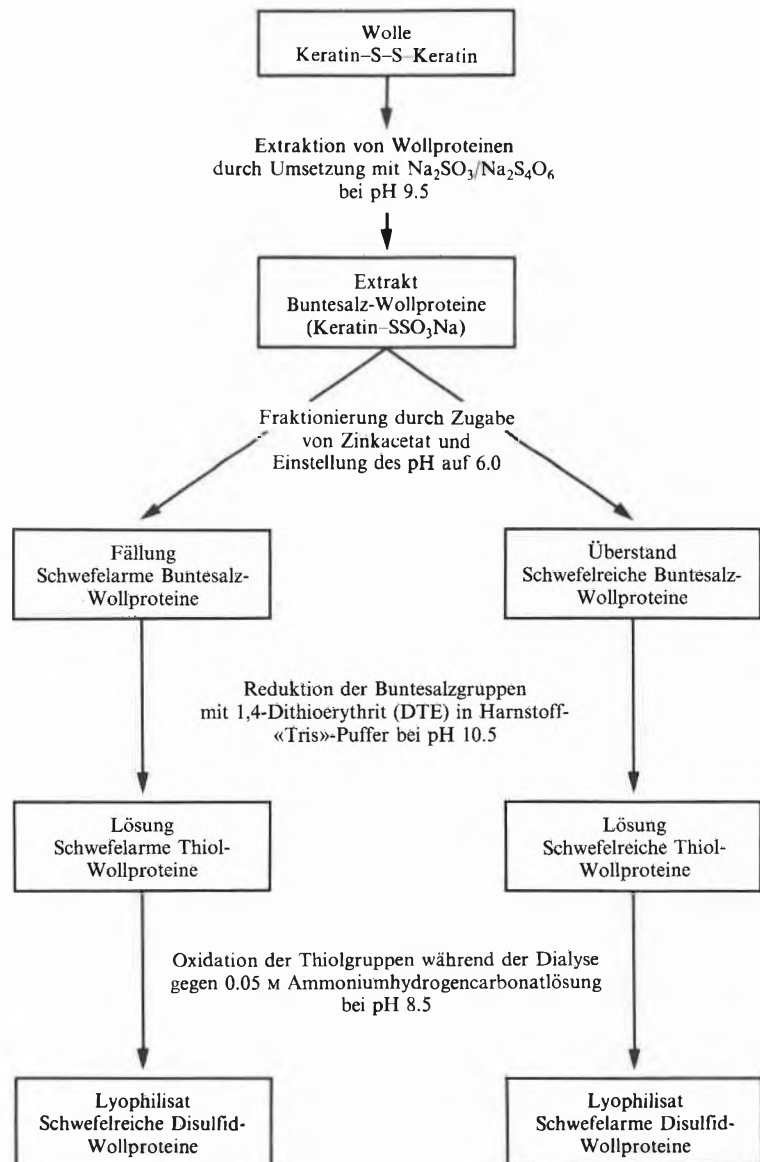


Fig. 3. Gewinnung von schwefelarmen und schwefelreichen Wollproteinen aus Wolle durch oxidative Sulfitylse, Abspaltung der Sulfonatgruppen und Oxidation der Thiolgruppen. (Nach Thomas und Spei<sup>[19]</sup>.)

– Diese Unlöslichkeit hat zu der seit langem üblichen Praxis der Solubilisierung der «harten» Keratine entweder durch proteolytische Digestion oder durch Mercaptoolyse der Disulfidbrücken unter alkalischen Bedingungen und anschließende Carboxymethylierung der dabei gebildeten Thiolgruppen des Keratincysteins geführt. Derartige covalente Modifikationen machen es schwierig, biochemische und immunologische Eigenschaften von «harten» und «weichen» Keratinen zu vergleichen, weil die letzteren ohne solche Modifikationen charakterisiert wurden.

– Obwohl schon 1964 *Matoltsy*<sup>[17]</sup> aus Epidermisextrakten Fasern und einzelne Filamente *in vitro* rekonstituieren konnte, war dies im Falle der Wolle, der Haare oder anderer Hartkeratinfasern offenbar vor 1985 niemandem gelungen. Einen Wendepunkt in der Argumentation für oder gegen eine Eingliederung brachten Publikationen wie die von *Geisler* und *Weber*<sup>[2a]</sup>. Nachdem die Göttinger Zellbiologen am Muskeldesmin die erste vollständige Aminosäuresequenz eines IF-Proteins bestimmen konnten, fanden sie beim Vergleich mit bereits veröffentlichten Partialsequenzformeln für Vimentin, Gliaprotein, Neurofilamentprotein 68000 und zwei Wollproteine 7 und 8 sowie für ein epidermales Protein, dass alle sieben Proteine extensive Sequenzhomologien aufweisen und daher eine komplexe Multigen-Familie, die Intermediatfilament-Proteine bilden. Die «harten» Keratine der Wolle und Haare wurden daher als eine spezielle Un-

tergruppe der Cytokeratine in die Familie der Intermediatfilamente aufgenommen.

Die entscheidende Sequenzhomologie bezieht sich allerdings nur auf den zentralen helicalen Stab, nicht jedoch auf die N- und C-terminalen Domänen; hier unterscheiden sich auch die Hartkeratine von den Cytokeratinen.

#### 4. Selbstorganisation von Filamenten aus Wollproteinen

Etwa zur gleichen Zeit, in der *Geisler* und *Weber*<sup>[2a]</sup> die Wolle- und Haarkeratine als Untergruppe der Cytokeratine in die IF-Familie eingliederten, begründete *Spei*<sup>[18]</sup> sein Forschungsvorhaben, Wollproteine in der Disulfidform herzustellen, mit der Aussage, dass die seit Jahrzehnten gebräuchliche Extraktions- und Carboxymethylierungsmethode zu Wollproteinderivaten führt, welche aufgrund der zusätzlich eingeführten ionogenen Carboxymethylgruppen nicht mehr als Modellsustanzen zur physikalischen Charakterisierung des Mikrofibrillen-Matrix-Komplexes der Wolle geeignet sind. Dieser Nachteil sollte nun dadurch überwunden werden, dass die Proteine aus Wolle durch oxidative Sulfitolyse extrahiert und als *S*-Sulfonate («Buntesalze») in Matrix- und in Mikrofibrillenproteine fraktioniert werden. Die *S*-Sulfonatgruppen der getrennten Wollproteine sollten dann zur Thiolstufe reduziert und die Thiol-Wollproteine

durch Oxidation in Disulfid-Wollproteine umgewandelt werden. An den isolierten, fremdgruppenfreien Wollproteinen sollten Studien über die Wasserdampf- und Tensidsorption sowie thermoanalytische Untersuchungen durchgeführt werden.

Dieses Forschungsprojekt führte zum Erfolg. Bei der oxidativen Sulfitolyse der Cystinbrücken in Wolle bewährte sich Natriumtetrathionat als Oxidationsmittel. Die dabei erhaltenen, in löslicher Form extrahierten *S*-Sulfoproteine ließen sich wie die «klassischen» *S*-Carboxymethylkeratine durch isoelektrische Fällung oder durch Aussalzen mit Zinkacetat bei pH 6 in schwefelarme Buntesalz-Wollproteine als Niederschlag und schwefelreiche Buntesalz-Wollproteine als löslich gebliebener Überstand fraktionieren. Fig. 3 gibt die wichtigsten Arbeitsgänge von der Extraktion aus Wolle, über die Fraktionierung der Buntesalz-Proteine bis zur Gewinnung der Disulfid-Wollproteine wieder<sup>[19]</sup>.

Die auf dem «Buntesalzweg» erhaltenen schwefelarmen Disulfid-Wollproteine besitzen nach Röntgenogramm, NMR-Spektrum und DSC-Kurven eine  $\alpha$ -helicale Struktur, während die schwefelreichen Disulfid-Wollproteine überwiegend  $\beta$ -Strukturen zu enthalten scheinen<sup>[20]</sup>.

Ausgehend von erfolgreichen Versuchen zur Rekonstitution *in vitro* von Keratin-IF der menschlichen Hornhaut<sup>[28]</sup> lag es nahe, die schwefelarmen helicalen Buntesalz-Wollproteine für die Präparation von fremdgruppenfreien Proteinuntereinheiten in der Thiolform einzusetzen und zu prüfen, ob sich aus Lösungen dieser Thiolproteine Wolle-Mikrofibrillen mit 10 nm-Durchmessern auf dem Wege der Selbstorganisation erhalten lassen. Die optimale Bedingung für eine solche Rekonstitution von Intermediatfilamenten *in vitro* ist die Dialyse der Proteine in einem reduzierendem Puffer mit geringer Ionenstärke<sup>[21]</sup>. 1985 führten diese Versuche zum Erfolg<sup>[22]</sup>. Fig. 4 zählt die Arbeitsgänge auf, welche ausgehend von einem Präparat schwefelarmer Buntesalz-Wollproteine über schwefelarme Thiol-Wollproteine schliesslich Wollkeratin-Filamente ergeben. Die Filamente waren 8–10 nm breit und teilweise umeinander gewunden. Vereinzelt wurde eine Substruktur erkannt, auch wurden Filamente von 4 nm Durchmesser gefunden. Als kritische Einflussgrösse erwies sich die Dialysedauer: Nach 16 Stunden konnten lediglich kurze Teilstücke von 4nm-Subfilamenten beobachtet werden. Nach 24 Stunden Dialyse war die Selbstorganisation weiter fortgeschritten, und es waren 10nm-Filamente entstanden (Fig. 5).

Weiters wurde gefunden, dass sich aus «klassischem» *S*-Carboxymethylkeratin (SCMK-A) aus Wolle keine Filamente herstellen lassen, während *S*-carboxymethylierte Hautproteine Filamente bilden. Offenbar stört die mit 4.2 mol% recht hohe Konzentration zusätzlich eingeführter anionischer Gruppen im Falle von SCMK-A die Rekonstruktion bei den sogenannten schwefelarmen Wollproteinen,

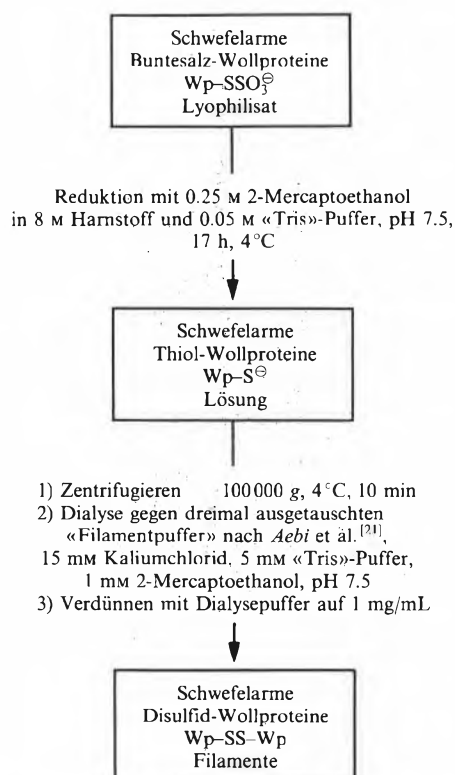


Fig. 4. Rekonstitution *in vitro* von Filamenten durch Reduktion schwefelarmer Buntesalz-Wollproteine zu Thiol-Wollproteinen und Dialyse. (Nach van de Löcht<sup>[23]</sup>.)

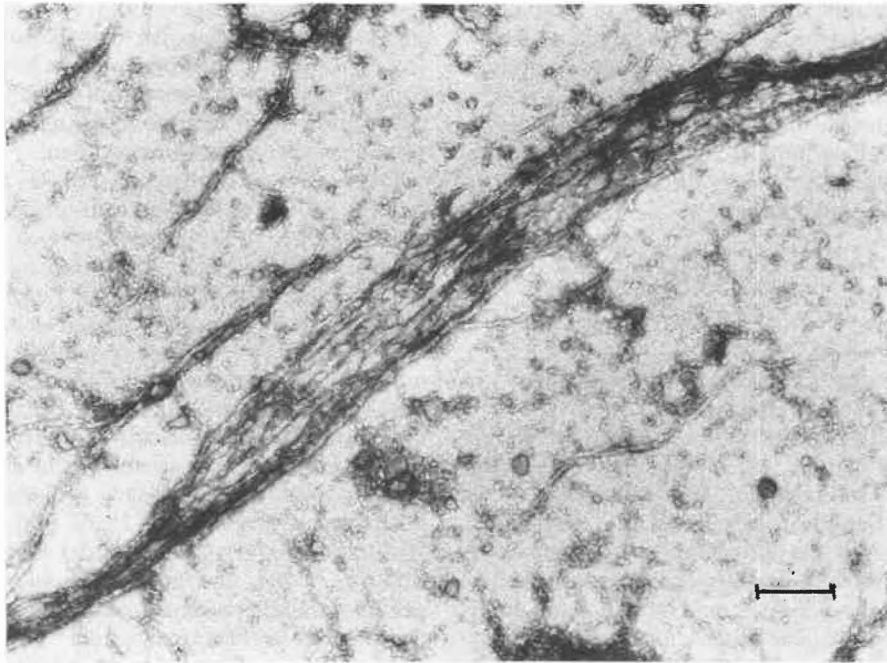


Fig. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahme von rekonstituierten Mikrofibrillen aus schwefelarmen Wollproteinen in der Thiolform<sup>[22, 23]</sup>. Nach Spaltung der S-Sulfonatgruppen in den schwefelarmen Bunesalz-Wollproteinen wurde bei 100000 g zentrifugiert und der Überstand zuerst gegen einen 4M Harnstoffpuffer und dann gegen den Puffer 10 mM «Tris»-HCl, 10 mM 2-Mercaptoethanol, pH 7.5, dialysiert. Die dabei rekonstruierten langen Filamente zeigen den Durchmesserbereich 7–11 nm, der für Intermediatfilamente typisch ist. Vergrößerung 50600 × ; Balkenlänge 200 nm.

während die Hautproteine nur 1.1 mol% S-Carboxymethylgruppen enthalten und somit eine relativ geringe Beladung mit COO<sup>-</sup>-Gruppen aufweisen.

Zusammenfassend ist die Aussage begründet, dass man aus Wolle Filamente rekonstruieren kann, wenn man von reinen, nicht substituierten mikrofibrillären Wollproteinen ausgeht und bei der Aufarbeitung Abbaureaktionen an der Peptidkette vermeidet. Ist hingegen das in den Wollproteinen enthaltene Cystein durch S-Carboxymethylgruppen substituiert, findet keine Aggregation zu Filamenten statt.

Wenngleich diese Versuche nur als Anfang von breiter angelegten Programmen etwa nach dem Vorbild der Arbeit von Steinert et al.<sup>[24]</sup> an Epidermisproteinen angesehen werden dürfen, so wird doch der Anspruch erhoben, dass es erstmalig gelungen ist, *in vitro* 10 nm feine Keratin-Filamente aus schwefelarmen Wollproteinen zu rekonstruieren und damit ein weiteres Kriterium für die Einordnung der Mikrofibrillen der Wolle als Untergruppe der Cytokeratine in der IF-Familie beizusteuern<sup>[25]</sup>.

Über die Bedeutung dieser Ergebnisse schrieb Weber (persönliche Mitteilung in einem Brief vom 26. November 1985): «Attempts to reconstitute wool keratin into filaments *in vitro* have been made for nearly 40 years and they were always negative. This has led to speculations that this structure relatively well characterized by X-ray diffraction patterns, relies *in vivo* on the presence of matrix proteins made at the

same time. When  $\alpha$ -keratins were finally recognized by sequence comparison as intermediate filaments in 1982 the lack of reconstitution posed a special problem as all other proteins of this family readily form filaments *in vitro*».

### 5. Rekonstitution von Mikrofibrillen aus extrahierten Humanhaarproteinen

Die erfolgreiche Rekonstitution von Mikrofibrillen aus Wollproteinen regte zu analogen Versuchen mit Haarproteinen an. Allerdings erschweren die aus bis zu zehn Schichten bestehende Cuticula und der extrem hohe Cystinbrückengehalt der Haarkeratine die Extraktion von Proteinen. Die Cuticula wurde durch Schütteln der Haare in Wasser/Propanol mit Korund-Schleifpulver entfernt und das dabei erhaltene Cortexpräparat mit einem Reduktionsmittel aus 0.05M 1,4-Dithioerythrit (pH 9.45) in 0.05M «Tris» und 8 M Harnstoff 12 Stunden bei 4°C extrahiert<sup>[21]</sup>. Die dabei abgetrennten Haarproteine lagen in der Thiolform vor und wurden durch Zugabe von Natriumsulfit und Natriumtetrathionat (je 0.2M) in 12 Stunden bei 4°C in die Bunesalzderivate umgewandelt. Die einzelnen Operationen bis zum gefriergetrockneten Bunesalz-Haarprotein zeigt Fig. 6.

Das hier angewendete Verfahren via reduktive Extraktion und nachträgliche Einführung der S-Sulfonatgruppen lieferte Haarproteine in Ausbeuten zwischen 25 und 50% vom Haarcortex.

Die Fraktionierung der Bunesalz-Haarproteine in schwefelarme, der den Mikrofibrillen zugeordnete Anteil, und schwefelreiche, der aus der Matrix stammende Anteil, gelang in Anlehnung an die Erfahrungen bei der Trennung der Bunesalz-Wollproteine durch Fällung der schwefelarmen Proteine mit Zinkacetat bei pH 5.8–6.0 (vgl. Fig. 7).

Die Reinheit der Fraktionen wurde mittels Polyacrylamid-Gelelektrophorese

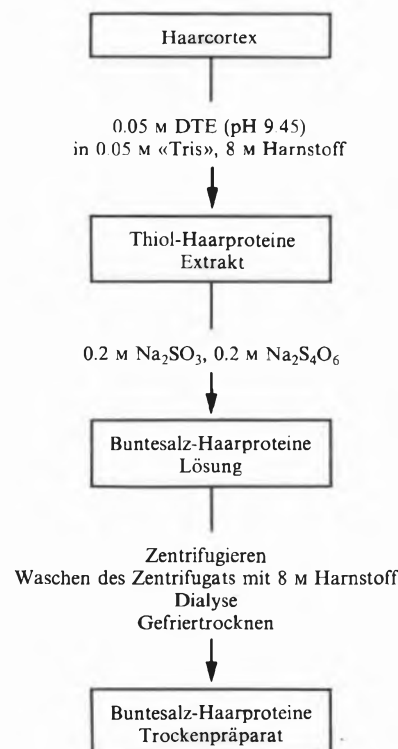


Fig. 6. Isolierung von Proteinen aus Haarcortex und Umwandlung in die Bunesalz-Haarproteine. (Nach Hüsken<sup>[25]</sup>.)

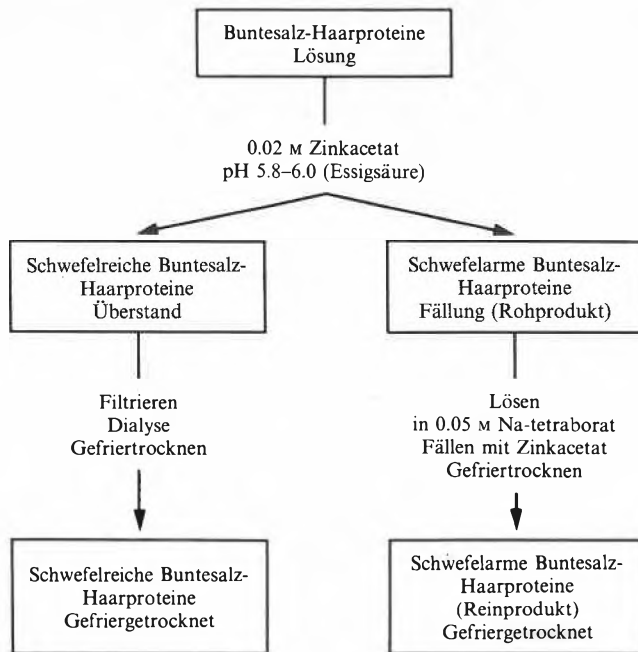


Fig.7. Fraktionierung der Buntesalz-Haarproteine in schwefelarme und schwefelreiche. (Nach Hüsken [25].)

und Aminosäureanalysen überprüft. Die Analysendaten der schwefelarmen Haarproteine stimmten im allgemeinen gut mit Literaturwerten überein.

Zur Rekonstitution von Filamenten aus den schwefelarmen Haarproteinen wurden die bei den Versuchen mit Wollproteinen<sup>[22]</sup> entwickelten Methoden übernommen (vgl. Fig. 8).

Die auf solche Weise erhaltenen Filamente wiesen einen Durchmesser von 8 nm auf (vgl. Fig. 9). Die schwefelarmen Haarproteine bestehen nach elektrophoretischer Analyse aus zwei Gruppen von Proteinen mit Molekulargewichten von 62 und 61 sowie 47 und 45 kd. Die beiden grösseren Proteinmoleküle besitzen isoelektrische Punkte im neutral-basischen, die kleineren im sauren Gebiet. Dies spricht dafür, dass die rekonstituierten Filamente wie die der Humanhaut durch Aggregation jeweils eines kleineren «sauren» Typ I-Proteins mit einem grösseren «basischen» Typ II-Protein gebildet werden. Doch stehen detaillierte Untersuchungen über die Proteinzusammensetzung der rekonstituierten Filamente noch aus.

**6. Die morphologischen Komponenten und chemischen Konstituenten der Wolle und Haare sollen neu benannt werden**

Aus der Eingliederung der Mikrofilbrillen der Wolle in die IF-Familie und die Zuordnung der einzelnen Proteinuntereinheiten als Faserkeratine in der Gruppe der Cytokeratine ergeben sich Anstösse zum Überdenken der Nomenklatur. Besonders schwierig ist der Keratinbegriff. Am klarsten hat dies Matoltsy<sup>[26]</sup> schon 1969 erkannt: «In current literature the word "keratin" may refer to the entire

hardened portion of a keratinizing tissue, such as the wool fiber ("keratin" or "keratin fiber" or "hard keratin"), the stratum corneum of the epidermis ("keratin" or "soft keratin" or "keratin layer"), or to constituents, such as filaments ("keratin filament"). Furthermore, fibrous proteins revealing either an alpha or beta type of X-ray diffraction pattern are also referred to as keratin ("α-keratin", "β-keratin"). It is apparent, then, that the word "keratin" currently refers to constituents of keratinizing tissues at various organizational levels, extending practically, from molecules to multicellular tissue fragments.»

Was verstehen Zellbiologen heute unter Keratin? Nach Knapp et al.<sup>[27]</sup> bilden die Keratine eine komplexe Multigen-Familie von über 20 verwandten Proteinen, welche imstande sind, 10 nm cytoplasmatische Filamente in nahezu allen Zellen epithelialen Ursprungs zu bilden. Auch Lynch et al.<sup>[14]</sup> verwenden den Namen Keratin nur für die schwefelarmen Haarproteine: «The emerged hair fiber is composed primarily of cortical cells filled with 10 nm keratin filaments. Biochemical studies of wool filaments and their associated matrix material have led to the realization that there are three major classes of hair proteins: the "low-sulfur keratins" (40-60000), the "high-sulfur proteins" (10-25000), and the "high-glycine/tyrosine proteins" (6000-9000). It is believed that the low-sulfur keratins form the 10 nm filaments and the latter two groups of proteins form interfilamentous matrix».

Eine neue Nomenklatur für die Mikrofilbrillen und die Matrix sollte sich den Begriffen anpassen, welche für die Benennung sowohl der im Elektronenmikroskop sichtbaren Strukturen als auch der löslich gemachten Proteinuntereinheiten in der Zellbiologie gebräuchlich sind. Daraus leiten sich die in Tabelle 2 formulierten Vorschläge ab.

Der Name «Matrix» sollte aus der Liste von Begriffen für mikroskopisch und elektronenmikroskopisch sichtbare Strukturen verschwinden und der Materialwissenschaft vorbehalten bleiben. Hier hatte Feughelman<sup>[29]</sup> den Übergang der mechanischen Eigenschaften einer Wollfaser von einem isotropen Material im trockenen Zustand zu einem stark anisotropen Material im nassen Zustand mit seinem Zweiphasen-Modell erklären können. In diesem Modell wird die Wollfaser als eine

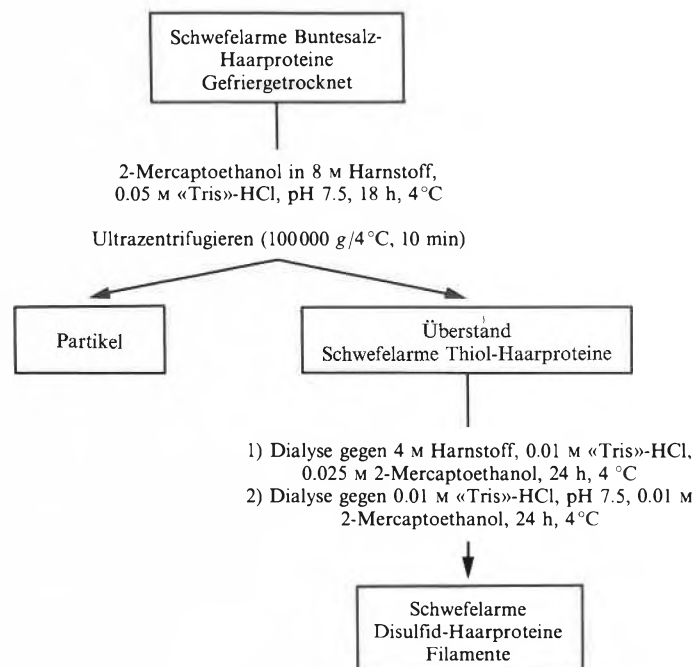


Fig.8. Rekonstitution von Filamenten aus schwefelarmen Buntesalz-Haarproteinen durch Reduktion und Dialyse. (Nach Hüsken [25].)

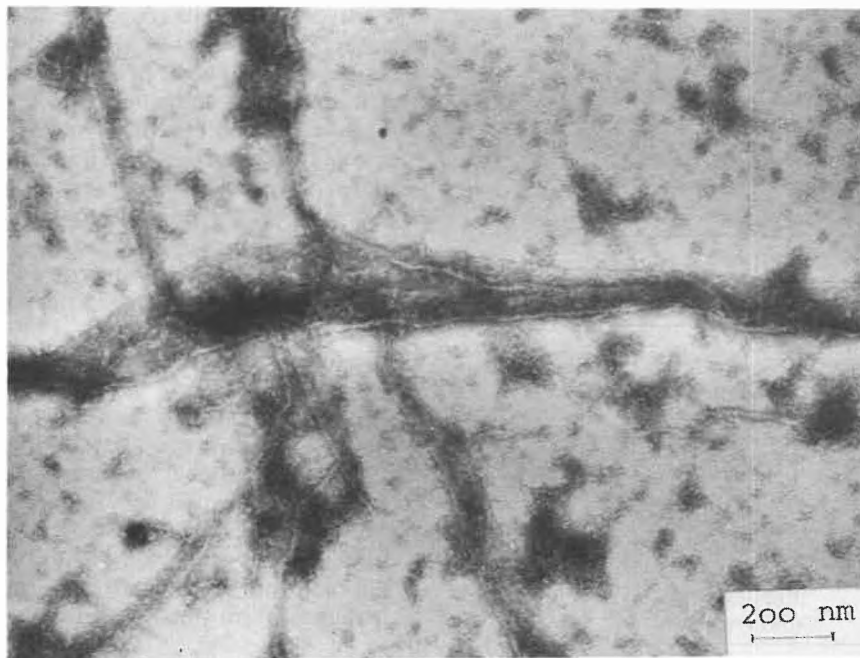


Fig. 9. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Filamenten, die nach langsamer Reoxidation von schwefelarmen Thiol-Haarproteinen entstanden sind. Die bei der Dialyse der schwefelarmen Thiol-Haarproteine gebildete Filamentsuspension wurde auf eine Konzentration von 1mg/mL verdünnt und ein Tropfen mit einem kohlenstoffbedampften Gitter in Kontakt gebracht. Negativ-Kontrastierung mit 1proz. Uranylacetatlösung. (Nach Hüskens [25].)

Verbundstruktur aus zwei Phasen, Wasser nicht absorbierenden Zylindern C und einer Wasser absorbierenden Matrix M, in welche die Zylinder eingebettet sind, aufgefasst. In Termini der Keratinstruktur wurde die Phase C mit dem im Elektronenmikroskop sichtbaren Mikrofibrillen identifiziert. Die Mikrofibrillen sind in eine weniger ausgerichtete Matrix eingebettet, welche im Zweiphasen-Modell der Komponente M entspricht. Diese Identifizierung von Termini der Verbundstrukturwissenschaft (Fibrille/Matrix) mit elektronenmikroskopisch sichtbaren Mikrofibrillen und dem diese umgebenden Material in Wolle hat sich in der Literatur weitgehend durchgesetzt, obwohl schon lange bekannt war, dass die Mikrofibrillen (Wolle-IF) nur zu 50% aus helicalen, also kristallinen Domänen bestehen und zu 50% aus nicht-helicalen Domänen,

welche Wasser absorbieren und eher die physikalischen Kriterien der «Matrix» erfüllen. Auch gibt es Hinweise dafür, dass die «Matrix» oder das Interfilament-Material (Tabelle 2) mindestens im Nahbereich geordnete Domänen enthält.

Daher hat Wortmann [30] für mechanische Eigenschaften von Lincolnwolle das Composite-Prinzip mit zwei Phasen wie folgt präzisiert:

1. Phase: Die  $\alpha$ -Helices als kristalline Phase in den Protofibrillen (Subfilamenten) als Aggregatform, welche kontinuierliche Filamente in Faserrichtung bilden.

2. Phase: Die Matrix, zu der alles übrige nicht-kristalline Material gehört, d.h. sowohl das elektronenmikroskopisch sichtbare Interfilament-Material (bisher Matrix genannt) als auch das intraprotofibrilläre nicht-helical Material, das etwa 50% der Mikrofibrillen ausmacht.

Auch Feughelman [31] definiert neu: «The mechanical "microfibril" does not necessarily correspond completely with the microfibril visible under the electron microscope.»

Die nun in Tabelle 2 vorgeschlagenen Namen tragen nicht nur der bei den übrigen Intermediatfilamenten eingeführten Nomenklatur Rechnung, sondern sie schaffen auch das semantische Problem der Verwechslung von mechanischen mit elektronenmikroskopischen Begriffen aus der Welt. Der Terminus «Intermediatfilament» dürfte sich leicht einbürgern, während für das «Interfilament-Material» etwas «Griffigeres» gefunden werden sollte. Man könnte sich den Terminus «Filagrin» für die Filamentassoziierten Proteine der Epidermis [32] zum Vorbild neh-

men. Da jedes Intermediatfilament je nach Zelltyp von charakteristisch unterschiedlichen assoziierten Proteinen (IFAP) umgeben ist und in Humanhaar die IFASP mengenmässig den Filamenten entsprechen, mag das Interesse an einer Erforschung von Struktur und Disulfidvernetzung mit den Filamenten zunehmen. 1965 veröffentlichte Crewther [33] ein Modell für mögliche Disulfidbrücken innerhalb der «Matrix» und zwischen «Matrix» und Mikrofibrillen der Wolle. Das anschauliche Bild ist leider bis heute Arbeitshypothese geblieben (Fig. 10).

Fig. 11 zeigt schematisch, wie man sich heute die strukturellen Komponenten von Wolle und Haaren von der 200 nm breiten Makrofibrille bis zur einzelnen helicalen Proteinkette vorstellen könnte. Diese Darstellung stützt sich auf das Wollmodell von Fraser et al. [34] und modifiziert dieses entsprechend den neuesten Erkenntnissen. So wird angenommen, dass ein Intermediatfilament (früher Mikrofibrille) aus acht tetrameren Protofilament-Einheiten besteht und jedes Tetramer aus zwei doppelsträngigen Superhelices. Ein Filament enthält demnach im Querschnitt 32 einzelne Proteinmoleküle.

### 7. Textilchemische Anwendungen und Perspektiven

Was nützen detaillierte Kenntnisse der Feinstruktur der einzelnen Wollfaser der Praxis? Kritisch wurden vor 30 Jahren bereits die Bemühungen der Wollforscher von der Wirtschaft aufgenommen, als es um die Einführung objektiver, darunter auch proteinchemischer Analysemethoden in den Katalog der offiziellen Standardmethoden der International Wool Textile Organization (IWTO) [35] ging. Inzwischen haben sich die Analysen des Cystin- und Cystein-Säuregehalts zur Beurteilung der chemischen Qualität von Wolle nicht nur bei den Farbstoff- und Hilfsmittelherstellern und den Wolle verarbeitenden Betrieben, sondern sogar im Handel durchgesetzt. Neue Färbemethoden auf der Basis einer optimalen Erhaltung eben dieser chemischen Wollqualität wurden entwickelt.

Wenn in hoffentlich nicht zu ferner Zukunft ein komplettes Modell der Feinstruktur der Wollfaser, also besonders der Filamente und des Interfilament-Materials, ihrer Aminosäuresequenz und gegenseitigen Wechselwirkungen erarbeitet sein wird, dann kann das Färben, Bleichen, Fixieren und die Stabilisierung der Wolle durch Einbau synthetischer Brücken den chemischen, physikalischen und strukturellen Daten genauer angepasst werden.

Schon heute beginnen Forschungsinstitute, sich die neuen Methoden der Molekularen Textiltechnologie zunutze zu machen: Will man z.B. Färbverfahren darauf prüfen, ob sie die für die mechanische Festigkeit entscheidenden Filamente an-

Tabelle 2. Neue Namen für die Mikrofibrillen und die Matrix in Wolle und Haaren sowie deren Proteinuntereinheiten.

Im Elektronenmikroskop sichtbare Strukturen	Proteinuntereinheiten
Bisher: Mikrofibrille	Schwefelarme Wollproteine
Neu: Keratin-Intermediatfilament (Keratin-IF)	Keratinfilament-Proteine (Keratine)
Bisher: Matrix	Schwefelreiche Wollproteine und Tyrosin-glycinreiche Wollproteine
Neu: Interfilament-Material	Keratinfilament-assoziierte Proteine (IFAP)

greifen und partiell abbauen, so kann man jetzt Rekonstitutionsversuche mit Proteinen aus gefärbter Wolle durchführen. Isoliert man schwefelarme Wollproteine aus einer bei pH 4.5 schonend ge-

färbten Wolle, so lassen sich Intermediatfilamente wie aus unbehandelte Wolle rekonstituieren. Wiederholt man den Versuch mit einer bei pH 2.0 30 min bei 98 °C gefärbten Wolle, so kann man zwar wie-

der schwefelarme Wollproteine extrahieren, die sich jedoch nicht zu intakten Filamenten in vitro zurückbilden lassen. Man erhält nur noch kurze Filamentbruchstücke. Während des Färbens im stark sauren Bad sind die Peptidketten der Filamentproteine partiell hydrolysiert worden. Verkürzte Peptidketten sind aber nicht mehr zur Bildung von intakten Filamenten fähig<sup>[36]</sup>.

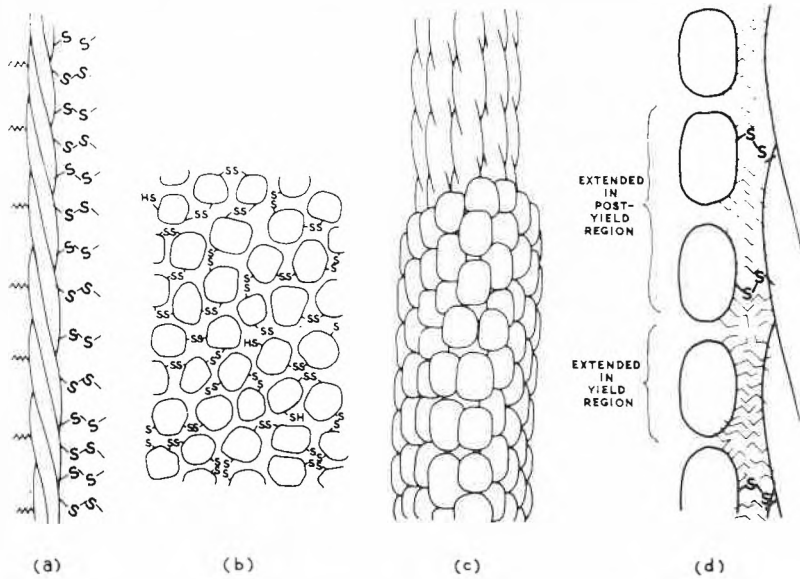


Fig. 10. Schematische Darstellung von möglichen Strukturen in den Cortexzellen von Wolle: a) Eine Protofibrille mit säurelabilen (Wellenlinie) Querbrücken und Disulfidbindungen; b) Matrix mit zwischenmolekularen Disulfidbrücken; c) eine Mikrofibrille umgeben von «Matrix»-Molekülen; d) Mikrofibrillen und Matrixmoleküle üben gegenseitig Wechselwirkungen über ihre Seitenketten inklusive Disulfidbrücken aus. (Nach Crewther<sup>[33]</sup>, reproduced by permission of the journals editor).

Der Autor dankt herzlich Andrea Conrads, Helga Thomas, Kim-Ho Phan, Monika van de Löcht und Petra Hüsken für die erfolgreiche Durchführung der Arbeiten zur Selbstassoziation von Intermediatfilamenten aus isolierten Proteinunterheiten in Schafwolle und Menschenhaar. Für die Erlaubnis, aus Publikationen bzw. einer persönlichen Mitteilung wörtlich zu zitieren, danke ich Dr. Christiane Koszka, Dr. Peter Steinert und Prof. Dr. Klaus Weber.

Eingegangen am 3. Juli 1988 [FR 56].

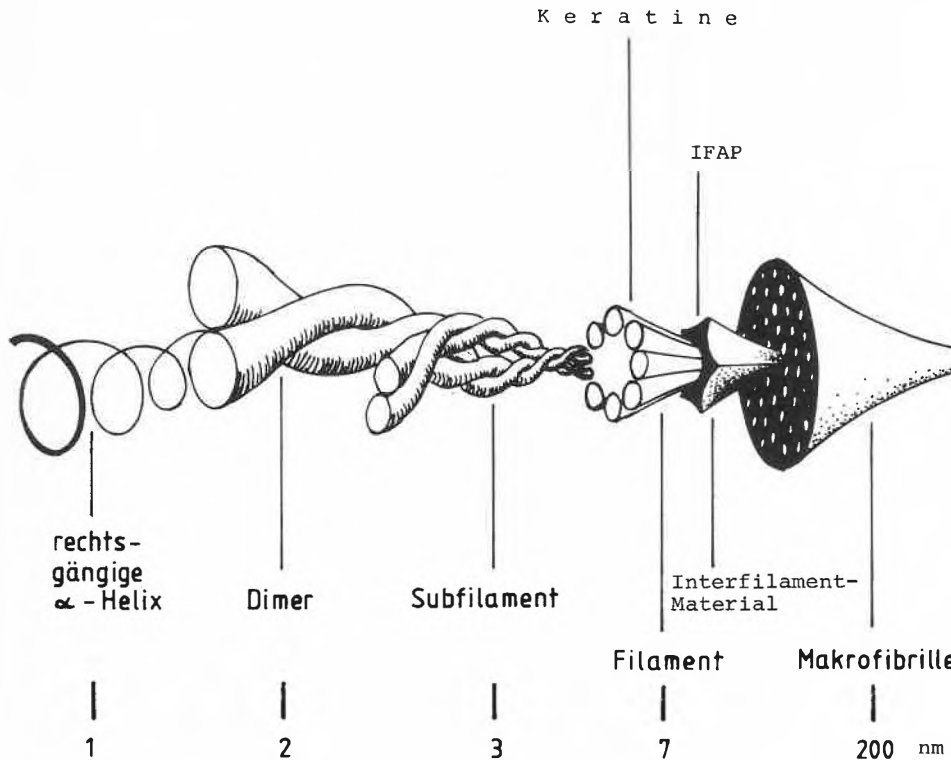


Fig. 11. Feinbau einer Makrofibrille in Wolle oder Humanhaar, modifizierte Darstellung in Anlehnung an das Wollmodell von Fraser et al.<sup>[34]</sup>. Eine Makrofibrille besteht aus Intermediatfilamenten und Interfilament-Material (früher Matrix genannt). Jedes Filament (früher Mikrofibrille genannt) ist aus acht Subfilamenten (früher Protofibrille genannt) zusammengesetzt. Jedes Subfilament besteht aus zwei Dimeren. Ein Dimer entsteht durch Assoziierung eines Wollproteins vom Typ I mit einem Wollprotein vom Typ II. Die Wollproteine im Filament heißen Keratine und sind zu einem hohen Anteil  $\alpha$ -helical. Die Wollproteine im Interfilament-Material heißen IFAP (IF-assoziierte Proteine) und sind reich an Cystin oder Tyrosin und Glycin.

[1] a) P. M. Steinert, A. C. Steven, D. R. Roop, *Cell* 42 (1985) 411; - b) C. Koszka, *Chem. Unserer Zeit* 20 (1986) 19.  
 [2] a) N. Geisler, K. Weber, *EMBO J.* 1 (1982) 1649; K. Weber, N. Geisler, *ibid.* 1 (1982) 1155; - b) K. Weber, M. Osborn, *Spektrum Wissenschaft* (1985) 102; E. Lazarides, *Nature (London)* 283 (1980) 249; *Annu. Rev. Biochem.* 51 (1982) 219; H. Kleinig, P. Sitte: *Zellbiologie*, Gustav Fischer Verlag (1984); T. T. Sun, R. Eichner, W. G. Nelson, S. C. G. Tseng, R. A. Weiss, M. Jarvinen, J. Woodcock-Mitchell, *J. Invest. Dermatol.* 81 (1983) 109; R. A. Quinlan, D. L. Schiller, M. Hatzfeld, T. Achtstätter, R. Moll, J. L. Jorcano, T. M. Magin, W. W. Franke, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 455 (1985) 282; V. Romano, M. Hatzfeld, T. M. Magin, R. Zimbelmann, W. W. Franke, *Differentiation* 30 (1986) 244.  
 [3] L. M. Dowling, W. G. Crewther, D. A. D. Parry, *Biochem. J.* 236 (1986) 705.  
 [4] D. A. D. Parry, R. D. B. Fraser, *Int. J. Biol. Macromol.* 7 (1985) 203.  
 [5] D. A. D. Parry, J. F. Conway, P. M. Steinert, *Biochem. J.* 238 (1986) 305.  
 [6] B. Ahmadi, P. T. Speakman, *FEBS Lett.* 94 (1978) 365; B. Ahmadi, N. M. Boston, M. G. Dobb, P. T. Speakman, in D. A. D. Parry, L. K. Creamer (Ed.): *Fibrous Proteins: Scientific, Industrial, and Medical Aspects*, Academic Press, New York (1980), p. 161.  
 [7] H. Zahn, *Melliand Textilber.* 22 (1941) 305; 23 (1942) 577.  
 [8] G. E. Rogers, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 83 (1959) 378.  
 [9] W. T. Astbury, A. Street, *Philos. Trans. R. Soc. London* 230 A (1931) 75; W. T. Astbury, H. J. Woods, *ibid.* 232 A (1933) 333.  
 [10] L. Pauling, R. B. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 5349; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 37 (1951) 261; *Nature (London)* 171 (1953) 59.  
 [11] F. H. C. Crick, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 689.  
 [12] R. D. B. Fraser, T. P. MacRae, G. E. Rogers: *Keratins - Their Compositions, Structure, and Biosynthesis*, Thomas, Springfield, IL (1972), p. 93.  
 [13] I. J. O'Donnell, E. F. Woods, *J. Polym. Sci.* 21 (1956) 397.  
 [14] M. H. Lynch, W. M. O'Guin, C. Hardy, L. Mak, T. T. Sun, *J. Cell Biol.* 103 (1986) 2593.  
 [15] L. D. Lee, H. P. Baden, J. Kubilus, B. F. Fleming, *J. Invest. Dermatol.* 67 (1976) 521.  
 [16] H. P. Baden, N. McGiluray, L. D. Lee, L. Baden, J. Kubilus, *J. Invest. Dermatol.* 75 (1980) 311.  
 [17] A. G. Matoltsy, *Nature (London)* 201 (1964) 1130.  
 [18] M. Spei, persönliche Mitteilung (1981).  
 [19] H. Thomas, R. Greven, M. Spei, *Melliand Textilber.* 64 (1983) 297; H. Thomas, M. Spei, *ibid.* 65 (1984) 208.

- [20] H. R. Kricheldorf, D. Müller, *Macromolecules* 16 (1983) 615.
- [21] U. Aebi, W. E. Fowler, P. Rew, T. T. Sun, *J. Cell. Biol.* 97 (1983) 1131; R. C. Marshall, *Textile Res. J.* 51 (1981) 106.
- [22] H. Thomas, A. Conrads, K. H. Phan, M. van de Löcht, H. Zahn, *Int. J. Biol. Macromol.* 8 (1986) 258.
- [23] M. van de Löcht, *Melliand Textilber.* 68 (1987) 780.
- [24] P. M. Steinert, W. W. Idler, S. B. Zimmerman, *J. Mol. Biol.* 108 (1976) 547.
- [25] P. Hüsken, *Parfuem. Kosmet.* 67 (1986) 434, 440, 491, 496, 548, 552.
- [26] A. G. Matoltsy, *Adv. Biol. Skin* 9 (1969) 559.
- [27] B. Knapp, M. Rentrop, J. Schweizer, H. Winter, *J. Biol. Chem.* 262 (1987) 938.
- [28] A. Conrads, «Zur Wechselwirkung von Natriumdodecylsulfat mit den Proteinen im Human-Stratum Corneum», Dissertation, RWTH Aachen (1986); A. Conrads, H. Zahn, *Int. J. Cosmet. Sci.* 9 (1987) 29.
- [29] M. Feughelman, *Text. Res. J.* 29 (1959) 223; E. G. Bendit, M. Feughelman, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 8, Wiley, New York (1964), p. 1.
- [30] F.-J. Wortmann, «Der Einfluss von Wasser und niedrigen aliphatischen Alkoholen auf die rheologischen und feinstrukturellen Eigenschaften einzelner Lincolnfasern», Dissertation, RWTH Aachen (1981).
- [31] M. Feughelman, *J. Soc. Cosmet. Chem.* 33 (1982) 385.
- [32] B. A. Dale, B. Vadlamudi, L. W. DeLap, I. A. Bernstein, *Biochim. Biophys. Acta* 668 (1981) 98.
- [33] W. G. Crewther, *Text. Res. J.* 35 (1965) 867.
- [34] R. D. B. Fraser, J. M. Gillespie, T. P. MacRae, R. C. Marshall, *Internal Report of CSIRO Division of Protein Chemistry*, Parkville, Vic. (1981).
- [35] *Prüfmethoden der Internationalen Wollvereinigung*, herausgegeben vom Internationalen Wollsekreteriat London-Düsseldorf; vgl. Tabelle in H. Zahn, U. Altenhofen, F. J. Wortmann, *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, Vol. 24 (1983) 489, Verlag Chemie, Weinheim.
- [36] H. Thomas, unveröffentlichte Versuche (1985 und 1986).

## Which Electronic State Is Involved in the Activation of CH- and CC-Bonds of 4-Octyne by Bare Chromium Ions?\*

Christian Schulze and Helmut Schwarz\*

**Abstract:** In previous work we reported the unexpectedly rich gas-phase chemistry of complexes of  $\text{Cr}^{\oplus}$  with 4-octyne. Results, based on high-resolution translational energy loss spectroscopy (HRELS) and charge stripping mass spectrometry (CSMS), are now presented which prove that  $\text{Cr}^{\oplus}$  generated by electron impact ionization of  $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_3]$  corresponds to the ground state of  $\text{Cr}^{\oplus}$  ( $3d^5, a^6S$ ). It is also demonstrated that  $\text{Cr}^{\oplus}$ -induced CH- and CC-bond activations, followed by reductive eliminations of  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_4$ , are truly unimolecular reactions with practically no collision-induced contributions.

There are many reports on the low (if not absent) reactivity of ground-state bare chromium(I) ions with organic substrates<sup>[1]</sup>. In most cases in which oxidative addition of a bond R-X (X = C, H, N, O, halogen) to  $\text{Cr}^{\oplus}$  has been observed the reaction was ascribed to the presence of long-lived (> ms)<sup>[10]</sup> low-lying, excited electronic states of  $\text{Cr}^{\oplus}$ . There is indeed ample evidence<sup>[1a, b, e, f]</sup> that electron impact ionization of  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  generates both ground state ( $3d^5, a^6S$ ) and approximately 70% long-lived excited state metal ions. While the former are interpreted to be non-reactive, the latter with so far not unambiguously identified electronic states are suggested to be involved in the insertion of the bare metal ion into the R-X bonds.

In distinct contrast to most reports we recently noted<sup>[2]</sup> that the gas-phase reac-

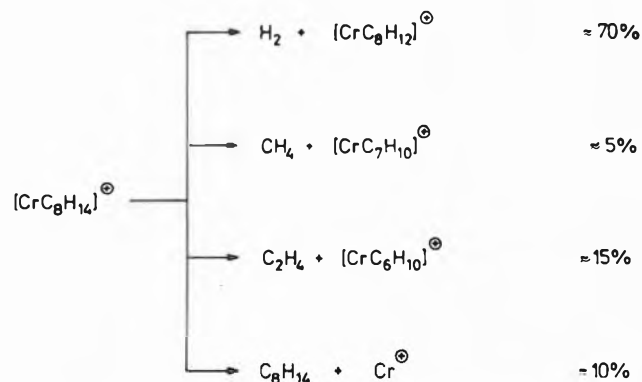
tion of bare  $\text{Cr}^{\oplus}$  (generated by 100 eV electron impact ionization of  $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_3]$ ) with  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  (4-octyne) is unexpectedly versatile in that both CH- and CC-activations take place. Without being subjected to further collisional activation the complex  $[\text{CrC}_8\text{H}_{14}]^{\oplus}$  gives rise to the products shown in Scheme 1 (expressed in % fragment ions generated from mass-selected  $[\text{CrC}_8\text{H}_{14}]^{\oplus}$  complexes). It should be mentioned, that the product distribution shown in Scheme 1 is not sensitive to the mode by which the  $[\text{CrC}_8\text{H}_{14}]^{\oplus}$  complexes are made. For example, genera-

tion of  $\text{Cr}^{\oplus}$  by 100 eV ionization of  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  or by fast atom bombardment of aqueous solutions of either  $\text{CrCl}_3$  or  $\text{CrO}_3$  with 8 keV xenon atoms resulted in  $[\text{CrC}_8\text{H}_{14}]^{\oplus}$  complexes whose unimolecular dissociations were practically the same as those shown in Scheme 1.

From the study of deuterated isotopomers of 4-octyne further details were revealed which are pertinent to the mechanism of fragment ion formations. For example,  $\text{Cr}^{\oplus}$ -induced dehydrogenation follows a clean 1,2-elimination involving 22% hydrogen from C-1/C-2 and 78% from positions C-2/C-3, respectively. From a study of the kinetic isotope effect it was further concluded that the rate-determining step is not associated with the oxidative addition of a carbon-hydrogen bond to the metal ion but rather to the reductive elimination of a hydrogen molecule. The positional loss of hydrogen atoms («scrambling») which is often observed in gas-phase chemistry of hydrocarbons is not observed in the  $[\text{CrC}_8\text{H}_{14}]^{\oplus}$  system.

$\text{Cr}^{\oplus}$ -induced demethanation is also a clean process in that methane is exclusively formed in a formal 1,2-elimination mode involving the terminal, intact  $\text{CH}_3$  group and a H atom which originates from C-3. Highly remarkable isotope effects were reported<sup>[2]</sup> for this process, the origins of which are, however, not yet fully understood.

Scheme 1



\* Correspondence: Prof. Dr. H. Schwarz  
Institut für Organische Chemie  
der Technischen Universität Berlin  
Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

\*\* Financial support of our work by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, Fonds der Chemischen Industrie, Stiftung Volkswagenwerk, and the Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin is gratefully acknowledged.

The  $\text{Cr}^\oplus$ -induced elimination of  $\text{C}_2\text{H}_4$  from  $[\text{CrC}_8\text{H}_{14}]^\oplus$  is also quite unique in that the reaction is, as is the case for the  $\text{Fe}^\oplus$ -induced loss of  $\text{C}_2\text{H}_4$  from  $\text{Fe}^\oplus/4$ -octyne<sup>[3]</sup>, highly site-specific; the neutral is formed without any hydrogen scrambling from C-1/C-2. In contrast to  $\text{Fe}^\oplus$ , however, the isotope effect is associated with the insertion of  $\text{Cr}^\oplus$  into the CH-bond of the terminal methyl group; for the  $[\text{CrC}_8\text{H}_{14}]^\oplus$  system the detachment of ethylene is not affected by an isotope effect. Quite interestingly, the opposite holds for  $\text{Fe}^\oplus/4$ -octyne<sup>[3]</sup>.

No doubt that these unprecedented results raise several questions, as for example: (i) Can one rule out collision-induced contribution as a major source to the reactions described in Scheme 1? (ii) Which states of  $\text{Cr}^\oplus$  are involved?

In the following, experiments are reported which address these questions and which shed further light on the truly remarkable gas-phase chemistry of  $\text{Cr}^\oplus$  with organic substrates. In particular, it will be demonstrated that (i) the reactions described in Scheme 1 (except for the ligand detachment of  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ ) are not collision-induced and (ii) the  $\text{Cr}^\oplus$  species generated by 100 eV electron impact ionization of  $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_3]$  under pressure conditions comparable to the one used in the formation of  $[\text{CrC}_8\text{H}_{14}]^\oplus$  complexes correspond to the ground state of  $\text{Cr}^\oplus$  ( $3d^5, a^6S$ ).

### Experimental Section

The experimental set-up has been described in detail in earlier papers<sup>[2, 3d, 4]</sup>. Briefly, bare  $\text{Cr}^\oplus$  ions were generated by 100 eV electron impact ionization of  $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_3]$  which was introduced together with 4-octyne via the direct insertion probe and the septum inlet system, respectively, in the chemical ionization source of a Vacuum Generator ZAB-HF-3F triple sector mass spectrometer of BEB configuration ( $B$  denotes magnetic and  $E$  electric sector)<sup>[5]</sup> at the following conditions: emission current 0.5 mA; repeller voltage 0 V; acceleration voltage 8 kV; mass resolution 3000 (10% valley definition); ion-source housing pressure  $10^{-5.5}$  mbar (the actual pressure in the ion source is unknown but likely to be of the order of several tenths of a mbar); ion-source temperature  $200^\circ\text{C}$ . Fast atom bombardment experiments were performed as described previously<sup>[6]</sup>. The ion-source generated metal ion/alkyne complex  $[\text{CrC}_8\text{H}_{14}]^\oplus$  of 8 keV kinetic energy was mass-selected and focussed with B(1)E; unimolecular dissociations occurring in the field-free region between E and B(2) were monitored by scanning B(2). Collisional activation (CA)<sup>[7]</sup> of  $[\text{CrC}_8\text{H}_{14}]^\oplus$  ions was brought about by introducing helium as a collision gas in the differentially pumped collision cell located in the field-free region between E and B(2). The pressure in the collision cell-housing was varied

between  $10^{-8}$  mbar (which corresponds to practically *no* collision events) and  $10^{-5}$  mbar.

In order to probe the electronic state(s) of  $\text{Cr}^\oplus$  generated by electron impact ionization of  $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_3]$  at ion-source pressures compatible to those used to make  $[\text{CrC}_8\text{H}_{14}]^\oplus$  two different kinds of experiments were performed. Firstly, by using charge stripping mass spectrometry (CSMS)<sup>[7, 8]</sup> the ionization energy  $IE(\text{Cr}^\oplus)$  for the process  $\text{Cr}^\oplus \rightarrow \text{Cr}^{2\oplus} + e^\ominus$  was determined. To this end, mass-selected  $\text{Cr}^\oplus$  ions of 8 keV translational energy were collided in the field-free region between B(1) and E with oxygen, and the minimal translational energy loss,  $Q_{\min}$ , which corresponds to a first approximation to  $IE(\text{Cr}^\oplus)$ , was measured from the displacement from E/2 as described in detail in Ref.<sup>[8]</sup>. The energy scale was calibrated by determining  $Q_{\min}$  for the charge-stripping reaction  $\text{C}_7\text{H}_8^{\oplus} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_8^{2\oplus}$  ( $IE = 15.7$  eV)<sup>[9]</sup>.

In a second experiment, the electronic state of  $\text{Cr}^\oplus$  was probed by using high-resolution translational energy loss spectroscopy (HRELS)<sup>[11, 10]</sup>. Briefly,  $\text{Cr}^\oplus$  ions of 8 keV are mass-selected by B(1) and focussed in a collision cell (housing pressure  $10^{-4.7}$  mbar; collision gas helium). Translational energy analysis of the unscattered main ion beam and its scattered components is accomplished by scanning E. In the absence of the collision gas, the energy resolution of the  $\text{Cr}^\oplus$  beam is  $< 0.4$  eV (fwhm). During the collision between He and 8 keV  $\text{Cr}^\oplus$ , the internal energy of the ion may be altered due to excitation of ground or de-excitation of excited states of  $\text{Cr}^\oplus$ . The former event will result in peaks at lower and the latter in signals at higher energies relative to the kinetic energy of the unscattered  $\text{Cr}^\oplus$  beam. The experimental set-up is such that only collision occurring at small scattering angles will be recorded, for which translational energy losses of the ion correspond to changes in the ion's internal energy<sup>[10]</sup>.

### Results and Discussion

Let us begin with the question as to whether the reactions described in Scheme 1 are truly unimolecular processes (driven by the energy gained in the formation of the  $[\text{CrC}_8\text{H}_{14}]^\oplus$  complex from isolated reactants) or whether they are due to collisional activation. The results, given in Fig. 1, are unambiguous. Over the entire pressure range of collision gas ( $10^{-8}$  to  $10^{-5}$  mbar), the loss of  $\text{C}_2\text{H}_4$  is, within experimental error, insensitive to pressure. The same applies for the elimination of  $\text{CH}_4$  which, for the sake of clarity, is not shown in Fig. 1. Similarly, hydrogen loss is over nearly two orders of magnitude insensitive to the pressure of the collision gas. The relative decrease of  $\text{H}_2$  loss at pressures of  $10^{-6}$  mbar is quite likely to reflect the normalization procedures as this decrease corresponds to an increase in the ligand detachment reaction, i.e. the process  $[\text{CrC}_8\text{H}_{14}]^\oplus \rightarrow \text{Cr}^\oplus + \text{C}_8\text{H}_{14}$ . As the latter reaction is known<sup>[10, p. 1]</sup> to be affected by collisions, we conclude that the products formed by  $\text{Cr}^\oplus$ -induced CH- and CC-activations are practically free of any major collision-induced contributions.

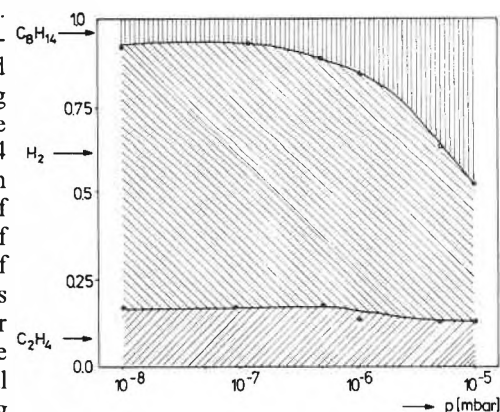


Fig. 1. Eliminations of  $\text{C}_2\text{H}_4$  (||||),  $\text{H}_2$  (\\ \\ \\ \\), and  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  (||||) from  $[\text{CrC}_8\text{H}_{14}]^\oplus$  as a function of collision gas (helium) pressure. Intensities are expressed as  $\Sigma 100\%$ .

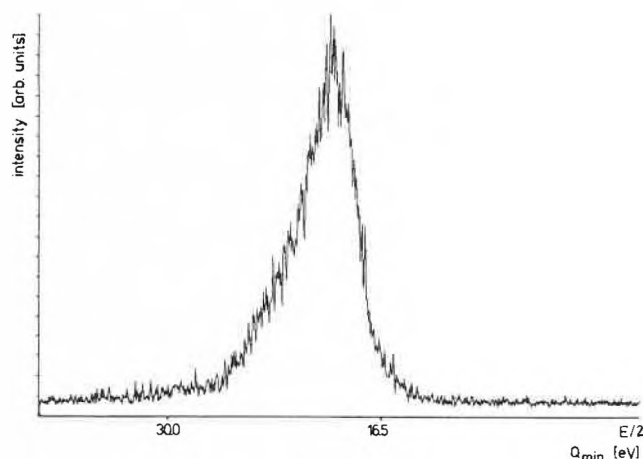


Fig. 2. Charge stripping spectrum of the reaction  $\text{Cr}^\oplus \rightarrow \text{Cr}^{2\oplus}$ .  $\text{Cr}^\oplus$  is generated by 100 eV electron impact ionization of  $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_3]$ ;  $p_{\text{O}_2} = 10^{-6}$  mbar.

We have also considered the possibility that in the course of acceleration to 8 keV the ion-source formed complex  $[\text{CrC}_8\text{H}_{14}]^{\oplus}$  might be activated by collisions with neutral molecules in the ion source. If this were the case, the product distribution shown in Scheme 1 should be affected by varying the acceleration voltage. Over the range 8–1.5 kV there is no change discernible with regard to the products and their distributions.

Next, we discuss the results of the CSMS and HRTELS experiments aimed at providing information on the electronic state(s) of  $\text{Cr}^{\oplus}$ . In Fig. 2 the loss in kinetic energy,  $Q_{\text{min}}$ , is given for the process  $\text{Cr}^{\oplus} \rightarrow \text{Cr}^{2\oplus} + e^{\ominus}$ . From the onset we determine a  $Q_{\text{min}} = 16.5 \pm 0.2$  eV which is (i) identical with Beynon's  $Q_{\text{min}}$  value of  $16.5 \pm 0.5$  eV<sup>[11]</sup> for  $\text{Cr}^{\oplus}$  generated by fast atom bombardment and (ii) and most importantly, is in excellent agreement with the vacuum UV spectroscopic ionization energy of 16.49 eV for removing an electron from ground-state  $\text{Cr}^{\oplus}$  ( $3d^5, a^6S$ )<sup>[12]</sup>.

In line with the charge stripping results, the HRTELS experiment (Fig. 3) does not contain a signal at the «high energy» side of the main beam, thus ruling out the presence of a long-lived excited state of  $\text{Cr}^{\oplus}$ . In addition to the main peak at zero translational energy loss, we only observe the excitation peak around 1.5 eV which is due to the spin-allowed collisional excitation  $\text{Cr}^{\oplus}(a^6S \rightarrow a^6D)$ .

In conclusion, the present experiments demonstrate the following for the remarkable gas-phase ion chemistry of  $\text{Cr}^{\oplus}/4$ -octyne<sup>[2]</sup>:

- 1) CH- and CC-activations followed by reductive elimination of  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , and  $\text{CH}_4$  are unimolecular in nature.
- 2) There is no experimental evidence that under the reaction conditions used, long-lived excited  $\text{Cr}^{\oplus}$  is generated which was previously suggested<sup>[1]</sup> to account for the reactivity of  $\text{Cr}^{\oplus}$  with organic substrates.
- 3) It is likely that the internal energy gained in the complexation of the CC triple bond by bare  $\text{Cr}^{\oplus}$  is sufficient to overcome the barriers associated with the activation of CH- and CC-bonds.

Received: July 3, 1988 [FC 146]

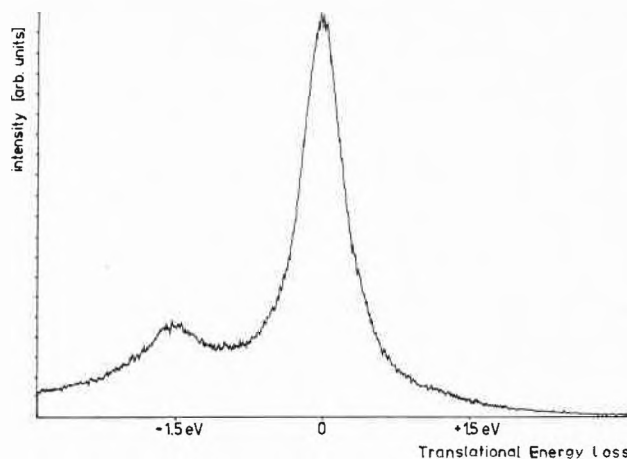


Fig. 3. Translational energy loss spectrum of  $\text{Cr}^{\oplus}$  (generated by 100 eV electron impact ionization of  $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_3]$ ) scattered by He ( $p_{\text{He}} = 10^{-7}$  mbar).

- [1] a) L. F. Halle, P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 962; b) P. B. Armentrout, L. F. Halle, J. L. Beauchamp, *ibid.* 103 (1981) 6501; c) S. K. Huang, J. Allison, *Organometallics* 2 (1983) 883; d) S. J. Babinec, J. Allison, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7718; e) S. K. Huang, M. L. Gross, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4422; f) W. D. Reents Jr., F. Strobel, R. B. Freas III, J. Wronka, D. P. Ridge, *ibid.* 89 (1985) 5666; g) J. B. Schilling, W. A. Goddard III, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 582; h) J. L. Elkind, P. B. Armentrout, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1078; i) M. A. Hanratty, E. A. Carter, J. L. Beauchamp, W. A. Goddard III, A. J. Illies, M. T. Bowers, *Chem. Phys. Lett.* 123 (1986) 239; j) D. M. Sonnenfroh, J. M. Farrar, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3521; k) H. Kang, J. L. Beauchamp, *ibid.* 108 (1986) 7502; l) R. Tonkyn, J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2305; m) H. Mestdagh, N. Morin, C. Rolando, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 33; n) S. Huang, R. W. Holman, M. L. Gross, *Organometallics* 5 (1986) 1857; o) J. Allison, *Prog. Inorg. Chem.* 34 (1986) 627; p) P. B. Armentrout, in P. Ausloos, S. G. Lias, (Ed.): *Structure/Reactivity and Thermochemistry of Ions*, Reidel, Dordrecht, 193 (1987) 97; q) D. P. Ridge, *ibid.* 193 (1987) 165; r) D. A. Peake, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 600; s) J. B. Schilling, J. L. Beauchamp, *ACS Symp. Ser.* «High Energy Processes in Organometallic Chemistry», in press; u) J. A. Simoes, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.*, in press; v) for the reaction of  $\text{Cr}^{\oplus}$  with  $\text{H}_2$ , HD, and  $\text{D}_2$ , see: J. L. Elkind, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 1868.
- [2] C. Schulze, T. Weiske, H. Schwarz, *Organometallics* 7 (1988) 898.
- [3] a) D. A. Peake, M. L. Gross, *Anal. Chem.* 57 (1985) 115; b) C. Schulze, T. Weiske, H. Schwarz, *Chimia* 40 (1986) 362; c) D. A. Peake, M. L. Gross, *Organometallics* 5 (1986) 1236; d) C. Schulze, H. Schwarz, D. A. Peake, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2368.
- [4] a) C. B. Lebrilla, C. Schulze, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 98; b) C. Schulze, H. Schwarz, *ibid.* 110 (1988) 67.
- [5] For a description of the machine, see: a) T. Weiske, *Ph.D. Thesis*, Technische Universität Berlin (1985); b) J. K. Terlouw, T. Weiske, H. Schwarz, J. L. Holmes, *Org. Mass. Spectrom.* 21 (1986) 665.
- [6] See Ref. [4b] and references cited therein.
- [7] K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77.
- [8] a) R. G. Cooks, T. Ast, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 11 (1973) 490; b) T. Ast, C. J. Porter, C. J. Proctor, J. H. Beynon, *Bull. Soc. Chem. Beograd* 46 (1981) 135; c) W. Koch, F. Maquin, D. Stahl, H. Schwarz, *Chimia* 39 (1985) 376; d) W. Koch, H. Schwarz, in P. Ausloos, S. G. Lias, (Ed.): *Structure/Reactivity and Thermochemistry of Ions*, Reidel, Dordrecht, 193 (1987) 376; e) M. Rabrenovic, C. J. Proctor, T. Ast, C. G. Herbert, A. G. Brenton, J. H. Beynon, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 3305.
- [9] F. M. Dorman, J. D. Morrison, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 575.
- [10] a) A. J. Illies, M. T. Bowers, *Chem. Phys.* 65 (1982) 281; b) R. G. Cooks (Ed.): *Collision Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1978); c) J. P. Doering, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 77 (1973) 593; d) J. H. Moore Jr., *Phys. Rev. A* (1973) 2359; e) D. Dowek, J. Krutein, U. Thielmann, J. Fayton, M. Bonat, *J. Phys. B12* (1979) 2553; f) P. Jonathan, Z. Hermann, M. Hamdan, A. G. Brenton, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 84 (1988) 203.
- [11] M. Rabrenovic, T. Ast, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 61 (1984) 31.
- [12] R. C. Weast (Ed.): *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Cleveland OH, 59th Ed. (1978), E68.

# $[V_{18}^{IV}O_{42}H_9(V^VO_4)]^{6\ominus}$ und $[V_{12}^{IV}V_6^VO_{42}(SO_4)]^{8\ominus}$ , zwei neuartige «Heteropolyanionen» gleicher Cluster-Struktur mit stark unterschiedlicher Elektronenpopulation

Achim Müller\*, Joachim Döring, Hartmut Bögge und Erich Krickemeyer

**Abstract:** The two compounds  $Na_6[V_{18}^{IV}O_{42}H_9(V^VO_4)] \cdot 21 H_2O$  (**1**) and  $(NH_4)_8[V_{12}^{IV}V_6^VO_{42}(SO_4)] \cdot 25 H_2O$  (**2**) have been prepared and characterized by X-ray structure analysis. Both anions exhibit a large difference in the electron population of their  $V_{18}O_{42}$  cluster shells.

Iso- und Heteropolyanionen der Übergangselemente Mo und W enthalten die Metalle normalerweise in der höchsten Oxidationsstufe, wobei die Koordinationspolyeder in der Regel verschiedenartig verknüpfte Oktaeder sind. Beim Vanadium sind die Verhältnisse hingegen anders, und die relevante Cluster-Chemie bereitet immer wieder Überraschungen, weil die Koordinationsmöglichkeiten so vielfältig sind und  $V^{IV}$  und  $V^V$  gleichrangig nebeneinander vorliegen können<sup>[1-3]</sup>.

Wir haben jetzt die neuartigen gemischtvalenten Clusterverbindungen  $Na_6[V_{18}^{IV}O_{42}H_9(V^VO_4)] \cdot 21 H_2O$  (**1**) und  $(NH_4)_8[V_{12}^{IV}V_6^VO_{42}(SO_4)] \cdot 25 H_2O$  (**2**) erhalten<sup>[4]</sup> und durch Elementaranalyse (einschliesslich manganometrischer Bestimmung der  $V^{IV}$ -Anteile<sup>[5]</sup>), IR-Spektroskopie<sup>[4]</sup>, magnetische Messungen<sup>[4]</sup> sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> charakterisiert.

Das strukturelle Basis-Fragment der Anionen von **1** und **2** besteht aus zwölf verzerrten  $VO_6$ -Oktaedern, die über Ecken und Kanten verknüpft sind und zusammen mit dem zentralen Tetraeder eine Struktur vom  $\alpha$ -Keggin-Typ<sup>[7]</sup> bilden. Strukturell ist neu, dass über jedem der sechs  $V_4O_4$ -Achtlinge noch eine  $V=O$ -Gruppe «steht»<sup>[8]</sup>, die zusammen mit den vier O-Atomen der Achtlinge je eine stark verzerrte tetragonale Pyramide bildet. Die  $T_d$ -Symmetrie (bei **1** angenähert) des Keggin-Anions bleibt dabei bemerkenswerterweise erhalten<sup>[9]</sup>.

Jedes Vanadiumatom der so entstandenen «V-Schale», die etwa kugelförmig ist, besitzt eine kurze Bindung zu einem terminalen Sauerstoffatom und vier längere zu den  $\mu_3$ -O-Atomen. Dabei unterscheiden

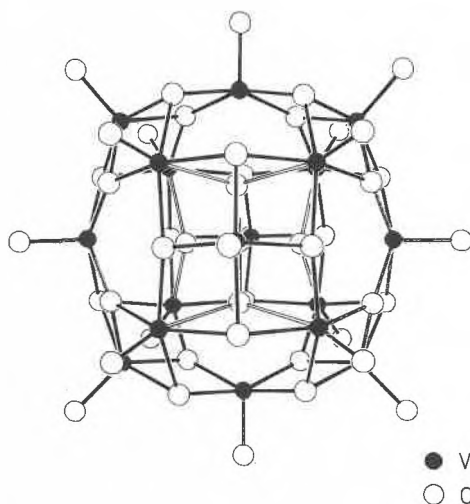


Fig. 1. Struktur des  $[V_{18}^{IV}O_{42}H_9(V^VO_4)]^{6\ominus}$ -Anions (ohne H-Atome) in Kristallen von **1**. Ausgewählte interatomare Abstände; in Klammern die Werte für  $[V_{12}^{IV}V_6^VO_{42}(SO_4)]^{8\ominus}$  [pm], Mittelwerte):  $V \dots V$  293 (291),  $V-O_{term}$  161 (159),  $V-(\mu_3-O)$  (in fast planaren Sechsringen) 191 (191),  $V-(\mu_3-O)$  (in sesselförmigen Sechsringen) 200 (198),  $V$ («Keggin-Schale»)– $(\mu_4-O)$  239 (257),  $V$ (Zentrum)– $(\mu_4-O)$  170 ( $S-(\mu_4-O)$  149), Zentrum– $V$ («Keggin-Schale») 361 (364). Ausgewählte Bindungswinkel; Werte für  $[V_{12}^{IV}V_6^VO_{42}(SO_4)]^{8\ominus}$  in Klammern ( $^\circ$ ), Mittelwerte):  $V-O-V$  (in fast planaren Sechsringen) 147 (145),  $V-O-V$  (in sesselförmigen Sechsringen) 123 (133).

sich die  $\mu_3$ -O-Atome dadurch, dass sie entweder in sesselförmigen oder in fast planaren  $V_3O_3$ -Sechsringen auf der Oberfläche der Anionen vorliegen. Die zwölf Vanadiumatome in den  $V_3O_3$ -Sechsringen bilden zusätzlich sehr lange und schwache Bindungen zu den Sauerstoffatomen der zentralen Tetraeder. Diese Tetraeder haben angenähert die gleichen V–O- bzw. S–O-Abstände wie das einfache Orthovanadation  $VO_4^{3\ominus}$  (172 pm)<sup>[10]</sup> bzw. das Sulfat  $SO_4^{2\ominus}$  (149 pm)<sup>[10]</sup>.

Ausserordentlich bemerkenswert ist, dass in **1** (Pseudo-Heteropolyanion) ein Vanadium(v)-Zentrum in eine «vollständig reduzierte Umgebung», bestehend aus  $V^{IV}$ -Atomen, eingeschlossen ist. Ungewöhnlich ist auch, dass die «Cluster-Schale» des Anions von **1** bei gleicher Topologie 6 Elektronen «mehr aufnimmt» als die von **2**. Dies impliziert, dass die hier diskutierten gemischtvalenten V–O-Cluster interessante Mehrelektronenprozesse bewirken sollten!

Die Beschreibung von **2** als  $V_{12}^{IV}V_6^VO$ -System ist aufgrund des delokalisierten Elektronenzustands nur formal. Dies ergibt sich aus dem gemessenen magnetischen Moment<sup>[4]</sup> und anhand von V–O-Bindungsvalenzsummen (Ergebnis für **1**: ein  $V^V$  im Zentrum; vgl.<sup>[5]</sup>). Auch wegen der sehr schwachen Wechselwirkung mit den zentralen Tetraedern ist für die «Elektronenspeicherfunktion» lediglich die «Schale» (d. h. ohne das zentrale Tetraeder) verantwortlich.

Diese Resultate zeigen, dass es kaum ein Element mit einer so vielfältigen «gemischtvalenten Clusterchemie» gibt wie Vanadium (vgl.<sup>[1,8]</sup>). Besonders für den Magnetochemiker ist es eine grosse Herausforderung, die  $V^{IV}/V^V/O$ -Cluster zu untersuchen, da vielseitige Spin-Wechselwirkungen zwischen den  $d^1$ -Zentren, deren Zahl ihrerseits stark variieren kann, möglich sind. Auch bei der Oxidation von  $H_2S$  in Kokereigasen im Stretford-Prozess<sup>[11]</sup> treten gemischtvalente Polyvanadate als schwarze Niederschläge auf und verursachen die V-Verluste in den im Kreis geführten Reaktionslösungen<sup>[12]</sup>.

Eingegangen am 28. Juli 1988 [FC 148]

- [1] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, H. Bögge, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1045.
- [2] A. Müller, M. Penk, E. Krickemeyer, H. Bögge, H.-J. Walberg, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [3] Vgl. auch A. Bino, S. Cohen, C. Heitner-Wirguin, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 429.
- [4] Zur Herstellung von **1** werden 2.0 g  $NaVO_3$  in 100 mL heissem Wasser gelöst. Unter Rühren gibt man portionsweise 0.8 g Hydraziniumsulfat hinzu und rührt noch weitere 5 min bei ca. 85°C. Nach dem Abkühlen (im geschlossenen Gefäss) auf 20°C stellt sich langsam ein pH-Wert von etwa 8 ein. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle von **1** werden nach 24 h abfiltriert, zweimal mit je 100 mL 50prozentigem 2-Propanol, 2-Propanol sowie Diethylether gewaschen und im Argon-Strom getrocknet (Ausbeute: 0.25 g). IR-Hauptabsorptionsbanden (Festkörper/CsI-Pressling):  $\nu(H_2O/O)$

\* Korrespondenz: Prof. Dr. A. Müller  
Anorganische Chemie I  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1  
(Bundesrepublik Deutschland)

$\nu(\text{OH}) = 3450$  (s) (br);  $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1628$  (m);  $\nu(\text{V}-\text{O}_{\text{term}}) = 967$  (s);  $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_4^{3-}) = 799$  (s);  $\nu_{\text{as}}(\text{V}-\mu_3-\text{O}) = 683$  (m), 629 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

Zur Herstellung von **2** werden 6.2 g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  unter Rühren bei 75 °C in 250 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Nach Zugabe von 1.37 g Hydraziniumsulfat wird 5 min bei 75 °C weitergerührt. Dann wird mit 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein pH-Wert von etwa 3.5 eingestellt und im geschlossenen Gefäß bei 20 °C zur Kristallisation stehengelassen. Nach 20 h wird die überstehende Lösung von den ausgefallenen schwarzen Kristallen von **2** abdekantiert. Die Kristalle werden mit kaltem Wasser, Aceton und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet (Ausbeute: 2.8 g). IR-Hauptabsorptionsbanden (Festkörper/CsI-Pressling):  $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 3600\text{--}3200$  (s);  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_4^{\oplus}) = 3177$  (s);  $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1625$  (m);  $\delta(\text{NH}_4^{\oplus}) = 1410$  (s);  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2-}) = 1159$  (m);  $\nu(\text{V}-\text{O}_{\text{term}}) = 976$  (s);  $\nu_{\text{as}}(\text{V}-\mu_3-\text{O}) = 712$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Verbindungen haben  $\mu_{\text{M,eff}}$ -Werte von 4.5 (**1**) und 4.0  $\mu_{\text{B}}$  (**2**) bei 290 K (nach diamagnetischer Korrektur).

- [5] Das manganometrisch bestimmte  $\text{V}^{\text{IV}}:\text{V}^{\text{V}}$ -Verhältnis beträgt bei **1** 18:1 und bei **2** 12:6. Da ausserdem die Na-Positionen in **1** kristallographisch eindeutig sind (die Sauerstoffatome der Anionen und des Kristallwassers bilden eine annähernd oktaedrische Koordinationssphäre um jedes Kation), steht damit auch die Zahl der H-Atome fest. Die H-Atome des Anions verteilen sich auf die zwölf  $\mu_3$ -Sauerstoffatome der «Schale», die in den sesselförmigen  $\text{V}_3\text{O}_3$ -Sechsringen vorliegen. Die O-Atome der fast planaren  $\text{V}_3\text{O}_3$ -Sechsringe sind wie erwartet nicht protoniert. Drei Protonen kön-

nen aufgrund der kurzen (255(7)–276(7) pm) Abstände zwischen  $\mu_3$ -O- und unprotonierten  $\text{O}_{\text{term}}$ -Atomen benachbarter Anionen lokalisiert werden. Die übrigen sechs Protonen sind fehlgeordnet auf die restlichen neun Positionen verteilt. Diese Protonenverteilung sowie das  $\text{V}^{\text{IV}}:\text{V}^{\text{V}}$ -Verhältnis in **1** und in **2** wird durch die Berechnung von Bindungsvalenzsummen für die O- bzw. V-Atome bestätigt (Bindungsvalenz  $s = (R/R_i)^{-N}$  [G. Donnay, J.D.H. Donnay, *Acta Crystallogr. B29* (1973) 1417]; empirische Parameter nach I.D. Brown, K.K. Wu [*Acta Crystallogr. B32* (1976) 1957]).

- [6]  $\text{Na}_6[\text{V}_{18}^{\text{IV}}\text{O}_{42}\text{H}_6(\text{V}^{\text{VO}_4})] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ : Raumgruppe Cc;  $a = 2048.8(9)$ ,  $b = 1507.3(7)$ ,  $c = 1893.6(8)$  pm,  $\beta = 97.64(3)^\circ$ ,  $V = 5796.7 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\mu = 29.9$  cm<sup>-1</sup>; Messtemperatur: 140 K;  $R = 0.073$  für 4689 unabhängige Reflexe ( $F_o > 3.92\sigma(F_o)$ ).  
 $(\text{NH}_4)_8[\text{V}_{12}^{\text{IV}}\text{V}_6^{\text{VO}_4}(\text{SO}_4)] \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$ : Raumgruppe I43m;  $a = 1560.0(4)$  pm,  $V = 3797.0 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $\mu = 22.2$  cm<sup>-1</sup>; Messtemperatur: 293 K;  $R = 0.046$  für 537 unabhängige Reflexe ( $F_o > 3.92\sigma(F_o)$ ).  
 Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Die aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramme stimmen mit den gemessenen überein. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53350, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [7] M. T. Pope: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates* (Inorganic Chemistry Concepts 8) Springer-Verlag, Berlin (1983).
- [8] Anionen mit «Keggin-Struktur» haben auf ihrer Oberfläche 8 sechsgliedrige  $\text{M}_3\text{O}_3$ - und 6 achtgliedrige  $\text{M}_4\text{O}_4$ -Ringe, die abwechselnd aus Metall- und Sauerstoffatomen zusammengesetzt sind. «Setzt» man formal über jeden der sechs Achtlinge eine  $\text{V}-\text{O}_{\text{term}}$ -Gruppe, jeweils auf eine  $\text{C}_2$ -Achse, so erhält man die Struktur der hier beschriebenen neuartigen Anionen von **1** und **2**. Das hypothetische «Keggin-Anion»  $[\text{V}_{12}\text{O}_{36}(\text{VO}_4)]^{15-}$  und das Anion in **1** sind die beiden Endglieder der homologen Reihe  $[\text{V}_{12+n}\text{O}_{36+n}(\text{VO}_4)]^{2-}$  (hier ohne H-Atome),  $n = 0, 1, \dots, 6$ , aus der weitere Anionen mit verschiedenen  $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ -Anteilen und Protonierungen von uns isoliert werden konnten (dies jedoch nur in Mischkristallen, deren genaue Zusammensetzung trotz Röntgen-Strukturanalyse bisher nicht aufgeklärt werden konnte: A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, unveröffentlicht).
- [9] Das bekannte Isopolyanion  $[\text{V}_{18}^{\text{IV}}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{12-}$  [G.K. Johnson, E.O. Schlemper, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3645] hat eine andere Struktur (angenähert  $\text{S}_8$ -Symmetrie) als die hier beschriebenen Anionen.
- [10] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Clarendon Press, Oxford (1984).
- [11] A. J. Moyes, J. S. Wilkinson, *The Chemical Engineer* (1974) 84.
- [12] Persönliche Mitteilung von Dr. M. Ribeaud, Ciba-Geigy AG, Basel.

## Préconcentration sur Silice Chélatante Chargée en $\text{Fe}^{\text{III}}$ – Possibilités d'Application à l'Analyse du Catéchol et de ses Dérivés\*\*

Antoine A. Descombes et Werner Haerdi\*

**Abstract:** Preconcentration of organic compounds on a iron(III)-loaded 8-hydroxyquinoline-silica chromatographic pre-column is described. The compounds tested include amino acids, phenol, catechol, resorcinol, hydroquinone, and some other aromatic dihydroxy species, of which only the *ortho*-dihydroxy compounds are retained by this metal-loaded silica. As a model, the effect of pH, ionic strength, and flow rate on the retention of catechol is discussed. – Acetic acid is used as the eluent. The effect of the acid concentration and flow rate on the efficiency of elution is also discussed. An application to the chromatography of some catecholamines is presented.

L'analyse de composés présents à l'état de traces dans les matrices naturelles complexes (eau, liquides physiologiques, etc.) doit le plus souvent être précédée d'opérations de purification et de précon-

centration. La méthode la plus répandue dans ce domaine est l'extraction liquide-liquide qui est, cependant, susceptible de provoquer des pertes et des contaminations. Une alternative à cette méthode est l'utilisation de l'extraction liquide-solide: la matrice naturelle percole sur une précolonne remplie d'un support solide qui concentre sélectivement les composés à analyser; la préconcentration terminée, on récupère ces composés par le choix judicieux d'une phase éluante. Le couplage préconcentration-séparation par chromatogra-

phie liquide à haute performance (HPLC) peut être facilement automatisé.

Les composés organiques apolaires seront préconcentrés sur une silice à phase inversée<sup>[1]</sup> alors que, comme l'ont démontré de récents travaux, l'utilisation d'une silice chargée en métal permet la rétention des composés polaires du type bases de Lewis<sup>[2,3]</sup>.

La 8-hydroxyquinoléine ou «oxine» (Q) possède deux atomes donneurs d'électrons (l'azote et l'oxygène) qui sont susceptibles de former un chélate; cette propriété bien connue de Q a permis la préconcentration d'espèces métalliques<sup>[4]</sup> ainsi que leur séparation chromatographique<sup>[5]</sup>, lorsque ce ligand est fixé sur silice. *Shahwan* et *Jezorek*<sup>[6]</sup> ont utilisé Q, fixée sur silice (SQ) et chargée en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (SQ-Fe), pour séparer par chromatographie les phénols. La formule de la phase (SQ) est développée à la Fig. 1.

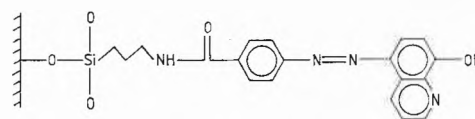


Fig. 1. Représentation de la silice chélatante SQ.

La «surface métallique» est obtenue grâce aux constantes de complexation importantes qui lient SQ à  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (en milieu aqueux: constante de stabilité  $\lg K_1 = 13.0$ ,  $\lg K_2 = 12.3$ ,  $\lg K_3 = 11.6$ , produit ionique  $\text{p}K = 43.5$ ).

\* Correspondance: Prof. Dr. W. Haerdi  
 Département de Chimie minérale, analytique  
 et appliquée de l'Université, Sciences II  
 30 Quai Ernest-Ansermet  
 CH-1211 Genève 4

\*\* Extrait travail de thèse de doctorat de A. A. D.

Le choix de cette phase métallique en tant que support de préconcentration a été motivé par le fait que le fer présente une certaine affinité envers les composés de type phénoliques, ce qui permet un enrichissement relativement spécifique de quelques-uns d'entre eux.

Partie Expérimentale

Appareillage et phase: L'appareillage utilisé pour cette étude de préconcentration-élution est identique à celui présenté dans une publication précédente<sup>[3]</sup>. La synthèse de la phase complexante a été décrite<sup>[6]</sup>.

Stabilité de la phase SQ-Fe: La stabilité de la phase métallique au passage de diverses solutions, a été examinée. Pour ce faire, la phase est mise en suspension dans l'eau puis introduite à l'aide d'une seringue dans la précolonne (10 x 2 mm de diamètre intérieur, masse de la phase, environ 20 mg). La colonne est ensuite lavée au moyen d'une solution de NaClO<sub>4</sub> 0.1 M (30 mL; débit: 2 mL/min). Au cours de ce lavage, on observe un bref relâchement (durant les 5 premières minutes) de composés absorbant en UV, ainsi que des traces de fer, non fixées chimiquement (non complexées ou simplement adsorbées). Par contre, le passage de solutions acides ou contenant un complexant fort du fer (p.ex. EDTA<sup>[7]</sup>) provoque un relâchement continu d'une part de composés absorbant fortement dans l'UV ( $\lambda = 280$  nm) et d'autre part du fer. Toutefois, ces composés n'étant pas fluorescents, il est possible, après élution en milieu acide ou complexant, de détecter un soluté approprié au moyen d'un fluorimètre. Le Tableau 1 rend compte de la teneur en Fe<sup>III</sup> de diverses solutions après passage dans la colonne.

Tableau 1. Concentration en fer de différentes solutions ayant lavé SQ-Fe (30 mL à 2 mL/min).

solution	concentration en fer (M)
NaClO <sub>4</sub> 0.1 M	1.2 · 10 <sup>-6</sup>
AcOH 100%	2.2 · 10 <sup>-4</sup>
AcOH 10%	10 <sup>-5</sup>
EDTA 0.1 M	2 · 10 <sup>-4</sup>

L'instabilité de la phase SQ-Fe en milieu acide ou complexant pourra être mise à profit lors de l'élution d'un soluté préconcentré en milieu relativement neutre, sur la colonne (30 mL à 2 mL/min).

Essais de Préconcentration de Divers Solutés

Afin de mettre en évidence les possibilités de préconcentration de la phase SQ-Fe, divers composés ont été sélectionnés selon leurs propriétés de former, avec la phase métallique, des liaisons plus ou moins fortes. En effet, il est connu que Fe<sup>III</sup> peut former, par exemple avec les composés mono- et polyhydroxylés, en particulier aromatiques, des composés relativement stables. Des différents composés testés (acides aminés, phénol, résorcinol, hydroquinone, pyrocatechol et catécholamines), seuls le pyrocatechol et ses dérivés (L-DOPA et catécholamines) présentent un volume de rétention important. Le fait que la tyrosine ne soit pas retenue prouve que c'est bien la fonction chélatante type «orthodihydroxybenzénique» qui est responsable de la rétention.

Etude de la Préconcentration et de l'Élution du Pyrocatechol (Modèle)

Conditions: Solutions aqueuses de pyrocatechol de concentration 10<sup>-4</sup> à 10<sup>-6</sup> M; colonnes de préconcentration 10 x 2 mm de diamètre intérieur (volume interne 31.4

μL), lavée, avant utilisation, en moyen de 30 mL d'une solution de NaClO<sub>4</sub> 0.1 M (voir aussi Partie expérimentale); solution éluante: acide acétique (ou EDTA, voir aussi Tableau 1).

L'influence de divers paramètres tant sur (i) la préconcentration (concentration limite de saturation, influence de la force ionique et du pH, influence du débit) que sur (ii) l'élution (complexante ou acide) a été étudiée. Ceci, non sans avoir préalablement établi, par un test de préconcentration effectué sur la silice non chargée en métal (qui s'est révélé être négatif) que la rétention du catéchol était bien due à sa complexation avec le fer (et non à une adsorption sur la silice). Pour autant que l'influence d'un des paramètres n'est pas étudiée, ceux-ci sont fixés de la manière suivante: pH 5.6; débit de préconcentration et d'élution 1 mL/min.

(i) Préconcentration: Pour les conditions ci-dessus, la concentration limite de saturation est de 10<sup>-5</sup> M. Le volume d'enrichissement maximum (V<sub>EM</sub>) se monte alors à 24.6 ± 1.2 mL. Pour des concentrations plus élevées en catéchol, V<sub>EM</sub> n'est plus constant et diminue (c = 5 · 10<sup>-5</sup> M, V<sub>EM</sub> = 17 mL, p. ex.).

Influence de la force ionique: Les solutions de catéchol 10<sup>-5</sup> M peuvent être préparées indifféremment dans H<sub>2</sub>O bidistillée ou dans NaClO<sub>4</sub> 0.1 M, le V<sub>EM</sub> reste le même (24.6 ± 1.2 mL). La force ionique n'a donc pas d'influence directe sur la rétention. La présence dans la solution de certains ions spécifiques peut toutefois provoquer une variation du V<sub>EM</sub>. Les différents essais sont résumés au Tableau 2.

Tableau 2. Influence des ions (individuellement) sur le V<sub>EM</sub> (pH: 5.6 (pour Cl<sup>-</sup>: 6.5), débit: 1 mL/min).

ion	c [g/L]	V <sub>EM</sub> [mL]
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	9.95	24.6
Cl <sup>-</sup>	1	11.3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.1	16.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	16.5
Na <sup>+</sup>	2.3	24.6
Mg <sup>2+</sup>	0.5	24.6
Mn <sup>2+</sup>	0.1	20
Ca <sup>2+</sup>	0.7	20
Zn <sup>2+</sup>	0.6	22
Cu <sup>2+</sup>	0.015	1

Les concentrations ioniques ont été choisies de telles sortes qu'elles dépassent les valeurs considérées comme excessives pour l'eau potable<sup>[9]</sup>. Nous constatons que les cations n'influencent pas de manière notable le V<sub>EM</sub>, à l'exception de Cu<sup>2+</sup> dont les constantes de complexation, tant avec catéchol qu'avec l'oxine, sont élevées. Par contre, les anions jouent un rôle important; les chlorures forment des complexes stables, bien que faibles, avec le fer. Il y a donc compétition entre les chlorures et le catéchol pour leur complexation avec Fe<sup>III</sup>. Lorsque tous ces ions sont présents ensemble (à

l'exception de Cu<sup>2+</sup>), le V<sub>EM</sub> reste toujours égal à celui obtenu pour Cl<sup>-</sup> qui s'avère donc être, dans le cas particulier, l'ion limitant.

De ces différents tests, nous pouvons conclure qu'il est possible de concentrer 10 mL de solution sans avoir à craindre de dépasser le V<sub>EM</sub>. (S'il est nécessaire de concentrer un plus grand volume de solution, il est alors indispensable de prévoir une colonne d'un volume plus élevé).

Influence du pH: Comme nous l'avons déjà fait remarquer, une percolation acide décompose SQ-Fe. Les essais à différents pH sont résumés au Tableau 3.

Tableau 3. Influence de pH sur le V<sub>EM</sub> (débit: 1 mL/min; le pH est ajusté avec HClO<sub>4</sub> 0.1 M et NaOH 0.1 M).

pH	2.7	4	7.2	8.9	9.5
V <sub>EM</sub>	0	2.5	25	26.5	20

Nous constatons que le pH optimal se situe à 9. En fonction des constantes acide-base du catéchol (pK<sub>1</sub> = 9.24, pK<sub>2</sub> = 13)<sup>[8]</sup>, la forme prédominante à ce pH est le catéchol protoné, cependant il existe un équilibre qui est continuellement déplacé en direction de la forme non protonée favorisant ainsi la rétention du catéchol (c'est sous cette dernière forme qu'il y a une liaison complexante efficace entre les oxygènes du catéchol et Fe<sup>III</sup>). Donc, plus le pH est bas, moins l'équilibre est déplacé, moins le composé sera retenu.

Toutefois, l'accroissement du pH n'a pas que des effets positifs sur la rétention car il favorise la formation d'hydroxyde de fer. Les ions OH<sup>-</sup> peuvent donc concurrencer la complexation catéchol-fer (III). La formation d'hydroxyde de fer devient prépondérante à partir de pH 9.5; le V<sub>EM</sub> diminue. Un deuxième facteur intervient lorsqu'on travaille à ces pH alcalins: la silice se solubilise<sup>[10]</sup>. D'autre part, seules 35% des fonctions silanols ont été greffées<sup>[10]</sup>; il reste donc 65% de groupes Si-OH qui sont susceptibles de se déprotoner lorsque le pH dépasse 9. Les charges négatives ainsi créées sur la silice pourraient alors repousser le catéchol non protoné.

Influence du débit au cours de la préconcentration: Pour des raisons de cinétique, le débit doit jouer un rôle non négligeable sur le volume d'enrichissement maximum (V<sub>EM</sub>). Les résultats obtenus sont représentés à la Fig. 2.

On remarque que V<sub>EM</sub> varie linéairement en fonction du débit. Nous avons alors choisi un débit de 2 mL/min, ce qui permet un gain de temps tout en assurant un V<sub>EM</sub> raisonnable.

(ii) Elution: Les essais de stabilité mentionnés précédemment (cf. Tableau 1) nous ont amenés à tester l'élution en milieu acide. Comme constaté lors de l'étude de l'influence du pH sur V<sub>EM</sub> du

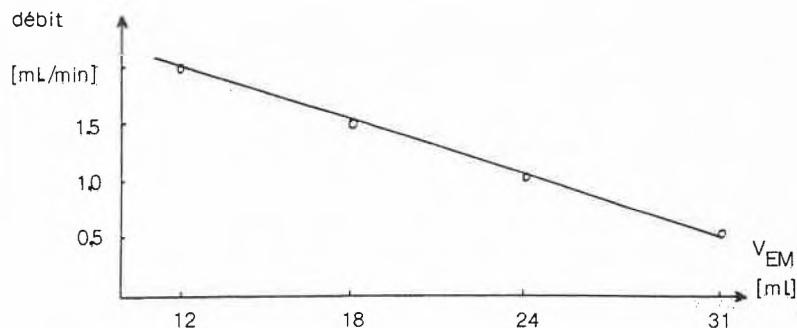


Fig. 2. Linéarité de  $V_{EM}$  en fonction du débit (pH 5.6).

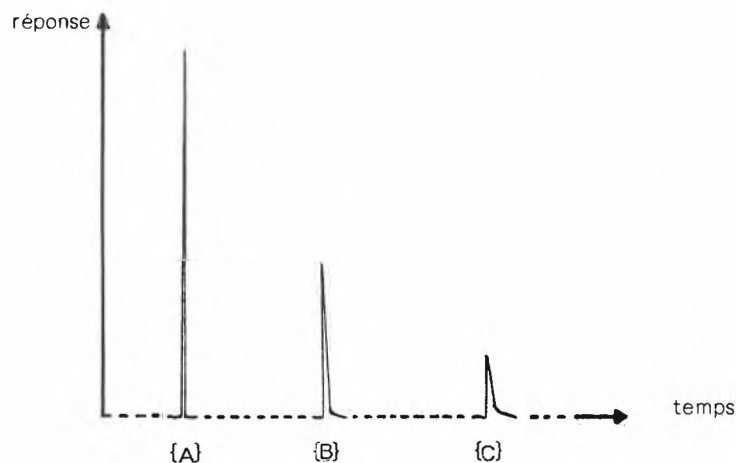


Fig. 3. Pics d'élution obtenus pour diverses phases éluantes à pH 2.25 après préconcentration de 20 mL d'une solution de pyrocatechol  $10^{-5}$  M. [A] = AcOH; [B] = HCl; [C] = HClO<sub>4</sub>.

catéchol (cf. Tableau 3), un pH relativement acide (pH < 4) ne permet plus la rétention du catéchol. D'autre part, il a été mesuré un relâchement de Fe<sup>III</sup> lors du lavage de la phase au moyen d'acide acétique (100% et 10%, cf. Tableau 1). Une élution du catéchol fixé doit donc être possible dans ces conditions. A cette fin, divers acides ont été testés. Des essais préliminaires ont montré que la nature de l'anion (base conjuguée à l'acide correspondant) a une influence sur la cinétique de l'élution, si bien que la largeur du pic d'élution s'en trouve affectée. Afin d'assurer, «on-line», une séparation chromatographique efficace, il est donc indispensable d'établir les conditions permettant de réduire au maximum la bande d'élution (c.-à-d. la largeur du pic d'élution) de l'analyte préalablement enrichi sur la précolonne.

La Fig. 3 représente les réponses obtenues lors d'une élution effectuée respectivement au moyen d'une solution: (A) acide acétique 10% (pH 2.25), (B) acide chlorhydrique (pH 2.25) et (C) acide perchlorique (pH 2.25). On observe un élargissement progressif du pic d'élution dans l'ordre suivant: AcOH < HCl < HClO<sub>4</sub>. On peut donc

émettre l'hypothèse que l'anion est responsable de cet élargissement (pH 2.25 constant). En effet, en milieu aqueux homogène, les affinités de ces anions pour l'ion Fe<sup>3+</sup> obéissent à l'influence suivante: AcOH ( $1gK_1 = 3.38$ ,  $1gK_2 = 3.12$ ,  $1gK_3 = 1.8$ ) > Cl<sup>-</sup> ( $1gK_1 = 0.64$ ,  $1gK_2 = 0.11$ ) > HClO<sub>4</sub> ( $1gK_1 = 0.4$ ); on peut alors admettre que l'anion peut participer, au même titre que le proton, à la cinétique de l'élution. L'élution sera d'autant plus rapide que l'anion a plus d'affinité pour le métal, ce qui a pour conséquence un rétrécissement de la bande (pic, profil) d'élution. Un profil relativement fin est d'ailleurs souhaité, afin d'assurer une séparation «on-line» optimum (dans la colonne analytique).

#### Couplage Préconcentration-Elution Chromatographique

Si elle est suffisamment acide, nous pouvons utiliser une seule et même phase mobile pour l'élution et la séparation chromatographique. La Fig. 4 illustre le résultat obtenu par le couplage préconcentration-chromatographie par paire d'ions aux conditions suivantes: 10 mL d'une solution  $5 \cdot 10^{-8}$  M d'adrénaline, noradrénaline et

dopamine préconcentrés puis élués sur colonne C<sub>8</sub>; phase éluante pH 2.5: NaClO<sub>4</sub> 0.1 M, acide acétique  $5 \cdot 10^{-2}$  M, laurylsulfate de sodium  $2 \cdot 10^{-4}$  M, 1-propanol 0.4 M.

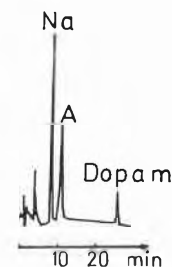


Fig. 4. Couplage préconcentration-élution chromatographique de trois catécholamines.

#### Conclusions

SQ complexe fortement le fer, ce qui offre l'avantage d'avoir une silice stable qui ne relâche que très peu de métal lors de son rinçage; SQ-Fe permet de retenir le catéchol aux dépens du phénol et des 1,3- et 1,4-dihydroxybenzène, ce qui tend à démontrer que la formation, thermodynamiquement favorisée, d'un cycle à 5 membres, est une condition importante pour qu'il y ait rétention. Cette propriété de la silice chargée en fer permet donc son utilisation pour préconcentrer le catéchol. La non-rétention des acides aminés rend cette préconcentration sélective, en considérant en particulier les liquides physiologiques.

Les recherches en cours sont dirigées sur l'utilisation de SQ-Fe pour préconcentrer et doser des dérivés du catéchol (catécholamines) dans les milieux physiologiques.

Received: May 27, 1988 [FC 145]

- [1] R. W. Frei, *Swiss Chem.* 6 (1984) 55.
- [2] J.-L. Veuthey, M.-A. Bagnoud, W. Haerdi, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 26 (1986) 157.
- [3] J.-L. Veuthey, M.-A. Bagnoud, W. Haerdi, *Chimia* 40 (1986) 353, 432.
- [4] R. E. Sturgeon, S. S. Bermann, S. N. Willie, J. A. H. Desaulniers, *Anal. Chem.* 53 (1981) 2337.
- [5] J. R. Jezorek, H. Freiser, *Anal. Chem.* 51 (1979) 366.
- [6] C. J. Shahwan, J. R. Jezorek, *J. Chromatogr.* 256 (1983) 39.
- [7] «COMPLEXON, Titrages au moyen de complexe selon la méthode du Prof. Schwarzenbach», Swiss Pat. 245126; US-Pat. 2583890, 2583891 de la fabrique de produits chimiques d'Uetikon, Siegfried SA, Zofingen (1963).
- [8] R. M. Smith, A. E. Martell: *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York (1974-1982).
- [9] *Mémento technique de l'eau*, Degremont, France (1963).
- [10] K. K. Unger: *Porous Silica - Its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography* (J. Chromatogr. Library, Vol. 16), Elsevier, Amsterdam (1979).

# Emissionen von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) aus einer Sondermüllverbrennungsanlage\*\*

Hans Ulrich Meister, Fritz Maritz\* und Erwin Marti

**Abstract:** Ciba-Geigy Ltd. plans in Basel the construction of a hazardous waste incinerator. A multistage flue gas scrubber was developed for this new incinerator, and as a pilot plant scrubber installed in the existing hazardous waste incinerator in building K-224 to test in addition to the incinerator the operation and the efficiency of the washing procedure. Chemical waste from several production lines were incinerated over a test period of 4 days, and the emissions of PCDD and PCDF through the flue gas, the slag, the waste water and the fly ash were analyzed. In addition, the flue gas was monitored for CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> as well as for the content of dust. The results obtained for the flue gas indicated no measurable concentrations of PCDD and PCDF at a detection limit of 0.01 ng/m<sup>3</sup>. Moreover, no tetra- to octachlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans could be detected in the waste water. The slag contained only a trace of octachlorodibenzodioxin (20 ng/kg). In contrast either chlorinated dioxins as well as the corresponding furans were found in total concentrations of about 5 ppb in the fly ash. The fly ash will, however, be recycled to the incinerator and therefore will not form part of the materials of the emission streams. – Analysis of the results with respect to the low concentrations of observed PCDD and PCDF or to the low detection limits of these congeners in the emission streams lead to the conclusion that the incineration of chemical waste in the rotary furnace and the post-burner chamber is extraordinarily efficient. Furthermore, the pilot plant scrubber is also according to the low values of the analyzed or monitored flue gas components extremely efficient by the multistage washing procedure of volatiles and particulates.

Der Zweck des im folgenden beschriebenen Versuchs bestand darin, die Emissionen von polychlorierten Dioxinen und Furanen zu messen, welche in den im Pilotbetrieb gereinigten Rauchgasen sowie im Abwasser, in der Schlacke und in der Flugasche bei der Verbrennung typischer Abfälle auftreten. Gleichzeitig wurden die Emissionen in die Atmosphäre von CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> sowie Staub erfasst.

Die analytischen Untersuchungen sind als Parallelmessungen vom Rheinisch-Westfälischen Technischen Überwachungs-Verein (TÜV), Essen, und bei Ciba-Geigy durchgeführt worden.

Die Sondermüllverbrennungsanlage K-224 der Ciba-Geigy AG ist im Schlussbericht der Expertenkommission über die Verbrennung dioxinhaltiger Abfälle aus Seveso<sup>[2]</sup> detailliert beschrieben worden. In Fig. 1 sind diese SMV und die Pilotanlage in einem stark vereinfachten Schema dargestellt. Die Rauchgasreinigung in diesem Pilotanlagenteil erfolgt über sechs nasschemische und physikalische Stufen, wobei – mit Ausnahmen von NO<sub>x</sub> – die Schadstoffe sowie Aerosole und Stäube mit hohen Abscheidungsgraden aus den Rauchgasen eliminiert werden.

Zur Durchführung der Emissionsmessungen wurden in der SMV K-224 vier typische Chemieabfälle verbrannt; in jeweils 24 h wurden durchschnittlich 13 Tonnen Abfälle chargiert, so dass über diese Zeitspannen stationäre Betriebszustände in der SMV und in der Pilot-Rauchgasreinigungsanlage eingehalten werden konnten. Die Verbrennungstemperatur wurde in der

Die Ciba-Geigy AG plant in Basel die Errichtung einer Anlage zur Sondermüllverbrennung (SMV) mit einer Kapazität von 13 500 t pro Jahr. Diese Anlage beruht auf dem bewährten Prinzip eines Drehrohrofens und einer unmittelbar nachgeschalteten Nachbrennkammer zur weitgehenden Thermolyse der gebildeten Rauchgase. Zusätzlich wurde für diese Anlage eine mehrstufige Rauchgasreinigung entwickelt, deren Wirksamkeit nun mit einer Pilotanlage, angeschlossen an die bestehende SMV im Bau K-224, getestet wurde; dabei wurde etwa 1/5 des Rauchgases (≈ 1500 m<sup>3</sup> pro Stunde) in dieser Anlage gereinigt. Zur Zeit ist diese Rauchgasreinigung noch nicht mit einer «Denoxierung» ausgerüstet; eine diesbezügliche Pilotierung ist vorgesehen<sup>[1]</sup>.

\* Korrespondenz: Dr. F. Maritz  
Ökologie-Technik  
Ciba-Geigy AG, Werk Schweizerhalle  
CH-4133 Schweizerhalle

\*\*Die Autoren danken Dr.-Ing. K. Lütze und den Mitarbeitern des Rheinisch-Westfälischen Technischen Überwachungs-Vereins für die Durchführung der Emissionsmessungen sowie auch allen an diesem Projekt beteiligten Mitarbeitern der Ciba-Geigy AG.

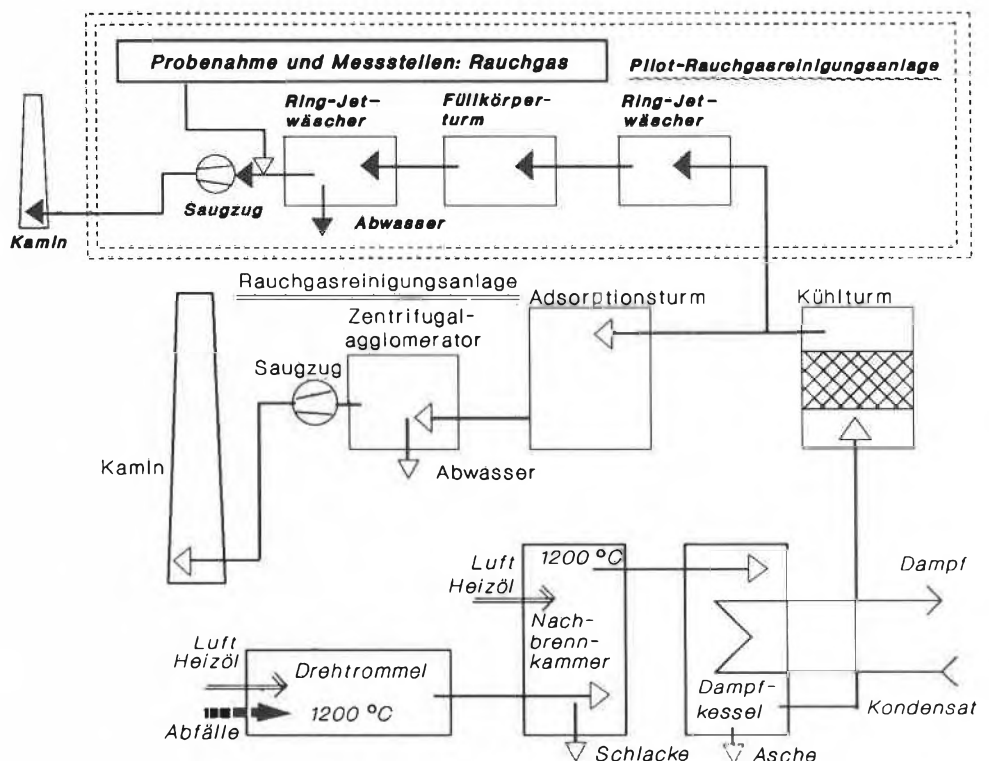


Fig. 1. Sondermüllverbrennungsanlage der Ciba-Geigy AG, Werk Basel, K-224, Zustand Juni 1988 (vereinfachtes Schema).

Nachbrennkammer in einem Temperaturbereich von 1080 °C bis 1170 °C gehalten. Das Verbrennungsprogramm lief nach folgendem Schema ab:

Datum		Abfälle aus der chemischen Produktion
31.05.88	Vormittag	stark chlor- und schwefelhaltige Abfälle
	Nachmittag	chlorid- und schwefelfreie Abfälle
01.06.88		chlorid- und schwefelfreie Abfälle
02.06.88		chlorhaltige aromatische Lösungsmittel
03.06.88		stark chlor-, schwefel- und aromatenhaltige Abfälle

Die Probenahme aus dem Rauchgas und die Messungen der Rauchgaskomponenten begannen – ausgenommen am Nachmittag des ersten Tages – jeweils 8 h nach dem Wechsel der Abfall-Qualitäten. Die Emissionsmessungen im Rauchgas wurden am Ende der Pilot-Rauchgasreinigungsanlage (siehe Fig. 1) ausgeführt. Die analysierten Substanzen oder Substanzklassen und die dafür verwendeten Methoden sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Die Probenahme für die *Dioxin- und Furananalytik* wurde täglich in zwei Intervallen von je 4 h Dauer durchgeführt. Bei der Verdünnungsmethode wurden dem in der Pilotanlage gereinigten Rauchgas während eines Sammelintervalls ca. 16 m<sup>3</sup> (Normzustand, trocken) und bei der KISA-Methode in zwei parallelen Probenahmen je ca. 0.3 m<sup>3</sup> entnommen.

Die *Staubmessung* erfolgte jeden Tag in mehreren Intervallen von ungefähr 2 oder 4 h Dauer. Mit kontinuierlichen Messungen wurden die Rauchgaskomponenten wie O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> ganztägig überwacht.

Durch regelmässige Bemusterung der *Abwässer*, der *Schlacke* und der *Asche* aus der SMV-Anlage im K-224 wurden Mischmuster über alle 4 Tage gewonnen, die anschliessend mittels Extraktion, Anreicherung und GC/MS auf PCDD und PCDF analysiert wurden<sup>[2]</sup>.

**Messresultate**

Die Messresultate der in Rauchgasproben ermittelten polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Nachweisgrenzen der einzelnen Isomere wurden anhand von <sup>37</sup>Cl- bzw. <sup>13</sup>C-markierten internen Standards bestimmt, wobei ein Signal/Rausch-Verhältnis von 5:1 (C-G) bzw. 3:1 (TÜV) beachtet wurde<sup>[3]</sup>.

Die Nachweisgrenze für 2,3,7,8-TCDD wurde in den GC/MS-Laboratorien der Ciba-Geigy AG bei der KISA-Methode mit 0.1 ng/m<sup>3</sup> (Normzustand, trocken) ermittelt. Der TÜV bestimmte für die Einzelisomere der Dioxine und der Furane bei einem ungefähr 50mal grösseren Probevolumen eine Nachweisgrenze von 0.01 ng/m<sup>3</sup> (Normzustand, trocken).

In Tabelle 3 sind die im Rauchgas gemessenen Schadstoff- und Staub-Konzentrationen sowie das CO/CO<sub>2</sub>-Volumenverhältnis aufgeführt; zum Vergleich sind die Grenzwerte der Luftreinhalte-Verordnung (LRV) angegeben.

Die Analysenergebnisse für das Abwasser, die Schlacke und die Asche sind in den Tabellen 4–6 enthalten.

**Diskussion**

Im *Rauchgas* am Ausgang der Pilot-Rauchgasreinigungsanlage konnte während der viertägigen Verbrennung von Abfällen aus der chemischen Produktion keine Emission von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen nachgewiesen werden. Dieser Befund ist durch zwei simultane und voneinander unabhängige analytische Untersuchungen bestätigt worden. Die Analysenergebnisse müssen im

Tabelle 1. Methoden zur Rauchgasanalytik.

Substanzen	Analysenlaboratorium	Methoden
PCDD/PCDF	TÜV	Verdünnungsmethode, GC/MS <sup>[4]</sup>
2,3,7,8-TCDD	C-G	KISA (Kurz-Intervall-Spuren-Analyse), GC/MS <sup>[5]</sup>
O <sub>2</sub>	TÜV/C-G	Magnetische Suszeptibilität
CO, CO <sub>2</sub>	TÜV/C-G	NDIR-Absorption
SO <sub>2</sub>	TÜV/C-G	NDUV-Absorption
NO/NO <sub>x</sub>	TÜV/C-G	NDIR-Absorption/Chemilumineszenz
Staub	TÜV/C-G	Filter/Impinger (gravimetrisch) <sup>[6, 7]</sup>

Tabelle 2. Überprüfung der PCDD- und PCDF-Emissionen im Rauchgas der SMV K-224 nach der Pilot-Rauchgasreinigungsanlage.

PCDD/PCDF		1. Tag	2. Tag	3. Tag	4. Tag
2,3,7,8-TCDD	C-G	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,3,7,8-TCDD	TÜV	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
TCDD		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PeCDD		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
HxCDD	TÜV	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
HeCDD		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OcCDD		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
TCDF		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PeCDF		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
HxCDF	TÜV	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
HeCDF		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OcCDF		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Nachweisgrenze	C-G:	n.n. = nicht nachweisbar			
	TÜV:	0.1 ng/m <sup>3</sup> 2, 3, 7, 8-TCDD			
		0.01 ng/m <sup>3</sup> für Einzelisomere			

Tabelle 3. Emissionsmesswerte der klassischen Schadstoffe im Rauchgas der SMV K-224 nach der Pilot-Rauchgasreinigungsanlage.

Komponente		1. Tag	2. Tag	3. Tag	4. Tag	Grenzwerte LRV
CO/CO <sub>2</sub>	C-G	0.0001	0.0003	0.0003	0.0002	< 0.002
	TÜV	0.0002	0.0002	0.0001	0.0002	
SO <sub>2</sub> *)	C-G	< 5	< 5	< 5	< 5	< 500
[mg/m <sup>3</sup> ]	TÜV	< 5	< 5	< 5	< 5	
NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub> *)	C-G	430	390	330	380	< 500
NO als NO <sub>2</sub> *)	TÜV	395	369	372	328	
[mg/m <sup>3</sup> ]						
Staub*)	C-G	< 5	< 5	< 5	< 5	< 50
[mg/m <sup>3</sup> ]	TÜV	ca. 1	ca. 4	ca. 2	ca. 2	

\*) Bezogen auf den Normzustand und 11.0 Vol% O<sub>2</sub>.

Tabelle 4. Gehalte an PCDD und PCDF im Abwasser (Mischmuster über 4 Tage).

PCDD/PCDF [µg/m <sup>3</sup> ]	C-G	TÜV
(Tetra–Octa)-CDD	n.n.	n.n.
(Tetra–Octa)-CDF	n.n.	n.n.
	n.n. = nicht nachweisbar.	
Nachweisgrenze für Einzelisomere	C-G: 0.5 µg/m <sup>3</sup>	TÜV: 0.1 µg/m <sup>3</sup>

Tabelle 5. Gehalte an PCDD und PCDF in der Schlacke (Mischmuster über 4 Tage).

PCDD/PCDF [µg/kg]	C-G	TÜV
(Tetra–Hepta)-CDD	n.n.	n.n.
OcCDD	0.02	n.n.
(Tetra–Octa)-CDF	n.n.	n.n.
	n.n. = nicht nachweisbar	
Nachweisgrenze für Einzelisomere	C-G: 0.01 µg/kg	TÜV: 0.005 µg/kg

Lichte der ausserordentlich tiefen Nachweisgrenzen für Einzelisomere der Dioxine und Furane gesehen werden: diese betragen bei den Bestimmungen des Rheinisch-Westfälischen TÜV 0.01 ng/m<sup>3</sup>.

Im *Abwasser* der SMV, unter Einschluss der Abwässer der Pilot-Rauchgasreinigungsanlage, sind in Übereinstimmung der Befunde aus den beiden analytischen Laboratorien keine tetra- bis octachlorierten Dibenzodioxine oder Dibenzofurane nachweisbar.

In der *Schlacke* konnten mit Ausnahme von 20 ng Octachlordibenzo-*p*-dioxin pro kg keine polychlorierten Dioxine und Furane gefunden werden. Das Octachlordibenzo-*p*-dioxin hat im Vergleich zu

Tabelle 6. Gehalte an PCDD und PCDF in der Asche (Mischmuster über 4 Tage).

PCDD/PCDF [µg/kg]	Dioxine		Furane	
	C-G	TÜV	C-G	TÜV
Σ TCDD/TCDF	< 0.1	0.22*	0.1	0.8**)
Σ PeCDD/PeCDF	0.1	0.51	0.5	1.1
Σ HxCDD/HxCDF	0.4	0.67	0.8	1.5
Σ HeCDD/HeCDF	0.4	1.0	0.5	1.0
OcCDD/OcCDF	0.3	1.2	0.2	0.7
Σ PCDD/PCDF	1.2	3.6	2.1	5.1

\*) 2,3,7,8-TCDD = 0.008 µg/kg  
 \*\*) 2,3,7,8-TCDF = 0.048 µg/kg

Nachweisgrenze für Einzelisomere	C-G:	TÜV:
	0.03 µg/kg	0.005 µg/kg

2,3,7,8-TCDD eine um einige Grössenordnungen geringere Toxizität<sup>[8]</sup>.

Die in geringer Menge anfallende Asche enthält polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane im Spurenbereich. Bei der von der Ciba-Geigy AG geplanten Anlage wird diese Asche in den Drehrohfen zurückgeführt, d.h. die Asche wird somit als Emissionsquelle eliminiert.

Die Grenzwerte der LRV werden bei den klassischen Rauchgasschadstoffen wie CO/CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und Staub eingehalten und zum Teil weit unterschritten. Besonders eindrücklich zeigt sich die Wirksamkeit der Pilot-Rauchgaswaschanlage an den gemessenen Emissionswerten von SO<sub>2</sub> und des Staubes.

In der von der Ciba-Geigy AG geplanten SMV-Anlage ist zusätzlich zur mehr-

stufigen Rauchgasreinigungsanlage eine katalytische «Denoxierung» vorgesehen. Mit dieser zusätzlichen Stufe sollen die NO<sub>x</sub>-Konzentrationen weit unter den LRV-Grenzwert gesenkt werden.

Betrachten wir die für die verschiedenen Emissionsquellen durch unsere Untersuchungen der SMV im K-224 als Spuren gemessenen oder nicht nachweisbaren Gehalte an polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen umfassend, so sind diese tiefen Werte sowohl durch die starke Thermolyse der Abfälle im Drehrohfen und in der Nachbrennkammer als auch durch die hohe Wirkung der Pilot-Rauchgasreinigungsanlage zu begründen. Die hohe Zersetzungseffizienz der Verbrennungsanlage führt schon im ungereinigten Rauchgas zu extrem geringen Restkonzentrationen organischer Moleküle und Radikale. Somit fehlt in den nachgestellten Anlageteilen weitgehend die Voraussetzung für eine Rekombination von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 7. September 1988 [TC 18]

- [1] M. Schrod, J. Semel, R. Steiner, *Chem.-Ing.-Tech.* 57 (1985) 717.
- [2] *Verbrennung dioxinhaltiger Abfälle aus Seveso*, Schlussbericht der Expertenkommission vom 7. Mai 1986 zuhanden der Behörden des Bundes und des Kantons Basel-Stadt, Bundesamt für Umweltschutz, Bern (1986).
- [3] H. Hagenmaier et al., *VDI-Ber. (Ver. Dtsch. Ing.)* 634 (1987) 61.
- [4] K. Lütze, *VDI-Ber. (Ver. Dtsch. Ing.)* 634 (1987) 95.
- [5] W. Blum, M. Szelagiewicz, *HRC&CC* 11 (1988) 480.
- [6] *VDI-Richtlinie 2066*, Blatt 3, VDI Verlag, Düsseldorf (Entwurf, 1986).
- [7] *Empfehlungen über die Emissionsmessungen von Luftfremdstoffen bei stationären Anlagen*, Anhang 14, Bundesamt für Umweltschutz, Bern (1987).
- [8] G. Reggiani, p. 463 in *Chlorinated Dioxins and Related Compounds*, Proc. Workshop at the Ist. Sup. di Sanità, Roma, Oct. 1980, Pergamon Press, Oxford (1981).
- [9] H. Weber, E. Marti, H. R. Buser, *Chimia* 43 (1989), in Vorbereitung.

## COLUMNNA ANALYTICA



H. M. W.

In dieser Kolumne schreibt Prof. Dr. H. M. Widmer Forschung Analytik Ciba-Geigy AG, FO 3.2 CH-4002 Basel

regelmässig eigene Meinungsartikel oder lädt Gäste ein, allgemein interessierende Angelegenheiten der modernen Analytik zu kommentieren. Einwendungen aus dem Leserpublikum sind nicht unerwünscht (Adresse: siehe oben) und werden in angemessener Weise berücksichtigt.

# First Swiss-Japanese Joint Meeting on Bioprocess Development

In der Zeit vom 25. bis 27. Juli 1988 fand in Interlaken unter dem Leitthema «New Frontiers of Bioprocess Development» ein Treffen japanischer und schweizerischer Wissenschaftler statt, das von Prof. Armin Fiechter und seinen Helfern vom Institut für Biotechnologie der ETH Zürich in vorbildlicher Manier organisiert wurde. Es war vom Schweizerischen Koordinationsausschuss für Biotechnologie (SKB), assoziiertes Mitglied der Schweizerischen Akademie der Technischen Wissenschaften (SATW), lanciert worden und stand unter der Schirmherrschaft des Schweizerischen Schulrates. Als Chairman der Konferenz amtierte Prof. Hideaki Yamada (Kyoto University, Department of Agricultural Chemistry), Ehrenvorsitzender war Prof. emeritus Saburo Fukui

(Kyoto University, Department of Industrial Chemistry). Günstig war der Umstand, dass sich eine Woche vorher mehrere der Japaner bereits an einer Biotechnologie-Konferenz in Paris aufhielten und daher leicht einen Abstecher in die Schweiz machen konnten. Einzig zu bedauern war die Abwesenheit der meisten analytischen Experten, die zu einem Anslusstreffen in Frankreich weitergereist waren und deshalb im Berner Oberland fehlten.

Bekanntlich unternehmen die Japaner gewaltige Anstrengungen, um wirtschaftlich wichtige Positionen zu erringen. Wie der Schweiz mangelt es auch Japan an Rohstoffen, und die nationale Wohlfahrt hängt von der Herstellung von «High-Added-Value»-Produkten ab, die exportiert werden können. Der seinerzeit von der

Schweiz gewählte und auf Präzisions- und Qualitätsarbeit begründete Weg zur Spitzentechnologie ist inzwischen von vielen rohstoffarmen Nationen nachvollzogen worden. Zu diesen «High-Tech»-Ländern gehört eben auch Japan. Aber durch Austausch wissenschaftlicher Erkenntnisse werden dem Konkurrenten kaum Vorteile preisgegeben oder eigene Chancen verbaut. Es gibt bessere Massnahmen als die Isolation, um den wirtschaftlichen Erfolg zu sichern. Vielmehr kommt es darauf an, einen den nationalen Eigenheiten und Möglichkeiten entsprechenden Weg einzuschlagen, will man die Nase vorn behalten. Die Japaner haben einen solchen spezifischen Weg begangen, und wir Schweizer können nun von ihren Erfahrungen mancherlei lernen. Unter anderem setzt Japan auf die Biotechnologie, die schon seit Jahren mit staatlichen Mitteln enorm gefördert wird. Heute gibt es bereits eine beachtliche Tradition auf diesem Gebiet, und nach den Plänen von Regierung und Industrie sollen im Jahre 2000 durch die Bioindustrie 10% des japanischen Sozialprodukts erwirtschaftet werden.

Die japanischen Forschungskonzepte zeichnet das einzigartige Zusammenspiel von Hochschule und Industrie aus. Ein halbes Dutzend Ministerien fördern die biotechnologische Forschung, und die so unterstützten Projekte wirken sich auf die Bioindustrie anregend und nutzbringend aus. Im Unterschied zur Schweiz ist die Industrie bei der Erarbeitung der nationalen Zukunftsstrategien massgebend beteiligt, indem sie ihre Wünsche oder Bedürfnisse vorbringen und beim Ausbau der für die Nation lebenswichtigen Technologien auch auf öffentliche Finanzierungsbeiträge zählen kann. Diese Praxis läuft der Auffassung eines freien Unternehmertums in den westlichen Industrieländern zuwider. Wohl hat man auch in der Schweiz versucht, die Forschung und Entwicklung durch öffentliche Gelder – etwa seitens der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (KWF, «Sieber-Kommission») – auf denjenigen Gebieten zu fördern, die von nationalem Interesse sind. Aber die schweizerische chemische Industrie ist hierbei zurückhaltend geblieben, weil die exklusive Nutzniessung der durch öffentliche Mittel erarbeiteten Resultate unserem wirtschaftlichen Denken widerstrebt. Bei uns gehört es sich nicht, dass die wohlhabende Privatindustrie für die Zukunftssicherung Unterstützung durch den Staat beansprucht, obwohl der Wohlstand der Nation gerade durch die industriellen Leistungen begründet ist, und es daher im nationalen Interesse wäre, wenn neue wirtschaftsträchtige Technologien entwickelt würden. In gewissen Kreisen werden aber die multinationalen Firmen sogar als Ausbeuter statt als Wohlstandsgaranten angesehen.

In Japan zeigt man keine Skrupel, das Wachstum der Industrie durch Steuergelder anzutreiben. Vielfach werden dort in Form von «Joint Ventures» Forscher aus

der Industrie zur Zusammenarbeit in Hochschullaboratorien delegiert; sie werden oft auch zur «Promotion» von Wissenschaft und Technik eingesetzt. Sie treffen an den Universitäten mit Forschern der Konkurrenzfirmen zusammen, dennoch hat man kaum Furcht vor unerwünschter Wissensübertragung. Das hängt natürlich auch damit zusammen, dass der japanische Wissenschaftler in der Industrie eine viel stärkere Loyalität zu seiner Firma hegt, als wir dies im Westen gewöhnt sind. Der Japaner personifiziert sich mit der Firma, für die er arbeitet, und er bleibt ihr zeitlebens treu.

Bei dieser Konstellation überrascht es kaum, dass Japan auf dem Gebiet der Biotechnologie eine Führungsrolle innehat. Viel Know-how hat man in der Verwendung von Mikroorganismen und Enzymen zur Herstellung von Antibiotika, im Einsatz von Biokatalysatoren bei der Produktion technischer und pharmazeutischer Erzeugnisse sowie von Lebensmitteln, in der Entwicklung und Anwendung von Biosensoren, der Entwicklung der Bioelektronik, aber auch in der von Regierung und Industrie unterstützten Verbreitung biotechnischer Methoden.

In den meisten europäischen Ländern sind deshalb die japanischen Experten sehr umworben. Die Schweiz drängte sich bisher beim Gedankenaustausch mit Japan nicht vor. Wohl werden vereinzelt Kontakte gepflegt, wohl geniesst die Schweiz in Japan hohes Ansehen wegen der durch *Paul Karrer*, *Leopold Ruzicka*, *Vladimir Prelog* und *Albert Eschenmoser* ausgelösten ausserordentlichen Leistungen auf dem Gebiet der Organischen Chemie, aber der Nutzen solcher Beziehungen ist bisher bescheiden geblieben. Auch unter Wissenschaftlern fällt es schwer, bei seltenen Zusammentreffen die kulturellen Schranken zu überwinden. Um so mehr sind das von Prof. *Fiechter* am 10. Juni 1988 an der ETH Zürich arrangierte «Forum in Biotechnology», bei dem sich japanische Experten aus der Bioindustrie mit Schweizer Wissenschaftlern trafen, und die wenig später folgende Konferenz in Interlaken zu begrüssen.

Was in Interlaken geschah, ist in der Tat bemerkenswert. Bei dieser Veranstaltung konzentrierte sich das Interesse auf Bioprosesse und die Bioprosesskontrolle. Damit waren analytische Belange involviert. Bereits in der ersten Sitzung, die dem Thema *Proteinstrukturen* gewidmet war, wurde die Bedeutung der NMR-Spektroskopie und Röntgendiffraktion als analytische Methoden zur Strukturaufklärung von Biopolymeren hervorgehoben. In den Vorträgen zum Thema *Analytik und Prozesskontrolle* wurden sowohl Entwicklungen bei den Biosensoren (vgl. dazu *Chimia* 42 (1988) 267) diskutiert als auch Fortschritte in der Überwachung und Steuerung von Bioprosessen. In drei weiteren Sitzungen wurden *Protein-Design*, die *Enzymsynthese und Reinigung* (einschliesslich *Scale-up*) sowie *Neue Enzymfunktionen*

und deren Anwendungen behandelt. Die Beiträge insgesamt (55% von Schweizern und 45% von Japanern) skizzierten den «Stand der Technik» in den beiden Ländern. Danach befindet sich die Schweiz beim Vergleich im Hintertreffen.

Was das Treffen in Interlaken zum wichtigen Ereignis machte, waren die am letzten Tag gezogenen Schlussfolgerungen. Während der ganzen Veranstaltung war der Wille der Schweizer spürbar geworden, ihren Rückstand in der Bioprosess-Technologie aufzuholen. Dazu trug der Präsident des Schweizerischen Schulrates Prof. *Heinrich Ursprung* bei, der in seiner Bankettrede die Mitwirkung der ETH bei den zukünftigen Bemühungen um eine Zusammenarbeit versprach. Die Fortsetzung der Kontakttreffen in zwei Jahren in Japan wurde als konkretes Ziel genannt. Wenn auch die Gründung eines Schweizerischen Bioprosess-Technologiezentrums nicht explizit vorgeschlagen wurde, so lagen doch solche Gedanken in der Luft.

Es besteht kein Zweifel, dass sich die Chemische Industrie der Schweiz mit Biotechnologie befassen muss, will sie ihre Chancen wahren. Sie tut es auch mit beachtlichen Mitteln. Dennoch möchte ich die Frage aufwerfen, ob wir genug unternehmen angesichts der Tatsache, dass mit Biotechnologie bald 10% des japanischen Sozialprodukts erwirtschaftet werden. Um für die Schweiz einen ähnlichen Anteil zu erreichen, sind Mittel notwendig, welche die Privatindustrie schwerlich alleine aufbringen kann. Die Schweiz braucht ein *Bioprosess-Technologiezentrum*, wo Hochschulen und die Industrie gemeinsam Grundlagenforschung betreiben und Pilotanlagen aufbauen. Das ist aber noch nicht genug: Die verfügbaren Mittel müssen kombiniert werden mit der menschlichen Bereitschaft zur Zusammenarbeit. Die in der Biotechnologie angestrebten Ziele werden nur bei interdisziplinärem Vorgehen erreicht, und der wirtschaftliche Erfolg hängt letztlich von der Bereitschaft ab, die Zusammenhänge zu berücksichtigen und spezielle Fähigkeiten zu koordinieren. Dies spricht für ein schweizerisches «Joint Venture» zwischen Hochschulen und Industrie. Mit «Bioprosess-Technologiezentrum» ist auch ein Gesamtkonzept gemeint, eine Strategie, die den Rahmen der bereits existierenden Institute sprengt. Es geht dabei nicht darum, die erfolgreichen Japaner zu kopieren, vielmehr muss eine schweizerische Lösung des Problems gefunden werden.

Die zum Ausbau der Biotechnologie notwendigen Spezialisten gibt es in der Schweiz, sowohl an den Hochschulen wie in der Industrie. Wo noch Lücken sind, können die bestehenden Kontakte zu Kapazitäten im Ausland für Abhilfe sorgen. Es fehlte aber bisher der feste Wille zur bereichsübergreifenden Zusammenarbeit, welche konsequent die biotechnologische Forschung, Entwicklung, Applikation und Kommerzialisierung miteinander verbindet.

Der Entwurf eines universitären/industriellen Bioprozess-Technologiezentrums hat politische Implikationen. Es müsste von der ganzen Nation getragen werden. «High Tech» wie seinerzeit die Produktqualität (sinnbildlich durch die Schweizer Armbrust dargestellt) kann nur gedeihen, wenn darin die Haltung eines ganzen Landes zum Ausdruck kommt; sie ist nicht zuletzt in der schulischen Erziehung begründet, aber sie kann nur auf dem Boden eines mutigen politischen Bekenntnisses gedeihen. Dieses Bekenntnis ist jedoch in der Schweiz nicht mehr vorbehaltlos und selbstverständlich (Beispiel «High Chem»). Es obliegt unserer Generation, durch ausreichende Förderung von der Schweiz wie auf den Leib geschriebenen «High Tech»-Industrien, und dazu gehört die Biotechnologie, für das Wohl der Nachkommen zu sorgen. Das setzt voraus, dass sich die Aktivitäten in einem vertrauenerweckenden Rahmen entfalten, das Gespenst einer naturfremden und gefährlichen Chemie durch den Willen zu einer umweltverträglichen Chemie verdrängt wird. Auf diesem Weg befindet sich die Schweizer Chemie aus innerer Überzeugung bereits seit Jahren und nicht erst seit dem Schweizerhalle-Unfall vom 1. November 1986. Zum «Goodwill» tragen die Bemühungen der *modernen Analytischen Chemie*, immer leistungsfähigere Methoden zur Überwachung chemischer und biologischer Systeme einzusetzen, wesentlich bei. Prof. *Fiechter* hat dies schon früh erkannt und darum seinen als hervorragenden Analytiker ausgewiesenen Kollegen Prof. *Wilhelm Simon* vom Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich zur Teilnahme am Treffen mit den Japanern in Interlaken eingeladen, weil die Bioprozessentwicklung am besten Hand in Hand mit modernster analytischer Technologie vorankommt. Der Beitrag der Analytik zur Bioprozess-Technologie ist allerdings nur ein Stück des ganzen interdisziplinären Kuchens, wenn auch ein wesentliches: Ohne analytische Untersuchungen gewinnen wir keinen Einblick in die Prozesse, die ohne solche Einsicht nicht optimal gesteuert werden können.

Mit den vorhandenen Stärken auf den Gebieten von Chemie, Biologie, Analytik, Chemieingenieurwesen, Apparatebau und Physik ist die Schweiz prädestiniert als Schrittmacher in der Bioprozess-Technologie. Man müsste jetzt die Gelegenheit dazu am Schopf fassen!

In Interlaken wurden die Situation im Lande und die schweizerisch-japanische Beziehung gründlich analysiert. Aus den Ergebnissen lassen sich wichtige Schlüsse ziehen. Das Ausmass der Forschungsfinanzierung auf dem Gebiet der Biotechnologie ist in Japan wie in der Schweiz relativ hoch (Größenordnung: Milliarden Schweizer Franken).

In Japan wird eine von der Regierung unterstützte Strategie zur Förderung der Biowissenschaften befolgt, Unterstützungen werden von mehreren Ministerien, ins-

besondere vom Ministry of Education, Science and Culture (MESC), Ministry of International Trade and Industry (MITI) und Ministry of Health and Welfare (MHW) gewährt. Die japanischen Stärken sind bekannt und werden bei dieser Strategie bestens berücksichtigt.

Auch in der Schweiz stehen Forschungskredite zur Verfügung, unter anderem beim Schweizerischen Nationalfonds und bei der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, die zur Lancierung interdisziplinärer biotechnologischer Projekte in Anspruch genommen werden können. Insbesondere geht es dabei um Gemeinschaftsprojekte von Hochschule und Industrie, wobei letztere 50% der anfallenden Forschungskosten übernehmen müsste. Diese Möglichkeiten sollen in Verbindung mit einer übergeordneten Strategie, die es noch aufzustellen gilt, mehr und besser ausgenutzt werden.

In Interlaken wurden die schweizerischen Stärken und Schwächen offen dargelegt. Die Stärken liegen in der Kompetenz bei der Strukturaufklärung von Biopolymeren durch Röntgenstrahlendiffraktion und NMR-Spektroskopie unterhalb eines Molekulargewichts von 30000 und bei der Anwendung analytischer Methodologien zur Überwachung von Bioprocessen durch Sensoren und «On-Line»-Techniken. Das Inventar der Strukturbestimmungsmethoden sollte erweitert werden, und raschere Analysenverfahren zur Sequenzbestimmung von biologisch relevanten Makromolekülen sind zu entwickeln. Vielversprechende Technologien wie Laserdesorption, laserinduzierte Ionisation und Fragmentierung von Biopolymeren bieten sich zur Sequenzanalyse an (siehe *Chimia* 42 (1988) 183), müssen aber vorerst zur Applikationsreife gebracht werden. Die schweizerischen Erfahrungen sind auf die Hochschule und die Industrie verteilt, es mangelt aber an einer effizienten Koordination zum Erfahrungsaustausch zwischen den einzelnen Experten.

Um weitere Fortschritte zu machen, müssen Biochemiker mit Strukturbestimmungsspezialisten enger zusammenarbeiten. Sobald die Strukturen von «Native Proteins» besser bekannt sind, wird man auch neue Proteinfunktionen entdecken, und es öffnet sich der Weg hin zu den «Man-Made Proteins».

Die Reinigung von hochmolekularen Verbindungen ist immer noch problematisch, obwohl beachtliche Erfahrungen im «Downstream Processing» vorliegen. Auch hier geht es um die Weiterentwicklung von Technologien, die – wie die «Flow Injection Analysis» – noch nicht ausgeschöpft worden sind. Die präparative Chromatographie, insbesondere die «Affinity Chromatography» gewinnen bei den Reinigungsverfahren an Bedeutung. Dr. *Erich Hochuli* (Hoffmann-La Roche, Basel) der kürzlich für die Anwendung der Metallchelate-Affinitätschromatographie zur Reinigung von Proteinen im präparativen Maßstab mit dem Preis des

Schweizerischen Chemiker-Verbandes ausgezeichnet worden war, berichtete in Interlaken über die Entwicklung technischer Verfahren zur Isolierung von Interferonen. Es wäre sicherlich die Aufgabe eines Schweizer Bioprozess-Technologiezentrums, das vorliegende Know-how auszubauen und allgemein zugänglich zu machen. Bei der Kommerzialisierung leistungsfähiger Instrumente könnte sich die Schweiz profilieren, Ansätze dazu gibt es bereits.

Der grösste Vorsprung der Japaner gegenüber den Schweizern zeigt sich bei den *neuen Produkten*, wir hinken sogar hinter dem internationalen Pulk her. Hier müssen wir dringend den Gedankenaustausch mit den Japanern intensivieren. Prof. *Teruhiko Beppu* von der University of Tokyo, Department of Agricultural Chemistry, stellte in Interlaken unter Hinweis auf die Möglichkeiten der in der Natur gefundenen Mikroorganismen das «Enzyme Engineering» in Frage und hob die Bedeutung der «Screening Technology» hervor. Wegweisend war aber auch der Beitrag von Prof. *Atsuo Tanaka* (Kyoto University, Department of Industrial Chemistry), in dem er die Brauchbarkeit von «Organized Assemblies» anhand von Hefe-Peroxisomen erläuterte. Prof. *Hideaki Yamada* (Kyoto University, Department of Agricultural Chemistry) referierte sehr informativ über industriell nutzbare enzymatische Prozesse.

Die Diskussionen über Biosensoren lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Prof. *Isao Karube* (Tokyo Institute of Technology), in Interlaken leider nicht dabei, gilt als führend bei der Entwicklung von Biosensoren; in mehr als 50 japanischen Firmen werden seine Sensoren verwendet. Die Biosensor-Forschung befindet sich in einer dynamischen Phase, und das Potential chemischer, biotechnologischer sowie medizinischer Anwendungen wächst exponentiell.
- Zum Verständnis der Bioprocesses und ihrer Steuerung sind chemische Sensoren und Biosensoren dringend erforderlich; originelle Ansätze zu deren Entwicklung oder Weiterentwicklung in der Schweiz bedürfen entschlossenerer Förderung.
- Die Schweiz konnte bisher auf dem Gebiet der chemischen Sensoren (Prof. *Wilhelm Simon*, ETH Zürich), Biosensoren (Prof. *Nico De Rooij*, Université de Neuchâtel) und optischen Sensoren (Prof. *Walter Lukosz*, ETH Zürich) eine Spitzenposition behaupten.
- Ein Schwerpunkt der Anstrengungen sollte die chemische Fixierung und Immobilisierung von biologischen Systemen auf der Sensoroberfläche sein.
- Für die Untersuchung der Bioprocesses sind die bereits bekannten «On-Line»- und «Off-Line»-Techniken vermehrt heranzuziehen; die Weiterentwicklung solcher Technologien müsste sofort in Angriff genommen werden, denn hierbei

kann das in der Schweiz vorhandene Know-how schon bald zu Innovations-erfolgen führen.

- Die Chancen der Bioelektronik und der damit verbundenen Einrichtungen müssen in der Schweiz ehestens evaluiert werden.

Das «First Joint Swiss-Japanese Meeting on Bioprocess Development» verdient hohes Lob, es wird in die Zukunft ausstrahlen. In Interlaken wurden Ideen und Konzepte besprochen, die jetzt rasch realisiert werden sollten. Die Organisatoren hoffen, dass die Schweizer Industrie diesen Impuls verstärkt – ihr Nachteil wäre es nicht.

#### Reports from Conferences:

## Redesigning the Molecules of Life



International  
Symposium on  
Bio-organic Chemistry

The theory of large molecules, especially proteins and nucleic acids, remains a mixture of truth, falsehood, and confusion. True, some progress has been made since the 1960's, when biochemists spent a decade rediscovering «entropy of activation» as a concept relevant to estimates of how much faster a bimolecular reaction might go if both molecules were bound in the same active site. However, accepted theory in the modern bio-organic community continues to offer theoretically questionable «explanations» for enzymic catalysis. In some circles, tighter binding of an enzyme to a transition state than to a ground state «causes» enzymic catalysis. In others, enzymic catalysis is due to the utilization of the «intrinsic binding energy» between enzyme and substrate. Still others argue whether «substrate destabilization» is more or less important than «transition state stabilization» in enzymatic catalysis<sup>[1]</sup>.

When proteins and nucleic acids were intractably large molecules, difficult to purify, nearly impossible to study at high resolution, and inaccessible by synthesis, theoretical imprecision rarely created serious problems. This is no longer the case. The chemist's ability to synthesize, purify, and characterize proteins has far surpassed the theory needed to predict and interpret the data obtained by exercise of these abilities.

As products of a billion ( $10^9$ ) years of biological evolution, enzymes are certainly unique in some respects as catalysts. Indeed, an evolutionary perspective is essential for a fruitful analysis of enzymatic behavior. However, enzymes are not unique in a chemical sense. As recognized a half century ago by *Haldane* and *Pauling*, catalysis (both enzymatic and non-enzyma-

tic) is differential binding, resulting from many binding interactions between substrates, transition states, and the catalyst. Short of enumerating these interactions for individual enzymes and individual substrates, this is all of the theory that is possible. And enumeration is, in any case, only the first step towards acquiring the intuition needed to design and control the behavior of the biological macromolecules by deliberate chemical manipulation.

This goal was shared by the scientists who gathered in Interlaken (May 4-6, 1988) for a symposium sponsored by the Association of Swiss Chemists (SChV): «Redesigning the Molecules of Life». The conference was well timed. New techniques for the synthesis of small molecules, peptides, and nucleic acids, together with tools drawn from molecular biology, enable the experimental chemist to synthesize proteins and nucleic acids with virtually any size and structure. In principle, this should lead to an explosion of new understanding of these bio-molecules. In fact, it has not, at least not yet.

The very power of the experimental tools underscores the poverty of the theories needed to guide these tools. An astronomical number of structural alterations are possible in even the smallest protein. The «inspect, change, and kill» strategy for studying enzymatic behavior (inspect a crystal structure of the protein, change an amino acid residue that appears to be important in the active site, kill the enzyme and conclude that that residue was «essential» for catalysis) is plodding, at best. Which alterations should be made, and how should they be studied? Conventional theory in bio-organic chemistry offers essentially no guidance.

In Interlaken, an impressive set of new ideas were presented for guiding the application of the new technology to the study of biological macromolecules. They made a richly diverse mixture of chemistry, enzymology, and evolutionary biology, so diverse in fact that most of us could understand all of the speakers only some of the time. Fortunately, a lively discussion and ample time outside the sessions enabled some of us to catch up.

Beginning the seminar, *Cornelius Visser* and *Richard Kellogg*, from the University of Groningen, presented a story describing their design of small organic molecules as enzyme mimics. They and their coworkers have synthesized several dozen models for oxidoreductases dependent on nicotinamide cofactors, and have reproduced elements of both the reactivity and stereospecificity of natural enzymes. The design of their models was based on a penetrating analysis of orbital interactions in oxidation-reduction reactions. Although the presentation had a strong physical-organic flavor, such analyses are important throughout chemistry, and are increasingly used to analyze enzymatic reactions in general. *Visser* summarized efforts to interpret enzymatic stereochemistry, ac-

tive site design, and rate enhancement in terms of these factors. Further, his analysis formed the basis of some remarkable speculations on the chemistry of the earliest forms of life. Indeed, *Visser* and *Kellogg* were among the first to recognize the importance of the hypothesis that RNA was the only genetically encoded component of biological catalysts in early forms of life, and were the first to recognize the implications of this hypothesis in interpreting the reactivity of cofactors.

*Mark Findeis*, speaking for *Tom Kaiser* at the Rockefeller University, New York, presented a fascinating story of design at the level of the polypeptide. Their theoretical approach involved abstracting the structures of biologically active polypeptides in terms of hydrophobicity and hydrophilicity; many biologically active polypeptides appear to be able to form «amphiphilic helices», and such helices are presumed to form when the peptide interacts with its receptor. Using this observation as a design principle, *Kaiser* and his coworkers reproduced the biological activity of polypeptide hormones by synthesizing polypeptide analogs designed to reproduce the pattern of amphiphilicity, but not the sequence of the native polypeptide. *Findeis* then described progress on a major undertaking, the chemical synthesis of the ribonuclease T<sub>1</sub> protein. As the discussion following the talk emphasized, solid phase methods are still far from able to produce large polypeptides with a purity suitable for characterization. Intensive work in this area is still needed; several recent advances in synthetic methodology developed in *Kaiser's* laboratory were discussed.

Not all behaviors of enzymes are worthy of study, however. *Steven Benner*, from the ETH Zürich, discussed the distinction between adaptive behaviors (influencing the survival of the host organism), neutral drifting traits, and highly conserved traits. Adaptive traits reflect chemistry and biology; conserved traits tell us about ancient enzymes; drifting traits reveal little. After discussing how an experimentalist can distinguish between the three, *Benner* then showed how the idiosyncrasies of modern biochemistry can be unified by a model that begins with a description of the metabolism of the first organism to synthesize proteins by translation, and identifies subsequently emerging biochemical behaviors as the products of adaptation and drift. He reported the synthesis and characterization of ancient proteins from now-extinct organisms, and the correlation of structure, kinetic behavior, and survival value in alcohol dehydrogenases. Finally, eager to respond to the assertion (raised in the discussion) that such models have little practical value, *Benner* concluded by showing how an understanding of the distinction between neutral and adaptive changes allows the prediction of tertiary structures in proteins from an alignment of the sequences of homologous proteins.

*Jack Szostak*, from the Massachusetts

General Hospital, Boston, then described his recent efforts to redesign the catalytic activity of self-splicing RNA. His ultimate goal is an RNA molecule that can catalyze the template-directed polymerization of RNA. Such a molecule would be a self-replicating unit capable of undergoing evolution, and is the best model for the first form of life on earth. However, the short term goal was to determine, by systematic mutagenesis of the self-splicing RNA molecule, which interactions in secondary structure are important for catalytic activity. Mutants were selected using a remarkably detailed picture of the tertiary structure of the part of the RNA molecule responsible for catalysis, constructed without the aid of crystallography. Further, *Szostak* and his coworkers were guided by the sequences of evolutionarily homologous catalytic RNA molecules. The pattern of sequence divergence identified bases likely to be important for catalysis, and limited the number of mutations that had to be investigated. Mutants generally confirmed the nature of the interactions proposed by *Szostak*. However, the most surprising outcome of these studies was the discovery of an RNA molecule that displayed catalytic activity as a ligase. In response to a question raised in the discussion, *Szostak* noted that the catalytic power of the ribozymal ligase compared rather favorably with that of proteinaceous ligases.

In the closing lecture, *Alan Fersht* from the Imperial College of Science and Technology, London, undertook to enumerate the binding interactions responsible for catalysis for tyrosine aminoacyl t-RNA synthetase. To do this nearly 100 mutant enzymes were prepared using recombinant DNA methods. All of the microscopic rate constants of the mutants were then measured, allowing *Fersht* to analyze the kinetic behaviors of the mutant enzymes using linear free energy relationships. The analysis confirmed ideas advanced a decade ago by *Albery* and *Knowles* that structural variations in enzymes could alter (in a chemically rational way) the equilibrium constant between enzyme bound substrates and products and the rate constant for the interconversion of the two. Finally, as an added treat, *Fersht* presented recent results from his laboratory where the regulatory properties of phosphofructokinase were redesigned, and in some cases reversed, by site-directed mutagenesis. It was an impressive display of what site-directed mutagenesis techniques could produce when supplemented with rigorous physical organic analysis.

The conference<sup>[2]</sup> was further enlivened by a number of contributed papers. *Urs Peter Fringeli*, from the University of Vienna, provided a glimpse of the power of infra-red spectroscopy in the analysis of proteins. *Joachim Jentsch*, from the University of Hamburg, presented work on the structure of mellitin. *Manfred Mutter*, from the University of Basel, described dramatic progress in the design of polypep-

tides that fold in aqueous solution to defined tertiary structures, using a topology different from that found in native proteins. *Lukas Tamm*, from the Biocenter in Basel, presented work describing the interactions between synthetic lipid bilayers and proteins. *Joseph Piccirilli*, from the ETH Zürich, described synthetic work that has added two new letters (and a new base pair) to the nucleic acid alphabet. *Bernhard Erni*, also from the Biocenter in Basel, described the redesign of a transport protein. *Markus Grütter*, from Ciba-Geigy AG in Basel, discussed a series of mutant eglin proteins with designed differences in inhibitory properties.

The diversity of topics, including molecular orbital theory, molecular biology, and evolution, left no listener with the impression that the life of future organic chemists will be easy. These other branches of science appear necessary to provide the theoretical insight needed to choose experiments when studying large bio-molecules. Just as the last generation of organic chemists had to absorb information from fields not their own (spectroscopy, quantum mechanics, natural products chemistry, and medicine, for example) just to remain organic chemists, so it seems likely that the generation of organic chemists arising will need to add molecular genetics, evolutionary biology, and still more spectroscopy to their resumes just to be able to practice the art of organic chemistry in the decades to come.

However, one thing is clear. Where tools exist for purifying molecules to homogeneity, analyzing them at atomic resolution and the microscopic reaction step, and ra-

tional synthesis, one will find the organic chemist. His skills and intuitions are as applicable to large organic molecules as to small ones. And the product of these, faithfully applied, is the best antidote for the theoretical confusion that has plagued bio-organic chemistry in the past.

Steven A. Benner

[1] For those who might not find these theories problematic, three comments are necessary: (a) In the context of transition state theory (and the fact that free energy is an equation of state), a statement that an enzyme binds a transition state tighter than it binds a ground state is the logical equivalent of the statement «catalysis occurs». It does not «explain» catalysis any more than the statement «compound A has a lower free energy than compound B» explains an observation that compound A predominates at equilibrium. (b) Comparing the free energies of an enzyme-substrate complex or an enzyme-transition state complex with the energies of the corresponding disassociated species involves the comparison of states with different molecularities. An arbitrary choice of units determines the relative free energies of the bound and disassociated states, and therefore whether or not «transition state stabilization» or «ground state destabilization» exists. (c) The «intrinsic binding energy» of a substrate to an enzyme is defined as the sum of the attractive forces between enzyme and substrate in the absence of destabilizing forces (see Jencks, *Adv. Enzymol.* 43 (1975) 219). As the attractive forces between two molecules in the absence of repulsive forces is always infinite, it is not clear what the expression «intrinsic binding energy» means, let alone how to measure it experimentally. Further, attempts to measure this quantity for groups on a substrate by systematic structural alteration of the substrate molecule should be no more productive than similar efforts to assign interaction energies to fragments of molecules in small molecule chemistry.

[2] All invited papers are collected in S. A. Benner (Ed.): *Redesigning the Molecules of Life*, Springer-Verlag, Berlin (1988).

#### Reports from Conferences:

## Handling of Environmental and Biological Samples in Chromatography



This symposium in Basel (April 27–29, 1988) was already the fourth in a series of successful symposia organized by the International Association of Environmental Analytical Chemistry. The previous events were held in Lausanne, Freiburg i. Br., and Mallorca. The 4th symposium took place in the Sandoz Auditorium and was attended by about 200 participants, demonstrating again that there is much interest for the theme of sample handling of complex samples. It seems that demands placed on trace analysis in environmental and biological samples are still increasing. Moreover, the number of samples increases and, therefore, automation of the total

analytical procedure is very important. This automation aspect was one of the central subjects of this symposium and special attention was paid to the role of robotics in sample handling. Another important item was the use of more selective stationary phases for solid-liquid extraction and the reproducibility of these phases. Generally, it seems that solid-liquid extractions have now surpassed liquid-liquid extractions in many laboratories. New promising developments for sample handling such as dialysis, zone-electrophoresis, and micellar systems already appear on the horizon and perhaps the next symposium will show the breakthrough of these techniques.

### Automation

The possibilities of robotics were discussed in some papers and in an informative discussion on the end of the first day. During this discussion it was stressed that there is not a clear definition of robotics and that robots are only worthwhile for a special segment of the automation problem in the laboratory. In general robotics seems attractive for simple handling steps which must be repeated many times over a long period. *K.-H. Franzen* (Zymerk, FRG) and *G. Naundorf* (Perkin-Elmer, FRG) showed that various commercial modules are now available, e.g. for solid-liquid extraction. Interesting examples of the application of robotics were presented. *M. W. F. Nielen* (TNO, The Netherlands) has developed a robotic system for the analysis of Tenax adsorption tubes including identification and de-capping of the tubes, transport to the desorption oven, start of the thermodesorption on-line with GC, and removal of the tubes. Trouble shooting of the tubes and the apparatus was also programmed. *H. de Jong* and co-workers (Servier, France) demonstrated in a poster the usefulness of robotics for pharmaceutical and biomedical analysis, not only for routine analysis but also for optimization of sample handling procedures.

The system presented by *J. D. H. Cooper* et al. (Coventry and Warwickshire Hospital, England) including robotics, dialysis of biological samples with a membrane, and on-line trace enrichment of the dialysates seems very promising. Impressive examples were shown and the possibilities for continuous monitoring of patients were mentioned. This system (ASTED) is commercially available from Gilson (France).

The use of apparatus for automated sample preparation with solid-liquid extraction was shown in some lectures and posters. *F. Lai* (Varian, USA) discussed the possibilities of method development with the AASP. The purge pump for purging of the cartridges with small amounts of solvents makes the clean-up of the samples more flexible. *E. Doyle* (Smith Kline and French, England) discussed a totally automated system for analysis of biological fluids. The samples (plasma or urine) are injected directly onto a pre-column by an autosampler or robot. After separation by liquid chromatography the chromatograms are collected by a microcomputer and transferred to a larger computer for processing and reporting. Also in two posters (*G. Grossi*; *M. C. Rouan*) the possibilities of the combination of a robotic system with the AASP were clearly illustrated. A general overview for the automation of pre-column sample preparation steps was given by *C. E. Goewie* (RIVM, The Netherlands). A computer programme was developed for computing best solvent conditions for certain pre-separations in a column switching system. A systematic review of column switching approaches for automated sample handling

was also presented by *K. A. Ramsteiner* (Ciba-Geigy, Basel). The various functions of pre-columns were critically assessed and various sample transfer techniques characterized.

Sample handling and detection in chromatography cannot be judged independently. Sufficient sensitivity and/or selectivity can also be obtained by the right detection mode as was shown in many lectures and posters. For many compounds derivatization can make the detection much more sensitive and/or selective. *G. Rozing* (Hewlett-Packard, FRG) demonstrated the possibilities for on-line automated pre-column derivatization. Methods were shown for amines, aldehydes, ketones, alcohols, and acids. This combination of chemistry and automation seems very promising. This was also concluded by *M. H. Widmer* (Ciba-Geigy, Basel) in his lecture in which he presented flow injection analysis (FIA) for sample handling. In this fast and flexible method, a lot of chemistry can be used in order to obtain enough selectivity. An interesting point of discussion and controversy was, that many robotics operations could be taken over by FIA systems at higher sample throughput and lower cost.

### Solid-Liquid Extraction

The use of small pre-columns or cartridges (on-line or off-line) for sample handling is now routine in various laboratories. Therefore just as for HPLC stationary phases the reproducibility of the materials in the pre-columns becomes more and more important. Nearly always hydrophobic materials as C<sub>8</sub>- or C<sub>18</sub>-bounded silica are applied. Also on this symposium some examples of this were shown. *H.-P. Keller* (Sandoz, Basel) discussed a number of methods for the determination of cyclosporine in blood and demonstrated that column-switching methods have the highest potential. This lecture gave a good insight in the problems inherent to the determination of low concentrations of drugs in blood, e.g. protein binding, accuracy, precision. *R. Wyss* (Hoffman-La Roche, Basel) showed that for highly protein-bound drugs the recovery is not complete after preconcentration of plasma on a hydrophobic stationary phase. For retinoids and metabolites this problem was solved by deproteination before injection or in other cases by addition of a small amount of ethanol to the sample.

*R. Schmid* (University Hospital of Vienna) discussed in a very informative lecture the complex retention mechanism for basic compounds on hydrophobic materials with residual silanol groups. This can influence the capacity of the pre-column for such compounds and the recovery. The proposal was to use the mixed mechanism in two separate steps: a C<sub>18</sub>-bounded silica pre-column which is e.g. loaded with a ion-pair reagent in series with a silica pre-column. This design with two different pre-columns was applied for

the analysis of benzodiazepines. *G. Musch* (Free University of Brussels) investigated the role of silanol groups on CN-bounded silica for different types of compounds and found that for basic compounds sometimes a rather high percentage of modifier can be used during the preconcentration step because the secondary interactions (silanol groups) are dominating.

The possibility of large volume sampling on various pre-columns in series was used for drinking water control and presented by *M.-C. Hennion* (Ecole supérieure de physique et chimie, Paris). Models were proposed to predict breakthrough volumes and enrichment factors for several selected organic priority pollutants in the sub-ppb concentration range.

There is a clear trend to the use of more selective stationary phases for solid-liquid extraction. Size exclusion chromatography (SEC) can be very useful for clean-up and trace enrichment as was demonstrated by *D. Barceló* (CID-CSIS, Barcelona) for the determination of polychlorobiphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental matrices, and by *M. J. Shepherd* (Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, UK) for the determination of contaminants and additives in food. In the latter case special attention was paid to the coupling of non-aqueous SEC to reversed-phase HPLC. *K.-S. Boos* (University of Paderborn) discussed the use of a stationary phase for *cis*-diol moieties containing biomolecules (e.g. catecholamines and ribonucleosides). The material is a semi-rigid polyvinyl polymer (30 µm) on which phenylboronic acid has been immobilized. In this way SEC for removal of proteins is combined with the selective formation of boronate esters with the analytes. In total, more than 250 mL plasma has been injected directly without problems. For detection in the low-pg range a post-column derivatization, which generates highly fluorescent trihydroxyindole derivatives, was used. *W. Hårdi* (Université de Genève) employed 8-quinolinol-silica gel-iron(III) for preconcentration of catecholamines and related compounds by complexation with Fe<sup>III</sup> (cf. *Chimia* 42 (1988) 301). Desorption can be carried out by a pH switch.

*A. Farjam* (Free University of Amsterdam) illustrated the high selectivity of a pre-column with an immobilized antibody for the determination of B-19-nortestosterone in calf urine. Desorption was realized by an excess of a cross-reacting steroid. It seems that in the future only short LC columns are necessary after such a selective preconcentration and clean-up step. *J. B. Reust* (Sandoz, Basel) showed the high potential of selective sample pretreatment and/or detection (electrochemical) in ion chromatography.

### Special Techniques

New techniques for sample handling and detection were presented in various lectures and posters. Micellar systems seem

very suitable for direct injection of biological samples (*R. Weinberger*, Applied Biosystems, USA). Surfactant molecules can strongly bind to proteins and hence protect the clean-up-trace-enrichment column. Micellar systems can also enhance derivatization possibilities (*F. A. L. van der Horst*, University of Utrecht). Reactions that are normally incompatible with water, can be carried out in aqueous micellar solution or even directly in a biological matrix. Micelles were also found to have catalytic properties. Derivatization of carboxylic acids with 7-bromomethyl-7-methoxy-coumarin was one of the examples which was extensively discussed in this presentation. *D. Westerlund* (University of Uppsala) showed that micelles are also useful as modifier for a chiral column which loses its stereoselectivity with conventional modifiers. The use of micelles made it also possible to inject incubates of liver microsomes directly onto a pre-column. In the same lecture Prof. *Westerlund* discussed the simple possibilities for synthesis of glucuronides of drugs via enzymatic pathways. A further optimization of this method is still necessary.

*W. T. Kok* (University of Amsterdam) presented an original clean-up method for the determination of ionogenic compounds in biological samples, zone-electrophoresis on-line coupled to HPLC. Many parameters, e.g. electric field strength, diameter of the capillary and buffer composition, have been investigated. The removal of proteins and other interfering compounds is very efficient as was illustrated for the determination of salicylic acid in plasma and amphetamines in urine. *G. J. de Jong* (Free University of Amsterdam) showed the principles and some applications of the on-line coupling of liquid and gas chromatography. LC can be used for trace enrichment and/or clean-up (heart-cut technique) of environmental and biological samples. *M. Verzele* (University of Gent) stated that micro-LC with packed capillary columns (now provided with an «inner-wall elastic coating») has many advantages in comparison to conventional columns, e.g. higher permeability, better inertness and easier coupling with MS, GC detectors, and GC. However, the high mass sensitivity will be only an advantage if good systems for on-line trace enrichment can be developed.

In another somewhat exceptional lecture *D. Klockow* (University of Dortmund) gave an overview of sensors for detection of air pollutants. Especially, chemical sensors were emphasized. Different principles, e.g. electrochemical and chemiluminescence, are used for detection of various compounds. Also the role of optical fibers in these systems is very interesting. Chemical sensors were compared with receptors, but generally sensors need more selectivity to make this comparison really valid.

More specifically on the air sampling side, in connection with air pollution problems *A. M. Canela* (Sandoz, Basel)

discussed a comprehensive approach for the measurement of organic emissions from a multi-purpose production facility. With varying adsorbents a wide range of compounds were sampled and analyzed by head space chromatography after elution. Another «real world» example was presented by *H. Thöne* (Sandoz, Basel) by

discussing the problems and possibilities of thermal desorption/capillary-GC for the control of workplace atmospheres. Dimethyl- and diethylsulfate and ethylene oxide were investigated as model compounds with Tenax and Carbosieve S III as sorbents.

*Roland W. Frei, G. J. de Jong*

### Mitteilungen der Schweizerischen Gesellschaft für Photochemie und Photophysik (EPA-CH)

#### Jahreshauptversammlung 27.–28. Oktober 1988 in Bern

##### Programm (Vorträge)

- M. T. Maurette* (Université Paul Sabatier, Toulouse): «Photooxidation de Dérivés de la Phenothiazine»  
*R. Keese, S. Schüttel, Zhang Cong* (Universität Bern): «Zur Selektivität der intramolekularen Benzol-Olefin-Photoaddition»  
*T. Bally* (Université de Fribourg): «Photochemistry of Radical Cations»  
*S. Bergamasco, G. Calzaferri, K. Hädener* (Universität Bern): «Solute Solvent Relaxation of Electronically Excited Xanthene Dyes»

##### Poster-Session

- E. Amouyal* (CNRS, Orsay): «Spectroscopic and Photophysical Properties of Polypyridine Complexes of Ruthenium(II)»  
*J. Delaire* (CNRS, Orsay): «Photoinduced Charge Separation in Water Soluble Polymers»  
*R. Neier* (Université de Fribourg): «Photocycloadditionen an Pyridinderivate»  
*R. Hochstrasser, J. Wirz* (Universität Basel): «Ethinol: Photochemische Erzeugung in einer Argon-Matrix, IR-Spektrum und Photoisomerisierung zu Ketten»  
*M. Bonetti* (Typon AG, Burgdorf): «Silver Halide Photography»  
*J. Hoigné* (EAWAG, Dübendorf): «Role of Photooxidants for the Transformation of Pollutants in Natural Waters»

##### Poster-Session

- **Kontakt:** Prof. Dr. G. Calzaferri  
 Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie  
 Universität Bern  
 Freiestrasse 3, CH-3012 Bern  
 Tel.: (031) 654236

### Mitteilungen der Schweizerischen Vereinigung dipl. Chemiker HTL (SVCT)

#### Fachtagung 1988: Luftreinhalte-Verordnung (LRV) – Konsequenzen für die schweizerische Industrie

Mit diesem Thema wird am Freitag, 4. November 1988, in Basel die diesjährige SVCT-Tagung zum ersten Mal öffentlich veranstaltet, um einem breiten Publikum die Möglichkeit zu geben, sich einen Überblick über diesen aktuellen Problemkreis zu verschaffen.

Das Programm umfasst Vorträge namhafter Fachleute aus der Industrie, den öffentlichen Diensten und den Hochschulen sowie eine Poster-Session bedeutender Ökotechnik-Anbieter. Gesprochen und diskutiert wird insbesondere über:

- Gesetzgebung und Vollzug
- Umweltschutz und Marktwirtschaft
- Überwachung von Emissionen
- Planung und Durchführung von entsprechenden Massnahmen im Betrieb

Interessenten können das Tagungsprogramm beziehen von:

- P. Tschopp, SVCT  
 Postfach 46  
 CH-4007 Basel  
 Tel.: (037) 432277

#### Latsis Symposium:

### High-Tech Ceramics – Viewpoints and Perspectives

#### Zürich, 10–11 November 1988

The Fondation Latsis Internationale, Genève, and the Swiss Federal Institute of Technology, Zürich (ETHZ), organize a symposium devoted to ceramic materials. Leading experts will present and discuss recent developments in the various fields of «high-tech ceramics».

##### Topics

- Production of Powders
- Sintering, Processing
- Microstructure, Defects
- Ceramics for Sensors
- Ceramics for Electronics
- Oxide Superconductors
- Structural Ceramics
- Industrial Use of Ceramics
- Medical Applications
- Impact on Economy and Society

##### Invited speakers include:

- Dr. *F. Aldinger* (Hoechst AG, Frankfurt am Main, D)  
 Dr. *U. Dworak* (Feldmühle AG, Plochingen, D)  
 Dr. *F. Esper* (Robert Bosch GmbH, Stuttgart, D)  
 Prof. Dr. *L. Gauckler* (ETH Zürich, CH)  
 Prof. Dr. *G. Petzow* (Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, D)  
 Dr. *W. Rieger* (Technische Keramik Thayngen, CH)  
 Prof. Dr. *T. A. Ring* (EPF Lausanne, CH)  
 Dr. *C. Rossel* (IBM Zurich Research Laboratory, Rüschlikon, CH)  
 Prof. Dr. *M. Rühle* (University of California, Santa Barbara, USA)  
 Prof. Dr. *A. B. Sawaoka* (Tokyo Institute of Technology, Yokohama, Japan)  
 Prof. Dr. *T. Y. Tien* (University of Michigan, Ann Arbor, USA)

There will be no registration fee. For more information contact:

- Prof. Dr. G. Kosterz  
 Institut für Angewandte Physik  
 ETH-Hönggerberg  
 CH-8093 Zürich  
 Tel.: (01) 377399

## Personalia

### Ehrungen

*Ulrich Hübscher*, Dr. med. vet., Privatdozent für Biochemie an der Universität Zürich, erhielt den Preis der Schweizerischen Gesellschaft für Innere Medizin für die Gemeinschaftsarbeit «Betalactam-Antibiotics Interferer with Eukariotic DNA-Replication by Inhibiting DNA Polymerase».

*Thomas Laube*, Dr. rer. nat., Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich, wurde vom Schweizerischen Schulrat mit dem Ruzicka-Preis 1988 für Chemie und der Silbernen Ruzicka-Medaille ausgezeichnet. Der Preisträger schilderte seine Arbeiten in dem Vortrag «Die Bestimmung der Struktur alicyclischer Carbokationen durch Röntgenbeugung».

*Jacques Moser*, Dr. sc. tech., Institut de Chimie Physique II, EPF Lausanne, erhielt den mit sFr. 25000.-dotierten Prix de la Fondation Latsis Internationale 1988 für «une recherche de haut niveau sur le plan international dans le domaine des semi-conducteurs colloïdaux».

*John G. Nicholls*, Dr. med. et phil., Prof. für Pharmakologie am Biozentrum der Universität Basel, wurde zum Fellow of the Royal Society (FRS) gewählt; die Aufnahme in die älteste wissenschaftliche Akademie Grossbritanniens erfolgte aufgrund seiner Verdienste auf dem Gebiet der Neurobiologie, insbesondere präziser Untersuchungen einzelner Nervenzellen und ihrer Wechselwirkung mit anderen Neuronen.

*Günther Ohloff*, Dr. rer. nat., Forschungsdirektor der Firmenich SA, Genève, erhielt den kanadischen R.H. Wright Award für seine «herausragenden Leistungen auf dem Gebiet der Struktur-Aktivität-Beziehungen des Riechens» und wurde als Distinguished Visiting Professor an die Simon Fraser University in Vancouver eingeladen.

*Max Viscontini*, Dr. ès sc. phys., Honorarprofessor für Sondergebiete der Organischen Chemie an der Universität Zürich, wurde anlässlich der Gründung der International Society of Pteridology zu deren Ehrenmitglied ernannt.

*Charles Weissmann*, Dr. phil. et med., Prof. für Molekularbiologie chemisch-genetischer Richtung an der Universität Zürich, wurde mit dem Ernst-Jung-Preis für Medizin 1988 der Jung-Stiftung für Wissenschaft und Forschung in Hamburg ausgezeichnet.

*Bruno W. Willhalm*, Dr., Chemiker der Firmenich SA, Genève, «spécialiste des substances d'origine naturelle à propriétés olfactives et gustatives», wurde unter besonderer Würdigung seiner Leistungen auf dem Gebiet der Instrumentalanalyse mit dem «doctorat ès sciences honoris causa» der Université de Genève ausgezeichnet.

### Berufungen, Ernennungen

*Claude Bachmann*, Dr. med., Privatdozent für Klinische Chemie an der Universität Bern, hat eine Berufung zum Prof. associé an der Université de Lausanne angenommen.

*Joachim Frey*, Dr. sc. nat., est nommé aux fonctions de chargé de cours au département de biochimie de la faculté des sciences de l'Université de Genève.

*Erich Berger*, Dr. med., Privatdozent für Biochemie an der Universität Bern, hat eine Berufung zum Professor am Physiologischen Institut der Universität Zürich angenommen.

*Manfred Mutter*, Dr. rer. nat., a. o. Prof. für Organische Chemie an der Universität Basel, hat eine Berufung zum Ordinarius (C4) an der Freien Universität Berlin angenommen.

*Georg Sueß-Fink*, Dr. rer. nat. habil., est nommé Prof. ordinaire de chimie inorganique à la faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel.

### Rücktritte

*Désimir Janjic*, Prof. Dr., ist als Ordinarius für Physikalische Chemie an der Université de Genève auf den 30.9.88 zurückgetreten und wurde zum Honorarprofessor ernannt.

*Piero Pino*, Prof. Dr., ist als Ordinarius für Makromolekulare Chemie an der ETH Zürich auf den 1.10.88 zurückgetreten.

*Robert Sandrin*, Dr. sc. nat., Honorarprofessor für Chemie an der Universität Bern, ist von seinen Lehrverpflichtungen zurückgetreten.

*Robert Schwyzer*, Prof. Dr., ist als Ordinarius für Molekularbiologie an der ETH Zürich auf den 1.4.88 zurückgetreten.

*Rudolf Weber*, Prof. Dr., ist als Ordinarius für Zellbiologie und Chemische Embryologie an der Universität Bern zurückgetreten.

### Zum Rücktritt von Generaldirektor Dr. Arthur Müller



Nach vollendetem 65. Lebensjahr ist Dr. Arthur Müller, Generaldirektor der Laboratorien Hausmann AG, St. Gallen, am 31. Juli 1988 in den wohlverdienten Ruhestand getreten.

Arthur Müller wurde am 2. Juli 1923 in Baden (Aargau) geboren. Nach seiner Matura studierte er Chemie an der ETH Zürich (1948 Ingenieur-Chemiker) und promovierte dort unter der Leitung des Nobelpreisträgers Ruzicka 1951 zum Doktor der technischen Wissenschaften mit einer Arbeit über die Chemie der Azulene.

Im gleichen Jahr trat Dr. Müller in die kurz zuvor gegründete Forschungsabteilung der Laboratorien Hausmann ein, die ihn bis 1986, also während 35 Jahren, nicht mehr loslassen sollte! Unter Prof. Theodor Bersin, dem damaligen Forschungsleiter, arbeitete der junge Chemiker an der Isolierung von Wirkstoffen aus *Crataegus oxyacantha*. Dabei gelangen ihm auch einige Strukturauflösungen. Aus jener Zeit stammen Publikationen über das Aglykon des Heptahydroxyflavanglykosids. Dieser Wirkstoff wurde bis vor kurzem als Standardisierungseinheit für das Präparat Eurhyton verwendet. Neben Versuchen mit EDTA-Komplexen, der Standardisierung von Thyreoglobulin sowie der Isolierung von Methylmethionionsulfoniumsalzen wurde die Chemie der Eisenkomplexe ab 1958 immer mehr zu seinem Hauptarbeitsgebiet.

In diese Zeit (1958) fällt auch die Beförderung zum Leiter der Synthesabteilung. Bald galt es, die Erkenntnis, dass Eisen(III)-hydroxid in Form von Ferritin grammweise (!) in der Leber gespeichert wird und dabei nicht toxisch ist, in ein pharmazeutisches Präparat umzumünzen. Dabei wurden die Grundlagen für die parenteral applizierbaren Präparate Eisen(III)-hydroxid-Saccharat (Ferrum Hausmann i. v.) und Eisen(III)-hydroxid-Dextran/Dextrin (Ferrum Hausmann i. m.) ge-

legt. Die Aktivitäten dieser Jahre schlugen sich in zahlreichen Patentschriften nieder.

1964 wurde Dr. Müller zum Leiter der Forschungs- und Entwicklungsabteilung der Laboratorien Hausmann gewählt und als Mitglied der Geschäftsleitung zum Direktor befördert. In dieser Funktion trieb er während des nächsten Jahrzehnts den Ausbau der Eisenkomplexchemie voran. Zahlreiche Kontakte mit der internationalen Fachwelt, dem «Ironclub», wurden damals geknüpft. Auch heute noch sind Arthur Müller und seine Mitarbeiter in einschlägigen Gremien stets willkommen und wegen ihrer Fachkenntnisse geschätzt. Die Entwicklung der galenisch fortschrittlichen «Kalium Hausmann»-Präparate fällt ebenfalls in diese Zeit.

In der zweiten Hälfte seiner Forschungstätigkeit (bis 1986) wandte sich Arthur Müller dem weiten Gebiet der total-parenteralen Ernährung (TPE) zu. Es gelang ihm und seinen Mitarbeitern, sauerstoff- und sulfidfreie Aminosäurelösungen sowie auch eine Fettemulsionslösung zu entwickeln. Parallel dazu wurde auf dem Gebiet der Plasmaersatztherapie ein Gelatinepräparat in Zusammenarbeit mit dem Schweizerischen Roten Kreuz entwickelt. Die Palette der Eisenpräparate wurde durch ein oral verabreichbares Eisen(III)-hydroxid und ein hochkonzentriertes, injizierbares Präparat ergänzt.

1983 wurde die Laboratorien Hausmann AG in die Galencia-Gruppe integriert. 1986 erfolgte die Ernennung Dr. Müllers zum Geschäftsführer und Generaldirektor der Laboratorien Hausmann. In dieser Stellung leitete er das Unternehmen geschickt und erfolgreich.

Arthur Müller zeichnet sich durch grosse Fachkompetenz und seine geradlinige, fordernde und doch menschliche Führungsweise aus. Eine Führungsweise, die den Vater von drei selbständigen Söhnen vertritt, welcher nicht zu viel lobte, aber auch Fehler verzeihen konnte. So vermochte er immer wieder zu motivieren. Im Namen aller seiner Mitarbeiter danke ich ihm dafür und wünsche ihm für die Zukunft reichlich Erfüllung in Familie und Freundeskreis.

Peter Geisser

### Habilitationen

*Alex N. Eberle*, Dr. sc. nat., habilitierte sich an der Medizinischen Fakultät der Universität Basel für das Lehrgebiet «Biochemie/Endokrinologie».

*Rudolf Flückiger*, Dr. phil., habilitierte sich an der Medizinischen Fakultät der Universität Basel für das Lehrgebiet «Klinische Biochemie».

*Hans-Peter Hauri*, Dr. phil., habilitierte sich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel für das Lehrgebiet «Zellbiologie».

*Manfred Kappes*, Dr. phil., habilitierte sich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern für das Lehrgebiet «Physikalische Chemie».

*Joachim Krebs*, Dr. rer. nat., habilitierte sich an der Abteilung für Naturwissenschaften der ETH Zürich für das Lehrgebiet «Biochemie».

*Jürg Lüthy*, Dr. sc. nat., habilitierte sich an der Abteilung für Naturwissenschaften der ETH Zürich für das Lehrgebiet «Organische Stoffe in Lebensmitteln und pflanzlichen Arzneimitteln».

*Marcel Maeder*, Dr. phil., habilitierte sich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel für das Lehrgebiet «Chemie».

*Erich A. Nigg*, Dr. sc. nat., habilitierte sich an der Abteilung für Naturwissenschaften der ETH Zürich für das Lehrgebiet «Zellbiologie».

*Emil Roduner*, Dr. phil., habilitierte sich an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich für das Lehrgebiet «Physikalische Chemie».

*Peter Stille*, Dr. phil., habilitierte sich an der Abteilung für Naturwissenschaften der ETH Zürich für das

Lehrgebiet «Geochemie, insbesondere Isotopengeochemie».

*Adolphus P.G.M. van Loon*, Dr. phil., habilitierte sich an der Universität Basel für das Lehrgebiet «Biochemie».

### Geburtstage

*Herbert Gerber*, Dr. phil. nat., Liebefeld, Mitglied des SchV, feiert am 05.11.88 den 75. Geburtstag.

*Enrique Graf-Rüegg*, Dr. chem., Zürich, Mitglied des SchV, feiert am 23.10.88 den 85. Geburtstag.

*Rudolf Hirt*, Dr. Ing. Chem., Muri, Mitglied des SchV, feiert am 04.11.88 den 80. Geburtstag.

*Thomas Nussbaumer*, Dr. ès sci., Muttenz, Mitglied des SchV, feiert am 16.10.88 den 60. Geburtstag.

## Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

### Neue Laborzentrifugen mit kollektorlosem Antriebsmotor

Die Probleme sind hinreichend bekannt, speziell bei höhertourigen Laborzentrifugen – gemeint ist das leidige Thema der Kollektorkohlen.

Nach dreijähriger Entwicklungszeit stellt SIGMA jetzt die neue Generation von Laborzentrifugen vor: Tisch- und Standzentrifugen, auch mit Kühlung, mikroprozessorgesteuert und kollektorlos. Konkret heisst dies praktisch wartungsfrei. Die Probleme des Kohlenwechsels, Staubeentwicklung durch Kohleabrieb und nicht zuletzt die Kollektoreräusche entfallen bei diesen Zentrifugen. 14 Modelle und Dutzende von Rotoren stehen zur Wahl, worüber eine übersichtliche Dokumentation informiert.

► Auer Bittmann Soulié AG, Postfach, CH-8953 Dietikon, Tel.: (01) 741 1444.

Leserdienst 51



### HPLC in der Routineanalytik

Ein automatisches System mit Steuerung der HPLC-Module und komfortabler Auswertung zweier Detektorkanäle ist das neue HPLC-System für die Routineanalytik von Merck. Sowohl Hochdruck- oder Niederdruckgradient als auch Autosampler und Diodenarray-Detektor werden über Bildschirmdialog programmiert.

Eine HPLC-Manager-Software sorgt für einfache Bedienung und automatische Datenauswertung, die auf Industriestandard-Rechnern läuft. Quantifizierung

über Mehrpunkteichung, Darstellung der Eichkurve auf dem Bildschirm und Änderung der Kurvenanpassung sind ebenso möglich wie einzeln oder «batchweise» durchgeführte Reintegration und Rekalkulation. Eine Benutzerführung mit ausführlicher Information im Schirmbildfenster erleichtert die Programmierung.

► E. Merck (Schweiz) AG, Reagenzien, Fröbelstrasse 22, CH-8029 Zürich, Tel.: (01) 55 92 33.

Leserdienst 52

### Mitteilungen des Comité Suisse de la Chimie (CSC)

#### Ins FECS Council gewählt

Dr. Roland Darms, Forschungsleiter der Division Kunststoffe der Ciba-Geigy AG, der seit 1985 die Interessen des Schweizerischen Komitees für Chemie (CSC) in der Föderation Europäischer Chemischer Gesellschaften (FECS) vertritt, ist anlässlich der 19. Vollversammlung der FECS in Ungarn mit Wirkung ab 1. Juli 1988 in das Council (Vorstand) dieser Vereinigung gewählt worden.

Der 1970 gegründeten FECS gehören heute 37 chemie-wissenschaftliche Gesellschaften aus West- und Ost-Europa an.

### Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SchV)

#### Neue Mitglieder

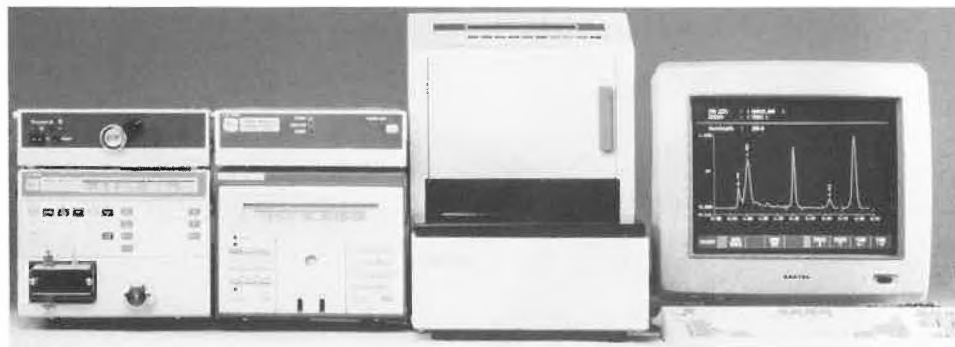
*Kern Peter*, lic. phil. II (Biochemie; Universität Bern), Gartenstadtstrasse 9, 3098 Köniz.

*Schmitt Heinz Wolfgang*, Dr. rer. nat. (Technische Universität Braunschweig), Oberdorfstrasse 3b, D-7860 Schopfheim.

#### Die Schweizer Chemie in Zahlen

Auskünfte über aktuelle Zahlen aus dem Bereich der schweizerischen chemischen Industrie gibt eine SGCI-Broschüre mit dem obengenannten Titel, Ausgabe 1988, die soeben erschienen ist. In übersichtlicher Form vermittelt sie die neuesten Daten sowie entsprechende Vergleichswerte aus den vorangegangenen Jahren über Aussenhandel und Handelsbilanz, Produktion und Umsatz, Preise und Löhne, Beschäftigung usw., um hier nur einige Themenbeispiele zu erwähnen.

Diese Broschüre – im handlichen Pocketformat – erscheint jährlich in deutscher, französischer und englischer Sprache und kann beim Informationsdienst der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) bezogen werden: Postfach 328, CH-8035 Zürich, Tel.: (01) 363 10 30.



### Szintillationszähler mit 8192 Kanälen

Hohe Probenkapazität bei maximaler Flexibilität sind Merkmale der neuen Zählergeneration Betamatic IV und Betamatic V. Der Probenraum (73 x 75 cm) fasst 944 Mini-Vials oder 410 Stück 20 mL-Vials. Der Mischbetrieb in jedem Messprotokoll – 30 als Standardausrüstung – bedeutet Flexibilität für den Benutzer. Das Messen von Einzelproben, deren Ergebnisse angezeigt und gespeichert werden sowie als Ausdruck erscheinen, ist während jedes Messzyklus möglich. Mit soliden Kassetten – ohne bewegliche Teile – sowie deren individueller Numerierung durch den Benutzer wird den Anforderungen im täglichen Gebrauch entsprochen.

Zur kompakten Ausführung gehört ein ergonomisch integriertes Tastenfeld mit Protokollsteckern auf einer bequemen Arbeitshöhe. Ein Drucker ist eingebaut. Der Bildschirm-Dialog ermöglicht dem Benutzer auf einfache, übersichtliche Art, ein Zählprotokoll zu definieren sowie den weiteren Messablauf zu koordinieren. Vom Datenbuffer aus können Ergebnisse gruppenweise zu anderen Computersystemen übertragen werden.

Hightech-Elektronik, in Verbindung mit dem Vielkanal-Analysator (8192 Kanäle), ergibt höchstmögliche Auflösung bei maximaler Messausbeute. Das Chemolumineszenzspektrum und Betaspektren in den standardmässigen drei Messregionen werden in einem der sieben linearen Energiemessbereiche angezeigt. Eine schnelle sowie genaue Quench-Korrektur mit dem neuen KQIL-Quench-Index ergibt eine hohe Reproduzierbarkeit der CPM- und DPM-Ergebnisse.



► Kontron Instruments AG, Bernerstrasse Süd 169, CH-8010 Zürich, Tel.: (01) 43541 11.

Leserdienst 53

**Fluka**   
Chemika-BioChemika

Wollen Sie für die Fluka-Qualität  
mitverantwortlich sein?

Für unsere Qualitätskontrolle  
suchen wir einen

## Chemiker HTL in unsere Analytik

Wenn Sie für die vielfältige Aufgabe eines  
Abteilungsleiters eine entsprechende analy-  
tische Ausbildung mitbringen und Ihnen das  
Führen einer modern eingerichteten Kontroll-  
abteilung eine Herausforderung bedeutet,  
dann melden Sie sich bitte.

Wir bieten Ihnen:

- ein vielseitiges Aufgabengebiet
- ein hohes Mass an Eigenverantwortung
- fortschrittliche Arbeitsbedingungen

Gerne erwarten wir Ihre Bewerbung mit den  
üblichen Unterlagen.

Für eine erste Kontaktnahme steht Ihnen  
unsere Personalabteilung oder unser Herr  
Dr. W. Graf gerne zur Verfügung  
(Telefon 085 6 95 11).

Fluka Chemie AG  
Industriestrasse 25  
9470 Buchs

Leserdienst Nr. 11

### Fachtagung «Beherrschung umweltrelevanter mobiler und stationärer Gefährdungspotentiale»

Der Schweizerische Verein von Brandschutz- und  
Sicherheitsfachleuten (VBSF) wird zusammen mit dem  
Brand-Verhütungs-Dienst für Industrie und Gewerbe  
(BVD) am 27. und 28. Oktober 1988 in Bern diese Ver-  
anstaltung organisieren.

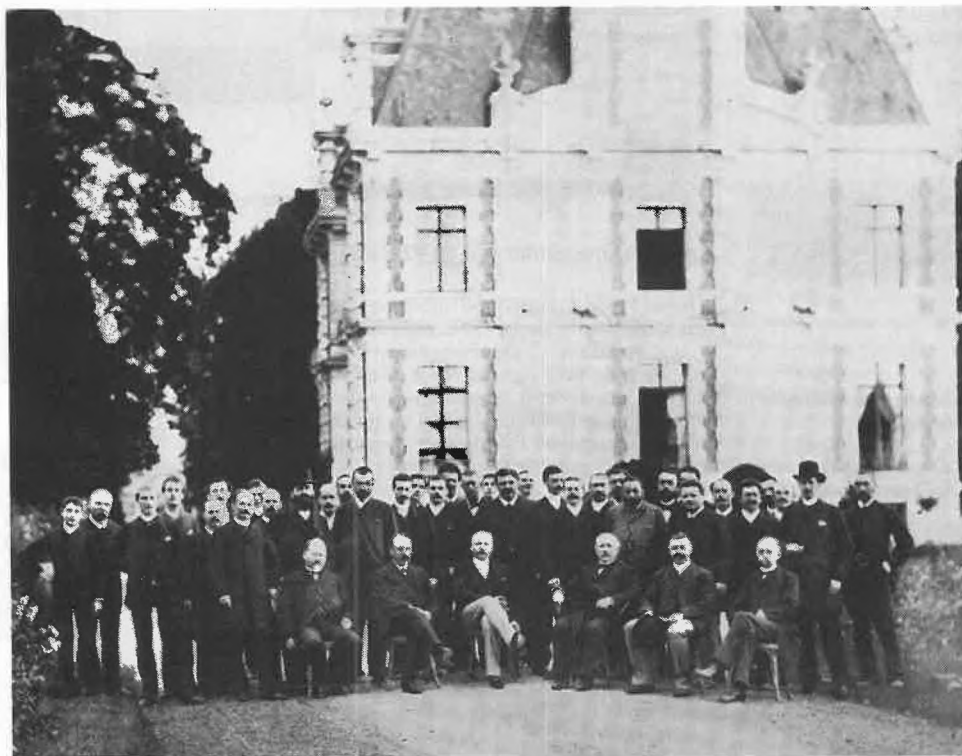
Bestens ausgewiesene Referenten aus dem In- und  
Ausland behandeln folgende Themen:

- Grenzen des Feuerwehreinsatzes;
- Gesetze und Verordnungen (Stufe Bund);
- Richtlinie für den Brandschutz für Lager mit gefähr-  
lichen Stoffen;
- Kantone im Vollzug des umweltrelevanten Kata-  
strophenschutzes (SO, ZH, VD, BS);
- Unternehmen im Spannungsfeld des gestiegenen Si-  
cherheitsbewusstseins - eine Herausforderung?
- Katastrophenschutz und Risikoakzeptanz aus der  
Sicht eines Nationalrats;
- Szenarien der Gefährdung beim Transport gefährli-  
cher Güter auf Bahn und Strasse (Vorkehrungen, Un-  
fälle etc.);
- Organisation der Feuerwehr zur Bewältigung von  
Transportunfällen.

Die Tagung richtet sich an Sicherheitsfachleute in  
Industrie, Gewerbe, Dienstleistungs- und Handelsbe-  
trieben sowie an Vertreter von Behörden, Planern, Ver-  
sicherern, ebenso an Feuerwehr- und Umweltschutz-  
verantwortliche, die sich mit Fragen der Risikoerken-  
nung und -bewältigung befassen. Die Vorträge werden  
simultan deutsch und französisch übersetzt. Die Ta-  
gungsunterlagen sind als Kurzfassung in der zweiten  
Sprache abgefasst.

► Brand-Verhütungs-Dienst für Industrie und Ge-  
werbe  
Sekretariat VBSF  
Nüscherstrasse 45  
CH-8001 Zürich  
Tel.: (01) 211 22 35

Leserdienst 54



Geigy-Mitarbeiter  
im Jahre 1888

## Zukunft hat Tradition

Kluge Köpfe gibt es bei uns schon lange. Und schon früh hat  
Forschung Nützliches geleistet.  
Mag sich auch manches in den vergangenen 100 Jahren  
verändert haben, das Ziel ist das gleiche:

Lösungen für ein besseres Leben des Menschen zu finden  
und verfügbar zu machen. 80 000 Mitarbeiter in über  
60 Ländern der Erde  
arbeiten daran.

**CIBA-GEIGY**

Leserdienst Nr. 12

ERWEITERTES  
EDITORIALTOPICAL  
COMMENTARY

# Frauen im Ingenieurberuf

Ambros P. Speiser\*



*Ambros P. Speiser: Geboren 1922 in Basel. Er diplomierte 1948 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (ETH) in Elektrotechnik und verbrachte daraufhin ein Jahr an der Harvard University und am Institute for Advanced Study in Princeton, USA. Von 1950 bis 1955 hatte er die technische Leitung der Gruppe für den Bau der elektronischen Rechenmaschine ERMETH an der ETH inne. In dieser Zeit promovierte er zum Dr. sc. techn. und habilitierte sich an der ETH Zürich, die ihm 1962 den Titel eines Professors und 1986 die Würde eines Ehrendoktors verlieh. 1956 gründete er das IBM-Forschungslaboratorium in Rüschlikon (Zürich), dem er bis 1966 als Direktor vorstand. Im Jahre 1966 wurde er zu BBC berufen mit der Aufgabe, die konzerngemeinsame Forschung aufzubauen, wofür in der Folge das Forschungszentrum Dättwil errichtet wurde. – A. P. Speiser ist Mitglied des Schweizerischen Schulrates, Präsident der Kommission für Wissenschaft und Forschung des Vororts des Schweizerischen Handels- und Industrie-Vereins, Mitglied des Stiftungsrates des Schweizerischen Nationalfonds und seit 1987 Präsident der Schweizerischen Akademie der Technischen Wissenschaften (SATW).*

Frauen sind in den Ingenieurberufen weit unterrepräsentiert – genauer gesagt: sie kommen fast gar nicht vor. Der Grund dafür liegt nicht in einer Abneigung der Arbeitgeber gegenüber weiblichen Stellensuchenden, sondern vielmehr darin, dass die Zahl der Frauen, die das Diplom eines Ingenieurs erwerben, sehr klein ist. Unter den Studierenden der Abteilungen für Elektrotechnik, Maschinenbau und Infor-

matik – sowie auch der Ausbildungsrichtung «Chemieingenieur» – an der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) Zürich befinden sich *nur gerade zwei Prozent Frauen*.

In der Schweiz gibt es zuwenig Ingenieure, die Stellenaussichten für Absolventen von Technischen Hochschulen und Höheren Technischen Lehranstalten sind sehr günstig. Es können also nicht fehlende berufliche Möglichkeiten sein, die die Frauen vom Ingenieurstudium abhalten. Der oft gehörte Einwand, Arbeitgeber wünschten keine weiblichen Ingenieure, wird durch die praktische Erfahrung nicht

bestätigt. Einzelbeobachtungen, die gelegentlich zitiert werden, stellen nicht die Regel, sondern die Ausnahme dar.

Eine Vermehrung der Zahl weiblicher Ingenieure ist in jeder Beziehung wünschenswert. Zum einen wäre sie ein Beitrag zur Milderung des Ingenieurmangels, der sich als ein ernsthaftes Hindernis für das unternehmerische Handeln in der Schweiz erweist und der auf lange Zeit anhalten wird.

Aber die Milderung des Ingenieurmangels ist nicht das einzige Anliegen der Schweizerischen Akademie der Technischen Wissenschaften (SATW). Es gibt ein



*Frauen stehen auch im Ingenieurberuf ihren Mann – doch warum wollen es nur sehr wenige?*

\* Korrespondenz: Prof. Dr. A. P. Speiser  
Wissenschaftlicher Berater der Konzernleitung  
Asea Brown Boveri AG  
CH-5401 Baden

anderes, viel grundlegendes: der gesamte Fragenkreis «Technik und Allgemeinheit». Dass zwischen diesen zwei Domänen eine Entfremdung stattgefunden hat, wird von niemandem bestritten; die fehlende Technikakzeptanz ist geradezu zu einem Schlagwort geworden. Wir glauben, dass der Einzug der Frauen in die Reihen der Ingenieure auch den Charakter der Arbeit in der Technik verändern könnte. Die vielbeklagte Kluft zwischen dem technischen und dem menschlichen Bereich könnte vielleicht verkleinert werden, besonders wenn (was zu vermuten ist) die Frauen im Laufe der Zeit in Kaderstellen aufsteigen würden.

Dem Problemkreis «Verhältnis zwischen Technik und Allgemeinheit» gilt die ganz besondere Aufmerksamkeit der SATW, und wir haben, als eine unserer Aktionen, das Thema «Frauen im Ingenieurberuf» aufgegriffen. Es schien uns richtig, als erstes der Frage nachzugehen, weshalb die Zahl der Frauen, die den Ingenieurberuf ergreifen, so klein ist. Wie sind die Auswahlkriterien beschaffen, von denen sich die Mittelschülerinnen bei ihrer Berufswahl leiten lassen? Wir haben dem Institut IPSO den Auftrag gegeben, uns darüber in einer Umfrage zu mehr Klarheit zu verhelfen. Das Ergebnis ist interessant und aufschlussreich.

Für die überwiegende Mehrzahl der Mittelschülerinnen liegt die Studien- und Berufsoption «Ingenieurin» weit ausserhalb ihres Gesichtsfeldes. Dabei waren bei einer starken Minderheit unter ihnen wichtige Voraussetzungen gegeben: So bekunden 12% der Maturandinnen (23% jener, deren Vater einen technischen Beruf ausübt) «grosses» Interesse an der Technik.

Allerdings zeigen sich dabei qualitativ bedeutende Nuancen im Vergleich zu den jungen Männern: Die Maturandinnen weisen eher auch auf die Risiken der Technik hin und äussern kritische Vorbehalte zu ihrer Anwendung, auch dann, wenn sie ihr grundsätzlich wohlwollend oder gar fasziniert gegenüberstehen.

Neben dem Elternhaus – dort vor allem der einen technischen Beruf ausübende Vater – spielt die Mittelschule für das künftige Verhältnis zur Technik eine wesentliche Rolle. Allerdings wirkt sie oft eher hemmend als fördernd, weil noch häufig ein rein naturwissenschaftliches Technikverständnis vermittelt wird.

Die Wahl des Ingenieurstudiums ist zugleich Berufswahl. Neben dem Fachinteresse kommt deshalb dem Image des Ingenieurberufs entscheidende Bedeutung zu. Dieses Image jedoch ist zumeist ausserordentlich vage und einseitig: Unter allen technischen Studienrichtungen der ETH belegen die Fächer Maschinen-, Elektro- und Bauingenieurwesen sowie Informatik auf einer allgemeinen Sympathieskala fast geschlossen die letzten Ränge. Den Arbeitsort des Ingenieurs sieht man einseitig in der Grossindustrie und im Grossraumbüro. Die Materie wird als einseitig, trocken und menschenfern beschrieben. Elemente wie Kreativität und pragmatische Orientierung, die den Frauen näherliegen, werden dagegen nur selten erwähnt.

Auch die Berufsrealität ist, den Gesprächen mit Ingenieurinnen zufolge, in manchen Punkten noch stark entwicklungsbedürftig: Zwar vermittelt der Beruf viel Befriedigung, der Stellenmarkt wird aber von Frauen als ausgesprochen hart wahrgenommen und die Zusammenarbeit mit den

männlichen Ingenieur-Kollegen im Berufsalltag oft als schwierig beurteilt. Vor allem aber seien eine langfristig befriedigende Ausübung des Ingenieurinnenberufs und der Anspruch auf eine Familie nicht in Einklang zu bringen. Gerade der Wunsch, berufliche und familiäre Lebensziele (kein berufsbedingter Verzicht auf Kinder!) vereinbaren zu können, ist jedoch bei der grossen Mehrheit der Maturandinnen ein zentrales Element der Berufswahl.

Die ausgeprägte Strukturierung der Studiengänge und die hohen Leistungsanforderungen der ETH werden positiv beurteilt. Vielen Studentinnen bereitet hingegen die Theorie-Orientierung des Ingenieur-Studiums grosse Mühe.

Die hier sehr knapp wiedergegebenen Ergebnisse der IPSO-Umfrage zeichnen in ihrer Gesamtheit ein reichhaltiges und in sich stimmiges Bild. Die Ergebnisse vermitteln zahlreiche und nützliche Hinweise darauf, wie vorgegangen werden könnte, um dem Frauenanteil im Ingenieurberuf zu einer steigenden Tendenz zu verhelfen. (Die Studie wird demnächst im Rahmen der Schriftenreihe der SATW publiziert werden<sup>[1]</sup>.) Gestützt darauf wird die SATW, zusammen mit anderen Organisationen, konkrete Aktionen unternehmen. Dabei sind wir uns im klaren, dass es nicht bei einer Einzelaktion bleiben darf; nur ein auf weite Sicht bedachtes kontinuierliches Handeln kann uns unserem Ziel näherbringen.

[1] Bezugsquelle: Sekretariat SATW, Postfach, CH-8034 Zürich, Tel.: (01) 3849396.

## Die Schweiz und Europa: Lernen am Beispiel\*\*

Ulrich Bremi\*

Es ist ein merkwürdiger Reflex, runde Geburtstage besonders zu feiern. Der Jah-

\* Korrespondenz: U. Bremi  
Bauer Holding AG  
Nordstrasse 31  
CH-8035 Zürich

\*\* Festansprache zur Jubiläumsfeier «50 Jahre Schott Schleiffer AG» am 1. September 1988 im Grand Hotel Dolder, Zürich.



restag basiert auf einem natürlichen Zyklus, das Dezennium hingegen auf unserem abstrakten Dezimalsystem. Besonders bemerkenswert wird es, wenn das Geburtstagskind eine juristische Person ist.

Heute gibt es aber einen Anlass, der aus ganz anderen Gründen bemerkenswert ist: Das nun 50 Jahre währende Unternehmen Schott-Schleiffer signalisiert uns drei Botschaften, die wir verstehen und weitertra-

gen wollen, und für die dieses Jubiläum nur Auslöser, nicht Ursache ist. Es gibt eben Tage, an denen eine erbrachte Leistung gefeiert wird, und es gibt Gründungsfeiern. Unternehmer und Verliebte bevorzugen Gründungsfeiern.

### Die Botschaft der echten Partnerschaft

Beginnen wir gleich mit den Verliebten:

Schott-Schleiffer macht die Probe aufs Exempel für emanzipierte Partner. Jeder erfahrene Unternehmer warnt vor 50:50-Beteiligungen, weil das zu Interessenkonflikten und zu Reibungsverlusten führe. Im Lehrbuch zu jeglichem unternehmerischen Einführungskurs steht schon geschrieben, dass *fifty-fifty joint ventures* jedenfalls zu vermeiden seien. Aber eben, das stimmt nur für Manager, nicht für Verliebte.

Mit dem Erfolg einer echten partnerschaftlichen Unternehmung führt uns Schott-Schleiffer einmal mehr vor, dass es keine endgültigen Rezepte für unternehmerisches Handeln gibt. Das ist unendlich tröstlich für uns Unternehmer und zugleich unendlich verwirrend für uns Politiker. Für Dozenten an Hochschulen für Wirtschaftswissenschaften und für die Kreditabteilungen von Handelsbanken darf das fast nicht wahr sein, weil sie ja eigentlich an Rezepten gemessen werden.

Die vorbildliche Leistung erwächst aus hoher Dynamik. Durch grosse Geschwindigkeit wird ein System stabilisiert. Seitenwinde und Unebenheiten verlieren an Wirkung. Schott-Schleiffer hat diese Erkenntnis von *Bernoulli* in ein unternehmerisches Konzept geformt. Wir gratulieren den Bahnbrechern dazu und wünschen ihnen weiterhin die unbändige Dynamik der Verliebten, für die Kreativität nicht nur bei Kaderseminaren, sondern im Alltag gelebt wird.

### Die Botschaft der grenzüberschreitenden Märkte

Das Unternehmen Schott-Schleiffer lebt vor, wie wir uns in den kommenden Jahrzehnten zu verhalten haben. Es repräsentiert eine Partnerschaft, die einerseits hart und nah am Schweizer Markt arbeitet und andererseits durch das Haus Schott mit vielen Ländern und Kontinenten verbunden ist. Diese Struktur wurde nicht erst heute im Hinblick auf die Vollendung des EG-Binnenmarktes geschaffen, sondern schon vor vielen Jahren.

Dass die Firma Schott nur in der Schweiz diese besondere Spielart des Joint-venture gewählt hat, mag uns ein Hinweis sein. Für uns Schweizer bestehen die Chancen eben nicht darin, uns von Europa durch Grenzen zu isolieren und wirtschaft-

lich zu unterscheiden, sondern die Chancen wachsen nur, wenn wir die attraktivsten Partner werden. Selbständigkeit und Autonomie verschaffen wir uns, wenn wir in jede Partnerschaft etwas einbringen können und wollen.

Die Schweiz ist mit den europäischen Gemeinschaften durch mehr als einhundert Abkommen verbunden. Die Tatsache, dass diesen Beziehungen lange Zeit wenig öffentliche Aufmerksamkeit zuteil wurde, darf nicht vergessen machen, dass sich die Beziehungen in ständigem Ausbau befinden. Das erste Abkommen zwischen der Schweiz und den Mitgliedstaaten der EG geht auf das Jahr 1956 zurück. Die Zusammenarbeit erfuhr freilich Phasen unterschiedlicher Intensität. Heute ist sie ausserordentlich intensiv, wird sie sogar als neue Herausforderung an die schweizerische Integrationspolitik empfunden und hat zum Ruf nach einer gründlichen Überprüfung der Stellung unseres Landes in Westeuropa geführt.

Die Bedeutung des westeuropäischen Wirtschaftsraums für die Schweiz ist folgenden Angaben zu entnehmen:

- 55.7% der schweizerischen Gesamtausfuhren gingen 1987 in die EG, 72.1% der Einfuhren stammten aus ihr. Kein westeuropäisches Land (EG-Mitgliedstaaten eingeschlossen) hat einen höheren Anteil von Importen aus der EG als die Schweiz.
- 9.2% der EG-Gesamtausfuhren (exklusive Binnenhandel) gingen 1986 in die Schweiz, 7.6% der Gesamteinfuhren stammten aus der Schweiz. Die EG erwirtschaftete mit der Schweiz, ihrem zweitwichtigsten Kunden und drittwichtigsten Lieferanten, 1986 einen Handelsbilanzüberschuss von rund 17 Mrd. Franken (über 15 Mrd. vom Januar bis November 1987).
- Zum Vergleich die Bedeutung der EFTA als Handelspartner der Schweiz: 7.4% der schweizerischen Ausfuhren gingen 1987 in die EFTA-Länder, 7.1% der schweizerischen Einfuhren kamen aus EFTA-Ländern.
- Schweizerische Unternehmen der verarbeitenden und forschenden Industrie sowie des Dienstleistungssektors gehören zu den wichtigsten Direktinvestoren in den meisten EG-Mitgliedstaaten. Der Buchwert des Bestandes der Direktinvestitionen in der EG machte 1986 rund 45% der gesamten schweizerischen Auslandsinvestitionen aus.

Die EG ist auf dem Wege von einer längst verwirklichten Zollunion zu einem echten Binnenmarkt. Rufen wir uns die vier Bestandteile eines echten Binnenmarktes in Erinnerung – freier Güterverkehr, freier Dienstleistungsverkehr, freier Kapitalverkehr, Freizügigkeit für juristische und natürliche Personen – wird evident, dass die EG dieses Ziel noch nicht erreicht hat und die Integrationsfortschritte im Bereich der einzelnen Freiheiten unterschiedlich sind.

Die Europäische Wirtschaftsgemeinschaft ist auch eine Rechtsgemeinschaft mit überstaatlichen Befugnissen und einem ausgebauten Rechtsschutzsystem. Die Organe der EG üben Hoheitsrechte aus, deren sich die Mitgliedstaaten entäussert haben. Sie können in den Bereichen ihrer Zuständigkeit Recht setzen, welches für den einzelnen Bürger der EG-Mitgliedstaaten direkt Rechte und Verpflichtungen schafft. Der Rat kann, auf Vorschlag der EG-Kommission, in vielen Anwendungsbereichen der Verträge mit qualifizierter Mehrheit, also 54 von 76 Stimmen, entscheiden.

Die EG kennt mehrere Gemeinsame Politiken, teils verwirklicht, teils auf dem Wege der Verwirklichung. Zu den verwirklichten gehören:

- Aussenhandelspolitik im Güterbereich (Zollunion seit 1969);
- Agrarpolitik;
- Stahl- und Kohlepolitik;
- Wettbewerbspolitik, gründend auf gemeinsamen Wettbewerbsregeln.

Auf dem Wege der Verwirklichung befinden sich:

- Freizügigkeit für Personen sowie freier Dienstleistungs- und Kapitalverkehr;
- Verkehrspolitik, gekennzeichnet seit 1985 durch jährliche Liberalisierungsschritte, wodurch namentlich die Gemeinschaftsbewilligungen im Güterkraftverkehr erhöht werden;
- Forschungs- und Technologiepolitik, die dank der Europäischen Einheitsakte im EWGV jetzt einen festen Platz gefunden hat;
- Umweltschutzpolitik, wobei eine konkurrierende Kompetenz der Mitgliedstaaten besteht;
- eine Politik, welche den Zusammenhalt zwischen wohlhabenden und ärmeren Mitgliedstaaten fördern soll.

Überraschende Erfolge brachten:

- die Lancierung einer eigentlichen EG-Technologiepolitik mit ESPRIT, gefolgt von BRITE und RACE;
- die intensivierten Bemühungen um eine gemeinsame Verkehrspolitik;
- die volle Unterstützung des Europäischen Rates im Juni 1985 für das Weissbuch der EG-Kommission über die Vollendung des Binnenmarktes – Grundsatzurteile des Europäischen Gerichtshofs aus den Jahren 1985 und 1986 in wirtschaftlichen Schlüsselbereichen (Verkehrspolitik, Wettbewerb in der Zivilluftfahrt, grenzüberschreitende Versicherungsdienstleistungen) haben entschieden integrationsbeschleunigend gewirkt;
- die dritte EG-Erweiterung um Spanien und Portugal (der schweizerische Aussenhandel wurde dadurch noch um rund 2% EG-lastiger).

Das Weissbuch über die Vollendung des Binnenmarktes ist zwar ein EG-internes

Ulrich Bremi: Geboren 1929 in Zollikon, Kanton Zürich. Mechanikerlehre an der Metallarbeiter-schule in Winterthur; Aufnahmeprüfung und Studium des Maschinenbaus an der ETH Zürich. 1956–1961 Technischer Leiter der Fabrik für Firestone-Produkte AG in Pratteln; Auslandsaufenthalte in den USA und der Bundesrepublik Deutschland. Seit 1962 Unternehmensleitung und seit 1969 Delegierter des Verwaltungsrats der Bauer Holding AG in Zürich. – Politische Tätigkeit: Seit 1975 Mitglied des Nationalrats und seit 1986 Präsident der Freisinnig-Demokratischen Fraktion der Bundesversammlung; Tätigkeitsschwerpunkte: Finanzen, Wirtschaft, Medien, Bildung, Energie. – Verwaltungsmandate: Neue Zürcher Zeitung, Zürich (Präsident); Georg Fischer AG, Schaffhausen (Vizepräsident); Elektrowatt AG, Zürich; Dow Chemical Europe, Horgen; und andere mehr.

Programm, versehen mit einem Zeitplan, doch stellt es natürlich eine gewaltige Herausforderung für die Schweiz und die übrigen EFTA-Länder dar: Gelingt es nicht, ein hohes Mass an Parallelität im Ausbau des EG-Binnenmarktes und der EFTA/EG-Beziehungen zu erreichen, droht die Weissbuch-Dynamik zu einer Aufspaltung des westeuropäischen Wirtschaftsraums zu führen. Gerade die Ergebnisse des Treffens der EFTA-Minister mit dem für die Ausenbeziehungen und die Handelspolitik zuständigen Mitglied der EG-Kommission vom Mai 1987 in Interlaken haben gezeigt, dass sich beide Seiten der Bedeutung dieser Herausforderung bewusst sind. Zitat aus den dort gefassten Beschlüssen: «Both sides reaffirmed their willingness to strengthen co-operation between EFTA countries and the EC with a view to achieving a homogeneous and dynamic European Economic Space».

Experten der EFTA und der EG prüfen nun neue Möglichkeiten der Zusammenarbeit auf folgenden Gebieten:

- Abbau bestehender und Vermeidung neuer technischer Handelshemmnisse (Harmonisierung und/oder gegenseitige Anerkennung von privatrechtlichen Normen, technischen Vorschriften, Prüfungen und Prüfzeugnissen);
- Vereinfachung der Zolldokumente und Ursprungsregeln;
- Liberalisierung des öffentlichen Beschaffungswesens, wobei zunächst bessere Transparenz durch gemeinsame EG/EFTA-weite Ausschreibungen angestrebt wird;
- Verbot neuer und stufenweiser Abbau bestehender mengenmässiger Ausfuhrbeschränkungen;
- Schutz des geistigen und industriellen Eigentums;
- Bekämpfung des Handels mit gefälschten Waren;
- Produkthaftpflicht: Ziel ist zu vermeiden, dass im Falle von Exporten aus EFTA-Ländern in die EG der Importeur für Schäden haftet, während bei EG-Erzeugnissen der Hersteller verantwortlich gemacht wird;
- Ausbildung, vor allem mit Bezug auf das Aktionsprogramm der EG für die Zusammenarbeit Hochschule/Wirtschaft zur Ausbildung im Technologiebereich und das interuniversitäre Studentenaustauschprogramm ERASMUS sowie die gegenseitige Anerkennung von Diplomen;
- Schutz der Umwelt: Von der Konferenz der Umweltminister der EG-Mitgliedstaaten und der EFTA-Länder und der EG-Kommission dürften starke Impulse für kompatible Rechtsvorschriften ausgehen;
- Forschung und Entwicklung;
- Vereinfachung der Grenzformalitäten für Personen.

Wie ist das aus der Sicht der Schweiz zu beurteilen?

1. Schweizer Unternehmer haben längst gespürt, dass unser Land ein grosser Standort, aber ein kleiner Markt ist. Sie wissen, dass sie sich den europäischen Markt öffnen müssen. Sie vertrauen darauf, dass der Nebel der bürokratisch-kleinkarierten Verordnungen und Normierungen, der über der EG liegt, den Blick auf die Idee eines homogenen Marktes nicht endgültig verdüstern wird. Sie ergreifen jedoch auch die Chancen, die sich ihnen ausserhalb Europas bieten und die noch nie in der Geschichte unseres Landes so reichhaltig waren wie in diesen Jahren. Europas Räume werden grösser; die riesigen überseeischen Räume werden auch unseren mittleren Unternehmen erschliessbar. Unsere Unternehmenskader denken und vergleichen internationaler, sie lernen Sprachen und verstehen Mentalitäten. Schweizerische Berufe sprengen schweizerische Horizonte. Unsere Unternehmen werden dem neuen Europa gewachsen sein.
2. Ungelöste Probleme unter dem Aspekt der Freizügigkeit sind: ungleiche soziale Chancen in Europa, durchlässige äussere Grenzen im Vergleich zu USA, schwierige Situation der Schweiz hinsichtlich Überfremdung.
3. Die Schweiz muss ein isoliertes Bildungssystem fürchten ohne Freizügigkeit im deutschen Sprachraum Europas und bei Gültigkeitsbegrenzung von Berufsabschlüssen.
4. Unsere besonderen Chancen in Europa sind: Ausnützung der Handlungsspielräume, die uns das GATT bietet, und Vermehrung attraktiver Arbeitsbedingungen für besonders qualifizierte Ausländer.
5. Unsere besonderen Gefahren sehe ich vor allem im zunehmenden engräumigen, nationalen Denken. Während Europa seine Räume erweitert, denken Schweizer Politiker und Behördenmitglieder oft voller Lust kleinkariert. Ich spreche von Steuern, von Energieabgaben, von Stempelsteuern, von Energieversorgung und -Entsorgung, von Normfragen. Man könnte in der Schweiz beinahe den Eindruck bekommen, dass «Ozonlöcher» kantonale Phänomene seien.

#### **Die Botschaft von einem besseren Jahrhundert**

Im Blick auf die Gesamtheit unserer Bevölkerung ist deutlich auszumachen, welches das vorherrschende Motiv momentanen Handelns ist: wir schützen. Wir schützen den Status quo, unsere heutige Umwelt, die heutigen Arbeitsplätze, unsere Aktionärsstrukturen, Liquiditäten, Marktanteile. Wir schützen unseren Besitzstand, unsere politische Autonomie, die gegenwärtigen Stadtbilder, auch unser Prestige, unsere Ansprüche und sogar unsere Illusionen.

Schutz war schon immer eine Triebfeder; die andere war die Neugier, also eine

Pioniergesinnung, die auf Entdeckungen und Erkenntnisse aus ist, die vielleicht einmal Schützenswertes enthalten werden. Um Pioniere dieser Art ist es still geworden. Wir schützen uns vor der Dynamik, die uns Wohlstand und Wohlfahrt gebracht hat. Die Bremser dieser Dynamik kommen aus allen Ecken und wollen an die Macht.

Das Reizwort unserer Zeit und unserer Region heisst Wachstum. Dass dieses Land offensichtlich keine erhebliche Vermehrung der Bevölkerung erträgt, erleben wir vor unseren Fenstern. Es bedarf keiner Grünen, um Rückschub-Probleme zu erkennen. Es bedarf keiner Nationalisten, Kartellkommissionen und Beschwerdeinstanzen, um die Verletzlichkeit unserer gesellschaftlichen, wirtschaftlichen und kulturellen Toleranzbreiten zu spüren. Wir haben soeben einen hohen, schmalen Grat erklommen, und da sind Fehlritte gefährlicher als in der Talsohle. Die Toleranzen zwischen Romandie und Deutschschweiz, zwischen Handelsliberalisierung und Schutz des Bauernstandes, zwischen Werbefreiheit und Schutz der Meinungspresse sind empfindlich geworden, sie vertragen keinen Hauch von einseitigem Wachstum. Nach einer erneuten Reihe von guten Jahren schliessen die Schweizer den Zaun, um die Ernte von gestern zu schützen.

Wir haben eine eindruckliche Reduit-Tradition, die uns über viele Perioden äusserer Bedrängung hinweggeholfen hat. Weltkriege und Überfremdungsdruck haben wir so überstanden. Hoffentlich zwingt uns die elektronisch transportierte Informationsflut nie in ein Reduit.

Bisher bedeutete uns «Reduit» eine befristete defensive Massnahme gegenüber einem übermächtigen äusseren Einfluss. Sie war noch nie Ausdruck einer Lebenshaltung. Die Schweiz ist weder kulturell noch wirtschaftlich und auch nicht politisch stark geworden, weil sie Erworbenes geschützt hat, sondern weil sie Schützenswertes erworben hat. Wir sind im Wettbewerb gewachsen, also im Risiko.

Heute ist es um die Risikofreude stiller geworden, auch bei jenen Wirtschaftskadern, die entweder ihre Kriegskassen zu voll haben, um den Krieg noch zu riskieren, oder deren Karrieren eher von vermiedenen Fehlern als von genutzten Chancen abhängen. Wir brauchen wieder mehr Kader, die unternehmerische Handlungsspielräume nicht nur reklamieren, sondern auch ausnützen. Diese Menschen zeichnen sich nicht primär durch eine hohe Verwaltungshygiene aus. Sie betrachten persönliches Eingreifen und undelegiertes Wirken nicht als eine abenteuerliche Option. Sie haben keine Vorgänger, weil sie das, was heute ist, selber gemacht haben. Sie suchen keine Nachfolger, die ihr Lebenswerk schützen, sondern handlungsfähige Personen, die ein anderes erschaffen.

Wer schützt, schaut rückwärts und steht deshalb still. Das muss man gelegentlich tun, weil dort hinten viel Kraft und Erfahrung steckt, die wir einsetzen wollen. Aber

wir übertreiben es heute. Einige wollen die Luft von 1955, andere die Zölle jener Zeit. Sie wollen die Entwicklung bremsen – vielleicht, weil sie nicht mehr lernwillig genug sind, um die nächste Generation zu verstehen und ihr zu vertrauen.

Die Traktandenlisten aller Parlamente und vieler Verbandsvorstände sind deutliche Zeugen dieser Gewichtsverlagerung. Wir gewährleisten kantonale Verfassungen, in denen Regierungsräte auf alle Zeiten zum Widerstand verpflichtet werden, ohne selbst nachdenken zu dürfen. Debatten über Bau-, Aktien- oder Medienrecht sind weitere Beispiele dafür.

Konkret bedeutet dies, dass wir unsere Probleme aktiv, d. h. mit besserer Techno-

logie und besserem Verhalten lösen sollten. Wir wollen deshalb ein Aktienrecht, das offen ist für Eigentümerwechsel und nicht für kurzfristige Raubzüge. Wir wollen ein Arbeitsrecht, das die Schaffung neuer und besserer Arbeitsplätze erleichtert, nicht erschwert. Wir wollen Wettbewerb in neuen Fernsehkanälen, und wir möchten endlich wieder eine Architektur, nicht nur eine sanfte Renovation der Zwischenkriegszeit.

Betrachten wir uns nicht als eine Seilschaft, die im Jahre 1988 zwölf Jahre vor dem Gipfel steht, hinter dem es abwärts geht. Heute tun das leider manche Unternehmen, Behörden und Parteien, Gewerkschaften und Verbände, und sie geben die Schuld an diesem Zustand der Technik.

Betrachten wir uns lieber als eine Seilschaft, die sich erst jetzt zu einer Bergtour aufmacht, die weit ins nächste Jahrhundert führt. Wer das tut, wirft Ballast ab. Wichtigster Ballast: Vorurteile.

Wer das tut, sammelt Kräfte. Wichtigste Kraft: Glaube an die Lernwilligkeit der Menschen. Da sind uns die Jungen voraus.

Schott-Schleiffer gibt uns ein Beispiel, an dem andere lernen können. Übertragen wir diese Fähigkeit zur internationalen Partnerschaft auf den Boden der Politik.

*Quare spendidum te, si tuam non habes, aliena claritudo non efficit.*  
(Boethius)

# Medium Effects in Photoinduced Electron Transfer Reactions\*\*

Paul Suppan\*

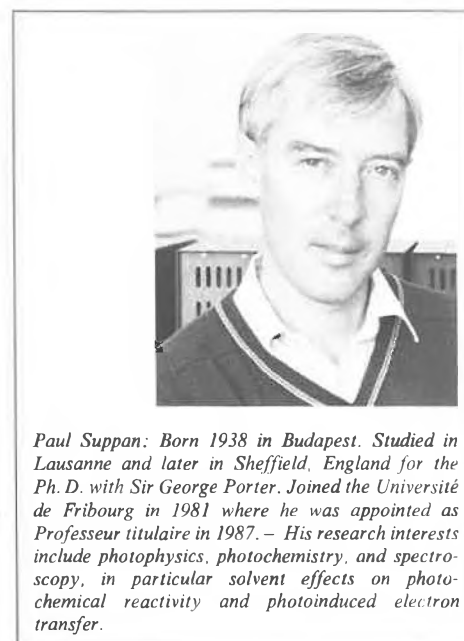
*The transfer of an electron between two molecules is a fundamental chemical process of great significance in biochemistry as well as in general chemistry. Electron transfer reactions can be induced by the absorption of light – as in photosynthesis – so that one of the molecules reacts through an electronically excited state; a net storage of chemical energy may then take place<sup>[28]</sup>. When electron transfer involves molecules in condensed phase, the role of the liquid or solid medium must be considered. In the first place, a polar solvent may promote electron transfer through the stabilization of ion pairs and the separation of ions; but if the polar solvent must reorganize prior to the reaction, then an activation barrier will exist against electron transfer in polar solvents. – This article gives a critical review of this field, with some novel ideas concerning the role of the medium (liquid solvent or solid matrix) in the overall energy balance of electron transfer, in the kinetics of the reaction, and in the further process of charge separation. It is suggested in particular that no dielectric screening by a polar solvent can exist when ions are formed in direct contact; and that the extensive reorganization of the solvent prior to electron transfer is so unlikely as to be discounted. In these respects the model presented in this article diverges from the commonly accepted models of Weller and of Marcus and Hush. In the Conclusion section some areas of particular importance for further research in this field are outlined.*

## 1. Introduction

Electron transfer (ET) processes in general, and photoinduced ET processes in

particular, are among the most fundamental of all chemical reactions and for this reason they have been the object of very active research<sup>[1]</sup>. Since most of chemistry (and all of biochemistry) takes place in condensed media – liquids and solids – the influence of the medium is of great importance for an understanding of the mechanism of ET processes. This influence comes in at several stages, and these we shall consider in turn:

1. In the first place, the medium affects the



*Paul Suppan: Born 1938 in Budapest. Studied in Lausanne and later in Sheffield, England for the Ph. D. with Sir George Porter. Joined the Université de Fribourg in 1981 where he was appointed as Professeur titulaire in 1987. – His research interests include photophysics, photochemistry, and spectroscopy, in particular solvent effects on photochemical reactivity and photoinduced electron transfer.*

energy balance of the reaction and thereby determines to a large extent its «energetic feasibility»; this is expressed quantitatively by the free energy change  $\Delta G$  of the reaction.

2. It will be seen that this energy balance is related closely to the distance of the two molecules during ET; this distance can be estimated if the distribution of the molecules in space is known, and here again the role of the medium in determining this distribution must be considered.

3. Although a favourable energy balance is obviously a prerequisite for efficient ET ( $\Delta G \leq 0$ ), the kinetics of the reaction are equally important. Here again the medium can have a strong influence on the reaction rate constant, specifically on the free energy of activation  $\Delta G^\ddagger$ .

4. Finally, the question of the separation of ions formed through ET must also make reference to the effect of the solvent. The primary ET process itself takes place mostly between molecules in close contact,

\* Correspondence: Prof. Dr. P. Suppan  
Institut de Chimie Physique de l'Université  
Route du Musée, Pérolles  
CH-1700 Fribourg

\*\* This article is based on a plenary lecture presented at the «Conference on Photochemistry» in Como, September 14–16, 1987, organized by the Swiss and Italian Photochemistry Associations.

and free ions will be formed only in certain specific conditions which are related to solvent properties in particular.

In all these cases the role of solvent *polarity* will essentially be considered; this is not to imply that solvent viscosity and relaxation dynamics are unimportant, but it is not possible to treat them in any detail in this text.

This paper is not intended to be only a review of the current state of knowledge of the effects of the medium on photoinduced ET processes, but will consider some of the theories and models critically in the light of experimental results; some new suggestions will be made concerning the role of the solvent in the overall energy balance as well as in the activation energy and the rate of charge separation.

**2. The Free Energy Change, ΔG**

For an isolated molecule in the gas phase, the primary processes of ET are the ionization and the electron capture or attachment. The ionization potential *IP* is defined as the minimal energy required to separate an electron from the molecule *M* to infinity; likewise the electron affinity *EA* is the smallest energy needed (or released) to attach an electron from infinity to the molecule. In a simple diagram of the orbitals of a molecule shown in Fig. 1 it is immediately obvious that if the molecule is in an electronically excited state (*M\**) both the *IP* and the *EA* values are decreased by the excitation energy *E\**.

The excited molecule can be ionized by removing the excited electron from its π\* orbital; and it can add an electron to the half-filled orbital, which illustrates the fact that an electronically excited molecule is at the same time a stronger oxidizing agent and a stronger reducing agent than the ground state species.

From the point of view of the energetics an ET reaction between two molecules can be described formally as the ionization of

the donor *D* followed by the electron capture by the acceptor *A*. The energy balance is then

$$\Delta E_{\infty} = IP(D) - EA(A) - E^*(D) \quad (1)$$

if the donor *D* for example reacts through its excited state. This equation implies that the partners *D\** and *A* are separated at infinity, since the zero energy level used to define both *IP* and *EA* is the energy of an electron at infinity from the molecule.

If now *D\** and *A* are in fact at a finite distance *r*, then the energy balance must include the electrostatic energy related to bringing the ions together, from infinity:

$$\Delta E_r = \Delta E_{\infty} + (qq')/r \quad (2)$$

This electrostatic term is often called the «Coulomb» term,  $C = qq'/r$ . It is negative for ions of opposite charges and is then a stabilizing term so that the energetics of ET between neutral reactants is increasingly favourable for smaller distances (Fig. 2).

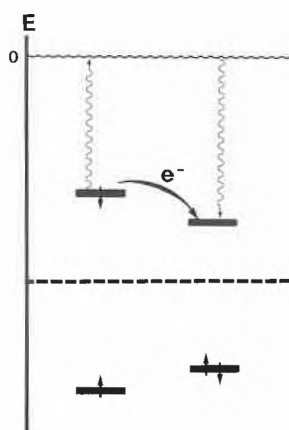


Fig. 2. Orbital diagram for electron transfer between two molecules in vacuum.

Before turning to the ET process in condensed phase, it may be useful to consider briefly the ways in which a solvent reacts to an electric field such as the field of an ion (cf. Fig. 3). The solvent is made up of molecules which are necessarily *polarizable*, that is a small displacement of its electrons and nuclei in the field will produce an induced dipole moment μ<sub>i</sub>. This process of *induction polarization* is related to the re-

fractive index *n* of the solvent, specifically to *n*<sup>2</sup> through a function *f*(*n*<sup>2</sup>).

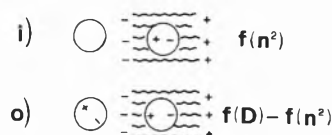


Fig. 3. Response of a solvent molecule to an external electric field: i) induction polarization; o) orientation polarization.

Many solvent molecules possess also a permanent dipole moment μ<sub>s</sub> and these form «polar» solvents; in an external electric field the dipoles will tend to lign up with the field, a process of *orientation polarization*. The total dipole moment of the solvent molecule is the sum of μ<sub>i</sub> and μ<sub>s</sub>, the total solvent polarization being related to the static dielectric constant *D* (or electrical permittivity) through a function *f*(*D*). The orientation polarization is therefore related to [*f*(*D*) - *f*(*n*<sup>2</sup>)] which is the difference between the total polarization and the induction polarization<sup>[2]</sup>.

In the liquid phase the ionization of the molecule becomes its oxidation, the electron being given to some electrode of potential *E<sub>a</sub>* instead of empty space; similarly the electron capture is now the reduction, the added electron being drawn from the electrode (Fig. 4). Prior to ET the molecule *M* is solvated by the medium, and so are the ions after ET so long as the process is reversible.

The energy balance is now

$$\Delta G_{\infty} = E_{ox}(D) - E_{red}(A) - E^* \quad (3)$$

by analogy with Equation (1) for an isolated molecule in the gas phase. In this simple model the oxidation potential *E<sub>ox</sub>* is equal to the *IP* of the isolated molecule minus the difference in solvation energy between the starting molecule *M* and the resulting ion *M<sup>⊕</sup>*, correction being made for the potential *E<sub>a</sub>* of the electrode with respect to the zero potential of vacuum; and similarly for the reduction process:

$$E_{ox} = IP - E_{sol. ion} + E_a \quad (4)$$

$$E_{red} = EA - E_{sol. ion} + E_a \quad (5)$$

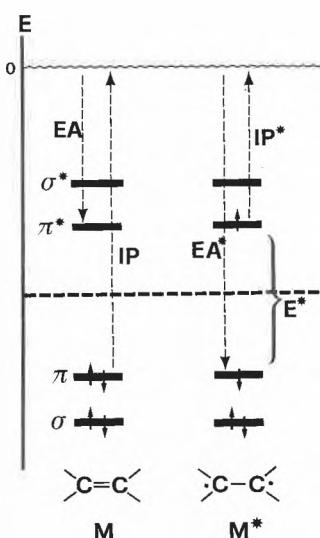


Fig. 1. Orbital diagram of an isolated molecule.

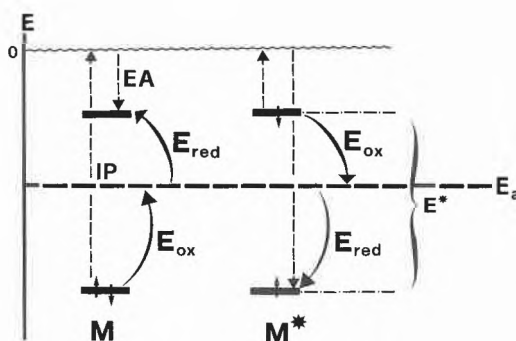


Fig. 4. Orbital diagram of a molecule in a solvent; *E<sub>a</sub>* is the potential of some arbitrary reference electrode.

The effect of the medium appears explicitly for the first time as the solvation energy of an ion. This is given by the «Born equation» which plays such an important role in what follows that it should be discussed briefly:

The Born equation of ion solvation<sup>[3]</sup> is established very simply by considering the energy required to charge a sphere of radius  $a$  to a final electrostatic charge  $e$ ; if the sphere carries at some time a charge  $q$  the repulsive potential against the addition of a further charge  $dq$  is  $q dq/a$  in vacuum, or  $q dq/aD$  in a solvent of static dielectric constant  $D$ . The energies required to charge from 0 to  $e$  are then

$$E_{\text{ch. vac.}} = \int_0^e q dq/a = e^2/2a \quad (6)$$

$$E_{\text{ch. solv.}} = \int_0^e q dq/aD = e^2/2aD \quad (7)$$

and the energy difference is the solvation energy, thus

$$E_{\text{sol. ion}} = -e^2/2a(1 - 1/D) \quad (8)$$

In the case of a non-polar solvent  $D = n^2$  since only the induction polarization is operative. For a polar solvent the orientation polarization contribution is therefore

$$E_{\text{orient. pol.}} = -e^2/2a(1/D - 1/n^2) \quad (9)$$

The important features of the Born equation of ion solvation (Eq. (8)) are the quadratic dependence on the charge ( $e^2$ , or in a general way  $Z^2e^2$  for an ion of charge  $Ze$ ) and the simple reciprocal dependence on the ionic radius ( $1/a$ ). This equation is characteristic of other solvation energy equations in being the product of a factor which depends only on the solute ( $e^2/2a$ ) and one which depends only on the solvent ( $1 - 1/D$ ). This latter factor is therefore a quantitative measurement of «solvent polarity», for the case of solvation of an ion. This quantity varies between 0 (for vacuum, where  $D = 1$ ) to about 1 for highly polar solvents such as acetonitrile ( $D = 37$ ) or water ( $D = 80$ ).

It may be mentioned here that criticism has often been levelled at the Born equation and in particular its derivation in the dielectric continuum model of classical electrostatic<sup>[4]</sup>. A discussion of these criticisms is beyond the scope of this paper, but the main result of the Born model must be sound since there is no other way to combine a charge and a radius to obtain a quantity which has the physical dimensions of an energy,  $[\text{charge}]^2 [\text{length}]^{-1}$ . Returning to the energy balance equation (3) for condensed phase ET, this is valid in principle for two molecules D and A separated at infinity, since the oxidation and reduction steps are independent. As in the case of isolated molecules an electrostatic energy term must be included if the ions are brought to the actual encounter distance  $r$ , and this is given as

$$C = qq'/rD \quad (10)$$

if the ions are point charges separated by the solvent of static dielectric constant  $D$ . This Coulomb term of the Rehm-Weller equation<sup>[5]</sup>

$$\Delta G_r = E_{\text{ox}}(D) - E_{\text{red}}(A) - E^* + qq'/rD \quad (11)$$

is a stabilizing term for ions of opposite charges, and it favours non-polar solvents ( $D \approx 2$ ) against polar solvents (e.g.  $D \approx 80$  for water).

It is no doubt justifiable to treat molecular ions as point charges so long as the centre-to-centre separation  $r$  remains large in comparison with their radii  $a$ ; but when they are in contact there is no more solvent between them and it does not seem logical to keep a screening factor  $1/D$ .

In a more realistic model the Coulomb term is derived by considering the effective dielectric constant of a system of capacitors connected in series<sup>[6]</sup>, one capacitor being the solute molecules of dielectric constant  $n_M^2$  and the other capacitor being the solvent (Fig. 5).

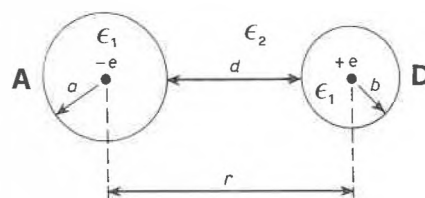


Fig. 5. Model of electrostatic interaction of two molecular ions at short distances.

The general form of the Coulomb term is then

$$C = -e^2 [a/r^2 n_M^2 + (1/rD)(1 - a/r)] \quad (12)$$

For a contact ion pair in a highly polar solvent  $D \gg n_M^2$ , and since  $n_M^2 \approx 2$

$$C \approx -e^2/2rn_M^2 \approx -e^2/4r \quad (13)$$

It is noteworthy that whereas the point charge Coulomb term (10) becomes negligible for highly polar solvents the new formulation  $C = -e^2/4r$  is large and amounts for instance to some 0.5 to 1 eV if  $r = 6.5 \text{ \AA}$  for two molecules in contact. It decreases however rapidly with distance, since as soon as the solvent penetrates between the

ions its screening effect becomes important.

According to the new formulation of the Coulomb term some  $\Delta G_r$  values may be overestimated in the usual form of the Rehm-Weller equation. Indeed, there is some experimental evidence derived from ET reactions in acetonitrile, such as the photoinduced electron capture by *p*-chloranil<sup>[7]</sup> and the photoionization of aromatic hydrocarbons<sup>[8]</sup>:

1. It is observed that the radical anion of *p*-chloranil is formed from both the lowest singlet and triplet states (Scheme 1). The ET process from acetonitrile appears to be monophotonic and the energy balance based on the values

$$E_{\text{red}}(\text{chl}) = -0.02 \text{ V},$$

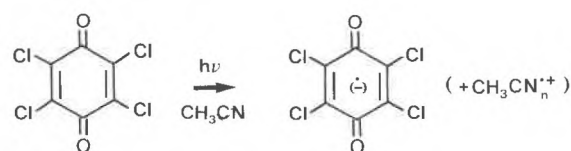
$$E_{\text{ox}}(\text{MeCN}) \approx 4 \text{ V vs. SCE}$$

implies a Coulomb term  $C \approx 1.2 \text{ eV}$  for  $\Delta G = 0$  in the case of the triplet state. Such a large value of  $C$  can be understood only on the basis of the very small size of the acetonitrile molecule, and direct contact of the partners is clearly essential.

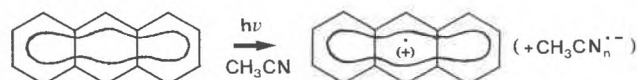
2. Anthracene undergoes the opposite ET process in acetonitrile, namely the photoinduced ionization shown in Scheme 2. This process also appears to be monophotonic and takes place on the thermally relaxed singlet excited state  $S_1$ . The oxidation potential of anthracene is 0.95 V vs. SCE while the reduction potential of the solvent is  $-3.5 \text{ V vs. SCE}$ ; this implies a Coulomb term  $C \approx -0.8 \text{ eV}$  for the energy balance.

These ET processes therefore seem to be energetically feasible only for contact pairs in such highly polar solvents, a small separation being essential for a favourable Coulomb term. In the two cases discussed above van der Waals contact is obviously established at all times since one of the partners is the solvent itself; but in a general sense this raises the question of the distance dependence of ET between partners present in low concentrations. If van der Waals contact is necessary, then this can be obtained through diffusion in dynamic systems such as fluid solvents, or through chance contact or complex formation in static systems such as rigid glasses. In the next section we consider the experimental evidence concerning the distance at which photoinduced ET can take place.

Scheme 1.



Scheme 2.



3. The Distance Dependence of ET

The distance at which electron transfer can take place between two molecules D and A depends on a number of factors: the free energy change of the reaction, the relative orientation of the molecules, and in the case of a photoinduced process on the lifetime of the excited state involved. Ideally one would like to obtain a function of the rate constant of ET versus distance, and for this several approaches can be considered:

1. In a diffusional system such as a fluid solution of D and A the observed rate ET could exceed the diffusional limit if ET can take place at distances greater than the van der Waals radii (Fig. 6).

2. In rigid systems such as a glass or a polymer in which the molecules are dispersed at random it is possible to determine the radius of the effective «quenching sphere» around the excited molecules, e.g. D\*.

Since quenching of D\* by ET must in this case be static, a simple model implies that if one or more quencher molecules (A) are found within a distance *d* the excited molecule D\* will be quenched «instantly», whereas no quenching at all will take place if no molecule A is found within the sphere of radius *d*. This model of static quenching is known as the Perrin model<sup>[9]</sup>, and it applies in principle so long as the rate constant of ET decreases very rapidly with distance (e.g. exponentially) so that the boundary of the quenching sphere is fairly sharp.

3. If the molecules D and A can be organized in some well defined pattern in space it may be possible to vary their distance and thereby to obtain information about the rate of quenching of D\* by ET for various separations of the quencher A. Monomolecular layers provide in principle the type of organized assembly required for such measurements<sup>[10]</sup>.

4. The systems considered so far are intermolecular in nature, the donor D and the

acceptor A being independent molecules. Intramolecular electron transfer also provides an approach to study the distance dependence, D and A being linked covalently by a saturated chain (e.g. methylene groups -CH<sub>2</sub>-); they are not distinct molecules any more, but chromophores within a larger molecule (Fig. 7).

A complication does arise in this case, and this was not fully recognized until recently: In an intermolecular ET the interaction is necessarily «through space» but when the A and D chromophores are linked by covalent bonds the possibility of a «through bond» ET cannot be ignored.

5. Finally, it is well known that charge transfer (CT) takes place in the excited states of some conjugated molecules, e.g. 4-nitroaniline<sup>[11]</sup>.

This CT is however only partial, since some overlap must exist between the D and A orbitals for the transition to be allowed; it does not come within the scope of ET considered here, with the one exception of the «twisted intramolecular charge transfer» states (TICT states) of some special molecules which will be discussed further on.

3.1. Luminescence Quenching by ET in Rigid Glasses

It is well established that the photoexcited complex [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> is quenched through electron transfer by methylviologen (MV<sup>2+</sup>) in fluid solution. When these molecules are co-dissolved in glycerol and the solution is frozen to form a glass, the quenching of the luminescence of [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> is still observed provided the MV<sup>2+</sup> concentration is high enough<sup>[12]</sup>. In these conditions the quenching must be static so that the distance at which ET occurs can be estimated according to a modified Perrin model shown in Fig. 8<sup>[13]</sup>.

The modification which is introduced here is that of *discrete* solvent sites around the Ru-complex, so that the edge-to-edge distance between emitter and quencher is

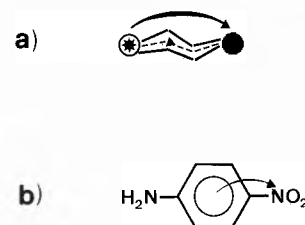


Fig. 7. Models of intramolecular electron transfer a) in a formally non-conjugated bi-chromophoric molecule, b) in a conjugated molecule.

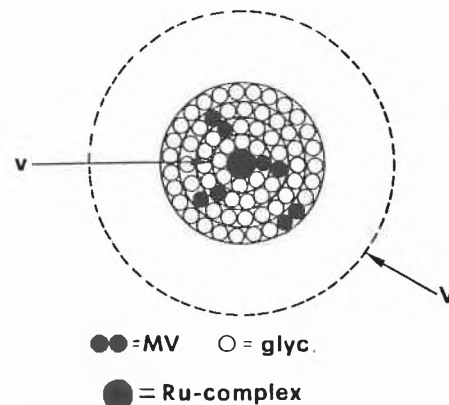


Fig. 8. Discrete site model of ET quenching in a rigid medium.

not treated as a continuous variable but is allowed to vary only by increments of the molecular diameter of the solvent which also defines the size of each «site». If the Ru-complex is placed at the centre of a sphere of volume *V* (e.g. 10<sup>3</sup> sites), the sites in which the quencher molecule can be active represent a volume *v* (the volume of the quenching sphere). When the first quencher molecule is placed at random within the volume *V*, the probability to find it outside the quenching sphere is *p* = (*V* - *v*)/*V*; for *n* quencher molecules the probability of finding them *all* outside the quenching sphere is then [(*V* - *v*)/*V*]<sup>*n*</sup>, so that the probability of finding one quencher at least within the quenching sphere is 1 - (1 - *v*/*V*)<sup>*n*</sup>. Assuming that the luminescence intensity of the Ru-complexes result only from those molecules which have no quencher within the quenching sphere, the law of static quenching is obtained as

$$\ln(I/I^0) = n \ln(1 - v/V) \quad (14)$$

In the Perrin model the quenching volume *v* is considered as a continuous variable, but we shall take it as the volume of the first solvation shell (van der Waals contact) or as the volume of the first and second solvation shells, etc. A computer simulation can be used to place *n* quencher molecules at random in the 10<sup>3</sup> discrete sites; the distance to the nearest quencher then varies with *n* as shown in Fig. 9.

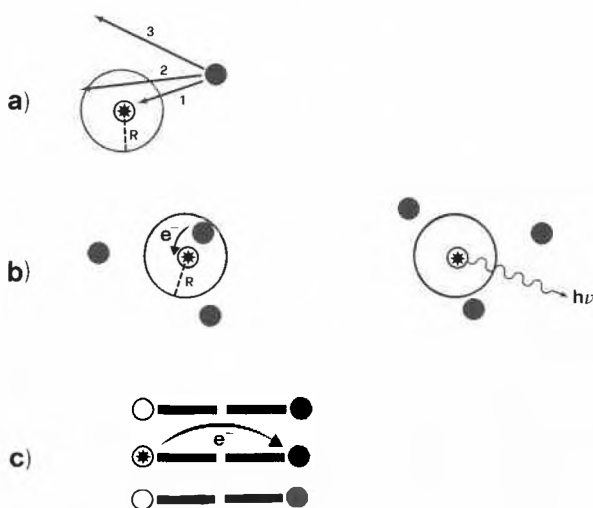


Fig. 6. Models of long-range electron transfer in a fluid (a), a solid (b), and in an organized assembly (c). Excited molecule \*, quencher ●, R is the radius of the quenching sphere.

With as few as 10 quencher molecules in  $10^3$  sites the probability of finding one in van der Waals contact is already over 40%; and for 20 quenchers it exceeds 70%. These values of  $n$  (for  $10^3$  sites) can be converted to molar concentrations and the experimental results can be compared with Eq. (14) taking  $v$  as the volume of the first solvation shell, as well as with the data obtained from computer simulations (Table 1).

Table 1. Relative quenching efficiencies of various concentrations of methylviologen ( $MV^{2\oplus}$ ) with  $[Ru(bpy)_3]^{2\oplus}$ ;  $n$  = number of  $MV^{2\oplus}$  molecules for  $10^3$  sites in the computer models. (a): Results from Ref. [12]; (b): according to Eq. (14) assuming contact quenching only; (c): computer simulation assuming contact quenching only; (d): computer simulation assuming long-range quenching over one solvent shell; (e): experimental data from Ref. [13].

[ $MV^{2\oplus}$ ]	$n$	$I_n/I_0$				
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
0.00	0	1.00				
0.05	4	0.86	0.84	0.78	0.43	0.77
0.10	8	0.74	0.72	0.57	0.11	0.58
0.15	12	0.64	0.63	0.47	0.03	0.46
0.20	16	0.55	0.54	0.36	0.01	0.34
0.25	20	0.47	0.47	0.29	0.01	0.26

A good agreement is obtained only if it is assumed that van der Waals contact is necessary for quenching. If electron transfer could take place over a separation of one solvent molecule the quenching slope would be much larger (column (d) of Table 1). This is only one example of the experimental evidence based on quenching through ET in rigid glasses, and the result is that photoinduced ET requires in general the direct contact of the partners. This may be due in part at least to the limited time available for ET in such systems, since quenching must take place within the lifetime of the excited state ( $n$ s to  $\mu$ s in these cases). There may be exceptions when the lifetime becomes much longer, of the order of seconds in the case of some triplet states of organic molecules [14]; with such long times strict conditions of static quenching may not always be realized even in glasses which appear rigid according to macroscopic observations, and further work is needed to clarify these situations.

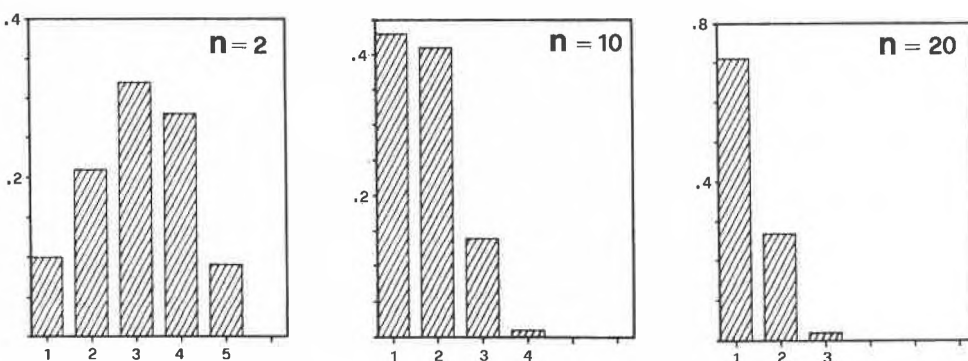


Fig. 9. Computer simulation results of the distance distribution of nearest quenchers to an emitter.

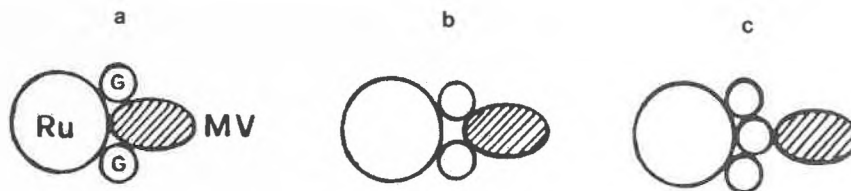


Fig. 10. Models of nearest neighbour molecules in contact (a), separated by one solvent molecule (b), separated by less than one solvent shell (c).

It must be pointed out at this stage that two objections can be made against these conclusions concerning the necessity of direct contact of the molecules for photoinduced ET:

1. In most cases of application of the Perrin model the distance between the molecules is treated as a continuous variable; this could be justified on the basis of situations where the molecules are neither in contact nor separated by a solvent molecule, as in Fig. 10c.

It should however be remembered that liquids (and glasses) are practically incompressible. The volume between the molecules in Fig. 10c would be an «available» volume which would correspond to the compressibility, and it must therefore be concluded that although such situations can exist they are not statistically significant compared to situations such as in Fig. 10a and Fig. 10b. The observed incompressibility of liquids and glasses therefore justifies the use of a model of discrete spacings at short distances, of the order of molecular diameters; as the distance increases this discreteness is gradually lost, but ac-

ording to the experimental evidence we have to consider only the first few solvent shells as potential sites for ET.

2. The distribution of the quencher molecules around the Ru-complex is assumed to be random, and this is certainly reasonable for neutral species which have no interaction other than that resulting from van der Waals forces. In the present case it must be noted however that both the Ru-complex and the methylviologen quencher carry two positive charges, so that a strong electrostatic repulsion must exist. It is then unrealistic to assume a random distribution for small distances, in particular for the case of direct contact.

This objection appears to be so strong at first sight that it invalidates also the calculations of the quenching sphere radius in the Perrin model using a continuously variable distance; the statistical distribution at short distances can be ruled out [15].

Here it must be pointed out that the equilibrium between paired ions (in contact) and separated ions depends not only on their electrostatic repulsion but also on the solvation energies (Scheme 3).

Scheme 3.



$$E_c = q^2/8a$$

$$E'_c = 0$$

$$E_{sol} = -[(2q)^2/(2\sqrt{2}a)](1 - 1/D_s)$$

$$E'_{sol} = -(2q^2/2a)(1 - 1/D_s)$$

In highly polar solvents  $D_s \rightarrow \infty$ , and  $E \approx +0.13 q^2/a$

Applying the Born equation of ion solvation it is readily seen that the paired ion of charge  $2q$  and radius  $a\sqrt{2}$  is better solvated than the two separate ions of charge  $q$  and radius  $a$  on account of the quadratic dependence of the solvation energy on the charge. Taking the case of a highly polar solvent it is concluded that the increased solvation energy actually overcomes the Coulomb repulsion; not only is there no net repulsion of ions of the same charge in a polar solvent, but there is on the contrary a driving force for ion pairing, and indeed for the amalgamation of  $n$  ions of charge  $q$  to form a huge ionic mass of charge  $nq$  solvated perfectly in the polar solvent!

It is however obvious that such a conclusion is absurd and that such amalgamation of ions of the same charge does not occur. The crucial thing which has been omitted in all this discussion is the presence of the counter-ions: Even electrolyte solutions are overall neutral, and in the present case there must be two anions (e.g. Cl<sup>⊖</sup>) with each Ru-complex and with each methylviologen. The distribution of these counter-ions cannot be ignored, because if they are in contact with the cation the combined supermolecule will be a neutral dipole or quadrupole.

The energetics of ion pairing against separation of oppositely charged ions in highly polar solvents is quite straightforward in a simple model, as it turns out that the solvation energies cancel out (Scheme 4).

According to the Onsager model of a dipole  $\mu$  of radius  $r$  immersed in a solvent of static dielectric constant  $D$ , the solvation energy is  $(\mu^2/2r^3)f(D)$ , where  $f(D) = 2(D-1)/(2D+1)$ . The ion pair  $+q, -q$  is equivalent to a dipole  $\mu = q \cdot 2a$  and  $f(D) \approx 1$  for a highly polar solvent. The radius of the dipole is that of the sphere of the same volume as that of the two ions,  $r^3 = 2a^3$ ; then the energy of solvation of the dipole is  $q^2/r$ , and this is exactly twice the solvation energy of an ion of charge  $q$  and radius  $r$  from the Born equation. If the solvation energies are the same, then the energy balance is determined by the electrostatic interaction term only,  $C \approx q^2/8a$ . This suggests that even in polar solvents substantial pairing of cations and anions takes place at high enough concentrations (at low concentrations the adverse entropy term must also be taken into account, as discussed below). When ion pairing is important the cation-anion pairs behave like neutral dipoles or quadrupoles, and their interaction is very weak compared to that of ions so that a statistical distribution can be expected in most cases.

There is indeed some experimental evidence about the association of radical ions with their counter-ions<sup>[16]</sup>, and some molecular dynamics computer simulations give similar results.

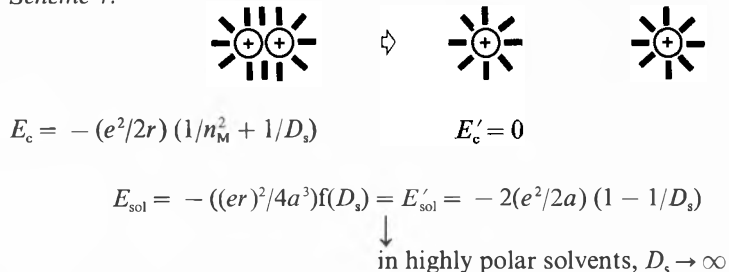
#### 4. The Kinetics of ET

Current thinking about the kinetics of ET processes is dominated by the semi-classical model to which the names of Marcus and of Hush are particularly associated<sup>[17]</sup>. In its simplest form the rate constant  $k_{ET}$  is given by an Arrhenius-Eyring type equation:

$$k_{ET} = \nu_{ET} \exp \left[ -\lambda_s (1 + \Delta G/\lambda_s)^2 / 4RT \right] \quad (15)$$

where the term  $\lambda_s(1 + \Delta G/\lambda_s)^2/4$  is similar to the activation free energy  $\Delta G^\ddagger$  of the transition state model,  $\nu_{ET}$  being the frequency of attempted electron transfer and  $\lambda_s$  the reorganization energy. It has been seen above how the solvent affects  $\Delta G$ , and it intervenes also in  $\lambda_s$ : it is assumed that

Scheme 4.



the solvent must reorganize prior to the ET step (which is much faster than the relaxation of the solvent's orientation polarization) so as to assume the configuration it will have around the species formed in the ET reaction.

Although we are concerned essentially with photoinduced ET processes, it is necessary to discuss briefly the thermal ET reaction known as «self-exchange»; it will indeed be seen that the role of the solvent in the kinetics of ET is clearest in this case.

A self-exchange ET reaction is the transfer of an electron between an ion (e.g. M<sup>⊕</sup>) and the neutral molecule M:



The overall free energy is zero in this case, since the chemical system remains in fact unchanged. If  $\Delta G = 0$  in Eq. (15), this reduces to

$$k_{ET} = \nu_{ET} \exp(-\lambda_s/4RT) \quad (16)$$

The solvent reorganization energy can now be obtained from the Born equation: It is assumed that the solvent must become unpolarized around the ion M<sup>⊕</sup> so as to take the structure it will have around the neutral M; and at the same time the solvent must become polarized around M to reach the configuration in equilibrium with the

ion M<sup>⊕</sup>; then

$$\lambda_s = -e^2 [1/2a_{M^\oplus} + 1/2a_M - 1/r_{MM^\oplus}] \cdot (1/D - 1/n^2) \quad (17)$$

if  $r$  is the center-to-center distance of the partners. The radii  $a$  of M and M<sup>⊕</sup> can be considered to be identical and for ET between two distant partners ( $r \gg a$ ) the solvent reorganization energy is simply twice the Born orientation polarization energy. The induction polarization is not counted in the reorganization since the induced dipoles in the solvent can follow the ET step. For a contact pair MM<sup>⊕</sup> the value of  $\lambda_s$  is halved, as must be intuitively the case when each species is only half surrounded by the solvent.

Recent experimental evidence<sup>[18]</sup> provides support for the linear correlation between  $\lg k_{ET}$  and the solvent polarity function  $\gamma = (1/D - 1/n^2)$ , as shown in Fig. 11.

However, a considerable quantitative discrepancy appears when a fit is attempted with the value of  $\lambda_s$  calculated from Eq. (17): The line  $\lg k_{ET}$  vs.  $\gamma$  is extrapolated to  $\gamma = 0$  and the intercept on the  $\lg k_{ET}$  axis is then  $\nu_{ET}$ ; a limiting value of  $k_{ET}$  is calculated for  $\gamma = 1$ , taking  $\lambda_s$  from Eq. (17) and it now appears that the slope of the function  $\lg k_{ET}$  vs.  $\gamma$  thus predicted is far greater than that observed experimentally.

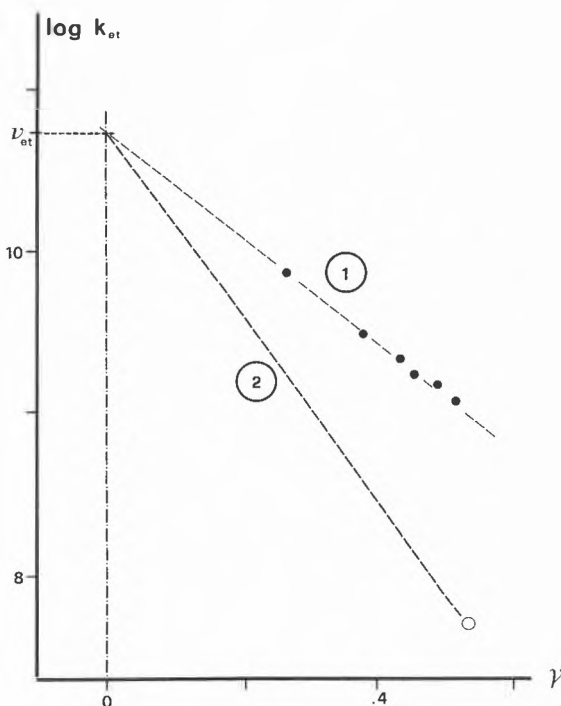


Fig. 11. Variation of the ET rate constant with solvent polarity in a self-exchange reaction;  $\gamma = (1/D - 1/n^2)$ . ①: Experimental points from Ref. <sup>[18]</sup>; ②: calculated line according to Eq. (16) and (17).

The magnitude of the discrepancy is best noticed from the values of  $k_{ET}$  for  $\gamma = 1$ ,  $10^9 \text{ s}^{-1}$  experimentally but only  $5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  calculated. Thus it appears that although the correlation of  $k$  with the solvent's orientation polarization is indeed followed in the self-exchange ET reaction, the magnitude of the solvent-imposed activation barrier is very much smaller than the full reorganization implied by the Marcus-Hush theory.

Before considering the possible reasons for this discrepancy, it should be mentioned that in photoinduced ET between neutrals to form an ion pair no such simple correlation with any solvent polarity function is observed<sup>[19]</sup>. A few examples are given in Table 2, for both inter- and intramolecular processes. In some cases there is a rough correlation with the solvent's refractive index, ET being by and large faster in the more polarizable solvents.

The interpretation of these experimental data is not straightforward according to Eq. (16) because the solvent intervenes both in the free energy  $\Delta G$  and in the reorganization energy  $\lambda_s$  which appear in the exponent. Moreover, the effect of the solvent's polarity is opposite on  $\Delta G$  and on  $\lambda_s$ ;  $\Delta G$  becomes more favourable in polar solvents as a result of the increasing solvation of the ions, whereas the barrier  $\lambda_s$  becomes higher since more energy is required to reorganize a polar solvent than a non-polar one.

For these reasons we shall return to the self-exchange ET reaction in which the effect of the solvent on the activation barrier is clear; and we wish now to consider why this barrier may in fact be much smaller than the polarization energy of the solvent.

The basic assumption about the role of the solvent in the Marcus-Hush model is the necessity of its reorganization prior to ET. The energy required for this reorganization has been considered according to the Born equation of ion solvation, but nothing has been said so far about the probability of the solvent reaching of its own accord such a peculiar state of low entropy. On closer scrutiny the sheer improbability of the solvent ever becoming fully polarized around a neutral molecule makes this requirement unrealistic. The only conceivable mechanism for the reorganization as envisaged in the Marcus-Hush model relies on the random fluctuations of the orientations of the solvent molecules, and some experimental evidence concerning the magnitude of such fluctuations will be discussed below; it will be seen that the extensive local reorganization of the solvent shell of a molecule or of an ion appears most unlikely.

In the absence of random solvent reorganization the process of self-exchange can be visualized according to Fig. 12.

The molecule M must come into direct contact with the ion  $M^\oplus$  for electron transfer; the solvent-imposed activation barrier corresponds then to the disturbance of the polarized solvent shell around  $M^\oplus$  as M

Table 2. Rate constants of electron transfer ( $k_{ET}$ ) and of quenching ( $k_q$ ) of various donor-acceptor systems in different solvents. (1): intramolecular system<sup>[19b]</sup>,  $k_{ET}$  in  $\text{s}^{-1}$ ; (2): intramolecular system<sup>[20]</sup>,  $k_{ET}$  in  $\text{s}^{-1}$ ; (3): intermolecular system<sup>[19c]</sup>,  $k_{ET}$  in  $\text{s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ; (4): intermolecular system<sup>[19a]</sup>,  $k_q$  in  $\text{s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ; (a): pyrene/*N,N*-dimethylaniline; (b): pyrene/trimethylamine. xEy stands for  $x \cdot 10^y$ .

Solvent	<i>D</i>	<i>n</i>	$k_{ET}$ (1)	$k_{ET}$ (2)	$k_{ET}$ (3)	$k_q$ (4) (a)	(b)
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	2.0	1.42	—	—	—	2.2 E8	1.4 E7
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.27	1.50	7.3 E8	1.9 E8	1.3 E10	—	—
DIPE	3.55	1.37	—	—	—	9.9 E9	4.4 E9
Et <sub>2</sub> O	4.20	1.35	3.7 E8	1.4 E7	—	—	—
CHCl <sub>3</sub>	4.81	1.45	—	2.3 E9	3.7 E9	—	—
EtOAc	6.02	1.37	6.3 E8	2.1 E7	—	—	—
THF	7.58	1.41	1.3 E9	—	1.1 E10	8.3 E9	6.1 E9
MTHF	7.60	1.41	—	2.0 E7	—	—	—
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9.14	1.42	—	8.1 E8	—	—	—
Me <sub>2</sub> CO	20.7	1.36	—	3.0 E7	—	—	—
BuCN	20.3	1.38	—	—	1.3 E10	—	—
PrCN	27.2	1.36	—	5.2 E7	1.1 E10	—	—
MeCN	37.5	1.34	1.6 E8	5.1 E7	1.7 E10	1.0 E10	2.0 E9
DMF	36.7	1.43	—	—	—	5.7 E9	—
Me <sub>2</sub> SO	46.7	1.47	—	—	9.5 E9	—	—
<i>n</i> -BuOH	17.5	1.40	—	2.4 E8	—	—	—

DIPE = diisopropyl ether; THF = tetrahydrofuran; MTHF = 2-methyltetrahydrofuran; DMF = *N,N*-dimethylformamide.

approaches to the distance of van der Waals contact. This disturbance is a partial depolarization of the ion's solvent shell: it is proportional to the solvent polarization energy (linear with  $\gamma$ ) but is expected to be much smaller than the total polarization energy. As the neutral molecule M and the ion  $M^\oplus$  come closer together the electric field of the ion will start to polarize the solvent around M, but this is an energetically downhill process since the ion ( $MM$ )<sup>⊕</sup> then becomes better solvated. The activation barrier is simply the disturbance of the ion's solvation shell by the approaching neutral.

To sum up, this model of ET considers that there is no solvent reorganization prior to the ET step. Any change in the solvent's orientation polarization must take place at some later time (solvent relaxation).

It is interesting to extend this model of the solvent effect on the rate constant of ET to the reaction between two neutral molecules, e.g.  $D^* + A \rightarrow D^{\oplus\oplus} + A^{\ominus\ominus}$ . In this model solvent reorganization prior to ET is considered to be so unlikely as to be negligible, and the law of conservation of energy requires that the solvent should retain its orientation polarization during the ET step (on the other hand, its induction polarization can adjust «instantly» to the displacement of the charges). The overall free energy change  $\Delta G$  takes the full solvent polarization into account, but the

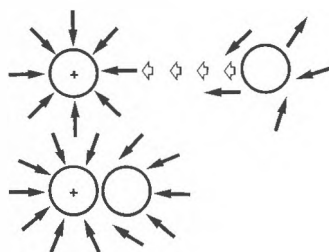


Fig. 12. Solvent polarization effects in a self-exchange ET reaction  $M^\oplus + M \rightarrow M + M^\oplus$ .

ion pair must be formed in an unrelaxed (FC)\* state of the solvent; the  $\Delta G(\text{FC})$  is therefore higher than the final  $\Delta G$  by the energy of the solvent's orientation polarization  $E_{op}$ , as shown in Fig. 13.

Some time after the ET step the solvent will relax to reach its final orientation polarization, but the missing  $E_{op}$  in the  $\Delta G(\text{FC})$  which determines the rate constant of the ET process does not necessarily appear as an activation barrier: so long as  $\Delta G > E_{op}$  the ET can occur without any solvent-imposed activation barrier. Should such a barrier exist ( $E_1 > 0$ ), then it can be lowered only by the solvent's induction polarization if the solvent is totally unpolarized (orientationally) around the neutral precursors  $D^*A$ ; then the activation barrier will be lower in highly polarizable solvents, that is in solvents of high refractive index (Fig. 14).

This may explain the rough correlation between photoinduced ET rate constants and the solvent's refractive index alluded to above. To all events, this is no more than a rough correlation because the neutral precursors are hardly ever truly non-polar; their dipole moments will produce some orientation polarization of the surrounding solvent which may (or may not) stabilize the ion pair to some extent.

#### 4.1. Luminescence Quenching by ET in Solution

It has been shown before that in the case of a thermal self-exchange ET process the rate constant  $k_{ET}$  decreases with the solvent's orientational polarizability (e.g. the function  $\gamma$ ), while in the cases of photoinduced ET listed in Table 2 there is no such correlation; but it must be emphasized that the direct measurement of  $k_{ET}$  may not be straightforward and it will be

\* FC stands for «Franck-Condon», from the names of the scientists who first considered the difference in electronic (fast) and nuclear (slow) relaxation times of molecules following an electronic transition.

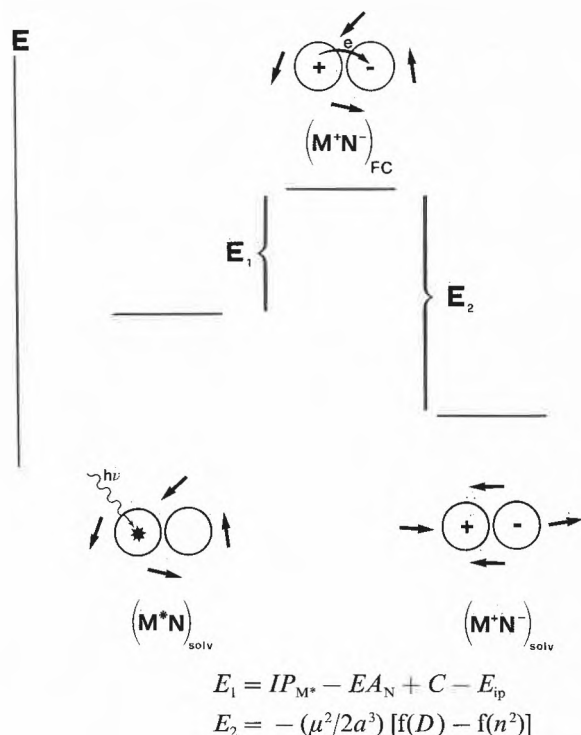


Fig. 13. Solvent polarization effects in a light-induced ET reaction between two neutral molecules.

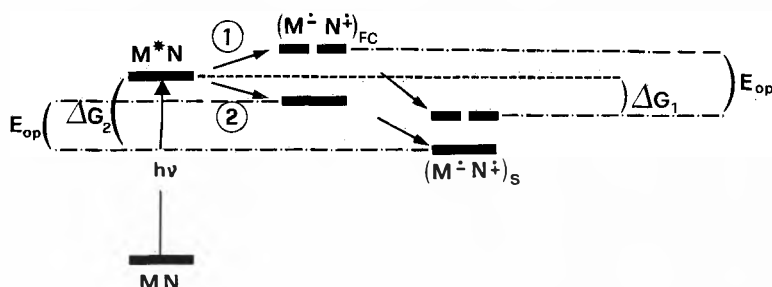


Fig. 14. Energy levels of ET processes: ② without, and ① with a solvent-imposed activation barrier.

shown presently that the solvent effect on the observed rate constant of quenching of excited pyrene by amines for instance may involve some quite different influence of the solvent<sup>[19a]</sup>.

The experimental rate constants of quenching of the fluorescence of pyrene by *N,N*-dimethylaniline and by triethylamine are listed in Table 2, from which it appears immediately that this quenching is relatively inefficient in non-polar cyclohexane but approaches the diffusional limit in highly polar acetonitrile.

There can be no doubt that the quenching process involves ET from the amine to excited pyrene (in its first singlet excited state, S<sub>1</sub>); but the correlation of the rate constant of quenching *k<sub>q</sub>* with solvent polarity follows an opposite trend to that of the thermal self-exchange reaction.

This solvent effect can however be understood on the basis of the ET mechanism described above, according to which there can be no solvent reorganization prior to electron transfer. The actual ET step (M\*N) → (M<sup>⊖</sup> N<sup>⊕</sup>) of rate constant *k<sub>ET</sub>*

leads to the formation of a FC exciplex or contact ion pair which can subsequently be stabilized by solvent relaxation. In a non-polar solvent there is no stabilization and the contact ion pair (M<sup>⊖</sup> N<sup>⊕</sup>) can return to

the neutral excited encounter complex (M\*N) if the energy difference is small enough (Fig. 15).

In such a case the solvent relaxation leads to irreversibility of the quenching process; but the rate constant of quenching *k<sub>q</sub>* cannot be identified with the rate constant of the ET step itself.

The first step (1) is the diffusional encounter of the excited molecule M\* and the ground state molecule N to form an «encounter complex» M\*N; electron transfer takes place within this encounter complex (2) to form a contact ion pair in an unrelaxed solvent, assuming that no prior reorganization of the solvent takes place. In a series of solvents of similar refractive index but different static dielectric constants this geminate ion pair may be stabilized by solvent relaxation (3); the solvent-equilibrated ion pair or exciplex can then decay through radiative or non-radiative channels (4) to the dissociative pair of neutral species (5), (6) or it can dissociate into free solvated ions (7). This process of charge separation and ion solvation is discussed further on, but the irreversibility of the ET process itself is determined by step (3), that is by the stabilization of the ion pair or exciplex from its initial non-relaxed (FC) state to the solvated (S) state. In a non-polar solvent there is no such stabilization and the ET process itself may be reversible, depending on the energy gap involved in the forward and reverse ET (2).

In Figure 15 the wiggly arrows of the decay channel (4) are meant to represent both radiative and non-radiative processes other than charge separation; these are shown more explicitly as *hν<sub>e</sub>* (exciplex fluorescence) and *k<sub>nr</sub>* (exciplex non-radiative recombination) but they apply of course to both FC and solvated exciplexes.

The actual observation is the quenching of the molecular fluorescence *hν<sub>f</sub>*, and this can be related to the ET process itself (to the rate constant *k<sub>ET</sub>*) only if the ET step is practically irreversible, going strongly downhill to the FC geminate ion pair (M<sup>⊖</sup> N<sup>⊕</sup>)<sub>FC</sub>. If this ET step is reversible the quenching of the molecular fluorescence

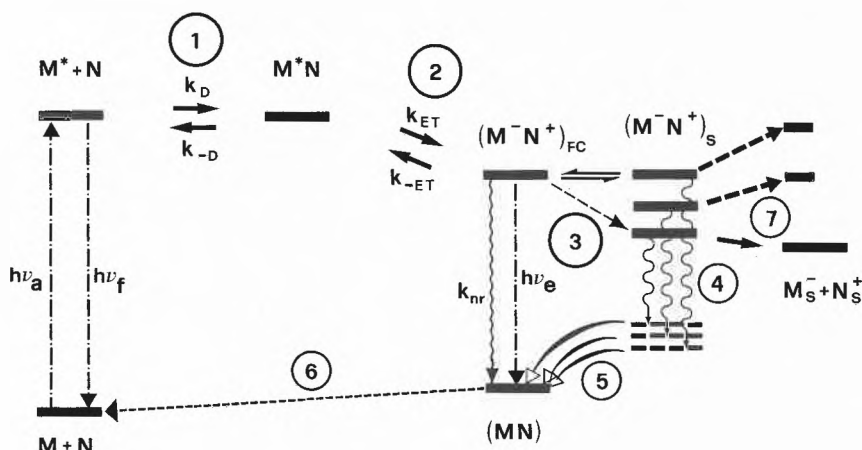


Fig. 15. Energy levels of a light-induced ET reaction through exciplex formation and ionic dissociation.

$h\nu_f$  relies on the further solvation step (3) or even on the charge separation step (7) and it is difficult to relate  $k_{ET}$  to solvent polarity. It is however clear that the overall quenching process is at least as efficient in highly polar solvents as in non-polar ones, and this is not expected according to the model of prior solvent reorganization.

#### 4.2. Intramolecular ET between Insulated Chromophores

The most convincing results concerning the distance dependence of intramolecular ET between formally non-conjugated chromophores comes from a recent paper by Oevering et al. [19b], in which a series of bichromophoric rigid molecules has been studied.

As seen in Fig. 16, electron transfer takes place between the photoexcited naphthalene moiety and the dicyanoethylene acceptor linked by rigid spacers of varying length. Efficient quenching of the naphthalene fluorescence is observed over center-to-center distances of the order of 15 Å and the rate constant of ET does not follow an exponential decrease with the separation of the chromophores. For this (and other) reasons it is suggested that ET takes place through the bonds of the rigid spacer which acts somewhat like an electron conductor.

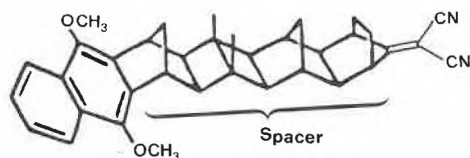


Fig. 16. Outline of a rigid bichromophoric molecule [19b].

The solvent effect on the rate of ET shows again a rough correlation with the solvent's refractive index, benzene in particular being remarkably efficient in promoting this reaction (Table 2).

The rate constant is low in highly polar acetonitrile (which has however a low refractive index), and no quenching is observed in non-polar cyclohexane. This may result from adverse energetics but it is then difficult to understand the high quenching rate constant measured in benzene on the basis of the Marcus-Hush model.

According to these results concerning the through-bond interaction involving a rigid, saturated spacer it has been suggested that the long non-conjugated chains of molecules organized in monolayers may play a similar role in promoting ET over considerable distances; and the phytol chains of naturally occurring chlorophyll for instance could behave similarly. Although the saturated chains which stabilize the monomolecular structures are not rigid, they are forced into an extended conformation in such ordered assemblies and they may then resemble rigid spacers. The

experimental evidence to date is however not at all clear on this point: When a porphyrin is linked to a quinone through a flexible spacer no photoinduced ET seems to take place in the extended conformation; in the folded conformation the donor and acceptor moieties probably come in close contact and quenching by ET occurs [20].

#### 4.3. Experimental Evidence about the Solvent's Local Polarity Fluctuations

It has been mentioned already that in the Marcus-Hush model of ET reorganization of the solvent prior to ET is assumed, and that such reorganization can result only from the local thermal fluctuations of the solvent molecules' orientations around the partner solute molecules. It is therefore important to gain some insight into the magnitude and the frequency of such fluctuations, and one experimental approach relies on the measurement of the solvatochromic shifts of non-polar solutes in polar solvents (the «solvent Stark effect») [21].

A polar molecule of dipole moment  $\mu$  and radius  $a$  polarizes the solvent in its neighbourhood so that it experiences an electric field  $\bar{\epsilon} = \bar{\mu} a^{-3} f(D)$  which is called the reaction field,  $f(D)$  being the Onsager polarity function. The solvatochromic shift between two solvents 1 and 2 results from the difference in dipole moments between the ground state ( $\mu_g$ ) and the excited state ( $\mu_e$ )

$$\Delta E_{1-2} = \bar{\mu}_e \cdot (\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g) a^{-3} \Delta f(D)_{1-2} \quad (18)$$

A non-polar solute molecule ( $\mu_g = 0$ ) produces no polarization of the solvent and therefore experiences no reaction field; however, if at any instant of time the solvent molecules should take up orientations similar to that of the polarized solvent around a dipole  $\mu_g$  an instantaneous electric field  $\bar{\epsilon}$  will exist. This field will induce a dipole moment  $\bar{\mu}_g = \alpha_g \bar{\epsilon}$  if  $\alpha_g$  is the solute molecule's polarizability, and this induced dipole will interact with the inducing field to give a stabilization energy.

$$E = \bar{\mu}_g \bar{\epsilon} = \alpha_g \bar{\epsilon}^2 \quad (19)$$

Although the field  $\bar{\epsilon}$  fluctuates both in magnitude and in direction and its average

value is of course zero, the average stabilization energy is finite because it depends on the square of the instantaneous field; the solvatochromic shift now depends on the difference of polarizability between the ground state ( $\alpha_g$ ) and the excited state ( $\alpha_e$ )

$$\Delta E_{1-2} = (\alpha_e - \alpha_g) \bar{\epsilon}^2 a^{-3} \Delta f(D)_{1-2} \quad (20)$$

where  $\bar{\epsilon}^2$  is the average value of the square of the fluctuating field (Fig. 17).

Solvatochromic shifts linear with  $f(D)$  are indeed observed for the first absorption bands of anthracene and tetracene; but there are no shifts for the higher absorption bands which correspond to excitations to increasingly polarizable states. Also, no solvatochromic shift related to  $f(D)$  exists for any of the absorption bands of benzene or naphthalene. It therefore appears that the thermal fluctuations of the solvent shell of non-polar molecules are on the whole very small and that large departures from the equilibrium state of solvent polarization are very infrequent. Further work is required in this respect to produce quantitative estimates of the average absolute value of such fluctuating electric fields, and from such data the frequency of fluctuations of the magnitude implied by the model of solvent reorganization may be calculated on the basis of probabilities alone. An explanation for the exceptional solvatochromic shifts of the first absorption bands of some molecules such as anthracene will have to be sought; this is likely to involve the change in the quadrupole moment of these molecules and may have nothing to do with the solvent's local polarity fluctuations. To all events, the more general observation of the absence of solvatochromic effects for non-polar solutes in polar solvents reinforces the assumption that no solvent reorganization can take place prior to ET, at least in light-induced processes which are limited in time by the excited state lifetimes.

#### 4.4. Intermolecular ET in Rigid Media

One example of electron transfer between two molecules codissolved in a rigid glass has been discussed in Section 3.1, namely the quenching of the luminescence

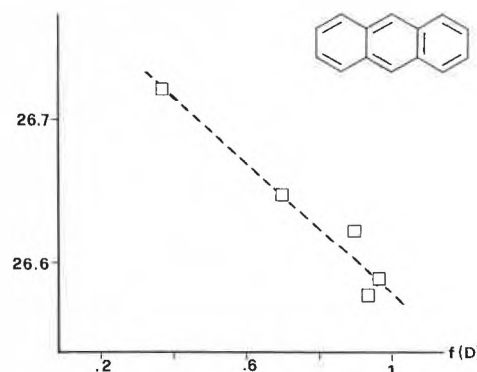


Fig. 17. Principle of the solvent Stark effect; solvatochromic shift of the first absorption band of anthracene in solvents of different dielectric constants.

of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  by methylviologen in glycerol. There are in fact many similar cases which show that ET can be very efficient in polar and non-polar glasses alike, provided a close contact of the partners is obtained by the use of high quencher concentrations<sup>[12]</sup>. The rate constants of ET can seldom be determined accurately, but an estimate can be made on the basis of the competition between ET quenching and luminescence; since fluorescences of ns lifetimes can be quenched in many cases, it follows that ET rate constants must be of the order of  $10^{11} \text{ s}^{-1}$ . In a rigid medium solvent reorganization as envisaged in the Marcus-Hush model is of course impossible, at least within the time scale of photoinduced processes in the ns time domain. The efficiency of ET in rigid media is perhaps the strongest piece of evidence concerning the role of the solvent in the kinetics of photoinduced ET: the solvent remains fixed in the reactants' equilibrium configuration, its induction polarization alone being able to follow the motion of the travelling electron.

#### 4.5. Intramolecular ET in Conjugated Molecules; TICT States

Electronic excitation of a molecule is accompanied by a redistribution of its electrical charges. In conjugated molecules this charge transfer (CT) falls short of an actual ET, even though some states have over 80% CT character: for example the first singlet excited state of 4-nitroaniline (a case of intramolecular CT) or the exciplex of anthracene and *N,N*-dimethylaniline (a case of intermolecular CT)<sup>[22]</sup>. The only well documented case of full ET in an excited state of conjugated molecules is that of the TICT states<sup>[23]</sup> which result from the loss of conjugation through the twisting at right angle of the donor and acceptor orbitals in molecules such as 4-(*N,N*-dimethylamino)benzonitrile (DMABN; Fig. 18).



Fig. 18. Intramolecular TICT state of DMABN.

The TICT state is not observable in the absorption spectrum of the ground state molecule because full ET can take place only after electronic excitation to the spectroscopic state  $S_1$ , which can relax to the TICT ( $S_1'$ ) state. This relaxation requires the participation of the solvent which must stabilize the large TICT dipole to bring  $S_1'$  below  $S_1$ ; the rate of the twisting and of the concurrent electron transfer depends essentially on the solvent's viscosity and there seems to be no activation barrier related to the solvent's polarity. The kinetics of TICT state formation is peculiar in that the charge transfer increases gradually as the angle of twist increases; thus solvent

reorganization is in this case simultaneous with a *slow* ET, whereas in the Marcus-Hush model it is supposed to precede it and we have seen some evidence that it may actually follow it when ET is fast. The TICT fluorescence is characterized by an unusually large solvatochromic shift, as well as by large thermochemical shifts in single solvents (Fig. 19)<sup>[24]</sup>.

These shifts are readily interpreted according to the Onsager model of dipole solvation and the value of the dipole moment of the molecule in the TICT state can thereby be determined. It comes out to around 20 debye which corresponds to the separation of two full electronic charges over 4 Å, in accord with the model of a TICT state having a positive hole at the  $\text{NMe}_2$  group and an electron in the PhCN moiety.

It should be mentioned here that exciplex formation between the molecule DMABN and solvent molecules which contain lone-pair electrons has also been suggested to explain its unusual fluorescence properties<sup>[25]</sup>, in particular the large solvatochromic effect; this possibility has been ruled out by the observation of the TICT emission in 1-fluoropentane since this emission is not observed in non-polar perfluorohexane which contains however many more lone-pair electrons<sup>[26]</sup>.

#### 5. Energetics and Kinetics of Charge Separation

In general the photoinduced ET reaction between two neutral molecules forms a contact ion pair, and these ions may either recombine in the solvent cage or may escape to become free, solvated ions; it is well established that this process of charge separation depends greatly on solvent polarity.

The energy balance must consider both the electrostatic interaction (Coulomb term) and the solvation energies, as seen already in Scheme 4.

It turns out that in a highly polar solvent the solvation energy of the dipole made up of the ion pair in contact is exactly equal to the solvation energy of the two separate ions; this equality does not hold exactly for non-polar solvents, but as a good first approximation the energy balance of charge separation can be equated with the electrostatic interaction energy. This is given by Eq. (13) since there is no screening by the solvent for the *contact* ion pair. The ions of opposite charges are therefore held in a potential well by their electrostatic interaction. In the case of a highly polar solvent this well is rather narrow, since as soon as a molecule of solvent comes between the ions the dielectric screening reduces the electrostatic force; on the other hand this screening is much less effective in the case of a non-polar solvent and the ions are still held together at much greater distances. In principle Eq. (12) can be used to calculate the variation of the attraction

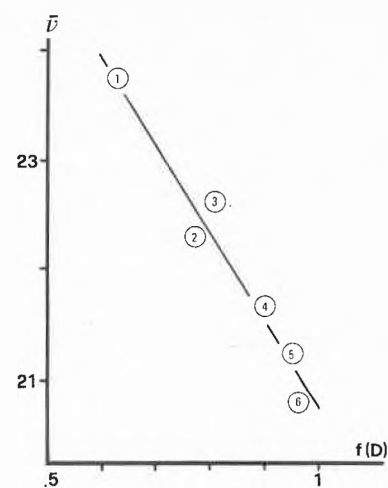


Fig. 19. Solvatochromic shift of the TICT fluorescence of DMABN. Solvents: ① 1-fluoropentane, ② methyl acetate, ③ tetrahydrofuran, ④ 1-butanol, ⑤ acetonitrile, ⑥ *N,N*-dimethylformamide.  $f(D)$ : Onsager polarity function  $2(D-1)/(2D+1)$ ;  $\bar{\nu}$ : transition wavenumber at  $\lambda_{\text{max}}$  in  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

energy with distance, and Fig. 20 gives a qualitative illustration of the depth and shape of two extreme potential wells.

The escape of the ions from the cage therefore requires an activation energy which corresponds to the Coulomb term, and this can be quite large even in polar solvents. The temperature-dependence of the free ion yield of some ET reactions in aqueous solution provides some qualitative support for this prediction<sup>[27]</sup>.

It should not be forgotten, however, that the entropy term may be equally important for the separation of any two molecules in contact, since the probability of finding them in the entire available volume  $V$  is in general much greater than that of finding them in the contact volume  $v$ . The total volume available to any one molecule is related to the concentration,  $V = 1/cN_A$  (in liter); the volume restricted to two molecules in contact is  $v \approx 32a^3$  if  $a$  is the molecular radius, thus the entropy term is approximately

$$\Delta S = -R \ln 32 c a^3 N_A \quad (21)$$

and this yields for example 30 cal/K for  $c = 10^{-6} \text{ M}$ , that is a value for the energy

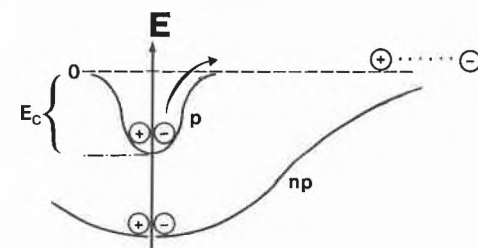


Fig. 20. Model of the potential wells for separation of ions in non-polar (np) and polar (p) solvents.

$T\Delta S = 9$  kcal/mol at 300K against a Coulomb term of electrostatic attraction of about 18 kcal/mol from Eq. (13).

The Coulomb term increases with decreasing solvent polarity to reach a value of  $C \approx -e^2/2r$  in a non-polar solvent such as a paraffin; this is of the order of 35 kcal/mol and it is not surprising that charge separation is not observed in such conditions.

### 5.1. Charge Separation in a Non-Relaxed Solvent

The existence of an activation barrier against charge separation assumes that the geminate ion pair is surrounded by a relaxed solvent cage; this ion pair solvation energy balances the free ions' solvation energy and the activation barrier is then the electrostatic attraction. Since it has been argued above that no solvent reorganization takes place prior to electron transfer, two neutral molecules  $M^*$  and  $N$  will in the first place form a geminate ion pair ( $M^{\oplus}N^{\ominus}$ ) in a non-relaxed solvent cage; given time this system will be stabilized by the dipole solvation energy  $E_{\text{sol}} = -e^2/a$  if  $a$  is the molecular radius (assumed to be the same for  $M$  and  $N$ ). If, however, the time of charge separation is shorter than the solvent relaxation time this dipole solvation energy does not appear in the energy balance, and the charge separation process becomes activationless. There is unfortunately little direct information concerning the rate of charge separation following the ET between two neutral molecules in polar solvents so that it is difficult to say in which cases the charge separation may occur prior to solvent relaxation.

### 6. Conclusions and Outlook

Although considerable progress has been made in the understanding of ET processes in recent years, several problems remain concerning in particular the effect of the medium:

1. There are hardly any direct measurements of the free energy change  $\Delta G$  of

photoinduced ET reactions. There are of course measurements of the redox potentials and the excited state energies are known from spectroscopic data, but when  $\Delta G$  is then calculated from the Rehm-Weller equation the result depends on the expression adopted for the Coulomb term. It is therefore highly desirable to have independent experimental measurements of  $\Delta G$ , for instance through heats of reaction. The experimental problems appear quite serious because of the transient nature of the processes involved, so that conventional calorimetric methods cannot be used; there is however some hope in the development of a technique known as time-resolved photoacoustic calorimetry which is still in its infancy.

2. Many questions remain concerning the distance-dependence of the rate of ET in intermolecular and intramolecular systems. Although van der Waals contact of the partners seems to be the rule for intermolecular ET in the ns-to-ms time scale, there are some exceptions which must be investigated in detail. In the case of rigid media, this «rigidity» needs to be tested for the possibility of microscopic motions at longer times, of the order of seconds.

Intramolecular ET raises some quite different questions: some experiments show that certain rigid saturated spacers can lead to through-bond interaction between distant chromophores, but other experiments suggest that only the folded conformation of chromophores linked by a flexible chain can lead to ET. Such apparent contradictions will have to be resolved, particularly since it is increasingly felt that saturated chains can play an active role in electron transfer in biological systems as well as in man-made organized assemblies.

3. The role of the solvent in the kinetics of ET is likely to remain controversial; in particular the possibility of extensive solvent reorganization prior to the ET step will have to be probed in detail, perhaps with the help of computer simulations to assess the magnitude and the frequency of local solvent polarity fluctuations.

*Acknowledgements:* This work is part of Project No. 2.044-0.86 of the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

Received: July 20, 1988 [FR 59]

- [1] R. D. Cannon: *Electron Transfer Reactions*, Butterworth, London (1980).
- [2] P. Suppan, *J. Chem. Soc. A* (1968) 3125.
- [3] M. Born, *Z. Phys. I* (1920) 45.
- [4] P. W. Atkins, A. J. MacDermott, *J. Chem. Educ.* 59 (1982) 359.
- [5] D. Rehm, A. Weller, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 69 (1970) 183.
- [6] P. Suppan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 82 (1986) 509.
- [7] E. Guerry-Butty, E. Haselbach, C. Pasquier, P. Suppan, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 912.
- [8] E. Vauthey, E. Haselbach, P. Suppan, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 347.
- [9] F. Perrin, *C. R. Acad. Sci.* 178 (1924) 1978.
- [10] H. Kuhn, *J. Photochem.* 10 (1979) 111; D. Möbius, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 63.
- [11] P. Suppan, *J. Mol. Spectrosc.* 30 (1969) 17.
- [12] T. Guarr, M. McGuire, S. Strauch, G. McLendon, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 616.
- [13] E. Guerry-Butty, PhD Thesis, Université de Fribourg (1987).
- [14] J. R. Miller, J. A. Peebles, M. J. Schmitt, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6488.
- [15] S. Strauch, G. McLendon, M. McGuire, T. Guarr, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 3579.
- [16] H. L. Friedman, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 85 (1988) 1.
- [17] B. S. Brunschwig, S. Ehrenson, N. Sutin, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4714, and references contained therein.
- [18] G. Grampp, W. Harrer, W. Jaenicke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 83 (1987) 161.
- [19] a) P. Jolliet, diploma work, Université de Fribourg (1982); b) H. Oevering, M. N. Paddon-Row, M. Heppener, A. M. Oliver, E. Cotsaris, J. W. Verhoeven, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3258; c) J. D. Simon, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6403.
- [20] a) J. A. Schmidt, A. Siemiarczuk, A. C. Weedon, J. R. Bolton, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6112; b) M. D. Archer, V. P. y Gadzekpo, J. R. Bolton, J. A. Schmidt, A. C. Weedon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 82 (1986) 2305.
- [21] N. Ghoneim, P. Suppan, unpublished.
- [22] H. Beens, H. Knibbe, A. Weller, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 1183.
- [23] For a recent review, see W. Rettig, *Angew. Chem.* 98 (1986) 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 971.
- [24] P. Suppan, *J. Lumin.* 33 (1985) 29.
- [25] R. J. Visser, C. A. G. O. Varma, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 76 (1980) 453.
- [26] P. Suppan, *Chem. Phys. Lett.* 128 (1986) 160.
- [27] M. C. Richoux, *J. Photochem.* 22 (1983) 1.
- [28] See P. Suppan, *Chimia* 42 (1988) 128.

# A Comprehensive Photochemical and Photophysical Assay Exploring the Photoreactivity of Drugs\*\*

Thomas Oppenländer\*

*What are the interests of a pharmaceutical company in «Photochemistry of Drugs»? First of all drug-safety: safety by avoiding adverse effects in humans caused by exposure to light after the administration of certain drugs. Secondly, the photochemotherapy of skin diseases and human tumors is an active field of photomedicine. For this purpose pharmaceutical research should provide appropriate photosensitizers and the understanding of their mode of action. Furthermore, approaches to the protection of human skin against the harmful effects of solar radiation are of general interest and stimulate the development of novel sunscreens. The synthesis of sophisticated novel compounds using light as a highly selective reagent is an additional result of photochemical drug degradation studies in vitro. This is also relevant to the drug development process since toxic photodegradation products may contaminate the formulation, if the final drug or intermediary products are light-sensitive. This presentation, however, focuses on the photochemical and photophysical aspects of harmful effects to human skin, which may be produced by interaction of light and drug, and their possible prevention. Drug-induced photosensitization causing numerous adverse cutaneous responses or ocular complications in humans represents a severe side effect in the application of several pharmaceutically useful compounds. The different clinical manifestations observed in humans are classified as phototoxic, photoallergic, and drug-induced photosensitivity diseases. Typical photosensitizing drugs are selected from the literature, e.g. 8-methoxypsoralen, chlorpromazine, azathioprine, and nitroimidazoles (radiosensitizers), to demonstrate the diversity of the chemical reactions which are considered to be involved in the in vivo photosensitization reactions. – Consequently, a photochemical and photophysical in vitro assay is proposed, emphasizing the potential of photochemistry in rational drug design to minimize the aforementioned side effects. Connections to appropriate in vivo tests are considered. The screening of the antimalarial pyrimethamine combined with sulfadoxine and the antibacterial trimethoprim according to this assay led to a novel synthesis of 4-amino-5-triazinylketones via dye-sensitized photo-oxygenation of 2,4-diaminopyrimidines. Scope and limitations of this reaction will be discussed.*

## 1. Introduction

«Photochemistry of drugs» represents an important field of interdisciplinary research involving photochemistry, photo-

\* Correspondence: Dr. T. Oppenländer  
Central Research Units 65/607  
F. Hoffmann-La Roche & Co. Ltd.  
Grenzacherstrasse  
CH-4002 Basel

\*\* This article is based on a plenary lecture presented at the «Conference on Photochemistry» in Como, September 14–16, 1987, organized by the Swiss and Italian Photochemistry Associations.



*Thomas Oppenländer: Born 1954 in Hanau (Hessen). He obtained his Dipl.-Chem. 1981 at the Institute of Organic Chemistry, Universität Würzburg and graduated (Dr. rer. nat.) 1984 in the group of Prof. Waldemar Adam (same institute) with a thesis on «Mechanistische Untersuchungen zur 185-nm-Photochemie von Azoalkanen in Lösung». During 1984/85 he was a NATO (DAAD) postdoctoral fellow with Prof. Albert I. Meyers at the Colorado State University (Fort Collins, USA) working on asymmetric synthesis of NADH mimics and nifedipine analogues. In October 1985 he joined the photochemistry group, directed by Dr. K.-H. Pfoertner, Central Research Units, Hoffmann-La Roche in Basel.*

mans. Representative structures initiating light-dependent skin diseases or eye damage are tetracycline antibiotics, sulfonamide diuretics like thiazides, polyhalogenated salicylanilides used as disinfectants, arylquinolines<sup>[2b]</sup> with outstanding antimalarial activity, and many others including cosmetics, detergents, dyes and food additives (Fig. 2). As can be deduced from this list of different chemicals, there exists no direct structure/activity relationship. A wide variety of chromophores may be involved in the photoreactions making a drug to an *in vivo* photosensitizer.

This is one of the reasons why we at Roche decided to design a photochemical and photophysical *in vitro* assay which enables us to specify the photoreactivity of drugs in view of their possible photosensitizing activity *in vivo*.

It is obvious that the evaluation of the photoreactivity of a chemical selected as a lead compound in pharmaceutical research has to be established at a very early phase of drug development to avoid future adverse light-induced effects.

## 2. Drug-Induced Photosensitization

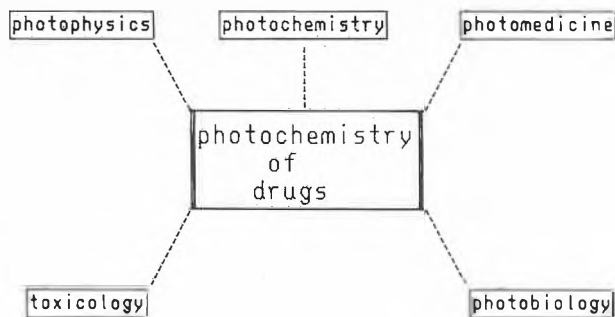
### 2.1. Classification of drug-induced Photosensitization Effects

This leads directly to the question: what are the requirements for a drug to cause skin diseases or eye damage in connection with light?

Above all, the most trivial requirement is the absorption of light by the drug generating an electronically excited species which may cause biological damage (Scheme 2). This total process is called photosensitization. But there still remain some important limitations concerning the

physics, photomedicine, photobiology, and toxicology<sup>[1]</sup> (Scheme 1). During the past decade, interest in the reactions of human skin to light has been renewed as a consequence of the public's obsession with sun bathing or exposure to artificial light sources (Fig. 1), like solarium, television, day-light lamps, and home therapy units.

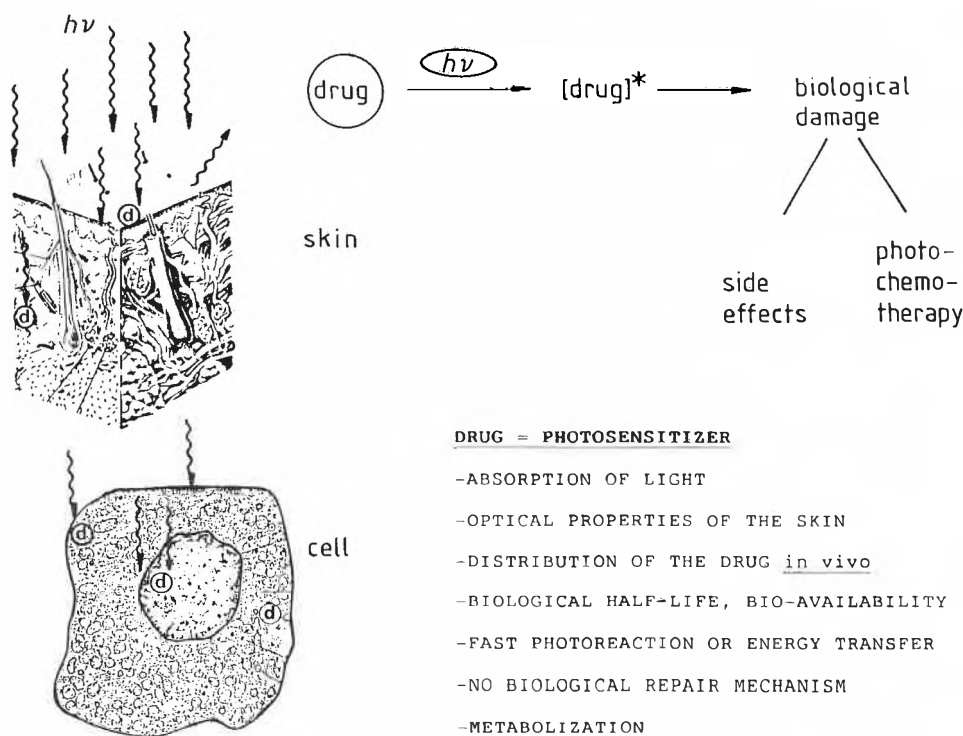
This change in human leisure habits may be designated as severe «light abuse». Additionally, the widespread use of certain drugs<sup>[2]</sup> led to a dramatic increase of drug-induced photosensitization diseases in hu-



Scheme 1. Interdisciplinary research activities related to photochemistry of drugs.



Fig. 1. Artificial light sources.



Scheme 2. In vivo photosensitization.

optical properties of the skin, the distribution of the drug *in vivo* and its bioavailability. First of all, the light has to penetrate the skin to reach the cells which contain the drug, thus causing a substantial filter effect. Additionally, the drug should be distributed near enough to the surface of the skin or retina and to cell components that can be damaged by photoreactions, like the cell membranes or the DNA located in the nucleus. The biological half-life of the drug should be long enough to guarantee a critical concentration of the chemical and furthermore, the photoreaction or energy transfer must be sufficiently fast to compete with radiationless decay. Last not least, no efficient biological repair mechanism must exist. If all these requirements are met, the drug is called a photosensitizer in a medical sense.

The physiological and pathological consequences of the interaction of UV-light and a drug or an endogenous metabolite may include ocular damage, severe burning of the skin, painful sensation or erythema, edema, vesiculation, hyper- or hypopigmentation, and the development of severe skin cancer<sup>[1]</sup>. Besides these harmful adverse effects, photochemotherapy<sup>[1a, e]</sup> uses the controlled application of photosensitizers to treat certain skin diseases like psoriasis, herpes simplex, or different malignant tumors. PUVA-therapy applying psoralens in combination with UV-A irradiation (P + UV-A)<sup>[1f, g]</sup> and photodynamic therapy using hematoporphyrin derivatives and visible light<sup>[1h]</sup> are the most common applications of drug and light in chemotherapy for the treatment of psoriasis and cancer, respectively.

Further information about the optical properties of the human skin is presented in Fig. 3<sup>[1d]</sup>.

It is found that short-wavelength UV-radiation is almost completely absorbed by the epidermis. However, the depth of light penetration increases with increasing wavelength. Therefore, visible light and infrared radiation reach the dermis and subcutis, respectively.

In order to classify the drug-induced photosensitization reactions in humans two broad categories have to be considered<sup>[1]</sup> (Scheme 3): the interaction of light with an exogenous or an endogenous agent.

Endogenous photosensitizers may be accumulated *in vivo* due to drug-induced disorders in metabolic or biosynthetic pathways. This may cause severe photosensitivity diseases, like drug-induced porphyrias which are characterized by an overproduction and accumulation of porphyrin intermediates of heme biosynthesis, e.g. protoporphyrin IX. Consequently, the photosensitization reaction observed in humans is due to the photodynamic action of the protoporphyrin IX and is probably mediated by reactive oxygen species.

On the other hand, light and exogenous agents like contact photosensitizers or systemically administered drugs may lead to

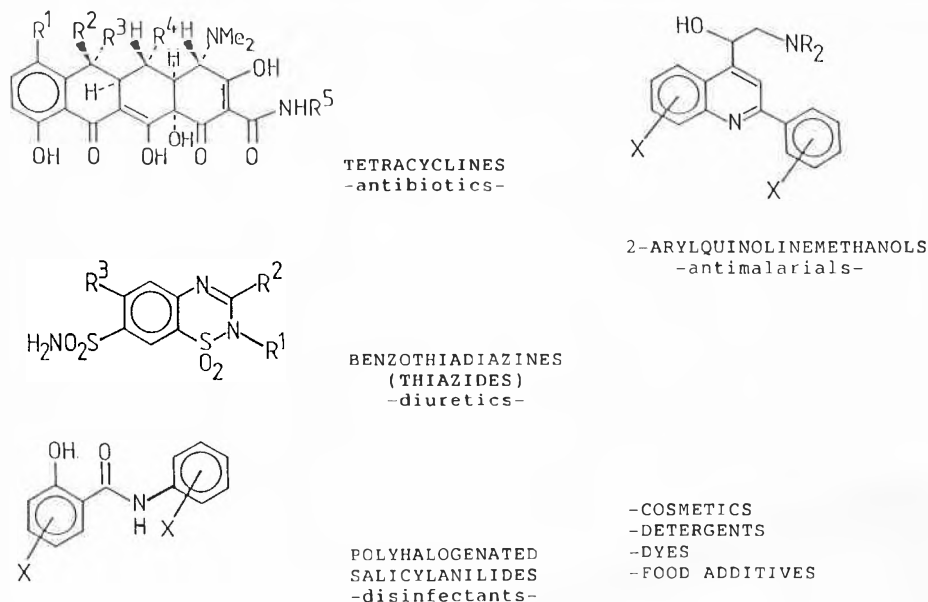


Fig. 2. Representative *in vivo* photosensitizers.

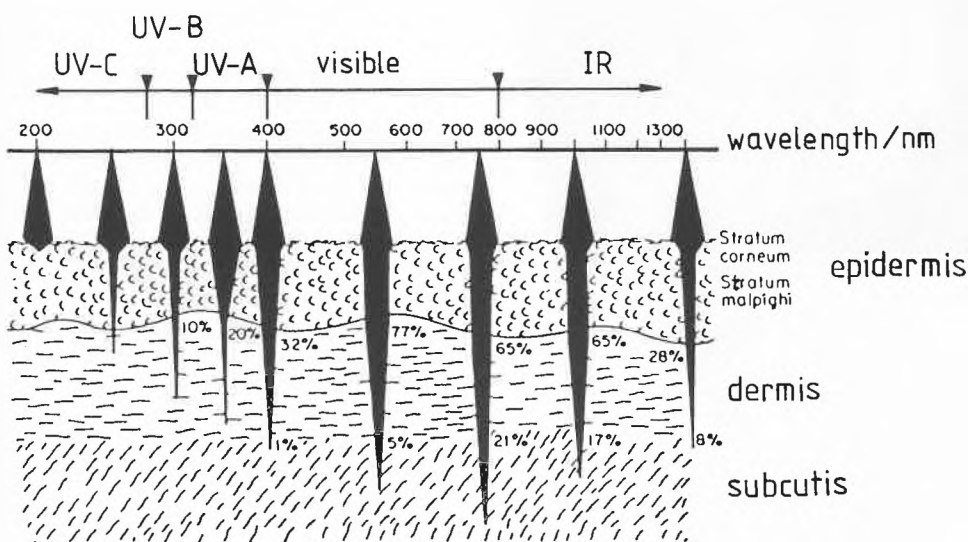


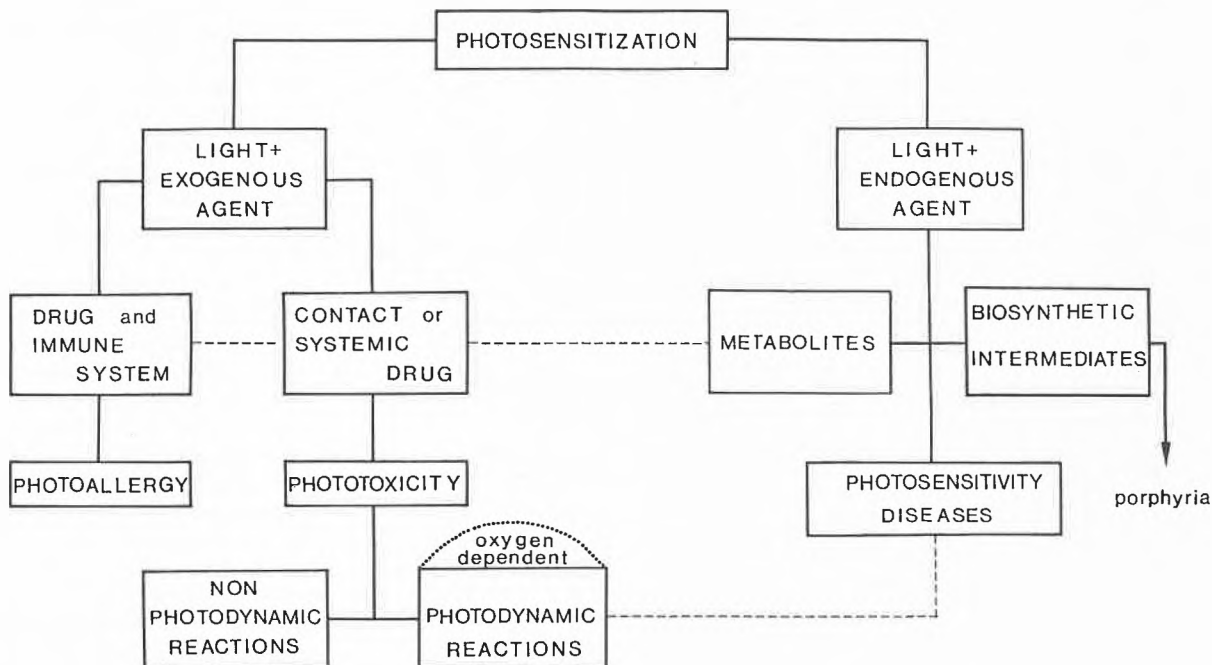
Fig. 3. Light skin penetration as a function of wavelength [14].

two different types of photosensitization reactions in humans: to photoallergy involving the immune system leading to chronic disease or non-immunologic phototoxic responses. Phototoxic reactions themselves may be subdivided into non-photodynamic and photodynamic processes, the latter requiring oxygen for the production of cytotoxic reactive oxygen intermediates like singlet oxygen or the superoxide radical anion.

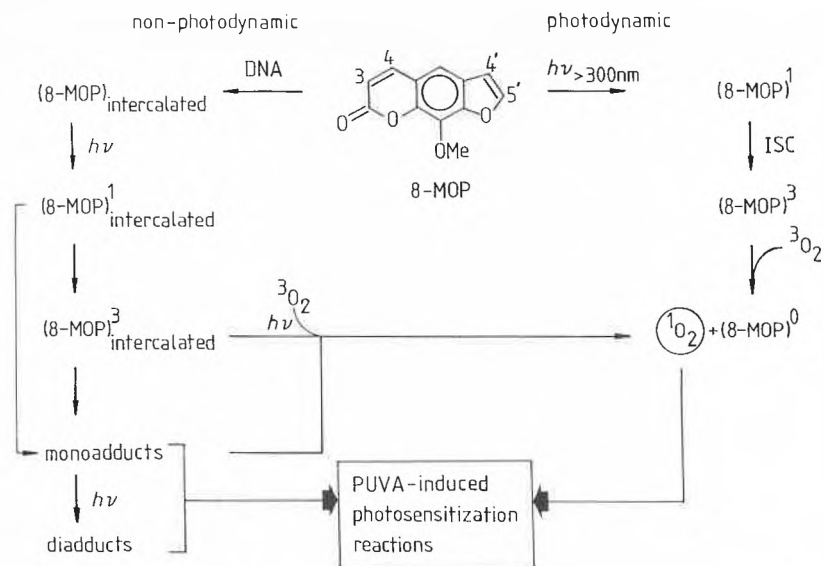
To demonstrate the diversity of chemical reactions which may be involved in photosensitization reactions in humans, four representative examples are selected from the current literature: 8-methoxypsoralen<sup>[3]</sup>, chlorpromazine<sup>[4]</sup>, azathioprine<sup>[5]</sup>, and 5-nitroimidazoles<sup>[6]</sup>.

**2.2. Photochemistry of representative *in vivo* Photosensitizers**

8-Methoxypsoralen<sup>[3]</sup> (Scheme 4) a furocoumarin and a typical phototoxic agent, is widely used as a dermatological drug in the clinical treatment of various skin diseases (cf. Section 2.1). The PUVA-phototherapy involves either topical or oral application of the drug followed by long-wavelength irradiation with UV-A ( $\lambda = 400-320$  nm). Induction of edema and erythema as undesirable side effects are common. Under appropriate conditions, 8-methoxypsoralen intercalates into the DNA-double strands thus forming a non-covalent dark complex. Irradiation of this complex leads to the formation of cyclobutane-type mono- or diadducts involving the 5,6-double bond of DNA-pyrimidine bases and either the 3,4- or 4',5'-sites of the furocoumarin<sup>[7]</sup>. This [2 + 2]-cycloaddition may occur from the singlet but more reasonably from the triplet state of the intercalated furocoumarin. The diadducts leading to so-called interstrand cross-links



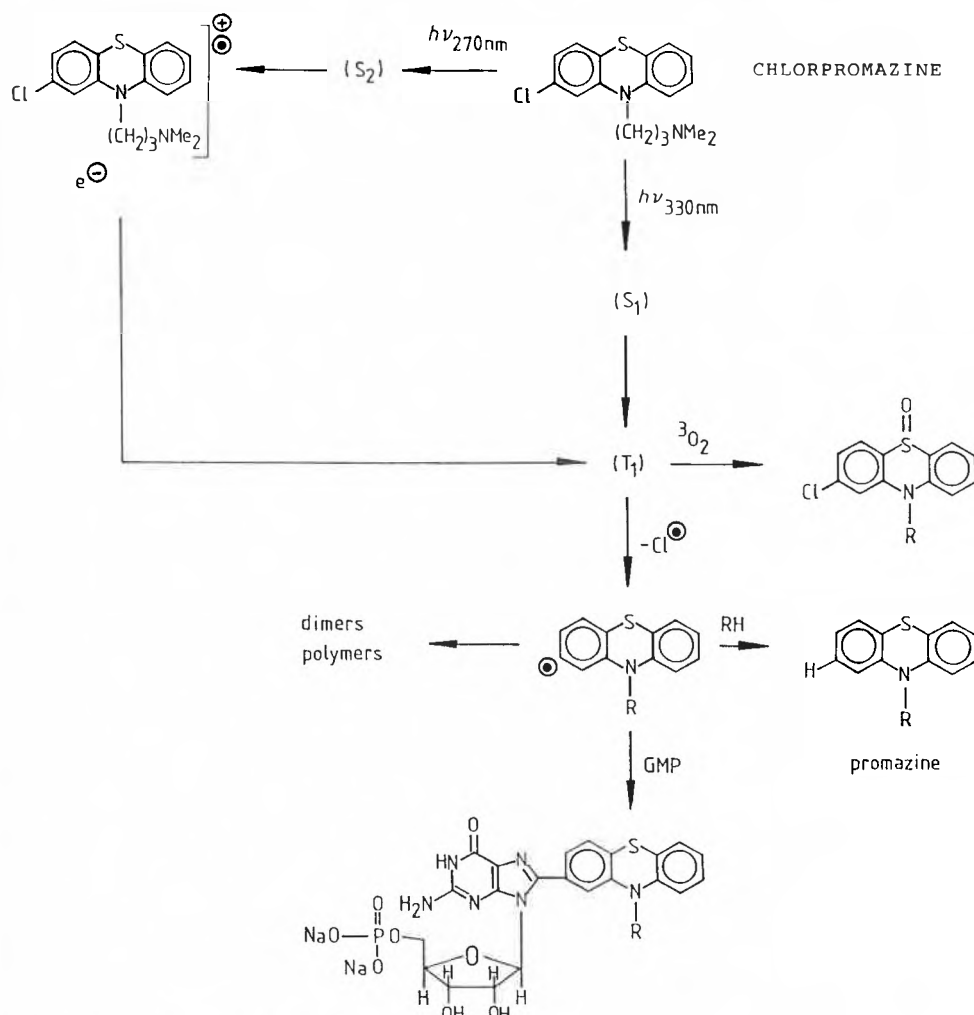
Scheme 3. Classification of drug-induced photosensitization reactions.



Scheme 4. Photoreactivity of 8-methoxypsoralen (8-MOP).

Generic and Systematic Names (CAS) of Drugs

Azathioprine	6-[(1-Methyl-4-nitro-1H-imidazol-5-yl)thio]-1H-purine
Chlorpromazine	2-Chloro-N,N-dimethyl-10H-phenothiazine-10-propanamine
Fansidar® Roche	Sulfadoxine + Pyrimethamine
8-Methoxypsoralen	9-Methoxy-7H-furo[3,2-g]-1-benzopyran-7-one
Misonidazole	$\alpha$ -(Methoxymethyl)-2-nitro-1H-imidazole-1-ethanol
Pyrimethamine	5-(4-Chlorophenyl)-6-ethyl-2,4-pyrimidine-diamine
Sulfadoxine	4-Amino-N-(5,6-dimethoxy-4-pyrimidinyl)benzene-sulfonamide
Trimethoprim	5-[(3,4,5-Trimethoxyphenyl)methyl]-2,4-pyrimidine-diamine



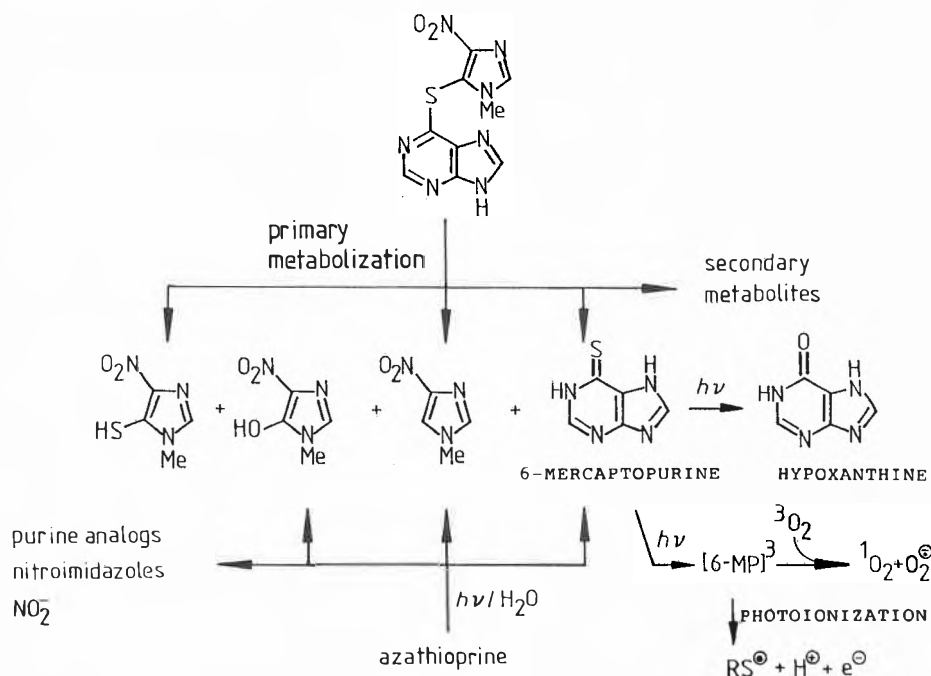
Scheme 5. Photoreactivity of chlorpromazine.

may be formed by absorption of a second photon by the furan-side monoadduct.

On the other hand, numerous investigators have found that psoralens additionally exhibit photodynamic activity<sup>[8]</sup> via photosensitized production of singlet oxygen. In the case of 8-methoxypsoralen the quantum yield of singlet oxygen production is relatively low. A value of  $\Phi(^1O_2) = 0.0044$  in benzene<sup>[8c]</sup> was recently determined by Truscott and co-workers using time-resolved emission techniques for the detection of the characteristic luminescence of singlet oxygen at  $\lambda = 1270$  nm applying acridine as a relative standard. Even intercalated triplet 8-methoxypsoralen and suitable model compounds for monoadducts have been found to generate singlet oxygen on irradiation under aerobic conditions. Both mechanisms, non-photodynamic and photodynamic, seem to be responsible for the PUVA-induced photosensitization reactions observed in humans, but further careful investigations are necessary.

Another clinically important drug is chlorpromazine<sup>[9]</sup> (Scheme 5), which often causes undesirable phototoxic and photoallergic side effects. Phenothiazine derivatives are used as tranquilizers, neuroleptics, and antihistaminics. The complex photochemistry of this compound can be explained by the formation of free radical intermediates which are generated via photodechlorination. Photo-ionization from the second excited singlet state does only occur at short-wavelength irradiation. Therefore, the involvement of the radical cation of chlorpromazine in photosensitization reactions *in vivo* is unlikely. The promazyl radical seems to be the precursor for dimers and polymers and for the dechlorinated parent promazine. This radical easily adds to guanosinemonophosphate (GMP) generating the corresponding coupling product, as was recently demonstrated by Kochevar et al.<sup>[9]</sup> Consequently, chlorpromazine seems to be able to bind covalently to DNA upon irradiation. In conclusion, these results suggest that the promazine radical represents the active species causing cutaneous photosensitization<sup>[10]</sup>. This argument is supported by the fact that the parent promazine which cannot form radicals is an order of magnitude less phototoxic than chlorpromazine. Furthermore, trapping of triplet oxygen by triplet excited chlorpromazine leads to the formation of the corresponding sulfoxide, which is very interesting with regard to photoallergic effects<sup>[4b]</sup>. This process has been called «oxidative activation».

An even more interesting example of a photolabile drug giving rise to severe light-induced side effects including photo-carcinogenicity is azathioprine<sup>[5]</sup> (Scheme 6). This drug is most commonly used as an immunosuppressive agent for renal transplant recipients. The dermatological disorders induced by azathioprine and light originate from three different pathways: The most important way is the primary



Scheme 6. Photoreactivity of azathioprine.

metabolization to compounds which are more photoreactive than azathioprine itself. The primary metabolites are the following 4-nitroimidazoles, methyl-nitroimidazole as well as methyl-nitroimidazole, and 6-mercaptopurine, respectively. Alternatively, *in vivo* damage may occur as a consequence of photo-decomposition of the drug leading to toxic or photoactive products. Photolysis of the drug in aqueous solution leads to the formation of hydroxy-methyl-nitroimidazole, methyl-nitroimidazole, and 6-mercaptopurine. Additionally, several other nitroimidazole derivatives and purine-analogs are formed besides the nitrite anion. From this scheme it is obvious that the metabolic

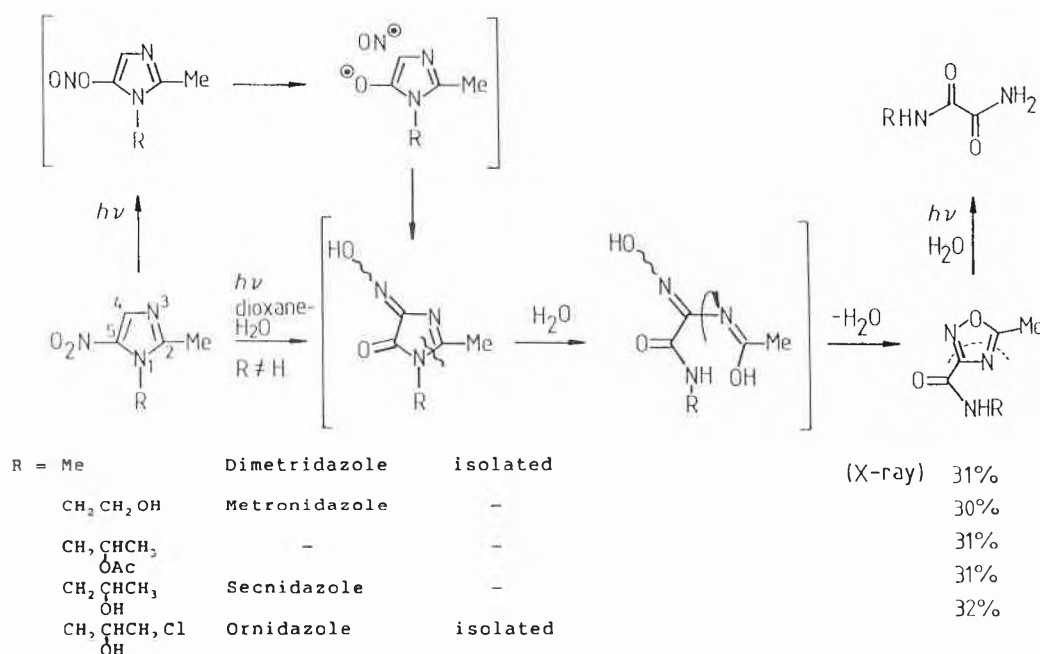
and photodecomposition pathways to photoactive degradation compounds may be linked *in vivo*. A third way of action includes the photodynamic activity of 6-mercaptopurine. This compound was shown to produce singlet oxygen and the superoxide radical anion upon irradiation under aerobic conditions<sup>[5]</sup>. In deoxygenated solutions the formation of sulfanyl radicals could be detected. In addition, hypoxanthine is formed via secondary photolysis of 6-mercaptopurine. In conclusion, it has to be emphasized that the complex metabolic and photochemical degradation of azathioprine leads to a mixture of products exhibiting higher photoactivity than the parent drug. Furthermore, 6-mercaptopurine

is an excellent electron donor, whereas nitroimidazoles are good electron acceptors. The complementary characteristics of these compounds may lead to electron transfer induced photosensitization reactions *in vivo*.

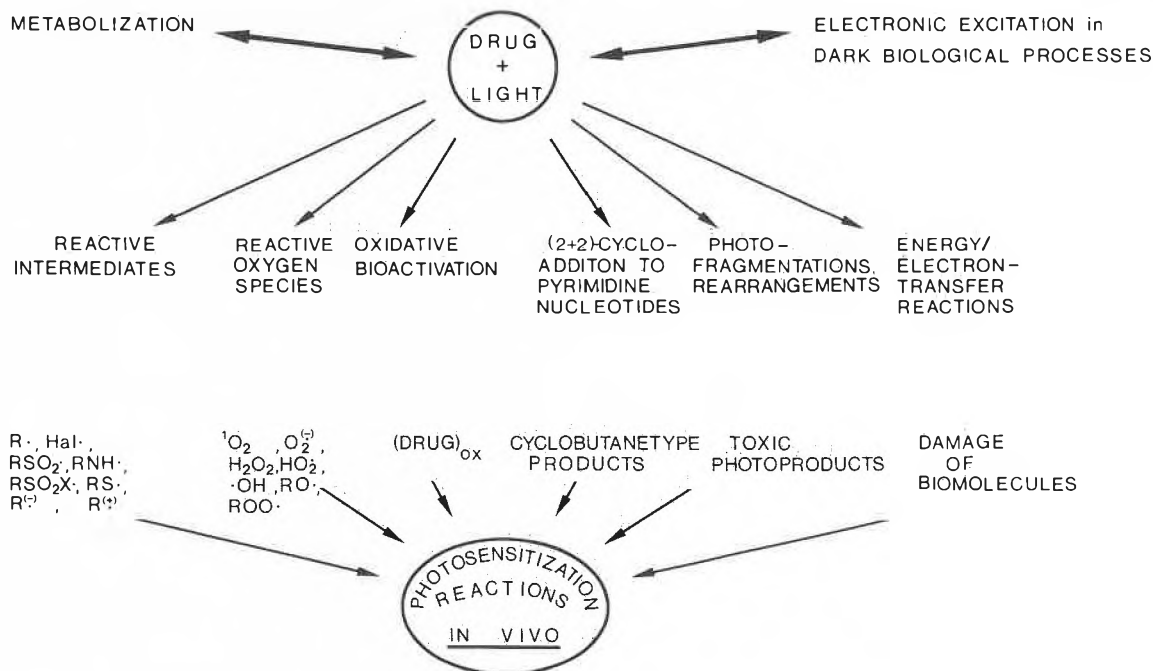
5-Nitroimidazoles (Scheme 7) represent a class of antimicrobial drugs<sup>[11]</sup> which have already been applied for over 25 years and their use is still increasing. Additionally, metronidazole and misonidazole are effectively used as  $\gamma$ -radiation sensitizers of hypoxic tumor cells in cancer radiotherapy<sup>[11]</sup>. The photoactivation of misonidazole was documented by the fact<sup>[6a, b]</sup> that its toxicity to various cellular systems is enhanced by irradiation with UV-A light, thus acting as a photosensitizer. Recently, Pfoertner et al.<sup>[6c]</sup> reported the formation of 1,2,4-oxadiazoles during the photolysis of 5-nitroimidazoles in aqueous medium. This interesting photo-rearrangement was studied in a series of widely used 5-nitroimidazole drugs, substituted at the N-1 position. The mechanism of this transformation involves the photo-initiated rearrangement to the corresponding nitrites. Cleavage of the N-O bond leads to the 4,5-dione-4-oximes which are subsequently hydrolyzed across the 1,2-C-N bond to an acyclic intermediate. Subsequent elimination of water leads to the 1,2,4-oxadiazoles in about 30 percent isolated yield. Secondary light-induced hydrolysis gives rise to the substituted oxalic acid diamides. The labile intermediate 4,5-dione-4-oximes could be isolated and identified spectroscopically in two cases.

### 2.3. Photoreactions involved in Photosensitization

So far the diversity of the chemical and photochemical reactions which may cause photosensitization responses including



Scheme 7. Photoreactivity of 5-nitroimidazoles.



Scheme 8. Photoreactions causing photosensitization reactions *in vivo*.

photo-carcinogenic and photo-mutagenic reactions *in vivo* has been demonstrated. These reactions are summarized in Scheme 8 and represent the basis of our photochemical and photophysical assay.

Thus, the action of light on a drug may produce different free radical intermediates, radical anions, radical cations or cytotoxic reactive oxygen species like singlet oxygen or the superoxide radical anion or a series of substituted oxygen radicals<sup>[12]</sup>. As a consequence, photo-oxidation of proteins, cell membranes, unsaturated fatty acids, cholesterol, and nucleic acids may cause cell inactivation. Furthermore, light-induced oxidative bioactivation<sup>[13]</sup> may lead to an oxidized form of the drug which may induce phototoxic or photo-allergic effects. As was demonstrated (cf. Section 2.2), psoralens cycloadd to the pyrimidine nucleotides leading to cyclobutane-type photoproducts which causes genotoxic effects and the inhibition of DNA replication. Additionally, photo-rearrangements and photo-fragmentations, as well as electron or energy transfer processes have to be considered to cause *in vivo* photosensitization reactions. This complex puzzle of interactive reactions might be complicated by metabolism of the drug to photoactive or toxic degradation products. In addition, the possible biochemical generation of electronically excited species in dark biological processes has to be considered<sup>[14]</sup>.

### 3. Design of a Photochemical and Photophysical Assay

On this basis we developed the following photochemical and photophysical assay, which is discussed briefly (Scheme 9): Pho-

tochemical and photophysical methods should be combined to get a realistic description of the photochemistry of a certain drug. Absorption and emission characteristics in combination with transient or steady state spectroscopic methods are necessary to detect and specify possible reactive intermediates. Additionally, the singlet and triplet energies of the compound are of considerable interest to understand the mechanism of the photo-reaction. In practice, the solubility of a drug may be a limiting factor influencing further investigations. Dependent on its solubility we try to «mimic» biological conditions using aqueous solutions or microheterogeneous systems<sup>[15]</sup> like micelles, liposomes or cyclodextrins. Photolysis in polar or apolar organic solvents leads to additional information. Then we have to check the photo-behaviour of the drug under aerobic and anaerobic conditions using physiological important wavelengths of irradiation like UV-A, UV-B or UV-C. Here it is very important to assess the [2 + 2]-photoreactivity of the drug in the presence of suitable biomolecules like thymidine, or to establish its self-sensitizing potential. Quenching and sensitization experiments in connection with emission quenching will help to characterize the multiplicity of the excited state which is involved in the photoreaction.

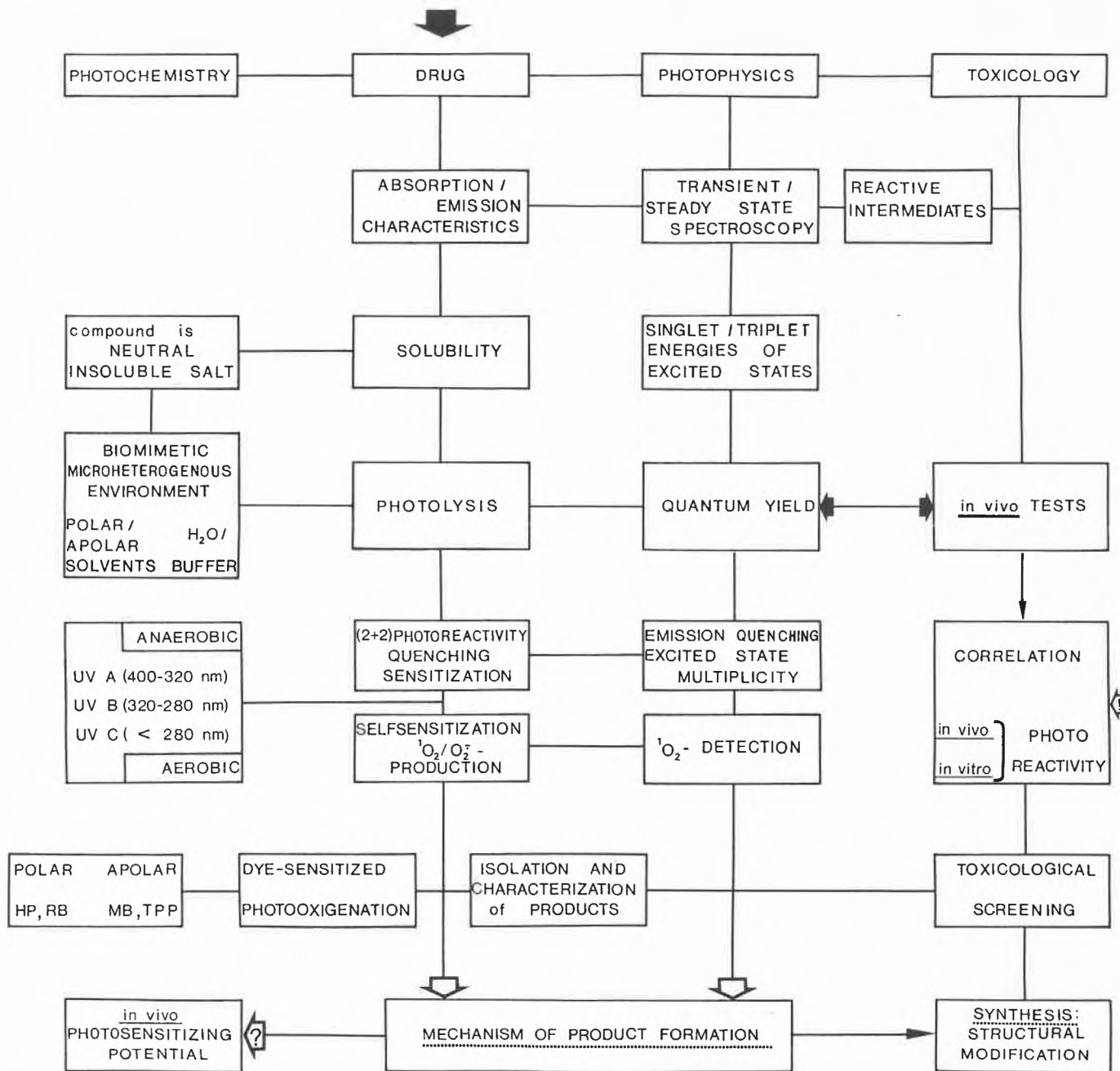
Furthermore, it is very important to establish the photodynamic potential of the substrate to generate excited oxygen species<sup>[16]</sup>. This may be achieved either chemically using specific quenchers for singlet oxygen, like diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO), superoxide dismutase<sup>[17]</sup> for the superoxide radical anion, or photophysically by detection of the characteristic luminescence of singlet oxygen<sup>[18]</sup>. Finally, we routinely investigate the behav-

our of drugs against singlet oxygen applying photooxygenation conditions using hematoporphyrin or rose bengal as sensitizers in polar solvents and for example methylene blue or tetraphenylporphyrin in apolar media. After isolation and characterization of the photolysis products they have to be submitted to a broad toxicological screening to establish their toxic potential.

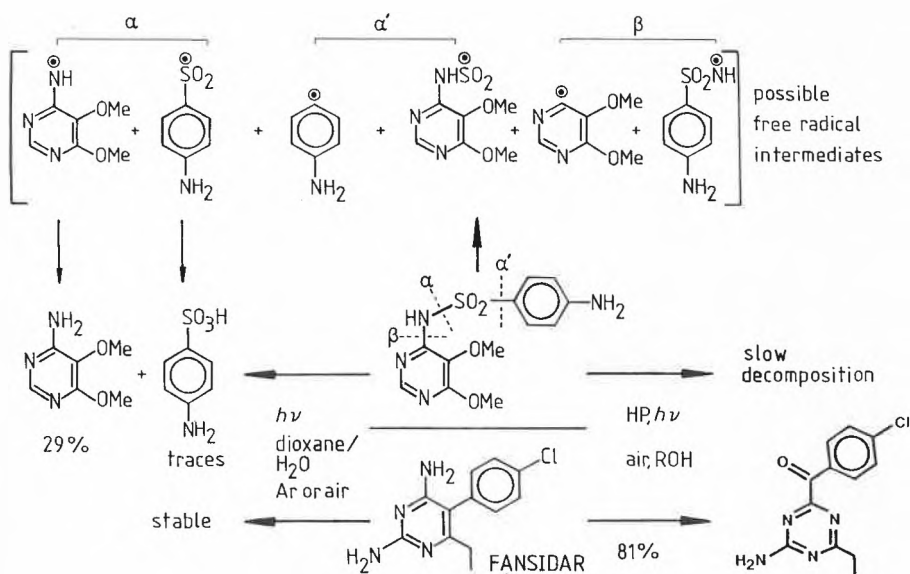
But the most important link between photochemistry, photophysics, and toxicology is the quantum yield of product formation or loss of starting material<sup>[2b, d]</sup> in relation to *in vivo* tests and appropriate biochemical screening tests<sup>[19, 20]</sup>. This may result in a correlation between *in vivo* phototoxicity, characterized by the minimum erythema dose (MED) and the quantum yield of drug decomposition providing important structure/activity relationships.

The results of our assay lead to the establishment of a distinct mechanism of product formation. Thus, we should be able to estimate the *in vivo* photosensitizing potential of a certain drug from its *in vitro* photochemical behaviour<sup>[20]</sup>. Furthermore it has to be emphasized that the results of this assay may lead to a synthetic program which attempts to lower the photoreactivity of the compound by structural modification. These efforts should be integrated into rational drug design at a very early phase of drug development.

The criteria of subjecting a drug or a potential drug candidate to our *in vitro* photo-assay are the following: compounds which are developed for *long-term medication* and/or compounds which might be administered in *high dosage*, thus generating a *high blood concentration* during medical treatment. Finally, *environmental criteria*, i.e. medication in countries near the equator, must be considered.



Scheme 9. *In vitro* photo-assay.



Scheme 10. Photoreactivity of Fansidar® (= sulfadoxine + pyrimethamine).

#### 4. Screening of Sulfadoxine and Pyrimethamine

In this section, the photoreactivity of the widely used antimalarial drug Fansidar® Roche (Fig. 4), based on our *in vitro* photo-assay will be discussed. This drug consists of a mixture of two different pyrimidines, the sulfonamide sulfadoxine and pyrimethamine (the latter is a 2,4-diaminopyrimidine). The administration of Fansidar® may lead to severe light-induced adverse cutaneous effects in patients known to react allergic to sulfonamides<sup>[21]</sup>.

The UV spectra of the two pyrimidines are quite similar, exhibiting two broad absorption bands. The long-wavelength absorption extends to about 320 nm as observed in the case of trimethoprim, an analogous 2,4-diaminopyrimidine. The emission characteristics of these compounds, e.g. fluorescence and phosphorescence, were used to determine the singlet and triplet energies of their lowest excited states.

As can be seen from the table (Fig. 4), the singlet energies of all three compounds are in the range of 91–95 kcal/mol. The triplet energies are probably lower than 49–52 kcal/mol.

In spite of their photophysical similarities the photochemistry differs considerably (Scheme 10). Whereas pyrimethamine is stable towards photolysis in dioxane/water mixtures under argon or air, sulfadoxine shows rapid photodegradation to a complex mixture of products. Photo-initiated  $\alpha$ -,  $\alpha'$ - or  $\beta$ -cleavage may lead to a variety of radical intermediates. These may dimerize, polymerize or directly react with cell components *in vivo*. We were able to isolate the products of S–N bond cleavage, 4-amino-5,6-dimethoxypyrimidine in 29% yield besides traces of sulfanilic acid. Thus, the photochemistry of sulfadoxine seems to be in accordance with the well-known photochemistry of sulfonamides<sup>[22]</sup>. On the other hand, sulfadoxine is stable towards photo-oxygenation using hematoporphyrin (HP) as sensitizer in ethanol or methanol.

Photo-oxygenation of pyrimethamine applying the same conditions led to the clean formation of a 4-amino-s-triazinylketone in 81% chemical yield. Additionally, the mixture of sulfadoxine and pyrimethamine was photolyzed under analogous conditions leading slowly to the same distribution of products as determined for the individual components of Fansidar®. In order to understand the formation of the novel class of s-triazinyl-ketones we synthesized a variety of homologous pyrimidines containing different substituents at the 2-, 5-, and 6-position, respectively (Scheme 11).

Irradiation of the 2,4-diaminopyrimidines with hydrogen, methyl, phenyl at the 6-position and phenyl substituted at the 5-position of the pyrimidine ring, dissolved in ethanol or methanol in the presence of air and a sensitizer led to the formation of the corresponding 4-amino-s-triazinylketones in good to excellent chemical yields. The original paper concerning this novel singlet oxygen reaction has been meanwhile published<sup>[23]</sup>. The reaction is effectively quenched using DABCO, confirming the involvement of singlet oxygen. In aprotic solvents like tetrahydrofuran or dichloromethane decomposition of the starting material takes place. Photo-oxygenation of the structurally modified pyrimidines with  $R^1 = \text{adamantyl}$ ,  $R^2 = \text{methyl}$  and  $R^1 = \text{ethoxycarbonyl}$ ,  $R^2 = \text{hydrogen}$ , the *N*-acetylated analog of pyrimethamine or the monoaminopyrimidine with  $R^3 = \text{methyl}$ , led to undefined decomposition of the 5-adamantyl compound; the three electron-deficient pyrimidines, however, did not appear to react with singlet oxygen.

The structure of the s-triazinyl-ketones was unambiguously established by their reduction to the corresponding methanol derivatives using sodium tetrahydridoborat. The secondary alcohols could be isolated

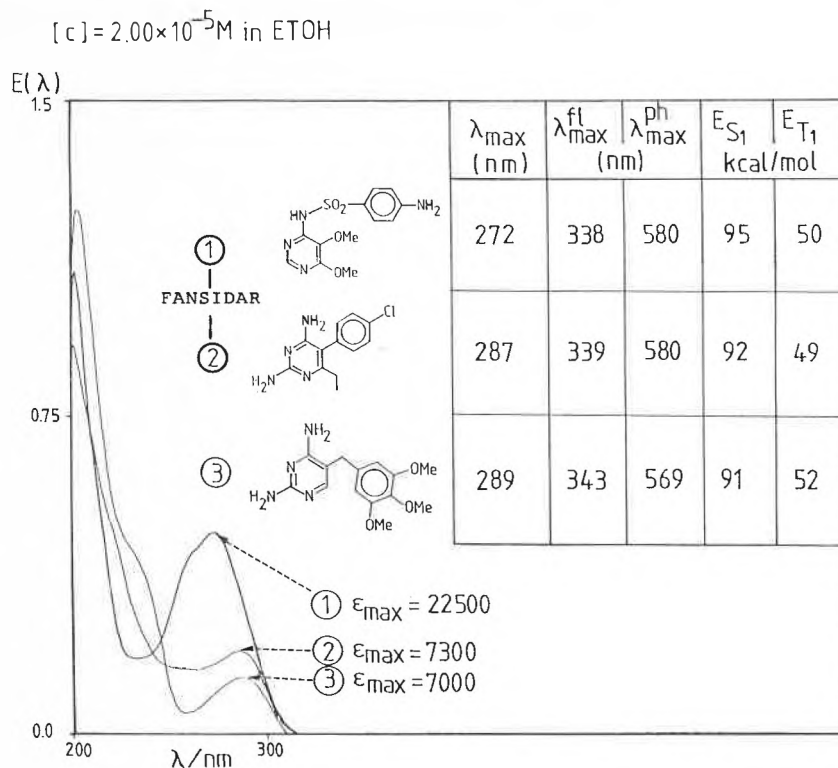
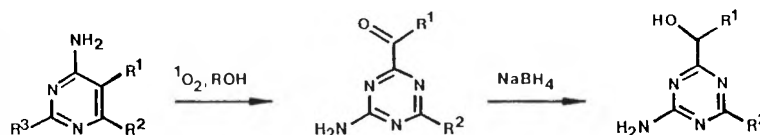


Fig. 4. Photophysical data of sulfadoxine, pyrimethamine, and trimethoprim.

in 80% and 75% yield, respectively, as was exemplified by two reductions (Scheme 11). They reveal the characteristic  $^{13}\text{C}$ -NMR and UV spectroscopic features of s-triazines.

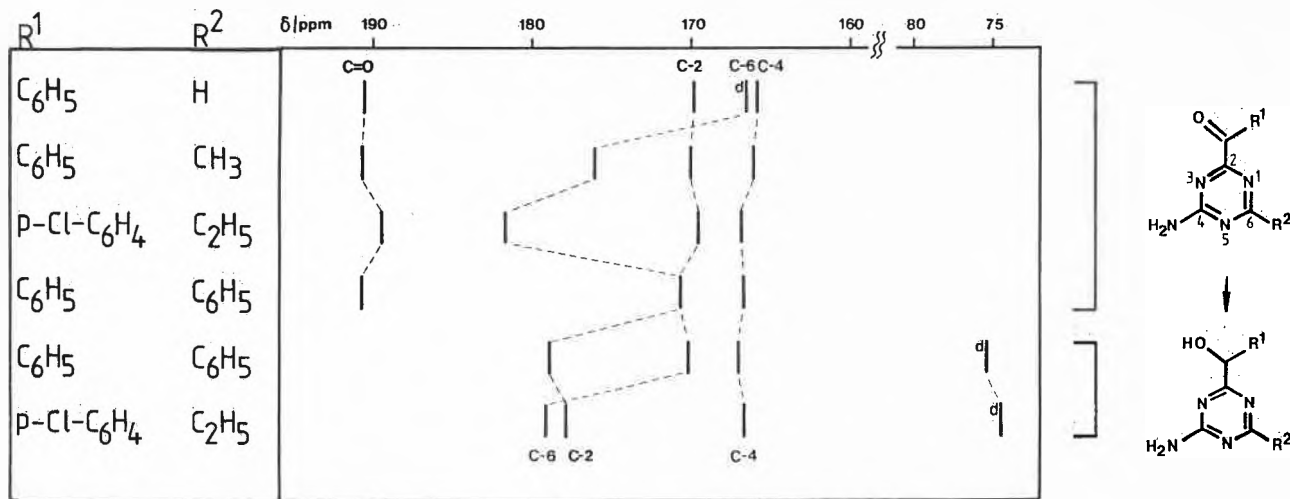
The significant  $^{13}\text{C}$ -NMR signals (Scheme 12) of the new 4-amino-s-triazinylketones and the corresponding secondary alcohols are discussed using a schematic bar-graph. The assignment is convincingly based on two facts: firstly, the parent 6-unsubstituted compound exhibits a doublet at  $\delta \approx 166$  for C-6 and secondly, the high-

field singlet at  $\delta = 165.8$  can be attributed to the amino-substituted C-4 in accord with literature data<sup>[24]</sup>. Furthermore, the C-4 resonances are invariable to substituent effects varying  $R^1$  and  $R^2$ . The remaining singlets at 170 and 190 ppm have to be assigned to C-2 and the carbonyl resonance, respectively. The changes in the C-6 chemical shifts are typical for alkyl- or phenyl-substitution. A strong downfield shift for C-6 in the series of hydrogen, methyl, ethyl and a medium effect for phenyl is observed. The reduction of the



$R^1 = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$	81%	80%
$R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ , $R^2 = \text{H}$	46%	—
$R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ , $R^2 = \text{CH}_3$	83%	—
$R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ , $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$	75%	75%
$R^1 = \text{adamantyl}$ , $R^2 = \text{CH}_3$	decomposition	
$R^1 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , $R^2 = \text{H}$	decomposition	
$R^1 = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ , $R^3 = \text{NHCOCH}_3$	no reaction	
$R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ , $R^2 = \text{CH}_3$ , $R^3 = \text{CH}_3$	no reaction	

Scheme 11. Photo-oxygenation of 2,4-diaminopyrimidines.



Scheme 12. Schematic bar-graph of the <sup>13</sup>C-chemical shifts of the new *s*-triazines.

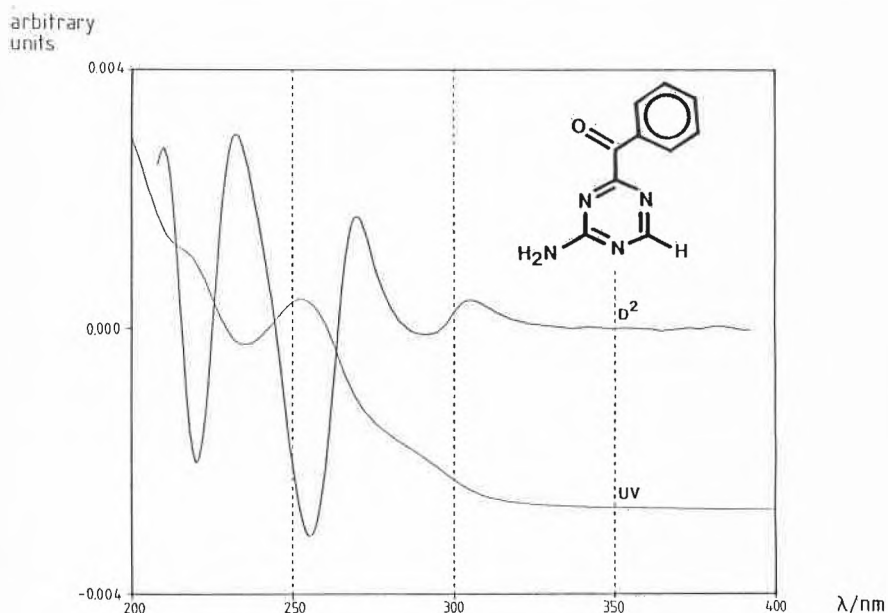


Fig. 5. UV- and corresponding second-derivative ( $D^2$ ) spectra of 4-amino-*s*-triazin-2-yl phenyl ketone.

carbonyl group to the corresponding alcohols leads to a considerable downfield shift of the C-2 resonances and the appearance of the characteristic exocyclic secondary alcohol doublets. The negative inductive effect of the *p*-chloro substituent is evident causing a slight upfield shift of the exocyclic carbonyl resonances and the secondary alcohol doublets, as well as the C-2 signals of the triazinyl moiety.

An efficient method for the identification of *s*-triazines represents UV spectroscopy<sup>[25]</sup> (Fig. 5). For example, the UV spectrum of the 6-unsubstituted 4-amino-*s*-triazinyl-ketone consists of two bands located at 210–230 nm and 250–260 nm exhibiting a broad shoulder at 280–300 nm. The location of these absorption bands is relatively invariable to substitution effects. Still, the differences of the absorption maxima can be enhanced by the second-derivative technique<sup>[26]</sup>. The  $D^2$ -spectrum of the parent *s*-triazine exhibits two sharp minima representing the broad diffuse absorption maxima of the UV spectrum. All other *s*-triazines have similar  $D^2$ -spectra which therefore can be used as fingerprints for their structural identification. This is illustrated in Fig. 6 showing the  $D^2$ -spectra of the parent 6-unsubstituted *s*-triazine in comparison to the *p*-chlorophenyl compounds. The reduction of the carbonyl group to the secondary alcohol leads to a slight bathochromic shift of the short-wavelength absorption and the long-wavelength absorption disappears completely.

In order to get further information about the novel photo-oxygenation reaction of 2,4-diaminopyrimidines, we photo-oxygenated pyrimethamine under reductive conditions (Scheme 13) in the presence of six equivalents of NaBH<sub>4</sub> in ethanol at room temperature. The 5-hydroxy-4-dihydropyrimidinone was isolated from the complex reaction mixture after aqueous work-up in 39% chemical yield. The structure of this compound was unambiguously confirmed by X-ray analysis. It clearly reveals the pseudo-axial configuration for *p*-chlorophenyl and hydrogen and on the other hand the pseudo-equatorial configu-

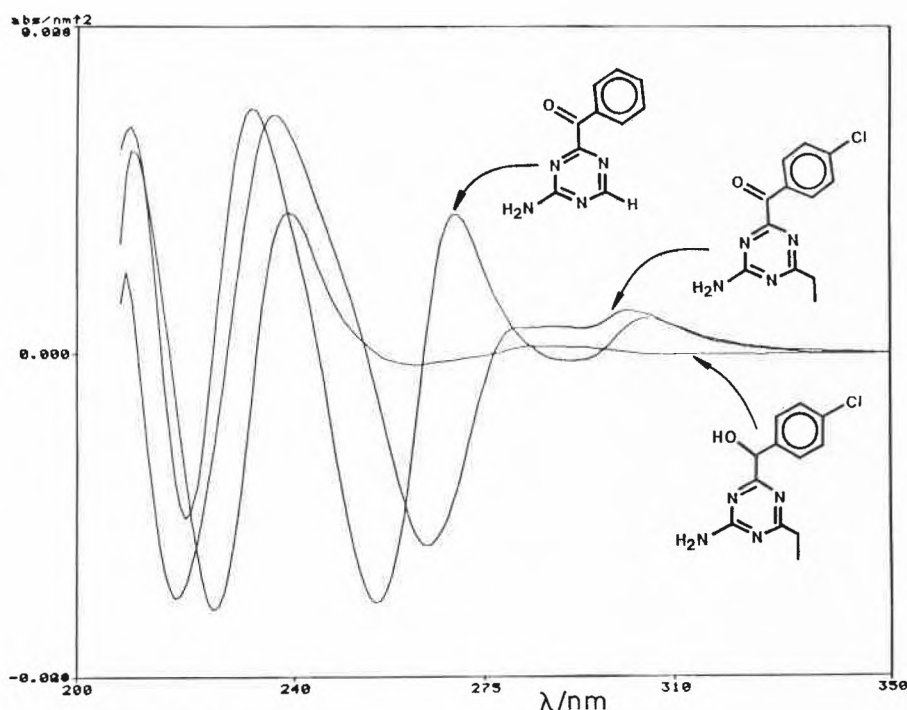
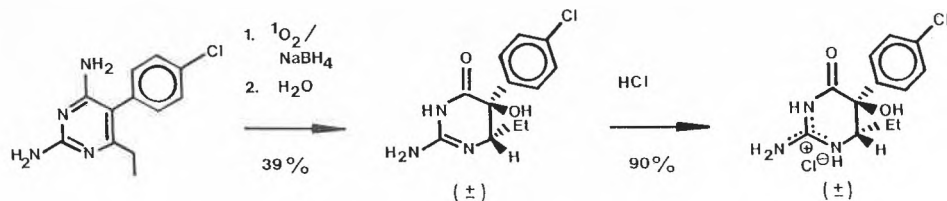
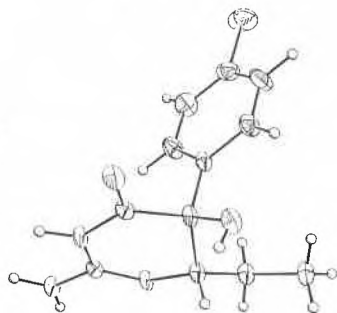


Fig. 6.  $D^2$ -UV spectra of *s*-triazines.



pseudo axial: p-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, H

pseudo equatorial: OH, Et



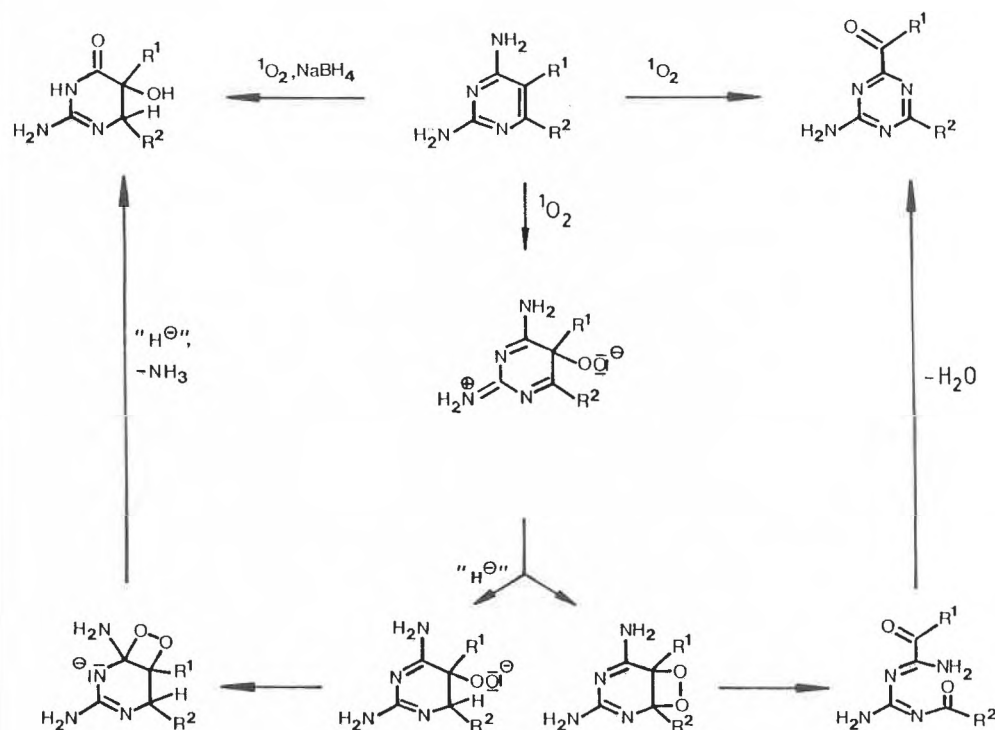
Scheme 13. Photo-oxygenation of pyrimethamin in the presence of sodium tetrahydroborat.

ration of the hydroxy- and the ethyl-group, respectively. The free base of this interesting substituted dihydropyrimidinone could be smoothly transformed to the salt by dissolving in hot concentrated aqueous hydrochloric acid and collection of the colourless crystals which precipitated from the solution after cooling to room temperature.

Our experimental results concerning the dye-sensitized photo-oxygenation of 2,4-diaminopyrimidines suggest the following mechanistic scheme explaining the formation of the isolated products (Scheme 14): electrophilic attack of singlet oxygen at the 5-position of the 2,4-diaminopyrimidine gives a polar zwitterionic intermediate

which is stabilized by the participation of the 2-amino group via its electron donating ability. Protic reaction conditions favour the formation of the unstable dioxetane intermediate which cleaves and rearranges to the final product. The facile reduction of the dipolar hydroperoxy intermediate by hydride attack at C-6 produces the anionic hydroperoxy species which should be able to form the unstable dioxetane intermediate substituted with an amino group at C-4. Subsequent reduction to the 4,5-diole and elimination of ammonia leads to the final product.

Dihydropyrimidines and s-triazines are widely used as pharmaceuticals<sup>[27]</sup> or agrochemicals<sup>[28]</sup>, respectively.



Scheme 14. Proposed mechanism for the photo-oxygenation of 5-aryl-2,4-diaminopyrimidines.

## 5. Photo-Oxygenation of Trimethoprim

Our knowledge about the reactivity of 2,4-diaminopyrimidines against singlet oxygen was very helpful to understand the mechanism of the photo-oxygenation of the antibacterial trimethoprim which leads in 33% chemical yield to the formation of 3,4,5-trimethoxybenzaldehyd (Scheme 15). On the other hand, trimethoprim is stable towards photolysis under argon atmosphere and decomposes slowly in the presence of air. Isolation of additional products from the complex reaction mixture (Scheme 16) revealed the formation of s-triazines, but the mass balance was still poor, i.e. 55%. A reasonable mechanism which explains the formation of these products may involve the initial formation of a 4-amino-s-triazinyl-ketone in analogy to the 5-aryl substituted 2,4-diaminopyrimidines. Enolization and subsequent photo-oxygenation of the intermediate enole may lead to an unstable hydroxydioxetane. Cleavage of the dioxetane moiety according to path (a) explains the formation of the trimethoxybenzaldehyde and of the 4-amino-s-triazinylcarboxylic acid. This acid seems to be a reasonable precursor for 5-azacytosine which may be formed via decarboxylation and subsequent oxidation of the 2-amino-s-triazine. Esterification of the acid during silicagel chromatographic isolation using methanol as solvent led to the isolated methyl ester.

Nucleophilic solvent attack (EtOH) via path (b) leads to the incorporation of the ethoxy group and elimination of hydrogen peroxide. On the other hand, attack of ethanol via path (c) leads to the elimination of the amino-s-triazine and the formation of an  $\alpha$ -hydroperoxy-ester leading to the corresponding trimethoxy-mandelate.

Up to now we discussed the reactivity of 2,4-diaminopyrimidines against electrophilic singlet oxygen. But the question arises, if these drugs are able to generate singlet oxygen in the presence of light and air? That means, do they exhibit photodynamic activity? These questions have to be answered in order to classify their photoreactivity *in vivo* as photodynamic or non-photodynamic. We examined this possibility (Fig. 7) by performing an intermolecular competition experiment using tetramethylethylene as an efficient singlet oxygen trap<sup>[16a]</sup>. The formation of hydroperoxydimethylbutene during aerobic irradiation of the drugs in the presence of tetramethylethylene was monitored using quantitative gaschromatography with 1-decanol as internal standard. Trimethoprim, sulfadoxine, and pyrimethamine led after 23 h to almost the same concentration of the hydroperoxide. Its formation was efficiently quenched in the presence of 0.5 equivalents of DABCO indicating the involvement of singlet oxygen. As a reference system we used the rose bengal sensitized photo-oxygenation of tetramethylethylene which proceeded very fast. A concentra-

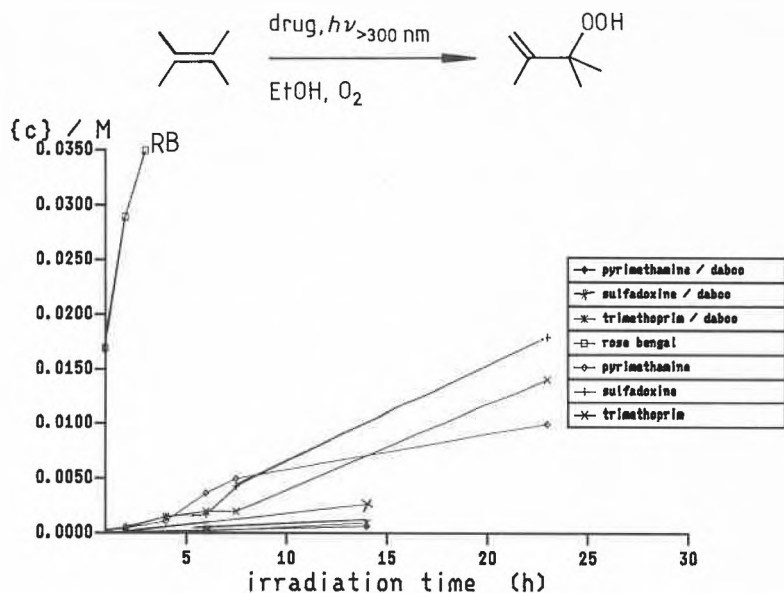
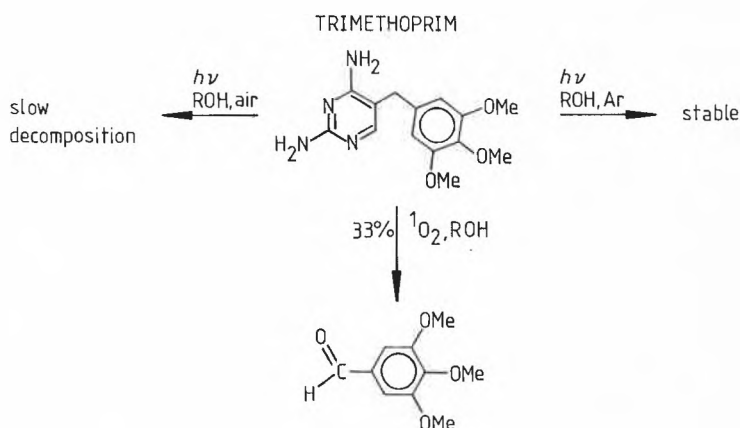
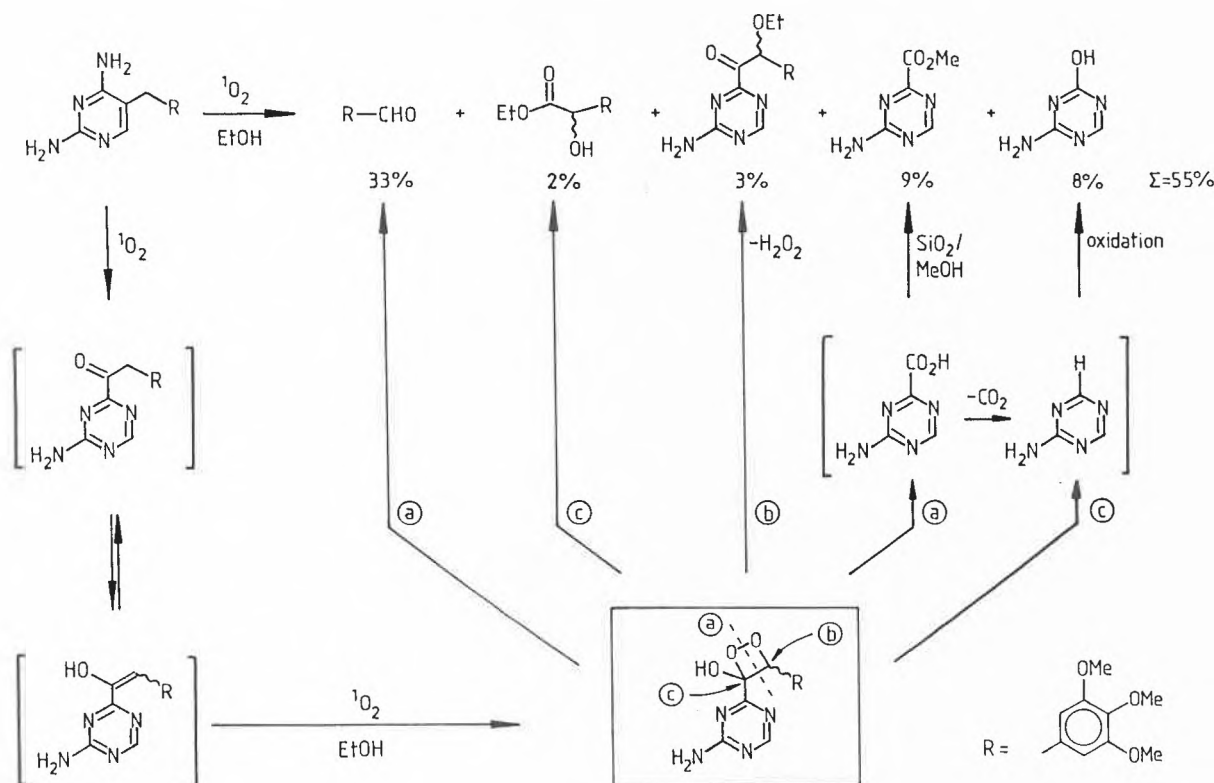


Fig. 7. Photodynamic activity of pyrimethamine, sulfadoxine, and trimethoprim.



Scheme 15. Photoreactivity of trimethoprim.



Scheme 16. Photo-oxygenation of trimethoprim.

tion of the hydroperoxide which was almost three times higher as in the case of the drugs was already reached after 3 h of photo-oxygenation. This result clearly demonstrated that the production of singlet oxygen under aerobic conditions by 2,4-diaminopyrimidines is negligible. This is in accordance with the high triplet energies of about 50 kcal/mol of these compounds.

6. Conclusions and Outlook

In conclusion, it is obvious that the phototoxicity of Fansidar® is related to its sulfonamide component sulfadoxine and that the photodynamic activity of Fansidar® and trimethoprim is negligible. Trimethoprim itself exhibits no defined photochemistry and decomposes upon dye-sensitized photo-oxygenation under the formation of a complex mixture of s-triazines and 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde as the main product. Additionally, we discovered a synthesis of novel 4-amino-s-triazinylketones by dye-sensitized photo-oxygenation of 2,4-diaminopyrimidines in protic solvents.

Furthermore, our *in vitro* «photo assay» leads to the complete description of the photoreactivity of drugs and enables us to estimate the possible *in vivo* photosensitizing potential of these compounds.

The present article demonstrates the enormous potential of our *in vitro* photo-assay to establish the mechanisms of drug-induced photosensitization in humans. This methodology should be applied at a very early phase of drug development to

avoid undesirable light-induced side effects. Future activities should concentrate on the intensification of interdisciplinary cooperation with biochemists, physicians, and toxicologists to obtain detailed information about the biochemical and toxicological mechanisms of action of photosensitization in humans. Microbiological screening tests<sup>[19c,d]</sup> and biochemical methods<sup>[20]</sup> including protein binding studies applying fluorescence techniques<sup>[29]</sup> are an important extension of our *in vitro* photo-assay in order to minimize *in vivo* tests with animals.

And now, we should be very optimistic that interdisciplinary research involving photochemistry, photophysics, photo-medicine, photobiology, and toxicology is able to solve the problems related to drug-induced photosensitization in humans and therefore the author agrees with the saying: «Where light exists, there is hope!»

*Acknowledgements:* The author likes to thank Prof. H.-J. Hansen for giving him the opportunity to present this lecture, and Dr. K.-H. Pfoertner for stimulating discussions concerning photochemistry of drugs. Furthermore, he appreciates the work of our excellent analytical department including Mr. P. Schönholzer who performed the X-ray analysis of the unusual 5-hydroxy-4-dihydropyrimidinone. Thanks are due to Mr. W. Meister, Dr. W. Arnold and Dr. M. Grosjean for the performance and the interpretation of the mass spectral, NMR, and IR data, and to Dr. U. Spittel who is responsible for the photophysical investigations. Last not least, he thanks Mr. T. Schäuble and Mr. A. Ritter for their skilful technical and experimental assistance and Mrs. M.-L. Collino and Mrs. R. Cereghetti for typing the manuscript.

Received: September 2, 1988 [FR 58]

- [1] a) J. D. Regan, J. A. Parrish: *The Science of Photo-medicine*, Plenum, New York (1982); b) C. D. Klaassen, M. O. Amdur, J. Doull: *Casarett and Doull's Toxicology, 3rd Ed.*, Macmillan, New York (1986), p. 424-431; c) M. A. Pathak, T. B. Fitzpatrick, J. A. Parrish, in E. Braunwald, K. J. Isselbacher, R. G. Petersdorf, J. D. Wilson, J. B. Martin, A. S. Fauci (Ed.): *Harrison's Principles of Internal Medicine, 11th Ed.*, McGraw-Hill, New York (1987), chap. 52; d) H. Ippen, in F. Urbach (Ed.): *The Biological Effects of Ultraviolet Radiation*, Pergamon, Oxford (1969), p. 681; e) G. Moreno, R. H. Pottier, T. G. Truscott (Ed.): *Photosensitisation - Molecular, Cellular and Medical Aspects*, Springer, Berlin (1988), Nato ASI Series H: Cell Biology, Vol. 15; f) C. A. Ramsay, *ibid.* p. 321; g) R. L. Edelson, *Sci. Am.* 259(2) (1988) 68; h) T. J. Dougherty, *Photochem. Photobiol.* 45 (1987) 879.
- [2] a) K. Zürcher, A. Krebs: *Hautnebenwirkungen interner Arzneimittel*, Karger, Basel (1980), p. 215ff; b) G. A. Epling, U. C. Yoon, N. K. N. Ayengar, *Photochem. Photobiol.* 39 (1984) 469; c) I. Kochevar, *ibid.* 45 (1987) 891; d) D. E. Moore, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 5 (1987) 441; e) A. F. Gautier «Der Arzt rät: Vorsicht beim Sonnenbaden», *Basler Zeitung*, 1. Juli (1987).
- [3] A. Giles Jr., W. Wamer, A. Kornhauser, *Photochem. Photobiol.* 41 (1985) 661.
- [4] a) A. G. Motten, G. R. Buettner, C. F. Chignell, *Photochem. Photobiol.* 42 (1985) 9; b) T. Iwaoka, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47 (1974) 980; c) E. Oliveros, P. Pheulpin, A. M. Braun, *Tetrahedron* 43 (1987) 1713.
- [5] V. J. Hemmens, D. E. Moore, *Photochem. Photobiol.* 43 (1986) 247, 257.
- [6] a) G. J. Fisher, M. E. Watts, K. B. Patel, G. E. Adams, *Br. J. Cancer Suppl.* III 37 (1978) 111; b) G. J. Fisher, B. M. Sutherland, J. C. Sutherland, *Radiat. Res.* 94 (1983) 231; c) K.-H. Pfoertner, J. J. Daly, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 171; d) B. J. Wilkins, G. F. Gainsford, D. E. Moore, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1987) 1817.
- [7] a) D. Kanne, H. Rapoport, J. E. Hearst, *J. Med. Chem.* 27 (1984) 531; b) R. D. H. Murray, J. Mendez, S. A. Brown: *The Natural Coumarins*, Wiley, New York (1982), chap. 12; c) B. J. Parsons, *Photochem. Photobiol.* 32 (1980) 813.
- [8] a) N. J. De Mol, G. M. J. Beijersbergen van Henegouwen, B. van Beele, *Photochem. Photobiol.* 34 (1981) 661; b) P. C. Beaumont, M. A. J. Rodgers, B. J. Parsons, G. O. Phillips, *ibid.* 42 (1985) 605; c) C. N. Knox, E. J. Land, T. G. Truscott, *ibid.* 43 (1986) 359.
- [9] T. A. Ciulla, G. A. Epling, I. E. Kochevar, *Photochem. Photobiol.* 43 (1986) 607.
- [10] D. E. Moore, S. R. Tamat, *J. Pharm. Pharmacol.* 32 (1980) 172.
- [11] D. I. Edwards, *Prog. Med. Chem.* 18 (1981) 87.
- [12] a) H. Sies, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1058; b) J. Cadet, C. Decarroz, S. Y. Wang, W. R. Midden, *Isr. J. Chem.* 23 (1983) 420; c) J. G. Peak, M. J. Peak, C. S. Foote, *Photochem. Photobiol.* 44 (1986) 111.
- [13] C. Auclair, *Photochem. Photobiol.* 45 (1987) 35.
- [14] G. Cilento, in W. Adam, G. Cilento (Ed.): *Chemical and Biological Generation of Excited States*, Academic Press, New York (1982), chap. 9.
- [15] V. Ramamurthy, *Tetrahedron* 42 (1986) 5753.
- [16] a) K. Müller, E. Eibler, K. K. Mayer, W. Wiegrebe, G. Klug, *Arch. Pharm.* 319 (1986) 2; b) R. C. Straight, J. D. Spikes, in A. A. Frimer (Ed.): *Singlet O<sub>2</sub>*, CRC Press, Boca Raton FL (1985), Vol. IV, chap. 2; c) M.-T. Maurette, E. Oliveros, P. P. Infelta, K. Ramsteiner, A. M. Braun *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 722; d) M. C. Hovey, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4196; e) J. J. Zupancic, K. A. Horn, G. B. Schuster, *ibid.* 102 (1980) 5279; f) K. Gollnick, A. Schnatterer, *Photochem. Photobiol.* 43 (1986) 365.
- [17] J. M. Mc Cord, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.* 244 (1969) 6049.
- [18] J. P. Keene, D. Kessel, E. J. Land, R. W. Redmond, T. G. Truscott, *Photochem. Photobiol.* 43 (1986) 117.
- [19] a) See Ref.<sup>[2b]</sup>; b) M. P. Merville, J. Decuyper, M. Lopez, J. Piette, A. Van De Vorst, *Photochem. Photobiol.* 40 (1984) 221; c) A. M. Hetherington, B. E. Johnson, *Photodermatology* 1 (1984) 255; d) B. E. Johnson, E. M. Walker, A. M. Hetherington, in R. Marks, G. Plewig (Ed.): *Skin Models, Models to Study Function and Disease of Skin*, Springer, Berlin (1986), p. 264-281; e) S. Schauder, H. Ippen, *Photodermatology* 3 (1986) 140.
- [20] A. A. Shothorst, D. Suurmond, A. De Lijster, *Photochem. Photobiol.* 29 (1979) 531.
- [21] Merkblatt der schweizerischen Arbeitsgruppe für Reisemedizinische Beratung: *Malaria prophylaxe für Kurzeitaufenthalter*, Stand September (1985).
- [22] B. Weiss, H. Dürr, H. J. Haas, *Angew. Chem.* 92 (1980) 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 648.
- [23] T. Oppenländer, K.-H. Pfoertner, P. Schönholzer, *Helv. Chim. Acta* 71 (1988) 712.
- [24] J. P. Geerts, H. C. van der Plas, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2682.
- [25] A. I. Finkel'shtein, E. N. Boitsov, *Russ. Chem. Rev.* 31 (1962) 712.
- [26] F. F. Vincieri, S. A. Coran, M. Bambagiotti-Alberti, D. Smulevich, M. P. Marzocchi, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2843.
- [27] Y. H. Kim, N. J. Lee, *Heterocycles* 20 (1983) 1769.
- [28] J. M. E. Quirke, in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Ed.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford (1984), Part 2B, chap. 2.20.
- [29] N. E. Geacintov, *Photochem. Photobiol.* 45 (1987) 547.

# Herstellung und Charakterisierung der «Cyclothiadi(selenazanium)»-Kationen $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]_2^{2\oplus}$ , $[\text{XSe}_2\text{N}_2\text{S}]^{\oplus}$ und $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]^{2\oplus}$

Alois Haas\* und Jörg Kasprowski

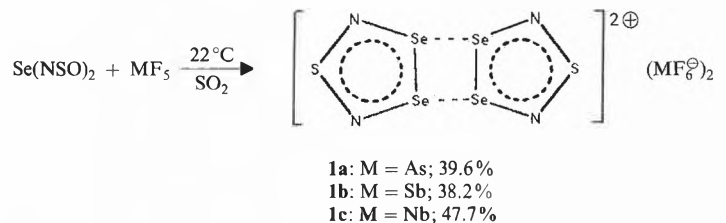
**Abstract:** Bis(sulfinylamido)selenium, prepared from  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  and  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$ , forms with  $\text{MF}_5$  (molar ratio 1:1) in  $\text{SO}_2$  salts of the dimeric so-called cyclothiadi(selenazanium) cation  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]_2^{2\oplus}$  ( $\text{MF}_6^\ominus$ )<sub>2</sub> (**1a**: M = As; **1b**: M = Sb; **1c**: M = Nb). When the compounds **1a** and **1c** are treated with  $\text{Cl}_2$  or **1a** with  $\text{Br}_2$  the corresponding halogenocyclothiadi(selenazanium) derivatives  $[\text{XSe}_2\text{N}_2\text{S}]^{\oplus}\text{MF}_6^\ominus$  (**2a**: M = As, X = Cl; **2b**: M = As, X = Br; **3a**: M = Nb, X = Cl) are obtained. – Similarly  $\text{Se}(\text{NSO})_2$  reacts with  $\text{SbCl}_5$  (molar ratio 1:0.5–0.7) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  to yield  $[\text{ClSe}_2\text{N}_2\text{S}]^{\oplus}\text{SbCl}_6^\ominus$  (**3b**). With  $\text{PCl}_5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution  $\text{Se}(\text{NSO})_2$  reacts to  $[\text{ClSe}_2\text{N}_2\text{S}]^{\oplus}\text{Cl}^\ominus$  (**3c**) which provides in a metathetical reaction with  $\text{AgAsF}_6$  almost quantitatively  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]_2^{2\oplus}(\text{AsF}_6^\ominus)_2$  (**4**). The latter salt of a dication can also be made from  $\text{Se}(\text{NSO})_2$  and  $\text{AsF}_5$  (molar ratio 1:3) in  $\text{SO}_2$ . Crystal structure analyses for **1a** and **3a–c** prove the suggested structures.

Kationische  $\text{SN}_2\text{Se}_2$ -Heterocyklen wurden bisher durch Umsetzung von  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{S}-\text{N}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2$  mit  $\text{SeX}_4$  (X = Cl, Br)<sup>[1]</sup> oder von  $[\text{Se}_4]^{2\oplus}(\text{AsF}_6^\ominus)_2$  sowie  $[\text{Se}_4]^{2\oplus}(\text{Sb}_2\text{F}_{11}^\ominus)_2$  mit  $\text{S}_4\text{N}_4$ <sup>[2]</sup> synthetisiert. Für das Kation in  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]_2^{2\oplus}(\text{MF}_6^\ominus)_2$  konnte eine Bis[cyclothiadi(selenazanium)]-Struktur mittels Kristallstrukturanalyse nachgewiesen werden<sup>[2]</sup>. Nach spektroskopischen Befunden sollte ein Kation dieser Konstitution auch in  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^{\oplus}\text{X}^\ominus]_2$  enthalten sein<sup>[1]</sup>.

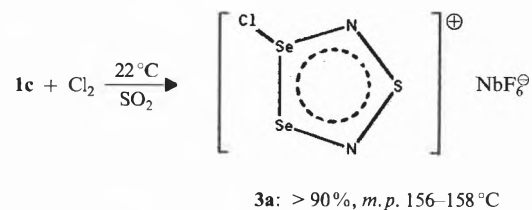
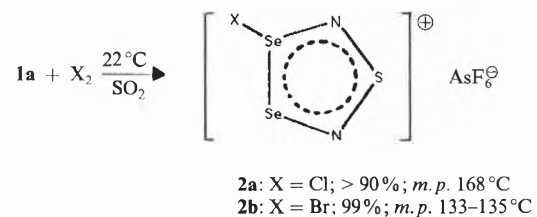
Da  $\text{S}(\text{NSO})_2$  mit  $\text{SbCl}_5$ <sup>[3]</sup> bzw.  $\text{TiCl}_4$ <sup>[4]</sup> zu  $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{SbCl}_5$  bzw.  $\text{S}_2\text{N}_2 \cdot \text{TiCl}_4$  reagiert, interessierte uns das Reaktionsverhalten von  $\text{Se}(\text{NSO})_2$ . Durch Umsetzung von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$  mit  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  lässt sich  $\text{Se}(\text{NSO})_2$  in guten Ausbeuten erhalten, und wir konnten bestätigen, dass seine Struktur der von  $\text{S}(\text{NSO})_2$  entspricht<sup>[5]</sup>.

$\text{Se}(\text{NSO})_2$  reagiert mit  $\text{MF}_5$  bei 22 °C in  $\text{SO}_2$  (Molverhältnis 1:1) zu  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^{\oplus}]_2(\text{MF}_6^\ominus)_2$  (**1a–c**; siehe Schema 1). Wie aus spektroskopischen Untersuchungen, Farbe, Elementaranalyse und physikalischen Daten hervorgeht, sind die Produkte **1a** und **1b** mit den bereits bekannten Verbindungen  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]_2^{2\oplus}(\text{MF}_6^\ominus)_2$ <sup>[2]</sup> identisch, Unterschiede werden lediglich in den IR-Spektren beobachtet. Eine Kristallstrukturanalyse sicherte die Identität, so dass die früher zusätzlich angegebenen IR-Banden<sup>[2]</sup> vermutlich auf Verunreinigungen zurückzuführen sind.

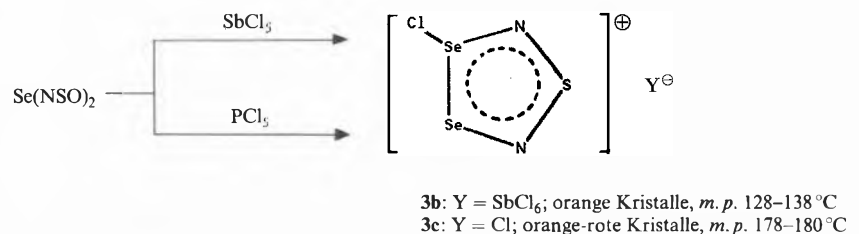
Schema 1



Schema 2



Schema 3



\* Korrespondenz: Prof. Dr. A. Haas  
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie II  
 Ruhr-Universität Bochum  
 Postfach 102 148, D-4630 Bochum 1  
 (Bundesrepublik Deutschland)

Die bessere Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen ermöglichte nun auch die Herstellung neuer Derivate, wie z. B. **1c**. Halogenierungen von **1a** bzw. **1c** führten zu den bisher unbekanntenen 3-Halogenocyclothiadi(selenazanium)-Verbindungen (**2a**, **2b** bzw. **3a**; vgl. Schema 2), die sich aus  $\text{SO}_2$  umkristallisieren lassen. An Luft zersetzen sich die orangefarbenen Kristalle von **2a**, **2b** bzw. **3a** sofort zu braunen bzw. schwarzen Feststoffen.

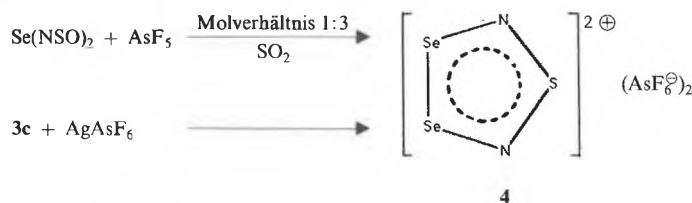
Die Struktur von **3a** wurde röntgenographisch bestimmt<sup>[6]</sup>, im Kation betragen die Atomabstände  $d(\text{Se}-\text{Se}) = 2.377(2)$  Å,  $d(\text{Se}-\text{N}) = 1.77$  Å,  $d(\text{S}-\text{N}) = 1.594(9)$  und  $1.53(1)$  Å.

Versuche zur Iodierung von **1a** mit  $\text{I}_2$  in  $\text{SO}_2$  blieben erfolglos. Weitere 3-Chlorcyclothiadi(selenazanium)-Verbindungen (**3b**, **3c**) konnten durch Umsetzung von  $\text{Se}(\text{NSO})_2$  mit  $\text{SbCl}_5$  oder  $\text{PCl}_5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  synthetisiert werden (Schema 3). Bei der Synthese von **3b** wurde  $\text{SO}_2$  als weiteres Produkt IR-spektroskopisch nachgewiesen. An Luft verhält sich **3b** wie **2a**; es ist in  $\text{SO}_2$  nur wenig, in  $\text{POCl}_3$  aber sehr gut löslich. Eine Kristallstrukturanalyse<sup>[6]</sup> bestätigte die Ringstruktur des Kations.

Die Unlöslichkeit von **3c** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{POCl}_3$  sowie der hohe Schmelzpunkt sprechen für eine ionische Verbindung, jedoch kann bisher noch nicht ausgeschlossen werden, dass beide Chloratome kovalent gebunden sind<sup>[7]</sup>. Als ein anderer Syntheseweg zu **3c** bietet sich die Chlorierung von  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^\oplus\text{Cl}^\ominus]_2$ <sup>[1]</sup> an. IR-spektroskopisch ist **3c** bei der Umsetzung von  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^\oplus\text{Cl}^\ominus]_2$  mit  $\text{Cl}_2$  in  $\text{SO}_2$  als Hauptprodukt nachweisbar, doch selbst bei geringem  $\text{Cl}_2$ -Überschuss werden ca. 50% der Ausgangsverbindung nicht umgesetzt (vermutlich mangels Löslichkeit in  $\text{SO}_2$ ). Reines **3c** ist auch durch Chlorierung von **2a** mit  $\text{POCl}_3$  erhältlich: Lässt man eine Lösung von **2a** in  $\text{POCl}_3$  bei 22 °C stehen, so wachsen innerhalb von zwei Wochen orangefarbene Kristalle von **3c**.

Bei der Umsetzung von  $\text{Se}(\text{NSO})_2$  mit einem dreifachen  $\text{AsF}_5$ -Überschuss bildet sich in guter Ausbeute **4** (Schema 4), ohne dass **1a** als Zwischenprodukt nachgewiesen werden konnte. Nahezu quantitativ

Schema 4



entsteht **4** auch bei der Reaktion von **3c** mit  $\text{AgAsF}_6$ .

Frisch gereinigte Kristalle von **4** sind farblos, Spuren von Verunreinigungen färben es von schwach gelb bis braun. Zusammensetzung und Struktur des extrem luftempfindlichen Dikations werden durch vollständige Elementaranalyse, IR-, Raman-, <sup>77</sup>Se-NMR- und Massenspektren sowie durch den zusätzlichen Syntheseweg bestätigt. Auch alle übrigen der hier beschriebenen neuen Verbindungen sind auf analoge Weise charakterisiert worden.

Eingegangen am 13. September 1988 [FC 149]

- [1] G. Wolmershäuser, C.R. Brulet, G.B. Street, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3586.
- [2] R.J. Gillespie, J.P. Kent, J.F. Sawyer, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4053.
- [3] M. Becke-Goehring, G. Magin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 340 (1965) 126.
- [4] H.W. Roesky, J. Anhaus, W.S. Sheldrick, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 75.
- [5] A. Haas, J. Kasprowski, *Chimia* 41 (1987) 340.
- [6] C. Krüger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] Anmerkung bei der Korrektur: Die inzwischen fertiggestellte Kristallstrukturanalyse<sup>[6]</sup> bestätigt den ionischen Aufbau  $[\text{ClSe}_2\text{N}_2\text{S}]^\oplus\text{Cl}^\ominus$ .

## COLUMNA ANALYTICA



H. M. W.

In dieser Kolumne schreibt  
Prof. Dr. H. M. Widmer  
Forschung Analytik  
Ciba-Geigy AG, FO 3.2  
CH-4002 Basel

regelmässig eigene Meinungsartikel oder lädt Gäste ein, allgemein interessierende Angelegenheiten der modernen Analytik zu kommentieren. Einwendungen aus dem Leserpublikum sind nicht unerwünscht (Adresse: siehe oben) und werden in angemessener Weise berücksichtigt.

# Moderne Einsatzgebiete der Analytik: 3. Umweltschutz

genheiten des Umweltschutzes und der Energieversorgung, welche einen inneren Zusammenhang besitzen. Aus diesem Problembündel haben sich vielfältige Bedürfnisse entwickelt, und es sind auch neue Zweige der Naturwissenschaften und des Ingenieurwesens entstanden. Man denke nur an die Forschung nach den Ursachen der Waldschäden oder an die technischen Einrichtungen eines modernen Kehrichtverbrennungsofens. Unter dem Diktat neuer Erfordernisse sind Schwerpunkte der öffentlichen Forschungs- und Technologieförderung verschoben worden, beispielsweise wurden und werden die staatlich unterstützten Atomforschungszentren vielerorts in allgemeinere Energie- oder Umweltinstitutionen umfunktioniert.

Durch diese Tendenzen hat die chemische Analytik an Bedeutung gewonnen, selbst in der Grundausbildung von umweltinteressierten Naturwissenschaftlern und Ökoingenieuren spielt sie eine zentrale Rolle. Dabei kommt weniger die traditionelle, das heisst nasschemische Analytik (Gravimetrie, Titration samt aufwendiger

Probenaufbereitung) zum Zuge als vielmehr eine auf Instrumentalmethoden aufbauende, durch Chromatographie geprägte *Überwachungsanalytik*.

Wenn heute die analytische Untersuchung eine derart weitreichende Bedeutung im Umweltschutz erlangt, so hat dies mehrere Gründe.

Einmal wurde durch die analytische Forschung an den Hochschulen das methodische Rüstzeug geschaffen, mit dem die steigenden Herausforderungen der Überwachung von Ökosystemen und andern komplexen chemischen Systemen bewältigt werden können.

Im weiteren bedurfte es unverzagter Pioniere, die das Potential der modernen Instrumentalanalytik erkannten und konsequent für die Lösung von Ökologie- und Energieproblemen auszuschöpfen begonnen haben. Zu diesen Pionieren gehört in der Schweiz Prof. Werner Stumm, Direktor der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) in Dübendorf. Schon vor zwanzig Jahren hat er als Pro-

Die letzten zwanzig Jahre unserer weltumspannenden Zivilisation sind gekennzeichnet durch eine wachsende Sensibilisierung der Menschen für die Angele-

fessor für Angewandte Chemie an der Harvard University (Cambridge, Massachusetts) zusammen mit seinem Schüler *James J. Morgan* (jetzt Professor of Environmental Engineering Science am California Institute of Technology in Pasadena) ein wegweisendes Buch über «Aquatic Chemistry» verfasst, das inzwischen mehrfach übersetzt worden ist und mehrere Auflagen erreicht hat. Darin wurde die Notwendigkeit der klaren analytischen Aussage betont, um den kritischen Zeitgeist nicht auszufern zu lassen.

Nicht zuletzt bedurfte es aber auch der für ökologische Untersuchungen tauglichen analytischen Instrumente. Heute werden, anders als noch vor zehn oder gar zwanzig Jahren, ganze Überwachungssysteme kommerziell angeboten, die zum Teil allerdings noch nicht ausgereift sind. Es gibt sogar bereits Kuriositäten wie etwa den von Varian Associates Inc. angepriesenen «Landfill Gas Analyzer», der seine Existenz dem Umstand verdankt, dass in Kalifornien Spekulant geschlossene Deponien als Bauland verkauft hatten und die Bewohner der darauf errichteten Häuser durch gesundheitsgefährdende Gase belästigt wurden. Die Behörde sah sich gezwungen, eine permanente Überwachung solcher Deponien zu verordnen.

Zur Überwachung von Ökosystemen werden heute vor allem chromatographische Methoden und Sensortechnologien verwendet.

Bei der Luftüberwachung unterscheidet man zweckmässig die Immissions- und Emissionsmessung. Die Immissionsmessung erfasst hauptsächlich Spurensubstanzen und ist deshalb analytisch anspruchsvoller und auch wesentlich aufwendiger als die Emissionsmessung. Wo immer Schadstoffe der Emissionskontrolle entgehen, müssen sie am Ort der Schädigung bemerkt und identifiziert werden.

Immissionsmessungen werden meistens mit feldtauglichen Instrumenten in Kampagnen durchgeführt. Sind einmal die Schaden verursachenden Substanzen und deren Rolle in einem Ökosystem bekannt, muss die Immission durch Verminderung entsprechender Schadstoffemissionen auf ein erträgliches Mass gesenkt werden. Die analytische Untersuchung beschränkt sich alsdann in der Regel auf eine Emissionsmessung mit permanent installierten Überwachungsgeräten. Die Nachweisgrenzen sind bei Emissionsmessungen wesentlich höher (bis 3 Grössenordnungen) als bei den Immissionsmessungen. So sind Emissionsmessungen schon zur Routine geworden, und zahlreiche Gerätehersteller bieten eine grosse Auswahl an Messgeräten feil, während Immissionsmessungen meistens auf selbst entwickelte Forschungsinstrumente und noch nicht etablierte Methoden angewiesen sind. Hierbei handelt es sich um die Klärung von zunächst unbekanntem Sachverhalten, bei Emissionsmessungen aber um die Überwachung definierter Normen. Eine solche Norm ist die in der Schweiz vor wenigen Jahren eingeführte

Luftreinhalteverordnung (LRV).

Als Beispiel einer Immissionsmessung sei auf die Arbeiten von Dr. *Johannes Staehelin* (Ciba-Geigy AG, Basel; jetzt Laboratorium für Atmosphärenphysik der ETH Zürich) hingewiesen, der im Rahmen von Lufthygienestudien in der Region Nordwestschweiz – in Zusammenarbeit mit dem Institut für Angewandte Pflanzenbiologie

(IAP), Schönenbuch (Leitung: PD Dr. *Walter Flückiger*) – quantitative Analysen leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe in der Aussenluft (LfKW-Monitoring) durchführte, um Zusammenhänge mit Waldschäden aufzuspüren. In Fig. 1 ist das Chromatogramm eines Eichgemisches, in Fig. 2 und Fig. 3 sind effektive Messungen wiedergegeben. Das Analysenverfahren

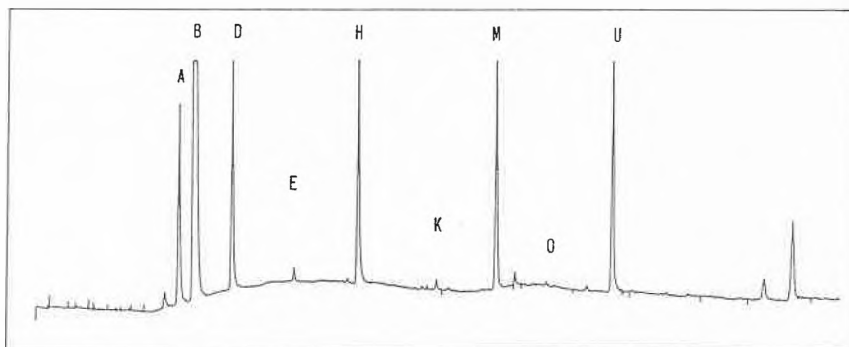


Fig. 1. Chromatogramm eines Eichgas-Gemisches aus je 10  $\mu$ L n-Alkan entsprechend ca. 100 ppm in 200 mL Spülgas. Das FID-Signal wurde mit dem Faktor 4 abgeschwächt. Die Zahlen in Klammern bedeuten Retentionszeiten in min. – A: (3.93), B: (4.33), D: Propan (5.49), H: n-Butan (8.97), M: n-Pentan (12.77), U: n-Hexan (16.07).

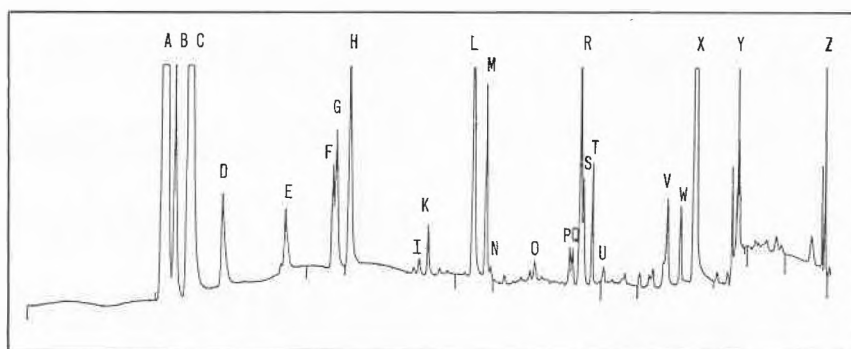


Fig. 2. Chromatogramm von 500 mL Aussenluft (Schönenbuch); Run 370 vom 22. April 1988, Zeit 03:23:53. – A: (3.69), B: (4.01), C: Ethylen (4.36), D: Propan (5.32), E: Propen (7.04), F: Acetylen (8.35), G: Isobutan (8.44), H: n-Butan (8.78), I: 1-Buten (10.72), K: (10.97), L: 2-Methylbutan (12.21), M: n-Pentan (12.57), N: (12.70), O: 1-Penten (13.94), P: (14.88), Q: (15.01), R: (15.22), S: (15.30), T: (15.56), U: (15.90), V: (17.68), W: (18.05), X: (18.43), Y: (19.69), Z: (23.27).

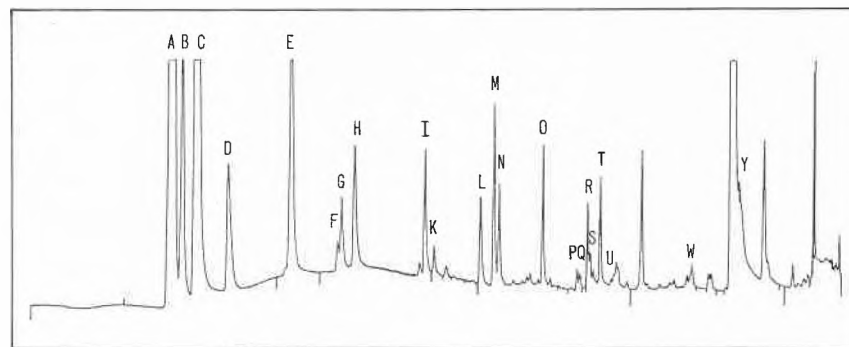


Fig. 3. Chromatogramm von 500 mL Aussenluft (Schönenbuch); Run 391 vom 23. April 1988, Zeit 22:36:06. – A: (3.68), B: (4.01), C: Ethylen (4.36), D: Propan (5.32), E: Propen (7.03), F: Acetylen (8.32), G: Isobutan (8.43), H: n-Butan (8.77), I: 1-Buten (10.70), K: (10.95), L: 2-Methylbutan (12.20), M: n-Pentan (12.55), N: (12.70), O: 1-Pentan (13.93), P: (14.88), Q: (14.98), R: (15.20), S: (15.28), T: (15.55), U: (15.86), W: (18.13), Y: (19.45).

setzt sich aus mehreren automatisierten Schritten zusammen: In einem Trocknungsautomat mit  $K_2CO_3$ -Fallen wurde zuerst das Wasser der Aussenluft (Probe) vor der Anreicherung der zu analysierenden Komponenten entfernt. Die so getrocknete Luft wurde in zwei Stufen durch Adsorption (Tenax TA, Carbosiev SII und Molekularsieb 5A) und thermische Desorption angereichert und einer gaschromatographischen Kapillarsäule (PLOT Fused Silica 50 m; 0,32 mm i.D.) zugeführt. Ein Integrator identifizierte die Komponenten aufgrund der Retentionszeiten und berechnete aus einer Eichentabelle die Immissionskonzentrationen. Die Resultate wurden auf Disketten gespeichert.

Dieses Instrumentenkonzept gleicht demjenigen, das vor zehn Jahren durch Dr. D. Ellgenhausen (Sandoz AG, Basel) und George Grass (Ciba-Geigy AG, Basel) unabhängig voneinander im Eigenbau entwickelt wurde und heute in mehreren Versionen auf dem Gerätemarkt angepriesen wird (z. B. durch die Firmen Carlo Erba Strumentazione, Siemens, Varian, Chemical Data Systems, Tekmar, Summit Interests, Tracor, Tecan und Ama).

Andere Monitoren zur Luftüberwachung basieren auf der Massenspektrometrie. Zu ihnen gehören der «Ion Trap Detector» von Finnigan MAT, das Petra-System von Vacuum Generators sowie der Gasanalysator von V & F Analysentechnik.

Wiederum andere Überwachungssysteme verwenden spektroskopische Methoden, vor allem Chemilumineszenz ( $NO_x$ -Analysatoren) und Fluoreszenz ( $SO_2$ ,  $H_2S$ -Analysatoren), oder photometrische Prinzipien, insbesondere IR-Absorption.

Viele Überwachungssysteme benutzen einfache, für die Gaschromatographie entwickelte Detektoren wie den Flammionisationsdetektor (FID) zur Bestimmung von Gesamtkonzentrationen, z. B. Gehalt an

organischem Kohlenstoff (TOC). Neuerdings will man jedoch selektiv Informationen über spezifische Schadstoffe erhalten. Besonders erfolgreich und ohne chromatographische Trennungen einsetzbar sind die «Surface Acoustic Wave»-Sensoren und die photoakustischen Detektoren, wie sie beispielsweise von Dr. Markus Sigrist an der ETH Zürich entwickelt wurden.

LIDAR-Systeme funktionieren wie ein Laserstrahl-Radar und können über grosse Distanzen (remote sensing) Schadstoffe in der Luft orten und identifizieren. In der Schweiz wurden solche Systeme von Dr. Ludger Wöste an der ETH Lausanne entwickelt.

Neben den gasförmigen Schadstoffen müssen auch Rauch und Stäube in der Luft bestimmt werden. Ihr Anteil wird gewöhnlich durch Filter mit definierten Porengrößen ermittelt und separat analysiert. Mit Ausnahme der gasbildenden Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel (eventuell auch Quecksilber) bilden alle anderen Elemente Verbrennungsprodukte, die an Schwebstoffen assoziiert sind, wobei Teilchengrößen von 5 nm bis 20  $\mu m$  überwiegen. Für die analytische Untersuchung von Stäuben werden zumeist Emissions-, Röntgenfluoreszenz- und Atomabsorptionsspektrometrie sowie Neutronenaktivierungsanalyse benutzt. Dabei ist besonders auf den Einfluss der Filtermatrix zu achten, und die Güte der analytischen Resultate hängt weitgehend von korrekter Probenahme ab.

Zur Abscheidung von Schwebstoffen aus der Luft haben sich als Alternativen auch elektrostatische Verfahren (analog den abwasserfreien Rauchgaswäschern mit Cottrell-Filtern) und die von Prof. Dieter Klockow (Universität Dortmund) eingeführten «Denuder»-Techniken bewährt.

Als neuere analytische Methoden der Staubuntersuchung empfehlen sich die Ionenchromatographie und die «Field Flow Fractionation» (FFF), eine von

Prof. J. Calvin Giddings (University of Utah in Salt Lake City) seit den 60er Jahren verfeinerte Technik zur Teilchengrößenbestimmung im Bereich von 1 nm bis 100  $\mu m$  Durchmesser.

Der schon in anderem Zusammenhang beschriebenen (vgl. *Chimia* 41 (1987) 202, 300) «Flow Injection Analysis» (FIA) kommt bei der Überwachung von Ökosystemen eine immer grössere Bedeutung zu. Ihre Vorteile liegen in der hohen Probenfrequenz und der Möglichkeit, selbst komplizierteste Probenaufbereitungsverfahren in die analytische Untersuchung zu integrieren. Sie wird deshalb sowohl zur Untersuchung von Proben aus der Luft als auch aus dem Wasser und dem Boden eingesetzt.

Natürlich lassen sich die in diesem Kolumnenbeitrag erwähnten gaschromatographischen Methoden auch auf Wasserproben anwenden, wenn eine für Flüssigkeiten geeignete Probenahmesonde zur Verfügung steht. Dr. Jean-François Erard (Ciba-Geigy AG, Basel) hat einen solchen Schnüffler nach dem Prinzip der Gasdiffusion durch Membranen konstruiert und erfolgreich zur Abwasserüberwachung benutzt.

Für die Untersuchung von wässrigen Systemen zeichnen sich neue Möglichkeiten durch Fortschritte auf dem Gebiet der Faseroptik ab. Laserinduzierte Fluoreszenz sollte hiermit zu einer Steigerung der analytischen Empfindlichkeit führen.

Die Instrumentalanalytik dient dem Umweltschutz, sie macht es überhaupt erst möglich, die Einhaltung von als richtig erkannten Normen zu kontrollieren und Streitfragen zu versachlichen. Gestützt auf die von der analytischen Chemie erarbeiteten Kenntnisse unserer Umwelt darf man behaupten, dass der grösste Beitrag zu ihrer Verschmutzung durch menschliche Ignoranz entsteht. Ein zeitloses Einsatzgebiet der Analytik sehe ich im Kampf gegen diese Ignoranz.

#### Reports from Conferences:

## Chemical Reaction Engineering



### ISCRE 10, Basel 1988

The Tenth International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE 10) took place from August 29 until September 1, 1988 in the European World Trade and Convention Center Basel. For the first time ISCRE was hosted in Swit-

zerland. The main goal of this series of symposia is to bring together experts from academia and industry from all over the world to review and discuss recent successes and problems in chemical reaction engineering (CRE). More than 415 participants from 26 countries attended this outstanding meeting.

The basic principles of CRE were formulated some 30 to 40 years ago. Since then this methodology played a definitive role in the rapid development of the petrochemical industry and commodity chemicals production. Quantitative treatment of physical transport phenomena coupled with chemical reaction has led to deeper understanding of complex problems and conspicuous improvements in design and control of chemical reaction equipment.

Over the years CRE methodology has also found important applications in various other production technologies.

Today the chemical industry worldwide seems to be in a transition period. The product palette is moving more and more from commodity chemicals to fine chemicals and high-value specialty products. New fields of activities for chemical engineers are rapidly developing in e.g. biotechnology, materials science, and energy technology. The chemical industry has to be restructured to respond to environmental constraints. New and effective strategies for the management of hazardous substances throughout their life cycles must be worked out. Last but not least, safety in the production, storage, and transport of chemicals has to be improved.

All these factors will result in changes in problem structures and in the field of activity of Chemical Engineers in the near future (cf. *Chimia* 42 (1988) 205).

The three symposium co-chairmen *John R. Bourne*, *Werner Richarz* (both from the Department of Chemical Engineering and Industrial Chemistry, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich) and *Willy Regenass* (Ciba-Geigy AG, Basel) therefore decided to put these new trends in the centre of the presentations and discussions during the ISCRE 10. For such a meeting Basel, as the capital of the Swiss chemical industry, was an ideal choice as the host city. Swiss chemical industry is traditionally based on the production of medium- to high-value fine chemicals. Being situated in a highly populated region, the industry has always maintained high standards in safety and environmental control. Consequently many of the participants from Switzerland have experience in solving problems which are only now gaining actuality in other parts of the world.

During the symposium general reviews on chosen themes were presented by seven plenary lecturers in the morning sessions and were followed by oral presentations on recent developments in the afternoon's parallel technical sessions. The full texts of the plenary lectures and the technical papers had been published in a special issue of «Chemical Engineering Science» (*Chem. Eng. Sci.* 43 (1988) 1723–2326) and sent to participants two weeks before the beginning of ISCRE 10. In addition to the plenary lectures, an «Education Panel» offered discussion on the impact of CRE's new interdisciplinary research and application areas on worldwide chemical engineering curricula. The essence of this discussion will be presented in *Chimia* in a separate article. The fourth day of the symposium was reserved for excursions to development and production facilities of Ciba-Geigy, Hoffmann-La Roche and Sandoz at various sites in and around Basel. These tours, which were fully booked out from the first day, provided the participants with an impression of the standards of the Swiss chemical industry in applying the principles discussed during the symposium in «real industrial life».

Three of the plenary lecturers came from industry, the others being outstanding members of different universities. Three plenary lectures illustrated the utilization of CRE principles in the manufacture of fine chemicals.

In his lecture «Design of Reaction Systems for Specialty Organic Chemicals» *Edward L. Paul* (Merck, Sharp & Dohme Research Laboratories, Rahway NJ, USA) illustrated with examples of complex reaction schemes selected from the pharmaceutical industry how chemical engineers can utilize their well-developed analytical tools for improving such processes. Only a close and interactive cooperation of chemists and chemical engineers in

understanding the reaction mechanism, designing an appropriate reactor, and finding out optimal operational conditions for high productivity coupled with a high selectivity can allow the chemical and the pharmaceutical industries to achieve multistep synthesis in an economic way. Such a process analysis has to include a thorough study of microkinetic and macrokinetic effects.

The importance of the contributions of chemical engineers in fine chemicals production was also emphasized by *Hermann Wiederkehr* (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel). He demonstrated with two examples how a reaction can be improved and how the environmental impact of an older process can be substantially reduced by utilizing chemical engineering knowledge. The first reaction studied was the synthesis of a key product in a new vitamin plant<sup>[1]</sup>. Here the starting material (a  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketone), the reaction type (addition of acetylene to a ketone), and the reaction product were fixed. In the classical operation metallic lithium is dissolved in liquid ammonia at  $-35^\circ\text{C}$  under normal pressure, then gaseous acetylene is added to produce the corresponding acetylide, which reacts with the ketone. The main disadvantage of this method is the use of high amounts of the valuable metal lithium. From the literature it was known that the catalytic ethynylation with alkaline hydroxides cannot be successfully applied to  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones. A careful analysis of this reaction revealed that such an ethynylation can be performed under pressure at temperatures near  $-10^\circ\text{C}$  with potassium hydroxide as a catalyst. Because of the instability of acetylene under pressure extensive safety investigations had to be undertaken to design the proper pilot apparatus. After modelling the reaction kinetics a cascade reaction column was designed for continuous production to reach a conversion above 90%. – In the second example it was demonstrated how, in the case of another similar ethynylation process which was performed with lithium acetylide, a thorough process analysis resulted in improving the yield and reducing the output of waste products by about 95%. In this modified process lithium is recycled and unused acetylene is recovered. The other waste gas components are burned to produce steam. All these process improvements could be implemented in an existing production plant.

In the third plenary lecture of this group *Man Mohan Sharma* (Department of Chemical Technology, University of Bombay) presented an overview on «Multiphase Reactions in the Manufacture of Fine Chemicals» with the aim of highlighting strategies which allow higher levels of conversions, higher selectivities, adaption of milder conditions for reactions, safer methods of operation, and simpler separations. As it was illustrated by *Sharma* with numerous examples from his own research

work and from the literature such improvement can often be achieved by conversion of a homogeneous liquid phase reaction to two-liquid phase reaction. The selectivity for the desired product can then be manipulated through the management of the macro- and microenvironment by the use of microemulsions, micelles, hydrotropes, zeolites, cyclodextrins or phase transfer catalysts. There are a large number of encouraging preliminary results showing the potential of such an approach. However for a better understanding and optimization of such processes much fundamental research work is needed. Furthermore, as it was pointed out later by Prof. *Sharma* on the Education Panel, the fundamentals of multiphase reactions should gain more emphasis in CRE curricula since such reactions are ubiquitous in the manufacture of fine chemicals.

In his plenary lecture *Jean-Marc Engasser* (Institut National Polytechnique de Lorraine, CNRS-ENSAIA-ENSIC, Nancy) presented the state-of-the-art in «Bioreactor Engineering: Design and Optimization of Reactors with Living Cells». His review deals with recent progress in the design, modelling, and control of biological reactors utilizing biocatalysts especially living cells. As it was demonstrated with several examples, the biochemical engineer can make use of the technologies and concepts developed in the field of classical CRE especially with respect to more physical aspects of mixing, mass and heat transport, and to the general methodologies of reactor modelling and computer control. But when designing bioreactors these concepts have to be properly adapted to the particularities of the biomaterials and living cells, not only including their capability to grow and to adapt to the reaction conditions but also to die. As it was pointed out by *Engasser* biotechnology is among the fastest-growing applied sciences of our time, but it must be recognized that today the scale-up and optimization of industrial fermentation processes still remains mostly empirical. For a more scientific approach, fundamental biochemical and physical data at different reactor scales and types have still to be collected. With respect to reactor automation further high priority research areas are the development of new sensors, estimators, and control algorithms. For the future success of biochemical engineering a multidisciplinary approach is essential which integrates the newest knowledge and techniques of biology and chemical engineering. At the end of his lecture Prof. *Engasser* made some remarks on the future impacts of biotechnology in the areas of health, agriculture, food, chemistry, energy, or environmental pollution control from the viewpoint of a technologist trying to maximize the efficiency of those processes without commenting on the ethical and ecological consequences of an uncontrolled development.

The topic of the plenary lecture of *John*

*Villadsen* (Department of Biotechnology, Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby) dealt with the more quantitative aspects of CRE: reactor modelling («Challenges and Cul-du-sacs in Reactor Modelling»). After giving a short chronological review of the highlights of this discipline *Villadsen* tried to show the actual problems and challenges in reaction and reactor modelling in different fields of applications like catalytic fixed bed reactors, gas-solid non-catalytic reactions, gas absorption with non-isothermal chemical reaction, and fermentation reactors. He sees the direction of future research in CRE modelling in «modelling of non-steady state systems». Besides the importance of dynamic experiments in the fundamental study of reactions it can also find practical usage in cyclic operations in the industry. Moreover, the dynamics of reactor operation are central to studies on safety problems.

The contributions of chemical reaction engineers to increase safety in the chemical industry was the topic of a further plenary lecture given by *Ruedi Gyax* (Ciba-Geigy AG, Basel). After presenting the basic characteristics of runaway reactions *Gyax* explained the role of chemical engineers in thermal and kinetic data evaluation and modelling of the desired and undesired reactions. After evaluation of the risk of a chemical reaction the chemical engineer should try to find out the best design alternative with the minimum inherent risk. This suggested approach for inherently safe design of reactions with potential thermal risks was illustrated by a process development study for an aromatic nitration. At the end of his talk Dr. *Gyax* has emphasized the importance of safety considerations as a management task and he recommended to the universities to teach the students to apply CRE principles not only for running reactors under operational conditions but also to understand their behaviour under failure conditions.

The closing plenary lecture was delivered by *Reuel Shinnar* (Department of Chemical Engineering, City College of New York, NY): «Thermodynamic Analysis in Chemical Process and Reactor Design». He expained through a number of examples how to combine thermodynamic analysis with the knowledge of kinetics to provide a powerful analytical tool for chemical reactor and chemical process design. A close analysis should reveal whether the thermodynamic constraints met by a design are due to the second law itself or are the consequence of other constraints, such as lack of suitable materials of construction or the lack of a proper catalyst. According to *Shinnar* the only confident way to circumvent an apparent constraint is to understand the nature of the real constraint. Thus thermodynamic analysis can show the directions for process and catalyst development and help in understanding the nature of catalytic or oscillatory processes. However, design itself is still an art and not a science. At the

end of his lecture *Shinnar* drew a short picture of the present situation of the chemical industry and CRE. Overviewing its development over a long time period he has the impression that CRE has reached maturity in its main application areas. However, the chemical industry has reached a transition period, where the raw materials are diminishing and the environmental constraints are becoming more and more limiting. To achieve fundamental breakthroughs, the young generation of chemical reaction engineers has to set itself high aims coupled with high risks in new research and application fields and not waste valuable time finding more elegant solutions to old and well-known problems.

After these provocative and very refreshing remarks of Prof. *Shinnar* the plenary sessions were closed by the presentation of ISCRE 11 which will take place in Toronto, Canada – July 8–11, 1990 – and for which the organization committee has chosen the motto: «New Horizons for Reaction Engineering».

The approximately 75 oral contributions were presented in eight parallel technical sessions: Modelling and Control; Biotechnology; Mixing; Special Reactor Systems and Chemicals; Emission Control and Recycling; Safety; Multiphase Reactors; Catalytic Reactors. As can be seen from the session titles, many topics overlap and the assignment of some interdisciplinary papers to a specific group was more or less arbitrary; a fact which caused some difficulties in the preparation of the individual time-tables of some participants. With only a few exceptions all the scheduled contributions were presented. Since the printed versions were available, the speakers could omit most of the detailed theoretical considerations and concentrate on the presentation of the main ideas and new results of their work. Deviating from the general scientific conference practice, no formal poster sessions were organized to avoid an overloading of the symposium with information. Only three research groups made use of the possibility to present posters in an informal way.

The individual sessions were successfully managed by the outstanding chairmen with professional competence and personal engagement. As usual at such international meetings the main problem was to keep to the strict time-table so that some interesting discussion had to be cut short before really starting. This lack of formal discussion could fortunately be compensated, at least partly, during the coffee breaks and during the social events.

To underline the importance of safety considerations now and in the future, besides the plenary lecture (*Gyax*, Ciba-Geigy) and the technical session «Safety» there was also a small exhibition of two types of reaction calorimeters developed in Switzerland by the companies Contraves and Mettler Instruments. These automated equipments are designed for evalu-

ating thermochemical data, but they are also extremely useful in studying and optimization of new processes.

Such a scientific meeting is burdened with two important difficulties. Firstly, as mentioned above, CRE is a mature general discipline with applications in various fields of engineering. As a consequence the participants form a very heterogeneous audience with a wide variety of scientific and professional backgrounds. It is thus difficult for the plenary lecturers to find the optimal level in their presentations, so that sometimes valuable lecture time was wasted by repeating well-known facts (*Engasser, Paul*). In other lectures recent developments in very sophisticated problems were briefly outlined without introducing the basic ideas (*Shinnar, Villadsen*). Because of the numerous parallel breakthroughs in various fields of applications there is also a great temptation to overfill the review lecture with a large volume of insufficiently structured information (*Sharma*). In the technical papers one has often the impression that contributions containing important breakthroughs in their specific areas are reserved for special scientific conferences with well-defined topics like biotechnology, mixing, or process control.

The second fundamental difficulty is to integrate the differing interests of university members with the practical expectations of the participants from the industry and to find a common language. From numerous discussions with participants from industry and academia I had the impression that the barriers hindering a real communication are higher than may generally be supposed. New theoretical models or novel scale-up criteria seem to find application in «real life» if they do not require too much specific information, which could be gained only by time-consuming experiments. It seems also necessary that the university members should be ready to cooperate with engineers from industry for the application of new ideas in daily practice. However, for such a fruitful cooperation it is also necessary for the representatives of the industry to reconsider the disadvantages of their accustomed policy of industrial secrecy.

Looking back to ISCRE 10 I must say, with the support of the outstanding Technical Papers Committee the three Co-chairmen *J.R. Bourne*, *W. Regenass* and *W. Richarz* have succeeded in reaching the goal of organizing a really stimulating meeting with high scientific quality.

Oemer M. Kut

[1] H. Wiederkehr, *Chimia* 40 (1986) 323.

**Colloquium:****Formation des Ingénieurs-Chimistes – Quelle Stratégie pour la France?****Mulhouse, 17–18 Novembre 1988**

Il a paru judicieux de s'interroger sur les spécificités de la formation des «Ingénieurs-chimistes» qui constituent la majorité des cadres des entreprises chimiques en France et de comparer cette formation à celles mises en œuvre par nos partenaires européens. L'objet de ce colloque est d'apporter des éléments de réponse aux questions que se posent les industriels et les universitaires français dans la perspective de l'ouverture totale des frontières des pays de la Communauté Européenne.

La formation actuelle des ingénieurs pour la Chimie: – est-elle en mesure d'assurer le maintien à long terme de la compétitivité de l'industrie chimique française? – donne-t-elle des atouts à ceux qui l'ont reçue pour le déroulement de leurs carrières dans les firmes chimiques dont les activités multinationales doivent se développer?

Sur le plan des connaissances, tous les aspects de la chimie moderne sont-ils appréhendés de manière satisfaisante dans l'état actuel des enseignements?

Il semble que les écoles d'ingénieurs-chimistes aient des programmes relativement peu différenciés. Cette situation est-elle souhaitable?

L'ouverture aux technologies modernes est-elle suffisante?

Seront abordées également:

- la «spécialisation»,
- la formation par la recherche.

Des universitaires français et étrangers responsables d'enseignement en chimie et génie chimique, des dirigeants de grandes entreprises chimiques européennes présenteront une série de conférences plénières et de tables rondes. Elles conduiront à des conclusions qui pourront constituer d'utiles recommandations pour faire progresser la formation et la compétitivité des cadres pour l'industrie chimique.

**Programme****Jeudi 17 novembre****Matin**

Ouverture du colloque. Les perspectives ouvertes par la chimie. Exposé des points de vue des dirigeants de grands groupes industriels et de représentants de la communauté scientifique.

**Après-midi**

- I. La formation des Cadres de l'Industrie Chimique en Europe. Description des schémas de formation en R. F. A., en Grande-Bretagne, aux Pays-Bas, en Italie.
- II. Le Diplôme européen.

**Vendredi 18 novembre****Matin**

Le système français de Formation:

- les classes préparatoires et l'entrée dans les ENSC;
- les Ecoles de Chimie et l'Enseignement universitaire;
- l'enseignement du Génie des Procédés;
- les spécialisations et la formation continue;
- la Formation par la Recherche;
- les Relations Ecoles/Industrie.

**Après-midi**

Table Ronde:

- exposés des rapporteurs;
- discussion avec l'auditoire;
- conclusions et recommandations.

Ce colloque est placé sous le haut patronage de Monsieur le Ministre de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur. Il se déroulera sous les auspices de l'Association Nationale pour la Recherche Technique, du Comité National de la Chimie, de la Société de Chimie Industrielle, de la Société Française de Chimie, de l'Union des Industries Chimiques, du Club Gay-Lussac – avec le concours de la Fondation de l'École de

Chimie de Mulhouse, de la Société Industrielle de Mulhouse, de l'Université de Haute-Alsace.

**Renseignements**

- Société de Chimie Industrielle  
28, rue Saint-Dominique  
F-75007 Paris  
Tél.: 45 55 69 46

**Fachtagung:****Umweltrisiko im Betrieb****Zürich, 17. November 1988**

Am 7. Oktober 1983 ist das Eidgenössische Umweltschutzgesetz vom Volk angenommen worden. In der Zwischenzeit sind verschiedene Verordnungen auf eidgenössischer und kantonaler Ebene in Kraft getreten. Die Verabschiedung der Störfallverordnung steht vor der Tür.

Das Ereignis von «Schweizerhalle» vom 1. November 1986 und weitere Störfälle in der Zwischenzeit haben die versteckte Existenz solcher Bedrohungsarten für Mensch und Umwelt ins Bewusstsein gerückt.

Die Gesetzgebung setzt Limiten dort, wo durch Prozesse und potentielle Gefahren Mensch und Umwelt nachhaltig geschädigt werden können. Jeder Betrieb sorgt zudem im eigenen Interesse dafür, Verluste aller Art möglichst zu vermeiden. Ohne Zweifel können aber Umweltschutz und Wirtschaftlichkeit zu Zielkonflikten führen. Aufgabe der verantwortlichen Mitarbeiter im Betrieb ist es, einerseits organisatorische und technische Massnahmen zu entwickeln, welche den Zielkonflikt vermindern oder aufheben, ohne das Mass der Verantwortung zu verlieren, welches dem Betrieb gegenüber geschuldet wird.

Die Fachtagung «Umweltrisiko im Betrieb» steht unter dem Patronat der SSI, Schweizerische Vereinigung unabhängiger Sicherheitsingenieure und -berater. Sie orientiert über den aktuellen Stand des Umweltschutzes sowie über die Risikobewältigung im Betrieb. Das Programm umfasst im ersten Teil Grundsatzreferate von namhaften Behördenmitgliedern. Am Nachmittag referieren SSI-Ingenieure und -Chemiker z. B. über Abfallbewirtschaftung, Lösungsmittelrisiken und deren Bewältigung, die Vollzugssystematik und den möglichen EDV-Einsatz in der Praxis eines Betriebes.

Die Tagung richtet sich an die Geschäftsleitung, technische Direktoren, Betriebsleiter, Umwelt- und Sicherheitsbeauftragte sowie Behördenmitglieder und -berater im Umweltschutz.

- SSI  
Postfach 4018  
CH-3001 Bern

**Personalia****Geburtstage**

*Duilio Arigoni*, Dr. sc. nat., Prof. für Spezielle Organische Chemie an der ETH Zürich, feiert am 06.12.88 den 60. Geburtstag.

*Roger Lauffenburger*, Dr. Ing. Chem., Basel, Mitglied des SChV, feiert am 17.11.88 den 80. Geburtstag.

*Gianfranco Schubiger*, Dr. Ing. Chem., La Tour-de-Peilz, Mitglied des SChV, feiert am 11.12.88 den 65. Geburtstag.

**Mitteilungen des Schweizerischen Komitees für Chemie – Comité Suisse de la Chimie (CSC)****International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Committee on the Teaching of Chemistry (CTC)**

IUPAC is formed of about 70 different commissions and committees, each one in a well defined domain of chemistry. The Committee on the Teaching of Chemistry is one of these committees. It is made of 8 permanent members (Canada, France, India, Israel, Japan, URSS, USA, UNESCO) and national representatives from the countries interested in this activity. The Swiss delegate was Prof. Dr. *Georges Wagnière* up to 1985, and is presently the undersigned.

CTC has regular meetings once a year in summer. The last one happened in Lisboa, on 29–30 August 1988. The most important points presented and discussed at this meeting will now be discussed in some detail.

**1. Formation of Chemistry Teachers**

In many countries no real courses in chemical education or chemical didactics are given to those students who want to become chemistry teachers at the middle or high school level. Many universities or faculties of sciences have neither professors nor courses for those future teachers. The following data show first the number of universities for each country where chemistry is taught, and second the number of universities having chemical education departments or courses: Austria 6/4, Federal Republic of Germany 44/44, Italy 22/2, USA 150/about 100, Japan 98/32, etc. In Netherlands, there are 9 universities, but they are grouped in 3-clusters for all educational purposes. CTC strongly recommends to develop chemical education courses in the universities where no such courses are given yet.

**2. Integrated Courses in Chemistry**

In the late seventies, there have been many attempts to introduce integrated courses in chemistry at the university level all over the world. For example, inorganic + organic + physical chemistry was taught altogether. Apparently these attempts have failed (except two or three points like McGill, Montreal, or South Africa) due to disinterest, lack of appropriate staff, talents, and time needed for the necessary cooperation between colleagues.

**3. Courses about History of Chemistry**

A world-wide survey shows that the history of chemistry is usually not introduced in the curriculum, except in DDR and South Africa. This subject is left to each professor's initiative. Books dealing with it have been recently published in Belgium, China, and Argentina. In the USA a Center for the History of Chemistry, called Beckmann Center, was established in 1982.

**4. Improving the Image of Chemistry**

Everybody agrees that more should be done to improve the image of chemistry, which is not very good in the public. Interesting initiatives in this respect have been tried in many countries. The most important ones are summarized in the following:

- A special Chemistry Day (National Chemistry Day) has been organized in Argentina, Ireland, Netherlands, New Zealand, South Africa, and USA, with Science Fairs, Open Days in industry firms, visits of labs, etc.
- Radio and TV shows in chemistry were presented in Argentina, Canada, and the Federal Republic of Germany.
- Scientific journals for non-specialists (children, or general public) are printed in India and USA.

The effect of these campaigns is difficult to evaluate.

#### 5. International Chemistry Olympiad

This annual competition has now been organized for 20 years. Each country may send 4 among its best pre-university students in a one-week competition in chemistry. Gold, silver, and bronze medals are given as a reward to the best results. In 1988 the Olympiad was organized in Helsinki and 26 countries took part. The best results were obtained by a Chinese, second an Eastern Chinese, third a Dutch girl.

As the level of the problems steadily increases every year, our CTC makes different propositions to cope with this problem. For example, a booklet should be given to the students with needed formulae. Furthermore secondary teachers should be involved when preparing the competition.

CTC is to prepare a list of forbidden chemicals and safety rules for the next Olympiads.

#### 6. International Newsletter on Chemical Education (INCE)

INCE is the official journal of CTC. It is published twice a year. No. 28, Spring 1988, was entirely devoted to the 1987 International Conference on Chemical Education, in Sao Paulo, Brazil. No. 29 will be published soon and is devoted to problems of safety in the lab. This Newsletter can be obtained free of charge by asking any IUPAC-CTC National Representative.

The main problem about the maintenance of this publication is money. One issue costs about US \$ 1000 which is paid by UNESCO in principle. But as

UNESCO's budget shrunk shortage of fund for INCE is to be expected in the future if no new funds are available.

#### 7. Microcomputers in Chemical Education

CTC has launched a vast enquiry to know the present status of the use of microcomputers in Chemical Education. This study is not finished yet.

#### 8. Low Cost Equipment

Lack of money is often the main problem that a teacher or an institution has to solve when planning to teach good chemistry in developing countries. Commercial instruments of chemistry are much too expensive for the majority of them. A pilot project for design and fabrication of low cost equipment was therefore initiated at Delhi University in 1979 by the CTC in collaboration with UNESCO.

An interdisciplinary team (chemists, technicians, students) has evolved in Delhi and has so far designed and built a wide variety of instruments with exclusively made-in-India components: pH-meter, colorimeter, thermometer, polarimeter, conductometer. The prices vary between US \$ 20 to US \$ 60. A spectrometer is in development. Spare parts and accessories are also joined.

The know-how has been disseminated through workshops, where chemistry teachers are trained to make and use the equipment. Twenty-nine workshops have already been organized all over the world, in India, Thailand, Malaysia, Australia, and then Brazil, Porto Rico, and even France, Germany and Denmark.

The success of this program is enormous. The enthusiasm shown by the participants in each workshop is such that quite often the students-teachers stay late at night to build more and more equipment. Another pleasing result is that many teachers hold similar workshops in their home country: a «chain reaction» is achieved.

The only drawback is that the authors of the whole program cannot follow their own program. Prof. K. V. Sané and his assistant cannot be all year long travelling across the world to help, explain, and develop new workshops any further. How to survive? Sané thinks of creating a sort of semi-commercialization. But this will increase the price of the equipment. Victim of his success he looks for new ideas about this problem.

#### 9. Chemical Education in Europe 1992

The Federation of European Chemical Societies's Working Party of Chemical Education (FECS-WPCE) held a seminar recently. It is reminded that after 1992 all diploma will be recognized as mutually equivalent in the European Community. This will be extremely important even for our country, Switzerland, which is out of this Community (cf. *Chimia* 42 (1988) 317).

#### 10. Next Meetings

The next International Conference on Chemical Education will be in Waterloo, Ontario, August 20-25, 1989 on the theme «Excellence in Chemistry».

The next CTC meetings will be August 14-15, 1989 in Lund, Sweden.

Maurice Cosandey

## Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

### Kontinuierliches Rezyklieren von hochwertigen Bioprodukten während der Fermentation

Das in situ sterilisierbare Biodruckfilter BDF ist für die Mikro- und Ultrafiltration in der biologischen Verfahrenstechnik konzipiert worden und erbringt höchste Leistungen bei der spezifischen Filtrierung und Aufkonzentrierung sowie beim Waschen oder Rezyklieren von Zellen, Zellteilen, Makromolekülen und anderen hochwertigen Bioprodukten. Der scherarme Filtrationsvorgang ist besonders zum Behandeln von empfindlichen Kulturen geeignet. Bei diesem Druckfilter bestehen Möglichkeiten zu Scale-up-Applikationen.

► MBR Bio Reactor AG, Werkstrasse 4,  
CH-8620 Wetzikon, Tel.: (01) 930 78 06.

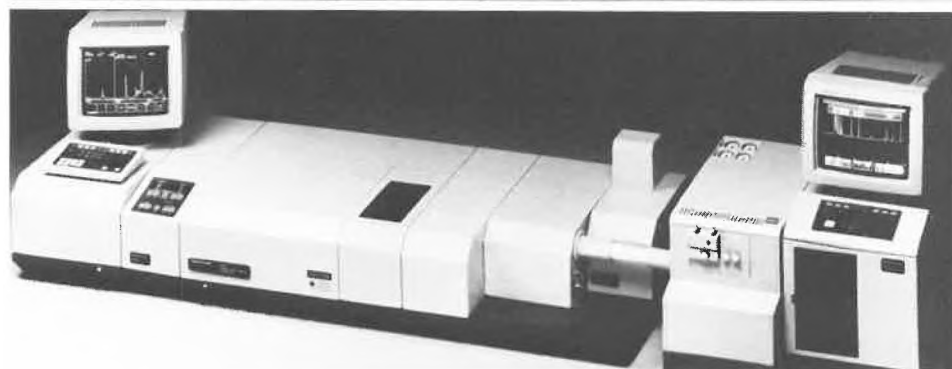
Leserdienst 51

### Hochleistungs-Schnittstelle für GC/FT-IR-Spektrometer

Perkin-Elmer hat für die FT-IR-Spektrometer der Serie 1700-X und die Gas-Chromatographen der Serie 8000 ein neues Interface auf den Markt gebracht. Dieses Interface ist in einem zusätzlichen Probenraum untergebracht, so dass der primäre Probenraum voll für Analysen zur Verfügung steht. Eine an den gekühlten MCT-Detektor angepasste «Light Pipe» und eine Hochtemperatur-Transferleitung mit geringem Volumen sorgen dafür, dass selbst im niederen Nanogramm-Bereich noch Spektren identifizierbar sind. Mit dem professionellen Computer Modell 7700 von Perkin-Elmer können damit GC/FT-IR-Methoden vollautomatisch durchgeführt werden.

► Perkin-Elmer AG, Kohlrainstrasse 10,  
CH-8700 Küsnacht, Tel.: (01) 913 31 11.

Leserdienst 52



## Wenn Sie sich auf Ihre HPLC verlassen müssen...

### Garantierte Reproduzierbarkeit in der HPLC mit LiChrospher®



Für die wichtigsten stationären Phasen in der HPLC geben wir ab sofort eine detaillierte Garantie für die Reproduzierbarkeit der chromatographischen Kenndaten.

Damit wird jeder Säulenwechsel für Sie nur noch zu einer Frage der Äquilibrierung. Zeitraubende Eluentenanpassungen und ständiges Optimieren entfallen!

Wir garantieren die Einhaltung von

- Kapazitätsfaktoren
- Selektivitätsfaktoren
- Trennleistungen für repräsentative Substanzen in realen Systemen in engen Grenzen

Urteilen Sie selbst über LiChrospher®

- 100 RP-8
- 100 RP-18
- 60 RP-select B

Unterlagen senden wir Ihnen gerne zu.

E. Merck (Schweiz) AG  
Reagenzien  
Fröbelstrasse 22  
CH-8029 Zürich  
Telefon 01/55 92 33

CHROMATOGRAPHIE  
**MERCK**

## Mikro-Dosierer

Was Stand der Technik im Bereich von Mikro-Dosiersystemen ist, zeigt Gericke mit dem GMD-60. Der patentierte Mikrodosierer arbeitet nach dem Ringnut-Prinzip und ermöglicht kontinuierliches, gesteuertes Dosieren von ca. 0.003 bis 10 L/h. Diese Mikromengen werden in Verbindung mit einer Präzisionswaage zum Abfüllen automatisch dosiert. Auch die präzise Dosierung kohäsiver, schlecht rieselnder Pulver ist in Kleinstmengen machbar. Der spezielle Antrieb gestattet Dosierintervalle ab 1 Sekunde Dosierzeit. Auf diese Weise lassen sich ganze Labor- oder Fertigungsabläufe automatisieren.

► Gericke GmbH, Max-Eyth-Strasse 1, D-7703 Rielasingen, Tel.: (07731) 5909.

Leserdienst 53



## Oberflächentechnik: Kunststoff- und Metallbeschichtungen

Je nach den für die Produktion von Bauteilen verwendeten Grundmaterialien und der gewählten *Kunststoffbeschichtung* lassen sich die Eigenschaften der Teile genau den Anforderungen anpassen. So lässt sich die Beständigkeit gegen Korrosion, Witterungseinflüsse, Oxidation etc. gezielt verbessern.

In Zusammenarbeit mit der chemischen Industrie wurden Materialien wie z. B. E-CTFE (Ethylenchlorotrifluorethylen) und PVDF (Polyvinylidenfluorid) erprobt, die beide hohe chemische Beständigkeit aufweisen. E-CTFE wird in der Chemie vor allem für Produktionsbehälter, Zentrifugen, Filternutschen, Vakuum-Trockenschränke, Vorlagebehälter usw. eingesetzt, PVDF zur Auskleidung von Behältern, Autoklaven, Schiebern, Pumpen und Rohren. Für manche Anwendungsgebiete werden Antihafteigenschaften gewünscht. Es gibt nur sehr wenige Substanzen, welche auf Antihafbeschichtungen aus PTFE, FEP und PFA kleben bleiben, was für viele Produktionsabläufe ein grosser Vorteil ist. Jeder Beschichtungsauftrag wird zusammen mit dem Auftraggeber genau geprüft, damit ein Material und ein Verfahren gewählt werden kann, das den Anforderungen optimal entspricht.

Auch *thermisches Metallbeschichten durch Flamm-spritzen, Lichtbogenspritzen oder Plasmaspritzen* empfiehlt sich manchmal zur Behebung von Werkstoffproblemen durch den Beschichtungsspezialisten.

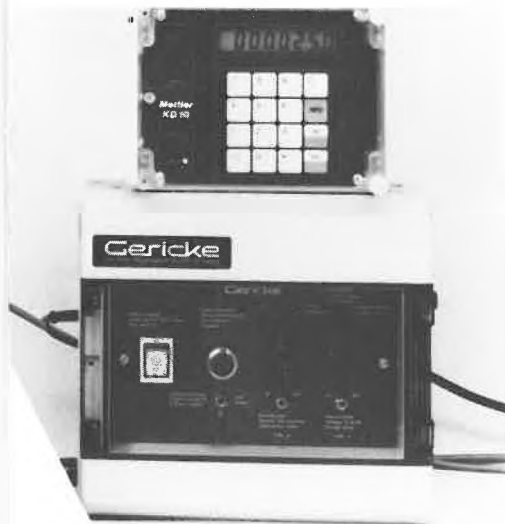
► Fritz Buser AG, Oberflächentechnik, CH-3428 Wiler, Tel.: (065) 452745.

## Chirale Phasen

Mit der ChiraSpher®-Produktlinie ist es Merck gelungen, die hervorragende Enantioselektivität von organischen Polymeren wie Polyacrylamid und Polymethacrylamid mit der hohen Druckstabilität von Kieselgel zu verbinden und somit einen Einsatz dieser Adsorbentien in der HPLC zu ermöglichen. Hohe Trennkapazität und hohe Trenneffizienz zeichnen diese Produktlinie aus. Die Bindung der Polymerschicht an die Kieselgeloberfläche ergibt eine einzigartige Bandbreite von unpolaren bis polaren organischen Elutionsmitteln.

► E. Merck (Schweiz) AG, Reagenzien, Fröbelstrasse 22, CH-8029 Zürich, Tel.: (01) 55 92 33.

Leserdienst 55



## Datensystem Modell 450 neu mit Multitasking I

Wie alle Module des HPLC-Systems 400 besticht das Modell 450 durch seine Bedienungsfreundlichkeit: Die Window-Technik ermöglicht die Bedienung ohne zeitraubende Einführung. Automatisch erledigt das Datensystem den aufwendigen Vorgang der Optimierung der Integrationsparameter. Ebenfalls automatisch erfolgt die Datenaufnahme im optimalen Messbereich (Autorange). Auf diese Weise wird viel Speicherplatz gespart. Müssen sie den neuesten Vorschriften entsprechen, so können die Chromatogramme dokumentenecht auf einem Nadeldrucker ausgedruckt werden (kein Thermopapier).

► Kontron Instruments AG, Bernerstrasse Süd 169, CH-8010 Zürich, Tel.: (01) 435 41 11.

Leserdienst 56



## 3er-Pack

Wenn Sie Ihre HPLC-Analytik noch preiswerter machen wollen...



nutzen Sie unser Angebot für LiChroCART®-HPLC-Kartuschen im

### 3er-Pack

zum sensationellen Preis von SFr. 345,-

Wenn Sie sich trotzdem nur verlassen wollen auf HPLC-Säulen mit einer sauber

### dokumentierten Leistung

und zusätzlich die Garantie für

### reproduzierbare Selektivität

von Batch zu Batch erwarten und auch noch optimale

### Stabilität

für lange Standzeiten und hohe Sicherheit im Routinebereich haben möchten – dann liegen Sie mit unserem

### 3er-Pack

genau richtig!

Erschließen Sie sich mit MERCK eine neue Preis-Leistungs-Dimension für HPLC-Säulen.

Fordern Sie ausführliche Unterlagen zu unserem Säulen-Sortiment, zur Reproduzierbarkeits-Garantie oder zu unserem Zubehör (neue manu-CART®-Halterungen!) an.

E. Merck (Schweiz) AG  
Reagenzien  
Fröbelstrasse 22  
CH-8029 Zürich  
Telefon 01/55 92 33

CHROMATOGRAPHIE  
**MERCK**

**Gasanalyse «vor Ort»**

«Altlagerungen» und «kontaminierte Standorte» zählen heute zu den Gefahrenquellen für unsere Umwelt. Es gibt zahlreiche Verdachtsflächen, deren Gefahrenpotential untersucht werden muss. Dabei ergibt die Analyse der Bodenluft ein wichtiges Bewertungskriterium. Zur Vermeidung unnötigen Aufwands empfiehlt sich ein abgestuftes Vorgehen. Bevor aufwendige Laboruntersuchungen durchgeführt werden, sollte die Konzentration der relevanten Gase vor Ort bestimmt werden. Dazu eignet sich das tragbare Gasanalysensy-

stem QAS 100 von Leybold. Neben den Konzentrationen der typischen Hauptkomponenten CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> werden mit ihm gleichzeitig die der halogenierten Kohlenwasserstoffe (FCKW) und der Kohlenwasserstoffe (KW) gemessen. Die Ergebnisse sind die Entscheidungsgrundlage für weitere Massnahmen.

► Leybold AG, Bonner Strasse 498, D-5000 Köln 51, Tel.: (0221) 347-1168.

Leserdienst 57



**Wir fertigen für Sie:**

- Prototypen
- Versuchsvorrichtungen
- Apparate und Geräte in Einzel- und Serieausführungen

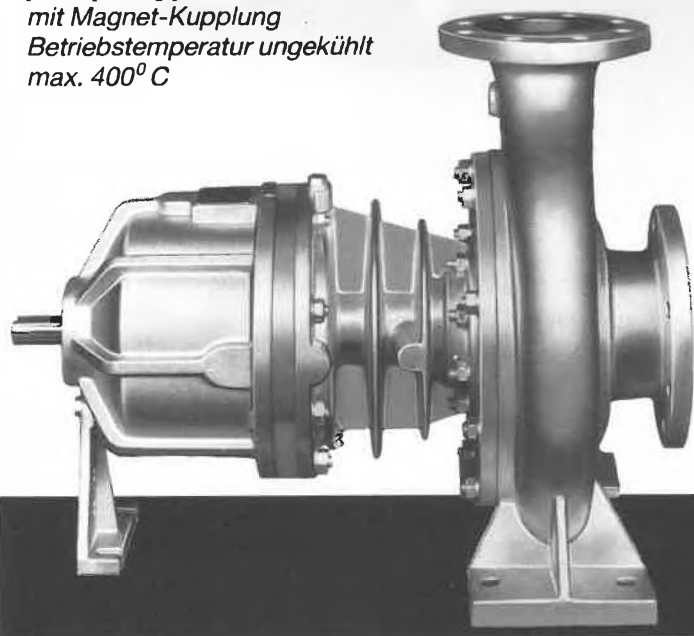
Wechsler, CH-4127 Birsfelden-Basel Tel. 061 - 42 09 49  
Feinmechanik und Apparatebau — Laborapparate

Leserdienst Nr. 15

**Für eine bessere Lösung Ihrer Pumpprobleme**

# DICKOW PUMPEN

**DICKOW-Thermalölmwälz-pumpe Type NMW mit Magnet-Kupplung**  
Betriebstemperatur ungekühlt max. 400° C



Jetzt auch in hermetisch dichter Ausführung mit Magnet-Kupplung, ohne Wellendurchführung zur Atmosphäre, mit verschleißfester pumpenseitiger SiC-Lagerung. Wartungsfrei, leckagefrei zur Förderung giftiger, explosiver und allgemein gefährlicher Medien.

DICKOW-Pumpen überzeugen mit ihrer Leistungsfähigkeit Anlagenplaner, Kostenrechner und Betreiber.

**zuverlässig – vielseitig – leistungsstark**

**SAWA Pumpentechnik AG**  
CH-8205 Waldkirch SG  
Telefon 071 98 12 55 Telex 719 205

Leserdienst Nr. 16

**ERWEITERTES  
EDITORIAL**

**TOPICAL  
COMMENTARY**

# Photosynthesis Returns to Chemistry

Robert C. Ford\*

Pioneering chemists such as *Joseph Priestly* and *Julius Robert Mayer* would have applauded the Nobel Prize committee's decision to award this year's chemistry prize to the three German researchers *Johann Deisenhofer*, *Robert Huber* and *Hartmut Michel*. For the work on resolving the structure of the photosynthetic reaction centre of purple bacteria finally brings the subject of photosynthesis back into the realms of chemistry where *Priestly*, *Mayer* and other early chemists originally attacked it. *Mayer's* definition of photosynthesis as the conversion of light energy into chemical potential is still as valid today as it was in 1845. What the Nobel Prize winners have managed to do then, albeit almost one and a half centuries later, is to fill in the molecular details of how this energy conversion takes place.

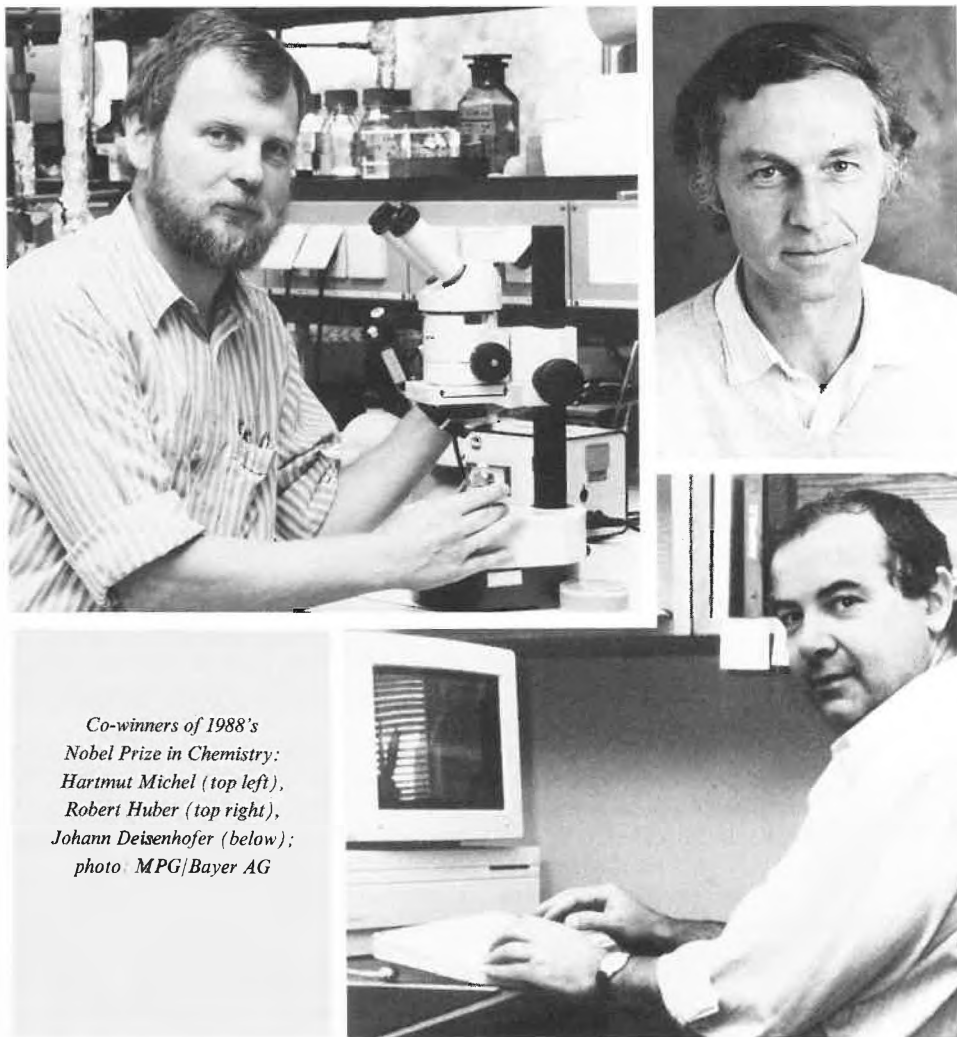
## Light into Chemistry

What is a photosynthetic reaction centre?

It is a complex assembly of protein, pigment, and redox components. In the reaction centre light excitation energy is trapped and used to bring about a stable separation of positive and negative charge.

How does the charge separation give rise to energy which can be used by living organisms?

The oxidized and reduced components of the reaction centre drive further electron transfer through a series of other redox proteins which either recycle the electrons, or use them to reduce oxidized compounds such as carbon dioxide. In both cases, however, the electron transfer is coupled to proton uptake and release in such a way that a net vectorial transfer of protons occurs. The system is located in a membrane composed of a bilayer of lipid molecules. The membrane encloses a space (either the cell or a part of the cell), and the transfer of protons occurs across the membrane from



*Co-winners of 1988's  
Nobel Prize in Chemistry:  
Hartmut Michel (top left),  
Robert Huber (top right),  
Johann Deisenhofer (below);  
photo: MPG/Bayer AG*

one space to the other so that a stable gradient of protons (i.e. a pH gradient) is built up when light energy is given to the system. This pH gradient can be dissipated through a further membrane-located protein complex which couples the proton release to the formation of a high-energy phosphate bond in a molecule (adenosine triphosphate) which is the universal energy currency for living organisms.

Despite considerable evolutionary pressure for high energy conversion efficiency, the complete process from light through to adenosine triphosphate is not particularly efficient, a fact which is hardly surprising

considering the complexity of the system. However, nature has brilliantly succeeded in optimizing the initial photochemistry. The quantum yield of the charge separation occurring in the reaction centre is found to be extraordinarily high, approaching 100%. Thus the work of the Nobel prize-winners in resolving the structure of a reaction centre has huge significance for photochemistry research and, in practical terms, in the future design of solar energy collection devices.

What the München group have resolved is the arrangement of the electron transfer components and how they are bound to

\* Correspondence: Dr. R. C. Ford  
Abteilung Biophysikalische Chemie  
Biozentrum der Universität Basel  
Klingelbergstrasse 70  
CH-4056 Basel

amino acid residues in the reaction centre. The structure published was at a resolution of 2.9 Å ( $2.9 \times 10^{-10}$  m) where individual atoms cannot be determined, but the amino acid chains and the large electron transfer components can be fitted into the electron density map. The structure at a resolution of 2.3 Å is now solved, and this should be published in the near future. At this resolution, the position of small components such as individual bound water molecules can be determined, and weak electron densities for previously missing components of the system have been found. With the 2.3 Å structure, the theoretical photochemists will fine-tune their models in attempts to understand the high quantum efficiency of the process.

The work is equally important to a second body of scientists for a different reason: This is the first time that the structure of a large membrane protein has been determined. The many biochemists who work on membrane proteins have followed the project with great interest:

Would charged amino acid residues be allowed in the membrane-spanning region of the complex? (Answer: Very few, and probably only in the uncharged form).

Would specific amino acid residues be found at the junction between lipid and protein or between hydrophilic and hydrophobic regions of the complex? (Answer: Tryptophan residues cluster at the edges of the membrane-spanning region, otherwise no information yet).

Would the membrane-spanning part of the complex be formed by helical chains of amino acid residues crossing and re-crossing the membrane, as predicted from the amino acid sequence? (Answer: Yes, but the helices are not perfectly perpendicular to the membrane plane, and the lengths of the helices are different).

The list of such questions is long, but they are of considerable importance in a wide range of disciplines from medicine through to biophysics. Caution should be exercised, though, in extrapolating too much information from one, rather specialized membrane protein complex, since there is good evidence that other membrane proteins could have a radically different form. For example, the outer membrane protein «porin» of the bacterium *Escherichia coli* has an amino acid composition similar to a water-soluble protein, has no extended regions lacking charged residues, and measurements based on spectroscopic methods suggest that the protein lacks helical structure.

#### History of the Prize-Winning Work

The story begins in 1980 with the publication of two separate reports of three-dimensional crystals of membrane proteins.

One, written by *Hartmut Michel* and *Dieter Oesterhelt* (then at the Universität Würzburg) described the crystallization of a light-driven proton pump called bacte-

riorhodopsin<sup>[1]</sup>. The other was by *R. Michael Garavito* and *Jürg P. Rosenbusch* (Biozentrum der Universität Basel) who had crystallized the outer membrane protein, porin, from *E. coli*<sup>[2]</sup>. Both were proteins which could be thought of as very good candidates for crystallization since they both can form two-dimensional crystals in lipid membranes. In the case of bacteriorhodopsin, the protein naturally occurs in two-dimensional crystalline sheets. Both reports described the use of the non-ionic detergent octyl glucoside. *Michel* invested a considerable effort into improving the bacteriorhodopsin crystals, but clearly there were major problems. The crystals were small and diffracted weakly to only 8 Å resolution. The techniques developed during this period, however, were to stand him in good stead later. At this point in time, the prospects for the porin project in Basel looked much better with large crystals which diffracted to about 4 Å resolution.

Two years later, the situation changed radically with the crystallization of a third membrane protein. *Michel* (now in München) had grown crystals of a membrane protein complex composed of four proteins, the photosynthetic reaction centre from the purple bacterium *Rhodospseudomonas viridis*<sup>[3]</sup>. Amazingly, the new crystals could diffract X-rays to a resolution of 2.5 Å, an impressive achievement, even for a water-soluble protein. The success of the crystallization seemed to lie in the stability of the protein in high concentrations of the detergent used (dodecyl-dimethylamine oxide) and also depended on the presence of a small amphiphile (heptan-1,2,3-triol). Surprisingly, this breakthrough report was rejected by Nature, the famous scientific journal, and was instead published in the *Journal of Molecular Biology*.

What led *Michel* to the relatively little studied purple bacterium *Rps. viridis*? In his description of the crystallization<sup>[3]</sup>, *Michel* wrote that after the attempts with bacteriorhodopsin, other proteins involved in photosynthetic reactions were considered. This organism in particular was chosen because it is unusual in that the reaction centres are found in hexagonal two-dimensional arrays in the native membrane. In these arrays, the reaction centres are packed with other proteins involved in collecting and transferring light energy, and *Kurt Mühlethaler* and his colleagues in Zürich showed that it is actually these latter proteins which make the contacts between repeating units. Thus, the behaviour of the purified reaction centre itself could have been completely different in the absence of its sheath of light-collecting proteins. As serendipity would have it, though, the choice was a brilliant success.

The race to produce the first structure of a membrane protein became more intense in 1983 when the group in Basel, still working on porin, published a paper showing that they could also obtain very good X-

ray diffraction to about 3 Å resolution<sup>[4]</sup>. Clearly, they were not too far behind the München group. Unfortunately the Basel group then encountered serious problems in obtaining crystals containing soaked-in heavy atom compounds and because of an unusually high symmetry. These problems have now been overcome.

In contrast, the work on the photosynthetic reaction centre continued rapidly with no great problems in obtaining heavy-atom derivatives. The electron density map at 3 Å resolution was published towards the end of 1984 in the now famous paper by *Deisenhofer, Epp, Miki, Huber, and Michel*<sup>[5]</sup>. The location of the electron transfer components was interpreted from the map, and this marked the beginning of the unveiling of the secrets of the reaction centre.

The polypeptide chains of the four protein subunits were traced in the electron density<sup>[6]</sup>, and after the amino acid sequences of the four protein subunits had been determined<sup>[7-9]</sup>, the individual amino acid residues could be built into the model<sup>[10]</sup>. The specific interaction between amino acid residues and electron transfer components now became clear.

#### Structure of the Reaction Centre

The four proteins composing the reaction centre are called the cytochrome subunit (Cy), the heavy (H), medium (M) and light (L) subunits. In overall shape, the complex resembles a dumb-bell (German: Hantel) with the two outer portions largely in the aqueous phases on each side of the membrane. These two hydrophilic portions of the complex are largely formed by the cytochrome subunit and the H subunit. The hydrophobic waist of the dumb-bell is built mainly from the light (L) subunit and the medium (M) subunit. The L and M subunits are related by a quasi two-fold symmetry axis (see Fig. 1).

To a large extent, the probable identity of the various electron transfer components had been previously determined by biochemical and spectroscopic analyses in various laboratories around the world, for a review see Ref.<sup>[11]</sup>. However, the structure immediately produced some surprises, the most interesting of which was the fact that there seemed to be two possible paths for electron transfer through the complex (called the A and B paths). The two paths are also related by the quasi two-fold symmetry axis which runs through the complex. Directly on the two-fold axis lies the «special pair» of bacteriochlorophyll molecules which is known to be the primary electron donor in the system. The flat macrocycles of the two molecules are almost parallel, and partially overlap so that two pyrrole rings are stacked on top of each other. The probable consequence of this orientation is that the absorption peak of the pair is shifted to longer wavelengths (lower energy) thus allowing it to trap excitation energy migrating to it from the

shorter-wavelength absorbing pigments of the light-collecting proteins. The excited special pair donates an electron to a nearby bacteriopheophytin molecule (on the A path), apparently leapfrogging an «accessory» bacteriochlorophyll molecule which is closer to the special pair. Whether the electron transiently makes acquaintance with the accessory bacteriochlorophyll is still debatable. If it does, then it stays there for such a short period of time (much less than one picosecond) that its signature is undetectable with current instrumentation. After waiting for a few picoseconds on the bacteriopheophytin, the electron moves on to a quinone molecule (called  $Q_A$ ), which is also on the A path. It can remain here for up to a few seconds if necessary without recombining with the oxidized special pair.

In the crystallized reaction centre, the next component in the electron transfer chain was actually missing. The missing component was a second quinone molecule called  $Q_B$  (on the B path). The connection between the A and B paths seems to be facilitated by a protein-bound iron(II) atom which sits on the two-fold axis. The  $Q_B$  binding pocket was identified by soaking an inhibitor, terbutryn (a herbicide) into the crystals. This inhibitor was known to work by replacing  $Q_B$  in the reaction centre.

The oxidized special pair is reduced by

haem molecules which are bound by the cytochrome protein subunit of the *Rps. viridis* reaction centre (a water-soluble cytochrome does the job in other purple bacteria). The electron still sitting on  $Q_B$ , must wait patiently for a second photon to send down a second electron via  $Q_A$ . With the second reduction step, two protons are taken up from the aqueous phase to form the quinol. The fully reduced quinol can be released into a membrane-bound pool of quinone/quinol molecules which drives the rest of the electron and proton transfer chain as well as exerting an influence on a range of other redox reactions in the cell.

At this point in the scheme, the reaction centre begins to feel the influence of the outside environment. For instance if the organism receives too much light, or the organism is too well fed, then the quinone pool is largely reduced and hence  $Q_A$  and  $Q_B$  will stay reduced. Light now only produces a rapid internal shuttle of an electron to the bacteriopheophytin and directly back again in a few nanoseconds. Also, in the unusual event of the quinone pool going completely oxidized (perhaps through poisoning), then there are no electrons available for reducing the special pair, and again electron transfer ceases.

What is the significance of the B path? Although  $Q_B$  is actively involved in electron transfer, the electrons always come to it down the A path. The B path seems in

some way to be a relic of an earlier form of reaction centre and has lost its ability to carry electrons. Here then, is clearly a marvellous opportunity for theoretical chemists to study two almost identical potential electron transfer paths, one which works, and one which doesn't.

### Other Reaction Centres

The coordinates of the *Rps. viridis* reaction centre have been used to solve the structure of the photosynthetic reaction centre from the purple bacterium *Rhodospira rubra* which was crystallized in various laboratories in the USA around 1984. The two reaction centres are very similar, except that the *Rb. sphaeroides* form lacks the cytochrome subunit, and uses a slightly different kind of bacteriochlorophyll. In 1986 the first structure, at a resolution of 3.9 Å appeared in print<sup>[12]</sup>. In 1987 a structure at 2.8 Å resolution was published<sup>[13]</sup>. Importantly, information on the location of  $Q_B$  became available for the first time since it was not lost in the crystallization of the *Rb. sphaeroides* reaction centre. Crystals of photosynthetic reaction centres from other purple bacteria have now also been grown.

### The Future

Although the Nobel-prize winning team has split up, the work on the bacterial reaction centre is not yet finished. Hopefully the coordinates of the reaction centre will become available when the 2.3 Å refinement of the structure is published. Scientists worldwide await this rich source of information with considerable anticipation.

The emphasis is now turning towards the testing of the assumptions about the roles of specific amino acid residues in the reaction centre using modern DNA manipulation techniques. Mutants are created in which a small part of the DNA coding for the reaction centre is changed so that one amino acid is replaced by another. This work is already underway, in particular in the laboratory of Youwan at the Massachusetts Institute of Technology (MIT) in Boston where already a wealth of interesting mutants have been generated. In fact the production of mutants exceeds by far the capacity for full biophysical analyses.

Which will be the next membrane protein to be solved? Of the many exciting prospects around the world, perhaps the closest to completion is the porin project, the original contender for first place. The much-studied bacteriorhodopsin, on which Michel cut his teeth, still remains unsolved at atomic resolution, although much better crystals have now been prepared.

Is the subject of photosynthesis now a closed book?

On the contrary, it is the greatest discoveries which are still to come. In this respect, it should be pointed out that the

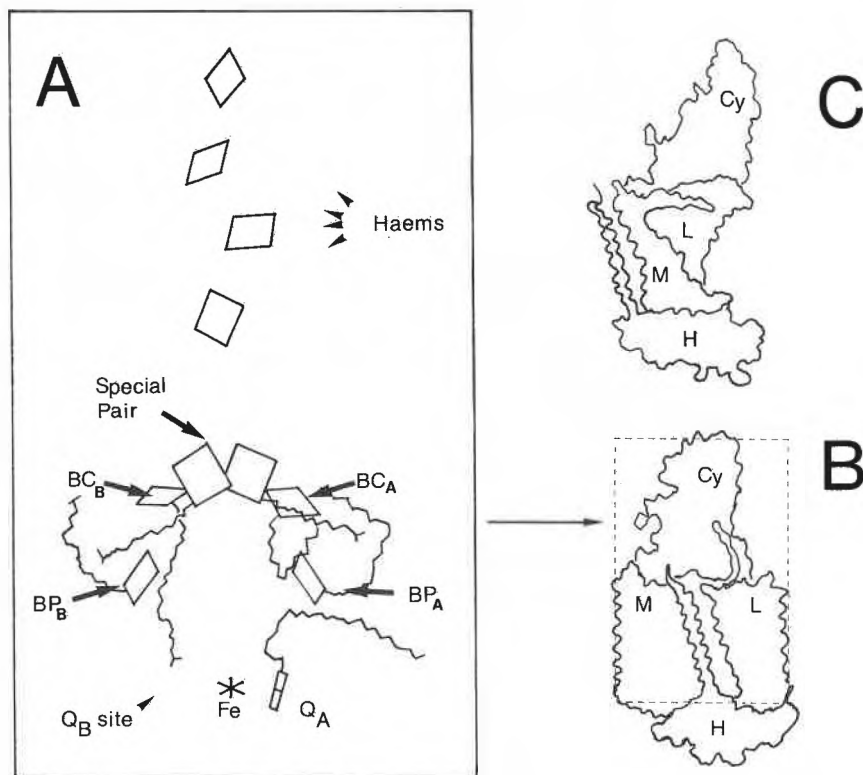


Fig. 1. The box A shows the arrangement of the electron transfer components in the reaction centre. The macrocycles are represented by squares and the phytol chains by jagged lines. Bacteriochlorophyll (BC), bacteriopheophytin (BP), and quinone (Q) molecules lie on either the A or B paths which are related by a quasi two-fold symmetry. – In the figures B and C, the overall shape of the complex is presented with the approximate positions of the four protein subunits. The drawing C represents the complex after a 90 degree rotation around the two-fold axis. To aid comparison, the outline of box A has been drawn onto figure B.

photosynthetic reaction centre of purple bacteria is rather a primitive machine when compared to its counterparts in plants (and cyanobacteria). Although it seems likely that the Photosystem II reaction centre found in plants has a structure which is based on the purple bacterial reaction centre, the chemistry carried out by Photosystem II is much more spectacular. For it is Photosystem II which brings about the photooxidation of water releasing oxygen, a process which must occur at redox potentials not encountered in any other biochemical process. The elucidation of the mechanism of this process is a great goal, and clearly, crystallizing Photosystem II will go a long way towards reaching it.

In plants a second type of reaction centre exists, the Photosystem I reaction centre, which uses different electron acceptors

to the purple bacterial reaction centre. It also has the specialism of carrying its own light-collecting molecules, about 70 chlorophyll and carotenoid molecules. Highly reducing potentials are produced by the Photosystem I reaction centre which are required for carbon dioxide fixation. This reaction centre was crystallized recently (in Basel<sup>[14]</sup> and Berlin<sup>[15]</sup>), and despite its large size, the prospects for structure resolution seem very good indeed.

- [1] H. Michel, D. Oesterhelt, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* 77 (1980) 1283–1285.
- [2] R. M. Garavito, J. P. Rosenbusch, *J. Cell Biol.* 86 (1980) 327–329.
- [3] H. Michel, *J. Mol. Biol.* 158 (1982) 567–572.
- [4] R. M. Garavito, J. Jenkins, J. N. Jansonius, R. Karlsson, J. P. Rosenbusch, *J. Mol. Biol.* 164 (1983) 313–327.
- [5] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H.

- Michel, *J. Mol. Biol.* 180 (1984) 385–398.
- [6] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature (London)* 318 (1985) 618–624.
- [7] H. Michel, K. A. Weyer, H. Grünberg, F. Lottspeich, *EMBO J.* 4 (1985) 1667–1672.
- [8] H. Michel, K. A. Weyer, H. Grünberg, I. Dunger, D. Oesterhelt, F. Lottspeich, *EMBO J.* 5 (1986) 1149–1158.
- [9] K. A. Weyer, F. Lottspeich, H. Grünberg, F. Lang, D. Oesterhelt, H. Michel, *EMBO J.* 6 (1987) 2197–2202.
- [10] H. Michel, O. Epp, J. Deisenhofer, *EMBO J.* 5 (1986) 2445–2451.
- [11] G. Feher, M. Y. Okamura, in R. K. Clayton, W. R. Sistrom (Ed.): *The Photosynthetic Bacteria*, Plenum, New York (1978), p. 331–384.
- [12] C.-H. Chang, D. Tiede, J. Tang, U. Smith, J. Norris, M. Schiffer, *FEBS Lett.* 205 (1986) 82–86.
- [13] J. P. Allen, G. Feher, T. O. Yeates, H. Komiya, D. C. Rees, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* 84 (1987) 6438–6442.
- [14] R. C. Ford, D. Picot, R. M. Garavito, *EMBO J.* 6 (1987) 1581–1586.
- [15] I. Witt, H. T. Witt, S. Gerken, W. Saenger, J. P. Dekker, M. Rögner, *FEBS Lett.* 221 (1987) 260–264.

# Metal Clusters: Between Atom and Bulk\*\*

Ernst Schumacher\*

and his present team:

Fritz Blatter, Martin Frey, Uli Heiz, Ursula Röthlisberger, Martin Schär, Arthur Vayloyan, and Chahan Yertzian

*The basic question of metal cluster research is the following: How do the macroscopic metallic properties – conductivity, optical lustre, chemical and catalytical reactivity, magnetism, malleability and ductility – evolve as a function of cluster size starting from the electronic states of the atom? It turns out that in a cluster of 20–40 atoms most of what we acknowledge as «metallic» is already fully developed. This is the reason why the beautiful chemistry of metal cluster complexes has not contributed to an understanding of the transition from the atom to the bulk: The chemical interaction of the ligands (e.g. CO, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, PR<sub>3</sub>) with the core of metal atoms dominates electronic and structural properties to the extent that the underlying laws of metallic conduct are completely masked. We have, instead, to investigate bare metal clusters. This is, however, impossible with the traditional tools of inorganic chemistry. High temperature methods, molecular supersonic beam technology, manipulation in vacuum systems, laser spectroscopy, mass spectrometry, and low (and high) temperature matrix isolation experiments are necessary. Furthermore guidance of the experimental work by quantumchemical calculations, molecular dynamics simulations, and the combination of the two are important because «chemical intuition» does not lead far in a field where chemical thinking has barely begun to develop: The molecular science of metals! – In this article we present the experimental environment of metal cluster work and then concentrate on the results available: stability of cluster sizes, selectivity of the heterometallic bond, electronic and magnetic properties from the atom to the bulk, insulator-metal transitions, size-dependent chemical and catalytic properties. Global, quantum-chemical and ab initio molecular dynamics models are discussed. This leads to the last question of chemical interest: Why do metal clusters not have shape, or if they do, how can it be determined?*

\* Correspondence: Prof. Dr. E. Schumacher  
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie  
Universität Bern  
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

\*\* After talk given at the fall meeting of the Swiss Chemical Society in Bern, October 21, 1988. Support of our research by the Swiss National Science Foundation (grant 2.348-0.86) is acknowledged.



*Ernst Schumacher: Born 1926 in Baden, Kanton Aargau. Studied chemistry at the Universität Zürich from 1945; Dr. phil. 1951 with thesis in physical-inorganic chemistry with Prof. Klaus Clusius. Research assistant 1951–1953. Postdoc 1954–1955 with H. C. Urey and M. G. Inghram, University of Chicago. 1955 Habilitation at the Universität Zürich in Inorganic and Physical Chemistry; 1957 Extraordinarius, 1959 Ordinarius and Head of the Institute for Inorganic Chemistry. 1962 Guest professor at the Chemistry Department of the University of California, Berkeley. 1964–1972 Research Director of Ciba-Geigy Photochemical in Fribourg-Marly. Since 1972 Ordinarius at the Institute for Inorganic and Physical Chemistry, Universität Bern. – He likes to think of himself as Professor of Chemistry since he has always tried to learn those fields of chemistry, physics, and mathematics which were relevant for his chemical research problems without recognizing the canonical obstacles between the disciplines. He has also served various research funding institutions, advisory committees of MPI's and scientific journals, and as consultant to several chemical and photographic companies. He has a honorary degree from the Université de Fribourg.*

## 1. Cluster Science

The evolution of the topological dimension<sup>[1]</sup> D from the atom with D = 0 to matter in bulk with D = 3 trivially passes through a state where D = 2, hence with «surface»-dominated properties. Most of cluster research is directly or indirectly concerned with the consequences of a non-

negligible 2-dimensional boundary or inhomogeneity of the observed system.

Clusters have first been defined by Robert Boyle<sup>[2]</sup> (Fig. 1) as «little primary concretions of minute particles not easily dissipable into such particles as composed them». We would now add the attribute of lacking closure, i.e. clusters differ from molecules or complexes by their ability to grow to arbitrary size provided a suitable environment is available supplying the «minute particles as composed them». This description implies unsaturation and reactivity. The preferred environment which strictly prohibits growth yet does not influence the already formed stable clusters beyond unshieldable electromagnetic effects is a very good vacuum. Hence this must be the medium for observing clusters as free particles unharmed by solvents, matrices, or ligands. However, once their properties established we shall not hesitate to expose them to all sorts of interactions in order to learn about size-dependent properties. Methods have been developed to make large quantities of clusters with narrow size distributions or nearly monodisperse particles. Their unusual properties give promise for new devices and materials, «cluster materials»<sup>[3]</sup>.

Since several years we have been interested in free metal clusters<sup>[4]</sup>. The motivation for choosing «concretions» of atoms from metallic elements is the intuition that metals more than any other category of matter should exhibit drastically changed properties compared to bulk when dispersed to the molecular level. Similar ideas have led others to form a large, very active community of scientists<sup>[5]</sup>. Apart from inorganic, physical, and theoretical chemists many come from condensed matter and metal physics, including theoreticians, and from corporate research<sup>[6]</sup>. Hence, the cluster field has served to bring together different disciplines with varying paradigms, a cause for stimulating exchange of ideas and also for lively controversies<sup>[7]</sup>.

Of course, there are other uses of the term cluster than the description given. Apart from the well-known metal cluster complexes<sup>[8]</sup> – ligand covered, usually highly symmetrical metal cores now advanced to the 5-shell icosahedron with 561 Au or Pd atoms (which shows «metallic» properties)<sup>[9]</sup> – any polynuclear moieties in crystals are called clusters, e.g. «heteropolyanions» like polyvanadates with distinct V<sup>IV</sup> and V<sup>V</sup><sup>[10]</sup>.

## 2. Metal Clusters

This term implies «metallic» character. A more accurate name would be «atom clusters from metallic elements» since the very question whether they are metallic and which observables would reveal this property is our first research object. Since Pauling's endeavours to give a chemical theory of the metallic bond<sup>[11]</sup> chemistry has left this field entirely to the condensed matter physicists. Most texts of quantum

*It seems not absurd to conceive that at the first Production of mixt Bodies, the Universal Matter whereof they among other Parts of the Universe consisted, was actually divided into little Particles of several sizes and shapes variously mov'd.*

Propof. 11. *Neither is it impossible that of these minute Particles divers of the smallest and neighbouring ones were here and there associated into minute Masses or Clusters, and did by their Coalitions constitute great Store of such little primary Concretions or Masses as were not easily dissipable into such Particles as compos'd them.*

Fig. 1. Two of the famous four propositions which Robert Boyle advanced in «The Sceptical Chymist», 1661, to build a scientific basis for chemistry as distinct from the «Spagyrist's hypostatical principles as they are wont... by the Alchymists». London, Cadwell, MDCLXI. Facsimile reproduction, Dawson, London (1965), p. 37–39.

chemistry do not even have a chapter on metals. At most they treat as a warm-up exercise the independent particle model in a 3-dimensional box with infinite walls, Sommerfeld's electron gas description of a metal which in pre-quantum times Lorentz had already anticipated. This is also one of the starting points for the metal physicist to treat a finite piece of metal. However, he then quickly chooses a much more convenient boundary condition: The periodicity of a 3-dimensional ideal lattice of atomic cores stripped of their valence electrons. This offers the possibility to solve Schrödinger's equation for the motion of the electrons in the reciprocal lattice and leads by virtue of the translational symmetry to the band structure of an infinite crystal<sup>[12]</sup>. Every sharp energy level of the  $N \rightarrow \infty$  assembled atoms has now spread to a finite width of  $N$  contiguous ( $\rightarrow \infty$ ) levels. These bands are separated by gaps or forbidden regions from their neighbours of different atomic parentage if required by symmetry restrictions. In this model metals are distinct from other solids in that they have a partially filled topmost energy band, the conduction band. At 0 K the highest occupied orbital, the HOMO, marks the Fermi level. Above this level a large number of infinitesimally separated empty levels exist which can be easily populated even at very low temperature. Since the orbitals are delocalized on the whole crystal the predominant single occupation of levels above and slightly below the Fermi level at finite temperatures creates electrons unblocked from the Pauli exclusion principle and hence with essentially no constraints on their motion. They are free to react e.g. to the force exerted by an external electric field. They also create the observed finite magnetic susceptibility, the so-called Pauli paramagnetism of metals since they tend to acquire an unbalance of  $\uparrow$  and  $\downarrow$  spins (Hund's rule).

This very successful theory has recently partially collapsed when it was discovered, that crystalline, quasi-crystalline, amorphous (glassy), and even liquid metals (all of the same chemical composition) exhibit similar metallic properties even though the range of «periodicity» is reduced from essentially infinity to two or three radial shells around a certain atom (in a statistical sense and not stable in time with liquids)<sup>[13]</sup>. Moreover, it appears to be tenuous to describe single atom «impurities» or the perturbations by the surface boundary in a small, finite piece of metal in the framework of a theory whose validity is strictly limited to a surface-less infinite ideally periodic structure. The same collapse of a paradigm happened when amorphous semi-conductors worked almost as well as the crystalline variety for which the theory applies.

Now, the transient «species» of aggregation in a liquid metal or the average scale of order in a glassy metal has a size of a dozen to several dozen atoms<sup>[14]</sup>, just the range in which we study metal clusters. Therefore, understanding clusters as building blocks and how they couple to form a macroscopic system becomes a central issue for the development of consistent models of the predominantly low-ordered (often high-surface) materials of our natural and technical environment. Obviously, this statement is not limited to metallic matter.

## 3. Making and Characterizing Metal Clusters

The simplest and best understood bulk metals are formed by group 1a and 1b (or 1 and 11) elements. From these and all other metals it has become easy to prepare clusters of practically any size. Their formation can be achieved by dispersion of the bulk or by aggregation starting with atoms. We concentrate on the latter methods: The creation of metal atoms

requires several chemical high-temperature techniques which become the more sophisticated the more refractory the metal is. For the low-boiling alkali metals, and for the 2b (12) group, then Mg, Yb, Sr, Eu and perhaps Mn (in the order of increasing boiling point), which all have a closed  $ns^2$  shell of the atom ground state, thermal vapourization of the bulk metal creates partial pressures of several dozen to hundreds of mbar at temperatures below 2000°C. This can be reached by conventional electrical furnaces with radiative heating and proper shielding of the capsules containing the metal(s)<sup>[15]</sup>. It is also possible to use chemical reduction of halides or oxides of a more volatile metal with a less volatile one. For example, very pure potassium beams can be produced with {KCl} and {Ca} granules since the product {CaCl<sub>2</sub>} has a much lower vapour pressure than K<sup>[16]</sup>. This economizes on the otherwise very expensive pure potassium. Finally there exist several thermolytical processes like dissociation of azides<sup>[17]</sup>, of oxides e.g. for Zn, Cd, Hg production, and other salts.

The atomic vapour now has to be induced to form the clusters. This may be realized as equilibrium process in a closed system in the presence of the condensed phase: The higher the temperature and thus the saturation pressure the more complex the gas phase species become. They can be extracted and probed by a small effusive hole. This *Knudsen* type cluster source has been mainly used for producing homo- and heteronuclear dimers of practically all metallic elements<sup>[18]</sup>. Some higher aggregates have been studied especially for Li and Na, Li, being the largest so far<sup>[19]</sup>. One important result from these experiments, not easily got from any other, is the enthalpy of formation of each cluster. The method runs into difficulties for larger clusters because the Knudsen condition for equilibrium effusion can no longer be fulfilled if the vapour pressure becomes too large: It requires that the probe orifice be small compared to the mean free path of the particles in the closed system and that the leakage does not change the equilibrium composition. The first condition is much more severe than the latter and prevents the study of clusters large enough to be really relevant for the main topics of cluster research, i.e. observing the transition from the atom to the bulk.

The main vehicle for free cluster studies is the supersonic nozzle beam: The nozzle is typically a small tube of between (0.01–) 0.05 to 0.4 mm diameter with a length comparable to the diameter. On one side of it is the atomic vapour with a stagnation pressure of a few hundred mbar, on the other a pressure of less than 10  $\mu$ bar. Under these conditions the device is a thermomechanical transformer: The nozzle throat forces a viscous mass flow at about the average thermal speed of the hot gas in the flow direction with only minor lateral motion. At the orifice this expands into the vacuum

retaining largely its linear momentum as mechanical forward thrust of a tightly peaked molecular beam. The small random lateral motion is equivalent to a very low temperature. Within the expansion zone pressure is high enough to create a large number of collisions between the particles. This leads to the aggregation of atoms and growth of clusters as long as the collision regime lasts, about 20  $\mu$ s or 2–3 cm of flight path. The collisions also create a broadening of the molecular beam which is corrected by applying «skimmers» and collimating slits in successive pumping stages. The adiabatic or isentropic expansion causes drastic cooling which induces supersaturation, nucleation, and then condensation of molecular droplets – to phrase the same events in thermodynamical terms. However, thermodynamic equilibrium is never obtained in this process. Control of the cluster formation is linked to the variables: throat diameter, stagnation pressure, nozzle geometry and the admixture of auxiliary («seed») gases, usually noble gases, which do not (normally) attach themselves to the metal clusters but take part in the expansion process and collisional cooling of the clusters *in statu nascendi*. Of course, nozzle beam expansion has been mathematically modelled and can be described in precise terms<sup>[20]</sup>. The mechanical motion of a beam

element is very much faster in the laboratory frame of reference than the average random motion of its particles with which a temperature and hence a sound velocity can be associated. Hence, the beam is supersonic with Mach numbers easily as high as 20 to 40. The supersonic beam has a number of uniquely pleasant properties: All its particles move approximately with the same velocity vector *independent of mass*, which creates a so-called collisionless environment (*Zare* et al.<sup>[21]</sup> discussed the validity of this assumption); the beam shows only a small divergence of the strong forward peak and thus offers a high particle density for experiments with the beam particles and at the detector located somewhere downstream. In Fig.2 a typical molecular beam machine for cluster formation, handling and detection is shown, and in Fig.3 the evolution of the mass spectra of sodium clusters is demonstrated when the Ar seed gas pressure in a constant vapour pressure of Na is continuously increased. We interpret the pattern in Section 5.

For a synthetic inorganic chemist<sup>[22]</sup> it comes as a shock that we are dealing here with a preparative device which does not allow (without additional hardware<sup>[23]</sup>) to obtain a single species of cluster. Instead we produce a large number of different particles forming a wide size distribution.

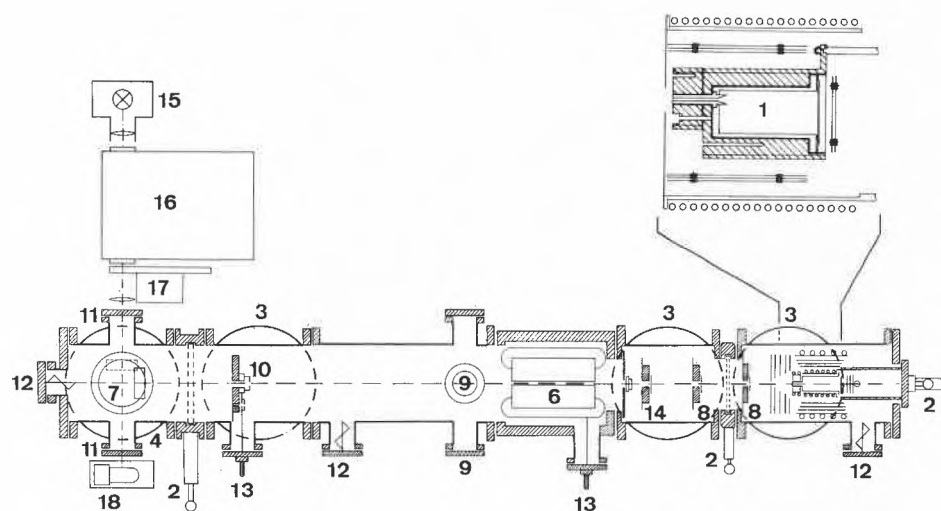


Fig. 2. Schematic of a molecular beam machine, used for metal cluster research<sup>[31]</sup>: 1) Metal source capsule in its radiative oven and shield. Left, the orifice with the separate nozzle heater. Tubes for thermocouples; 2) Flange assembly which carries the oven and electrical connections, separators; 3) 2000L Diffusion pumps for three differential pumping stages; 4) Cryopump in the last stage; 5, 6) Stern-Gerlach magnet, or electrical quadrupole, or mass spectrometer; 7) Cryostat with turnable sapphire target for matrix isolation at liquid He temperature; 8) Slit banks for collimation; 9) Optical windows for laser applications and detection of emission at right angles; 10) Langmuir hot wire probe for total beam intensity; 11) Optical path for measuring absorptions of matrix isolated species; 12) Ionization pressure gauges; 13) Electrical feed-throughs; 14) Electromagnetic beam chopper for phase sensitive detection of beam changes; 15) Light source, 16) Monochromator, 17) Light chopper, and 18) Photomultiplier: Spectral photometer for matrix studies. – We have two more beam machines, one for seeded and crossed beams, allowing the study of chemical and catalytical reactions, and one for dissociation experiments equipped with a reflectron, a TOF type analyzer. The three machines allow different sets of experimental studies all essential to understanding metal clusters.

This is, however, in the best of inorganic traditions: A solution system with many species of complexes can be precisely investigated, although only few or none of the components may be isolated unchanged from the equilibrium mixture<sup>[24]</sup>. In order to pursue our goal to learn about the properties of the single size particle in a molecular beam environment one uses ionization and mass spectrometric detection, i.e. a separation technique.

The philosophy then is to force any type of observation to modulate the mass spectrometric signal characteristic for only one species. Extracting the modulation from that signal reveals the signature of the property probed by the imposed interaction.

Applying this idea<sup>[25]</sup> we have learned in the last 10 years to measure among others

the following properties in a particle specific fashion:

- relative intensity, mass: This is the (trivial) information given by a straightforward MS scan. In this context the relation between MS *intensity* of an ion with  $m/z$  and *abundance* (i.e. partial pressure  $\propto$  concentration) of the neutral precursor is, however, far from trivial<sup>[26]</sup>. Ionization induced unimolecular dissociation can both enhance or diminish a

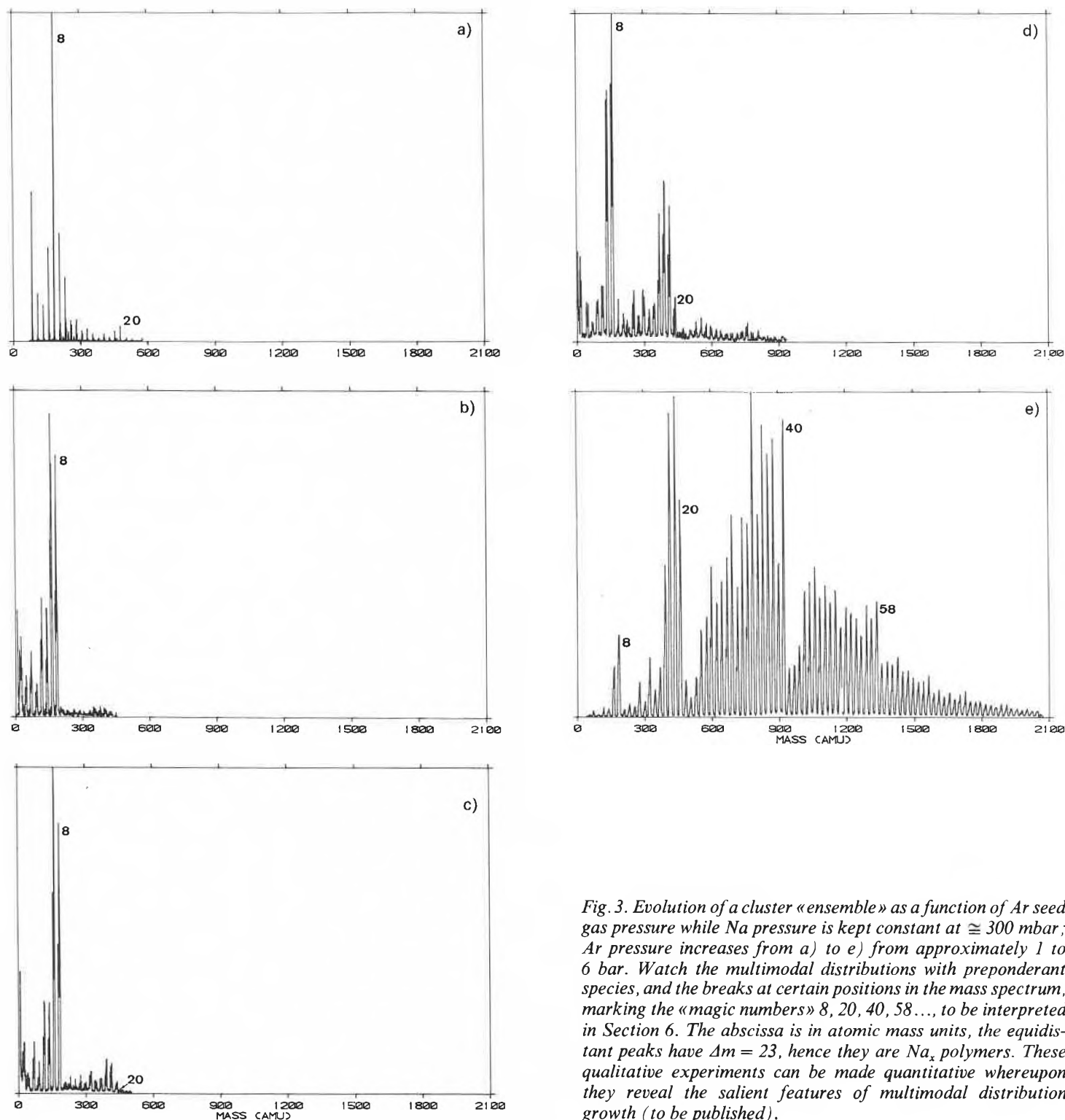


Fig. 3. Evolution of a cluster «ensemble» as a function of Ar seed gas pressure while Na pressure is kept constant at  $\cong 300$  mbar; Ar pressure increases from a) to e) from approximately 1 to 6 bar. Watch the multimodal distributions with preponderant species, and the breaks at certain positions in the mass spectrum, marking the «magic numbers» 8, 20, 40, 58..., to be interpreted in Section 6. The abscissa is in atomic mass units, the equidistant peaks have  $\Delta m = 23$ , hence they are  $\text{Na}_x$  polymers. These qualitative experiments can be made quantitative whereupon they reveal the salient features of multimodal distribution growth (to be published).

given cluster peak. Painstaking analysis of several cluster mass spectra obtained by varying the formation parameters is necessary to eliminate the grossest errors caused by this fact. Much of (metal) cluster literature contains naive interpretations of MS intensity patterns which have not been corrected for fragmentation;

- ionization potentials, electron affinities, and relative cross sections for these processes<sup>[27]</sup>;
- UV/VIS absorption and emission (e.g. LIF) spectra<sup>[28]</sup>;
- IR, Raman spectra<sup>[29]</sup>;
- photoelectron spectra<sup>[30]</sup>;
- magnetic and electric dipole moments<sup>[31]</sup>;
- electric polarizabilities<sup>[32]</sup>;
- individual cluster temperatures<sup>[33]</sup>;
- dissociation kinetics and thermodynamics<sup>[34]</sup>;
- photochemistry<sup>[35]</sup>;
- physi-, chemisorption, and -desorption kinetics and thermodynamics of various reactive and non-reactive molecules<sup>[36]</sup>;
- chemical reactions with non-metallic and other metallic species<sup>[37]</sup>.

This list of properties far exceeds the information one normally has on most species detected in an equilibrium solution mixture. However, one important property is missing here as well as in solution chemistry: the *structure* of the particles. No one has yet found a way to monitor electron diffraction of a molecular beam composed of a mixture of cluster sizes with particle specificity<sup>[38]</sup>. Electron or grazing angle X-ray diffraction and high-resolution electron microscopy both conventional and with the scanning tunnelling technique on solid *supported* clusters give information on the state of the cluster in a strongly perturbing environment<sup>[39]</sup>. Hence, they cannot reveal the «true» shape nor that of individual particles. Much weaker but similar reservations exist towards the structures modelled after EPR-experiments on clusters captured and frozen out in a low-temperature argon matrix<sup>[40b]</sup>. Our hope of obtaining structure information by analyzing the rotationally resolved electronic spectra has only come true to date for  $M_2$  and  $M_3$  particles (see Section 4). Of course, stable metal cluster complexes have been crystallized and X-rayed by the hundreds and produced beautifully bizarre structures. Unfortunately they bear practically no relation to what we indirectly have learned about the structures of free clusters. We will come back to the structure problem at the end.

Cluster generation from metals boiling above 2000 °C needs other high-temperature techniques: The most popular has become laser pulse evaporation from a slowly revolving metal rod or disk<sup>[41]</sup> (Fig. 4). This creates a hot metal vapour plasma which is quenched by a noble gas pulse, whereupon it nucleates and grows clusters. These are expanded through a nozzle into vacuum as above and then investigated similarly. This

technique allows to make clusters from any material including graphite<sup>[42]</sup>, B, Si, SiC, Ge, GaAs, Mo, and W<sup>[43]</sup>. We have used it to prepare highly active heterogeneous catalysts from group 8 elements<sup>[106]</sup>.

Other «high energy» techniques use fast atom or ion bombardment or sputtering of metal targets with noble gas ions<sup>[44]</sup>. These sources produce very hot, usually cationic clusters unless cooling by collisions and charge neutralization is applied. There is also no practical limit at what materials these methods may be directed.

There are several additional clustering methods in use. Among those the gas aggregation technique has ardent adepts: Vapours from a heated crucible are mixed into a cooled noble gas flow where they nucleate and grow clusters<sup>[45]</sup>. Many interesting first observations in the cluster field have been obtained with this source<sup>[46]</sup>.

Another aggregation technique is a variant of *Timms's* «atomic vapour synthesis» machine<sup>[47]</sup>: Atomic metal vapour is cocondensed with a noble gas onto a target usually < 10 K. Then the matrix is slowly heated by radiation which leads to the diffusion of atoms out of their cages. When they meet aggregation may ensue. It is difficult to control this process. The particles formed have first been analyzed by UV/VIS absorption spectroscopy. This has, however, not been very successful because beyond the dimer the superimposed spectra from unknown particle concentrations with unknown absorptions could not be sorted out. The observation is, of course, not particle specific<sup>[48]</sup>. In contrast, spectacular success was obtained with Raman- and especially ESR-spectro-

spectroscopy for  $M_3$  up to  $M_7$ <sup>[40b]</sup>. The odd numbered alkali metal clusters from Li, Na, and K have given the first structure determinations available today apart from the predictions based on electronic structure calculations (and electronic spectra of  $M_3$  in the gas phase), to be discussed in Section 4.

#### 4. Proof of the Molecular Nature of Small Metal Clusters

It may be overcautious to prove that there is nothing mysterious with small metal clusters beyond what chemistry and quantum chemistry have taught us about the nature of molecules. It is true that we have problems writing a Lewis electron pair formula for a perfectly stable particle like  $Na_3$  (!) or  $Na_4$ . However, we would not expect this to work anyway since these molecules are even more electron deficient than boron hydrides which also do not obey *G.N. Lewis*. Furthermore, these clusters cannot be bottled and sold and so don't belong to the category of commercializable stability for whose prediction the simple rules of chemical valency were originally invented<sup>[49]</sup>. Quantum chemistry has long transcended chemical bonding paradigms beyond the commonplace zeroth order models. Here is what one finds for the smaller clusters:

##### 4.1. Dimers

All possible 15 homo- and heteronuclear alkali metal dimers are (essentially) Lewis-type electron pair bonded systems with a  $^1\Sigma_r^+$  ground state giving a dissociation

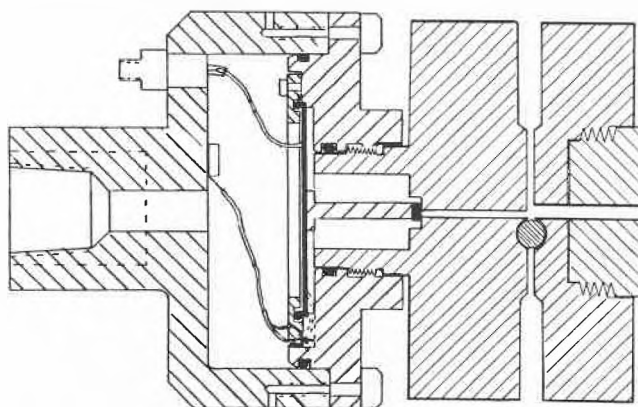


Fig. 4. Laser pulse evaporation source used for refractory metals with boiling point  $\geq 2000$  °C. In the right metal block we see the cross section of the round target rod which is slowly turned in a spiral motion. Vertical to it is the entry tube for the laser light to be focused on to that rod. The horizontal tube is blocked to the left by the pulsed valve which admits He at 3 atm from the left. To the right is the opening towards the vacuum system. During operation a gas pulse is generated by opening the valve for 0.1 ms, then the laser pulse evaporates a metal plasma into the gas flow which is rapidly quenched, nucleates, and grows clusters which are expelled at the right nozzle opening. Scale of the source  $\approx 5$  cm diameter. Special embodiments of the exit tube allow to attach a fast flow reactor to study microheterogeneous catalysis in the gas without the necessity to put the clusters on a surface. Pt clusters formed by this tool can be collected on  $Al_2O_3$  ceramics. They have shown hydrogenation activity more than 5000 times per Pt atom in comparison with the best industrial catalysts<sup>[106]</sup>.

energy  $D_0 = 1.06 (\text{Li}_2) - 0.45 (\text{Cs}_2)$  eV similar to  $\text{H}_2$  (but  $D_0 = 4.4$  eV!). The electronic spectra are also hydrogen-like. In Fig. 5 the first seven states of  $\text{LiNa}^{[50]}$  are shown.

State-of-the-art *ab initio* quantum chemistry by Meyer et al.<sup>[51]</sup> has produced Morse- (Klein, Rydberg, Rees or Dunham-) parameters for all dimers up to  $\text{K}_2$  which predict the experimental data to within  $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$  (where this unit is applicable): In addition to the ground state the term energies and ionization potentials of more than ten excited singlet and triplet states and their  $D_e$ ,  $B_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\alpha_e$ ,  $r_e$  constants, dipole moments for the heteronuclear dimers, spin densities, spin-orbit coupling constants, lifetimes of excited states, line-widths of spectral transitions, and other properties (like perturbed states by predissociation, avoided curve crossings, different *Hund's* coupling cases) are calculated to experimental accuracy. Sometimes Meyer tells the spectroscopists where they have made observational errors! However, this excellent agreement was only possible to achieve by explicitly treating the core electrons using an effective core polarization potential in an all-electron SCF/valence calculation including core-valence electron correlation. Any valence electron only calculation fails to account for even the crudest estimation of the properties of these dimers. The influence of the core-valence electron interaction is a (trivial but) not easily treatable difference between the alkali metal dimers and hydrogen. One consequence of it is the fact, that the «one-electron» bond in the homonuclear and in some but not all heteronuclear dimer cations is stronger than the electron pair bond of the neutral dimer<sup>[52]</sup>. Hence, the paradigm that a pair bond is about twice as strong as a (formal) one-electron bond, which is one of the fallacies learned by every chemistry student, is exactly true for hydrogen only! A second, more subtle, difference is obviously that the alkali metal dimers condense exothergically to a body-centered cubic (bcc) metal, if allowed to do so, while hydrogen molecules are not forming a metal even at the highest pressures probed so far ( $\approx 5 \text{ Mbar}$ )<sup>[53]</sup> (for modelling Jupiter's core metallic hydrogen is assumed). The main property to consider for this difference is the large  $1s-(2s)2p$  gap of 10.2 eV in the H-atom compared to the much smaller  $ns-np$  gap in the alkali metal atoms, 1.9 eV for Li and less for the others. A spectroscopic pearl has been found in  $\text{LiNa}$  (already known from  $\text{H}_2$  and recently observed in  $\text{Li}_2$ ): Through interaction with the heterolytic final state  $\text{Na}^+\text{Li}^-$  ion pair the neutral D-state shows a double minimum potential as seen in Fig. 5 with two quite different vibrational progressions.

In summary: *Alkali metal dimers* are now well known and understood molecules. Especially  $\text{Na}_2$  is in some respects even better investigated than  $\text{H}_2$  and has become, therefore, a prototype for a cova-

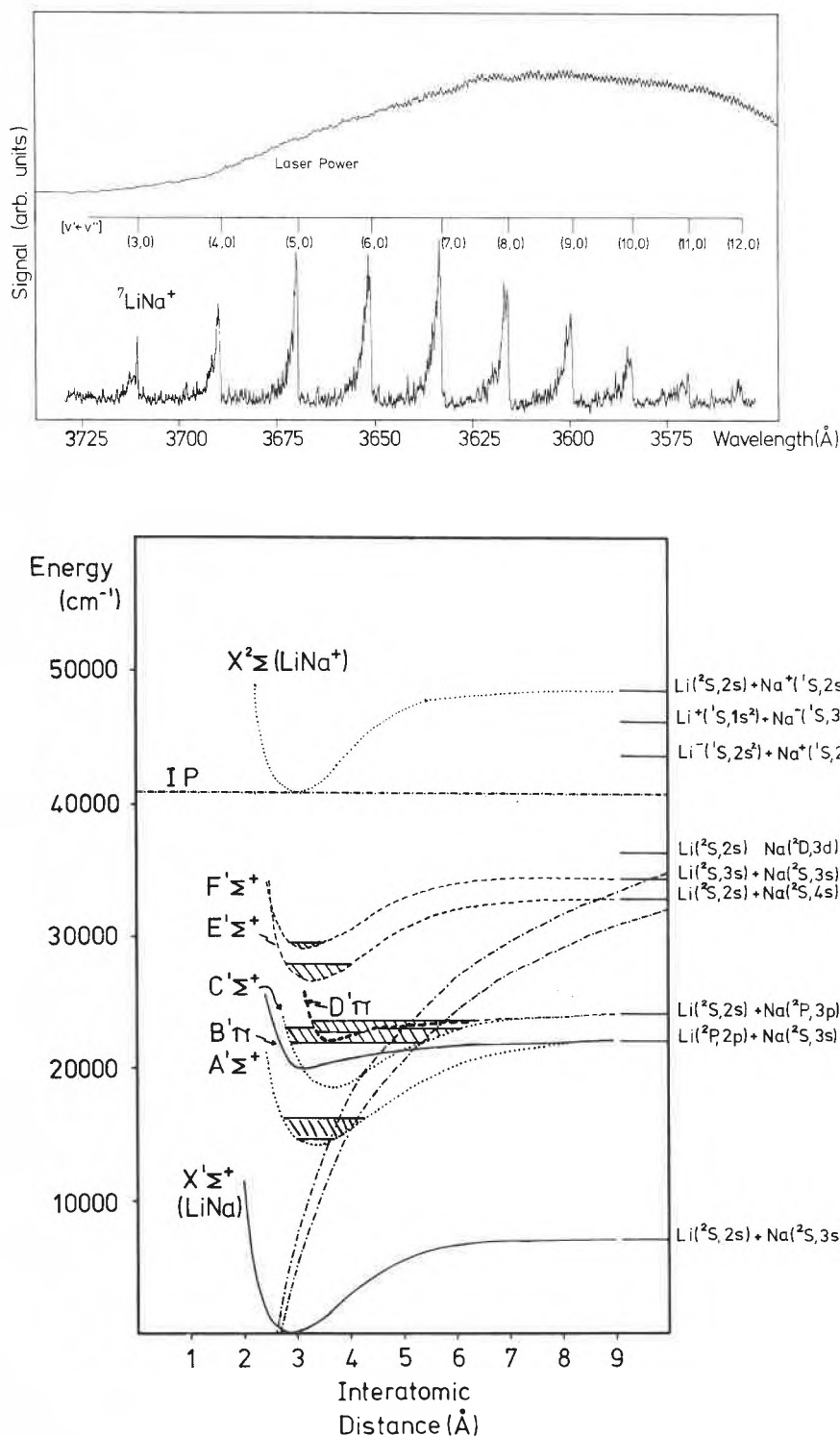


Fig. 5. Upper part:  $\text{LiNa}$  spectrum of the electronic  $E \leftarrow X$  transition showing a vibrational progression with partially resolved rotation measured in a molecular beam with many species  $\text{Li}_x\text{Na}_y$ ; particle specificity has been achieved by the two-colour, two-photon, one-photon resonant photoionization scheme as proposed and realized in Ref.<sup>[28]</sup>. The signal has been measured with a quadrupole mass filter. The spectrum is uncorrected for the wavelength-dependent laser power shown on top. – Lower part: The newly discovered electronic states of this interesting dimer. Note state D which shows a double minimum potential<sup>[50]</sup>.

lently bonded molecule. Its properties have a wider scope for generalization than those of  $\text{H}_2$ , because the constituent atoms have a core like all other elements except hydrogen. – *Alkaline earth metal dimers* are essentially non-bonded van der Waals aggregates,  $D_0 \approx 0.1-0.2$  eV, with a superficial analogy to the unstable  $\text{He}_2$ <sup>[54]</sup>.

*Transition metal dimers:* In jumping to the 3d transition metal dimers the first example with d-electrons is  $\text{Sc}_2$  formed from two  $(3d4s^2) \ ^2D$  atoms with  $D_0 = 1.13 \pm 0.2$  eV<sup>[55]</sup>. It appears that its ground state is a  $^5\Sigma_u^-$  state<sup>[56]</sup> which does not correlate with a dissociation limit of two  $^2D$  atoms, however. Hence, its forma-

tion induces s-d excitation and spin reorganization. After  $Ti_2$  with  $D_0 = 1.3$  eV and (probably)  $^1\Sigma_g^+$  and a stability optimum of  $D_0 = 2.5$  eV with  $^3\Sigma_g^- V_2$ , bond energy falls to  $D_0 = 1.6$  eV with  $Cr_2$  from two  $(3d^4s^1)7S$  atoms. Cotton predicted a hexupel bonded  $(d_{xz}\sigma^2 d_{yz}\pi^2 d_{xy}\pi^2 d_{x^2-y^2}\delta^2 s\sigma^2)$   $^1\Sigma_g^+$  ground state. This is consistent with some of the experimental information but not with the comparatively low stability which should be higher than that of  $V_2$ . The quantum chemistry<sup>[57]</sup> of this molecule proved to be a nightmare. After several abortive attempts with the generalized VB-method which only gave van der Waals molecules, the pseudopotential local spin density functional formalism came up with a satisfactory explanation of the experimental data<sup>[58]</sup>. As a consequence it became clear that Cotton's qualitative description of a hexupel bond is not entirely correct since it is not able to link the dissociation of the molecule to two ground-state Cr atoms. Above Cr there are more electrons than accessible bonding orbitals in axial symmetry can accommodate so filling of non- or anti-bonding orbitals leads to «lone pairs». However, the dominant change in comparison to Sc-Cr is the drop-out of the d-electrons from effective bonding which they manifest in the first four dimers.  $Mn_2$  ( $3d^54s^2$ ) $6S$  surprisingly is only a van der Waals molecule with a  $^1\Sigma_g^+$  ground state of  $D_0 = 0.23$  eV as if the two  $4s^2$  atom shells were essentially alone. The half-filled d-shell  $3d^5$  of both atoms decide to rest in weak antiferromagnetic coupling (i.e. form  $\downarrow$  and  $\uparrow$  spin non-bonding pairs) with a coupling constant of only  $9 \pm 3$  cm<sup>-1</sup>.  $Fe_2$  has a  $^7A_1$  ground state with 6 unpaired electrons and a single s-s  $\sigma$  bond of  $D_0 = 1.04$  eV. However, within an energy range of 0.5 eV of the ground state there are no less than 112 electronic states all arising from the interaction of two  $3d^74s^1$  atoms formed by promotion from the atom ground state  $3d^64s^2$ <sup>[59]</sup>. They all have slightly different Dunham parameters and thus produce a hopelessly complex absorption spectrum. This is the price to pay for not giving  $Fe_2$  decent clothing as in  $Fe_2(CO)_9$  or  $[(CO)_4Fe-Fe(CO)_4]^{2+}$ .

One can now see why we have, at present, to stay with simple elements like alkali metals for serious physical chemistry on bare clusters.  $Co_2$  ( $D_0 = 1.7$  eV) and  $Ni_2$  ( $D_0 = 2.7$  eV) are similarly complicated and no agreement exists even for the assignment of the ground state. Note, that the homonuclear 3d dimer energies form the usual double hump with a minimum at Mn known from so many facts of 3d-TM chemistry.  $Ni_2$  is the most stable dimer.

Advancing to the group 1b (11) dimers  $Cu_2$ ,  $Ag_2$ ,  $Au_2$ , and their heteronuclear combinations, we have (superficially) alkali metal dimer like single bonded molecules which behave innocently. In the course of traversing the nd transition row the d-orbitals contract so much that they are now housing nearly non-bonding core electrons.  $D_0$  values are 2.03, 1.69, and

2.29 eV for the dimers of Cu, Ag, and Au, respectively. The detailed quantum chemistry of  $Cu_2$  involved configuration interaction amongst all 22  $3d^{10}4s^1$  electrons<sup>[60]</sup> and is thus even more expensive than treating the alkali metal dimers together with their core electrons. Zn, Cd, and Hg only form weak van der Waals dimers like group 2 metals with  $D_0 = 0.2, 0.087, 0.06$  eV, respectively.

We concentrate on those dimers which play a role in the larger clusters to be viewed in Section 5. Many more of the 4272 dimers of 92 elements or of the 2145 of metallic elements are known today.

#### 4.2. Trimers

Common nomenclature attributes the term «cluster» from the trimer on up. Hence, making and understanding  $M_3$  was an essential first step in cluster science. All alkali metals – to start again with these prototypal metallic elements – give stable trimers, very stable trimer cations, and less stable trimer anions.  $Li_3$  has an atomization enthalpy of  $174 \pm 15$  kJ/mol<sup>[19]</sup> or 58 kJ/mol per atom as compared to 51.4 kJ/mol per atom in  $Li_2$  or 155.2 kJ/mol for bulk Li-metal. Even higher stabilities have been measured for the group 1b (11) trimers whose theory is remarkably similar.

*Comparison to  $H_3$* : It is common knowledge that the original «lake Eyring»<sup>[61]</sup>, the  $H_3$  site on the potential energy surface of three hydrogen atoms has long dried up completely:  $H_3$  is unstable in the ground state and represents a ridge not an intermediate on the reaction path  $H_2 + H$ . Why then are the alkali metal trimers stable? A lucid semi-empirical argument by *Calzaferri*<sup>[62]</sup> shows, that it is again the small ns-np gap of the alkali metal atoms in comparison to the unsurmountable 1s-(2s)2p gap of H that is decisive. Participation of p-orbitals is essential for the third alkali metal atom to stick to the previously formed dimer. Only in excited states of  $H_3^*$ , where a strong admixture of the 2p level takes place, does one also obtain stability as shown by *Herzberg*<sup>[63]</sup> for  $H_3$  in high Rydberg states.

*Spectroscopy of  $Na_3$* : It was a challenge to measure the absorption spectrum of  $Na_3$  for the first time. The MS signal at  $m/z$  69 was observed using a two-stage photoionization scheme: One laser photon with tunable colour was used to populate a neutral excited state, while a second, fixed colour laser photon was promoting the excited state population into the detectable ion state. Thus the  $m/z$  69 intensity should vary with the transition probability as a function of laser frequency and hence map out the spectrum as had previously been shown for the first time with  $Na_2$ <sup>[64]</sup>. Not before *Scholl*<sup>[65]</sup> had predicted the position of the first few absorption bands by an SCF-X $\alpha$ SW calculation were we able to locate two bands of the  $Na_3$  spectrum in the red part of the visible at 665 (sharp A

band) and 625 nm (long vibrational progression B band)<sup>[66]</sup>. Since then two or three more bands B', C, and D, have been found which were not observable with cw-lasers but easily seen with pulsed laser excitation because of the short lifetimes of the neutral excited states<sup>[67]</sup>. *Wöste* and his students at the EPF Lausanne have remeasured the  $Na_3$  A, B band spectrum whose discovery he has coauthored with *Herrmann* and *Leutwyler* when he was my doctorand. This time a much colder beam ( $< 10$  K for the dimer, probably about 20 K for the trimer vibration) and a more sensitive molecular beam machine were available. Both helped to obtain highly resolved A and B bands which allowed a detailed analysis to which many people have contributed<sup>[67]</sup>.

*$Na_3$ , the first totally investigated Jahn-Teller molecule:*

Let us summarize a long and fascinating story which several years ago has been enriched by measuring the spectra of  $Li_2Na$ ,  $LiNa_2$ <sup>[68]</sup> and recently by a first glimpse at  $Li_3$ <sup>[69]</sup>. We stress the physical concepts involved without going into mathematical details (see Ref.<sup>[71]</sup> for these): In the heteronuclear  $Li_2Na$ , and similarly in  $LiNa_2$ ,  $Na_3K$ ,  $NaK_2$ , etc. the isomers  $LiLiNa$  and  $LiNaLi$  or even  $^6LiNa^7Li$ ,  $^6Li^7LiNa$ ,  $^7Li^6LiNa$  are indistinguishable. This suggests a ring structure and in the homonuclear case  $Li_3$  and  $Na_3$  equivalence of the three atoms, hence an equilateral triangle. However, the ESR spectrum of  $Na_3$  frozen in an argon matrix below 10 K as first measured by *Lindsay* et al.<sup>[40b]</sup> was only interpretable with  $C_{2v}$  symmetry: High spin density at the base atoms of a (probably) obtuse isosceles triangle with very low spin density at the apex was found. But on slowly heating the matrix the ESR spectrum became confused and reached a new sharp pattern above 25 K where the three atoms assumed (statistical) equivalence, hence  $D_{3h}$  symmetry. What happened has meanwhile been clarified to the extent that it has become the schoolbook case of *Jahn-Teller (JT) instability*. If these trimers are not linear but assume a ring structure as suggested by the isotope substitution experiments then they would have a degenerate electronic ground state  $^2E'$  in  $D_{3h}$  symmetry. This violates the fundamental requirement of quantum mechanics for a single valued solution of the Schrödinger equation and is caused by the assumption of separability of the electronic and nuclear motions, as stated in the Born-Oppenheimer theorem. Coupling of this electronic state with the degenerate normal coordinate vibration  $e'$  to form vibronic, the coupled vibrational-electronic states  $E' \times e'$ , lifts the degeneracy leading for  $Li_3$  to a potential surface first calculated by *Gerber*<sup>[70]</sup> and shown in Fig. 6 (similar surfaces have been computed for all the alkali metal trimers, see references in<sup>[78]</sup>).

The general theory of these phenomena has long ago been established by *Longuet-*

Higgins and others<sup>[71]</sup>. For non-totally symmetric displacements of the nuclei we obtain a splitting of the degenerate electronic states into two species of  $C_{2v}$  symmetry with different energies and vibrational constants. Their lower and higher potential surfaces  $E_-$  and  $E_+$  intersect in a point on the  $C_3$  axis of the figure where we still have degeneracy. The vibronic ground state  $E_-$  has a lower energy than the avoided Born-Oppenheimer pure electronic state  $E'$ . The difference is called Jahn-Teller stabilization (a virtual stabilization, because the reference state simply does not exist!). Only the  $E_-$  surface is shown in Fig. 6 for the ground and an excited state. The coordinates are the vibrational displacement vectors of the two components of the degenerate  $e'$  normal coordinate causing the splitting (a bending type motion and an asymmetric stretch;

the first together with the totally symmetric, non-degenerate vibration is shown at top left in Fig. 9). Hence Fig. 6 does *not* represent a real space energy surface but a normal coordinate space surface. The threefold symmetry is invariant but the equilateral triangular centre is now a cusp – the crossing point of the  $E_-$  and  $E_+$  surface – and not a well. Instead there are three equivalent wells marking three conformers with equivalent isosceles triangles generated by a cyclic permutation of the role of the apex atom. Actual physical permutation requires an oscillation of the molecule from obtuse to acute angled  $C_{2v}$  and back thrice for one permutation cycle, never passing through the  $D_{3h}$  centre. This is equivalent for the representative masspoint to go once around the «moat» in Fig. 6 even though none of the atoms actually leaves its hole in real space. If the

energy barrier between the wells is small enough compared to  $kT$  this permutation leads to an actual hindered or (quasi)free physical rotatory motion of every atom *in its proper well* called *pseudorotation*. This is linked to the *vibrational angular momentum* of a superposition of the two normal coordinate components in the  $e'$  mode as shown in Fig. 7. It adds a component to the total angular momentum around the  $C_3$  axis which is the true signature of a *dynamic JT* effect or of a *floppy* molecule that can be observed in the free gaseous state.

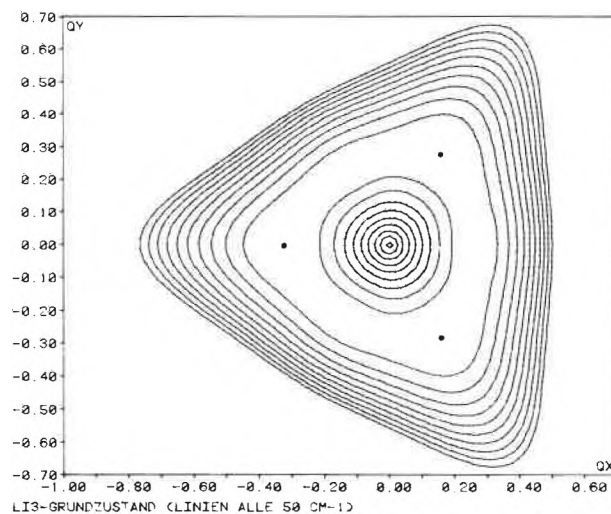
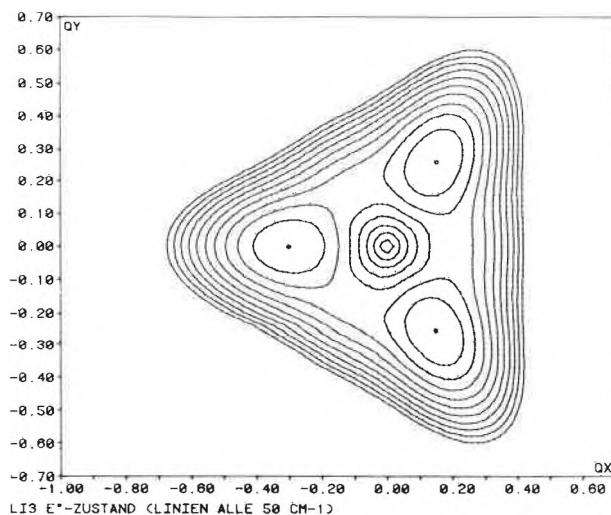


Fig. 6. Cross section of the potential energy surface  $E_-$  of  $Li_3$  in the coordinates  $Q_x|Q_y$ , the displacement coordinates for the two components of the doubly degenerate  $e'$  vibration in  $D_{3h}$  symmetry<sup>[70]</sup>. Lower part: ground state; upper part:  $E'$  excited state. The equidistance of the contours is  $50\text{ cm}^{-1}$ . Note the central cusp in the lower part which goes up and joins the  $E_+$  surface in the  $[0,0]$  point. The location minima in the lower surface, marked by a point, are very shallow with  $Li_3$ . They form wells of more than  $100\text{ cm}^{-1}$  depth in the excited state. The minima represent obtuse isosceles conformers while the barrier ridge between two minima is acute angled (obtuse and acute relate to the  $60^\circ$  angle of the equilateral triangle). The upper surface in  $Li_3$  is very similar in qualitative aspects to the ground state surface in  $Na_3$  (not shown).

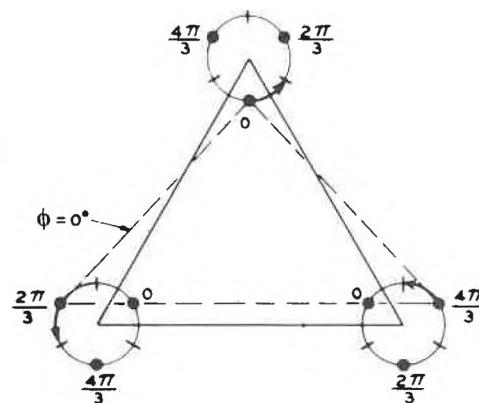


Fig. 7. Visualization of the pseudorotational movement of the three atoms in their wells caused by the thermally excited transformation of the three conformers. The dashed isosceles triangle is one extreme position of the vibration while the other, the acute triangle, is not shown but easily constructed by connecting the topmost vertical bar with the bars at 4 o'clock on the left and 8 o'clock on the right bottom atoms, respectively. The equilateral triangular situation would be the vibration-less equilibrium position of a non-JT-molecule, never reached in this case.

Before presenting spectral proof we can now already interpret the following observations: When pseudorotation is fully excited we would expect *average behaviour* of a  $D_{3h}$  molecule where no conformers are distinguished. This explains the observed isotope scrambling and the «high»-temperature ESR-signal. If  $kT$  is small or the well deep (lifting of the degeneracy by a *static JT* deformation) the molecule would be frozen in any one of the three  $C_{2v}$  wells as documented in the «low»-temperature ESR spectrum. Finally, if the experiment probes the molecules on a time scale short compared to the vibrational dislocation of the nuclei – i.e. an optical spectroscopic measurement in contrast to the «slow» ESR probe – we would always, i.e. independently of temperature, observe the molecule in one of the properly split Jahn-Teller wells of  $C_{2v}$  symmetry and in a defined pseudorotation quantum state (we do not want to enter the «structure controversy» at this point! Nobody has seen the free molecule in a statically deformed  $C_{2v}$  symmetry without pseudorotation (yet)).

This is exactly what the two-photon, two-colour, one-colour resonant ionization spectrum in the mass spectrometer shows (Fig. 8): The quantitative analysis of the B-band of  $\text{Na}_3$ <sup>[67]</sup>, Fig. 8c, has verified this interpretation (see also Fig. 9 for an earlier assignment of the spectrum<sup>[70]</sup> which presents a cross section of the two absorption-coupled Jahn-Teller surfaces  $E_-, E_+$ ). The well resolved structure in Fig. 8c allows to fit the progression to the formula predicted by theory for large Jahn-Teller distortion, to first approximation:

$$E(u, j) = (u + 1/2)\omega_0 + A j^2 \quad (1)$$

where  $u = 0, 1, 2, \dots$  quantum number of a radial oscillator describing the distortion ( $\approx$  the motion of an apex atom from the obtuse to the acute angle limit);  $j = \pm 1/2, \pm 3/2, \dots$  quantum number of the pseudorotation with  $A = \hbar^2/2I$  and  $I = \mu r_0^2$  the moment of inertia around the rotation axis,  $\mu$  the reduced mass,  $r_0$  the mean distance from the minimum of the well.

The fit gives  $\omega_0 = 128 \text{ cm}^{-1}$  (as found<sup>[66]</sup>) and  $A = 4 \text{ cm}^{-1}$ . The splitting of the u-vibrations is a tunneling split between the three wells of  $3\text{--}5 \text{ cm}^{-1}$ . The total JT stabilization amounts to  $1050 \text{ cm}^{-1}$  and the localization in the wells to  $26 \text{ cm}^{-1}$ . This has been deduced from a variational solution of the vibronic eigenvalue problem using 600 basis functions. A linear vibronic coupling constant of  $k = 4.04$  and a small quadratic correction of  $g = 0.012$  describe the spectrum to experimental precision<sup>[67]</sup>. Note the broadening of the pseudorotation «lines» with increasing  $j$ . This is the mark of 1) a weakening of the first order approximation which is strictly valid for cylindrical deformation only and will work less for larger pseudorotational amplitudes; 2) of the non resolved proper rotation of the molecule (everyone of the pseudorotation «lines» is the envelope of a proper rotation band); 3) the (neglected) complications of electronic orbital and spin angular momentum. The other bands have not been interpreted to equal detail. The A-band is still best analyzed in *Radi's* thesis<sup>[68]</sup>, and a band equivalent to the B-band, but of course not JT-influenced, has been analyzed for the  $\text{Li}_2\text{Na}$  and  $\text{LiNa}_2$  molecules<sup>[68]</sup>.

#### «Fractional quantum numbers»:

The half-integer quantum number is the signature of pseudorotation. As already pointed out by *Longuet-Higgins*<sup>[72]</sup>, going once around the «moat» in Fig. 6, i.e. a rotation by  $2\pi$  around the  $C_3$  axis, leaves the vibronic wave functions with reversed sign, hence the full rotation is not an identity operation of the vibronic system. Going twice around rectifies this deficiency (similar to the necessity to introduce double groups with half integer  $J$ , well-known in transition metal chemistry). Since rotation by  $4\pi$  is an identity operation the rotational quantum numbers, which are based on the normal  $2\pi$  rotational identity, be-

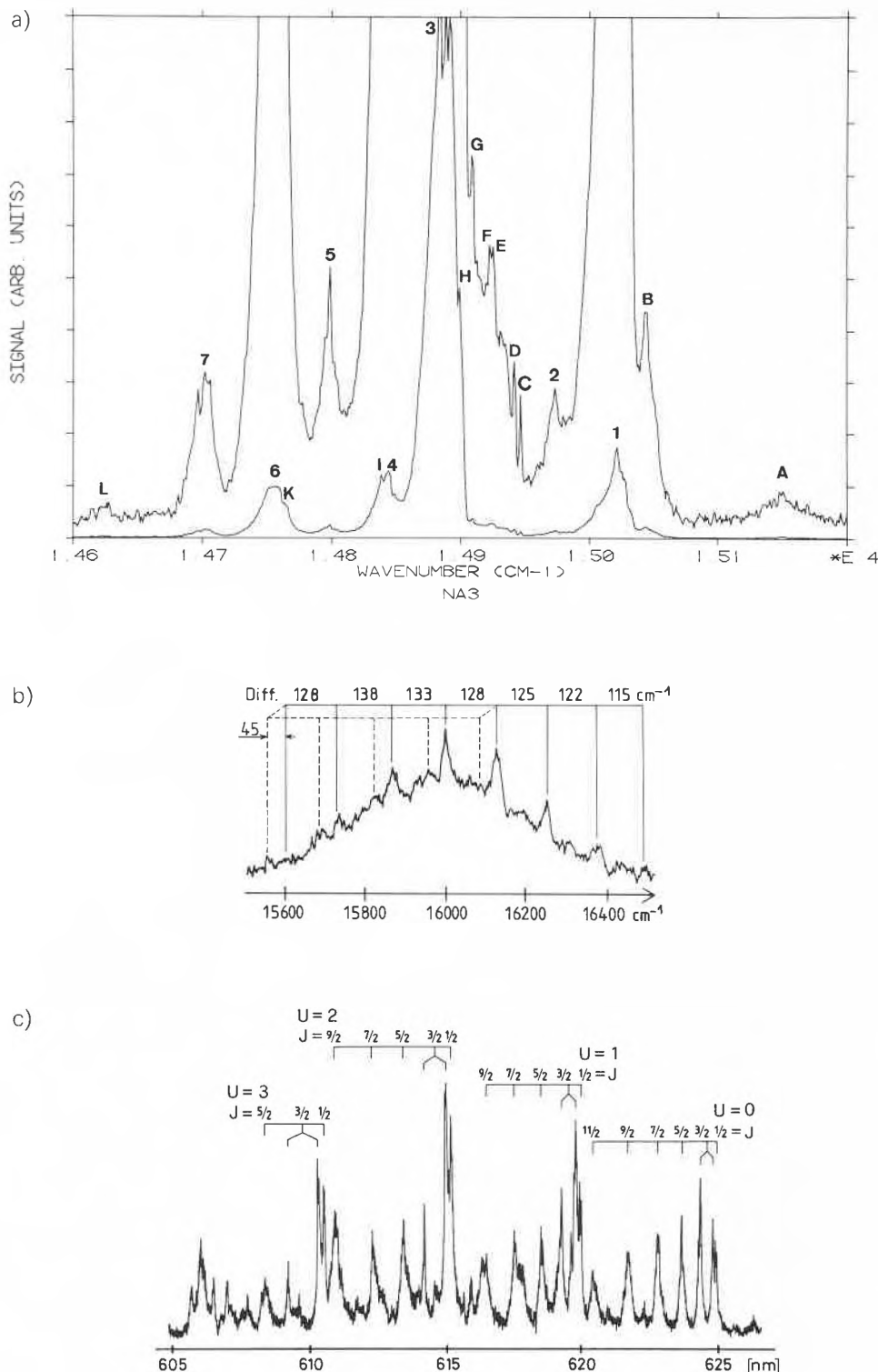


Fig. 8. a) A-Band of  $\text{Na}_3$ <sup>[66,68]</sup>, b) B-band<sup>[66,68]</sup>, and finally c) the much better resolved B-band by Wöste et al.<sup>[67]</sup>. Note the half-integer pseudorotational progressions, the mark of the dynamical Jahn-Teller effect, to be explained in the text.

come half integers (the term «fractional» quantum number as used by *Delacrétaz* et al.<sup>[67]</sup> is a cautious hint at the underlying approximation. If the deformation is not strictly cylindrical, i.e.  $k \gg g$ , the  $j$  defined in Equation (1) is not any longer a good quantum number and deviates from exact half integers).

Half integers for the  $j$ -quantum number advertise pseudorotation. In solid matrices rotation is quenched, hence (quasi)free

pseudorotation has not been observed. This explains why it is very difficult or impossible to understand the Jahn-Teller «effect» quantitatively in solids. One has to use a gaseous molecule to carry experiment and theory to a good end as has been shown for  $\text{Na}_3$ <sup>[67,70]</sup>. – The difference between the measured  $\text{Na}_3$  and the reproduced  $\text{Li}_3$  case is a much lower pseudorotation barrier in  $\text{Li}_3$ , hence it has not been possible to freeze out  $C_{2v}$   $\text{Li}_3$ . The same is

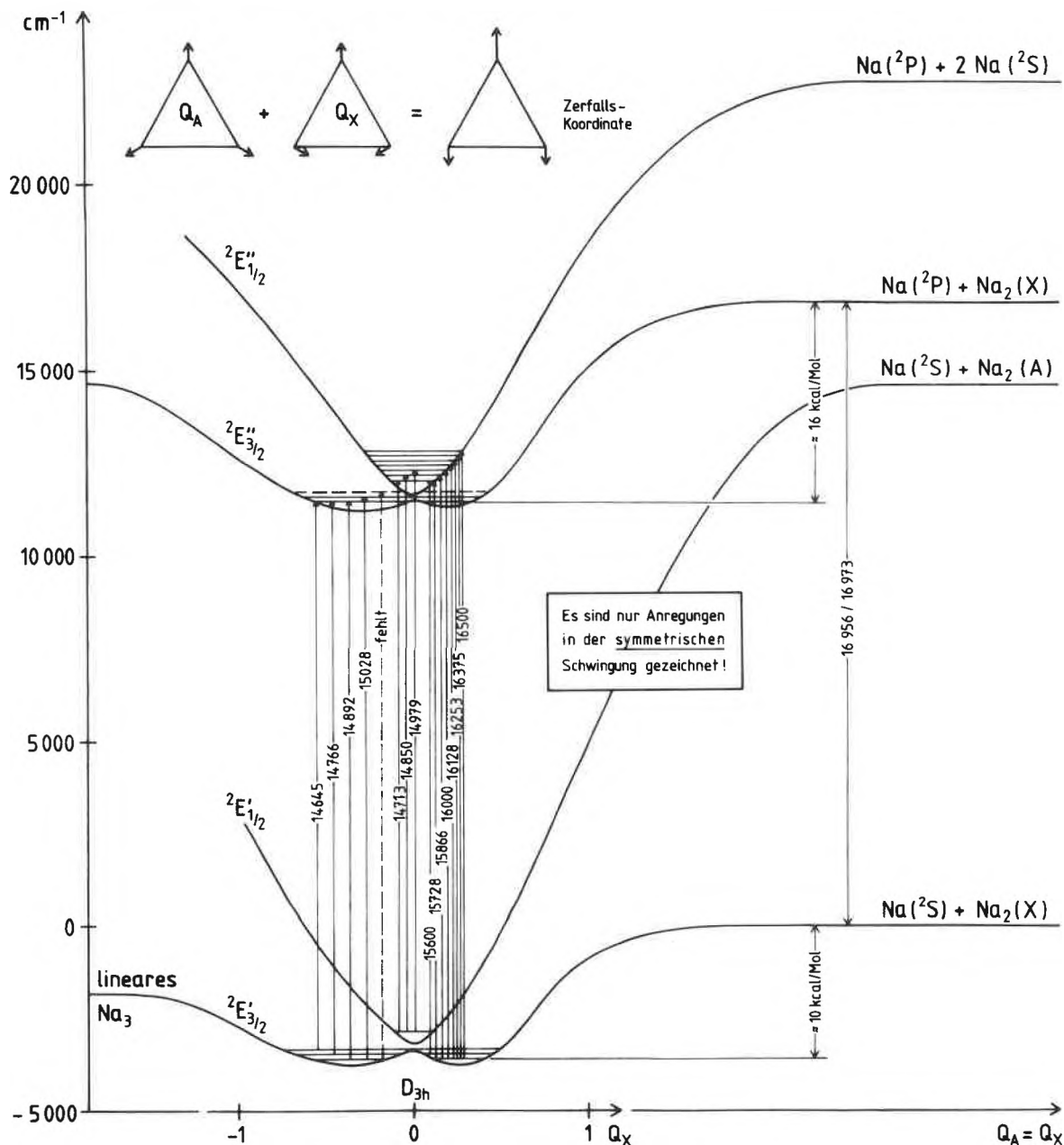


Fig. 9. Proposal for the interpretation of the  $\text{Na}_3$  spectrum (A, B-bands) by Gerber<sup>[70]</sup>. The quantitative energy terms have been obtained by proper scaling of several  $\text{Na}_3/\text{Na}_2$  properties by those of  $\text{Li}_3/\text{Li}_2$  both from experimental and calculated data. Cross sections through the  $D_{3h}$  point with  $Q_x$  and  $Q_A$ , defined at top left, as abscissa, are shown. The lower  $E'$  and the higher  $E''$  Jahn-Teller surfaces of the ground  $E'$  and the excited  $E''$  states are drawn. The dissociation channels to ground or excited state atoms and dimers are on the right. Several observed transitions<sup>[66]</sup> are assigned with arrows. The large amplitude distortion to a triatomic linear molecule is discernible to the left.

true for  $\text{Cu}_3$ . A recent theoretical study<sup>[73]</sup> shows the  $E'$  surface of the ground state of  $\text{Na}_3$ . It looks qualitatively similar to the excited state surface of  $\text{Li}_3$  in Fig. 6. This paper also claims that the B-state of  $\text{Na}_3$  may be even more complex than believed. It appears to be a mixture of the degenerate  $E'$  state with the  $A'_1$  state in which the coupling between the different states is stronger than that of the  $E'$  components. Experimental verification of this prediction does not exist presently.

**Magnetism of  $M_3$ :**

What influence has the odd spin on these doublet molecules? There are four components of angular momentum around the  $C_3$  axis: the proper rotation, the vibronic part generated by the superposition of the two

components of the  $e'$  mode (with  $90^\circ$  phase shift) or pseudorotation, and the electronic spin and orbital contributions. The  $E'$  state has only  $\sigma$  character, hence no orbital angular momentum. But the main spectral transition is a  $\pi^* \leftarrow \sigma$  like  ${}^2E'' \leftarrow {}^2E'$  excitation whose upper state has an orbital angular momentum which «contaminates» the spectrum. Only this four component angular momentum vector has a «good» quantum number (represents a constant of motion of the system) independent of the strength of vibronic coupling and Jahn-Teller splitting. Inclusion of spin removes the crossing point of the lower and higher Jahn-Teller surfaces at the cusp (see Fig. 9).

An interesting consequence of the coupling of the four components of angular

momentum, especially the spin-rotation coupling, is found when magnetic deflection of the beam is probed with a Stern-Gerlach magnet ( $\text{Na}_3$ <sup>[74]</sup>, several alkali metal trimers<sup>[75]</sup>). Naively one would expect  $\text{Na}_3$  to show 1/3rd of the deflection of the Na atom when it moves at the same speed through the same inhomogeneous field: The force pivots on the same spin moment of  $1/2 \hbar$ , but the ratio of the masses is 3:1. Instead a distribution curve is observed which has the largest intensity at zero deflection – as if the majority of particles were nonmagnetic – fanning out to a smaller local intensity maximum (if at all) at the expected value of 1/3 of the atom. With increasing temperature higher rotational states are populated decreasing the signal at 1/3 deflection even more.

With higher deflecting fields more intensity arrives at 1/3. It has been derived by Gerber<sup>[76]</sup> that only that part of the magnetic moment is effective for the deflection which is projected out from the combined spin-rotation vector onto the magnetic field gradient. Since the total angular momentum projection has to obey the rules of quantum mechanics the higher the rotational quantum number the smaller is the effective magnetic moment of the spin component if this cannot be decoupled from rotation by a strong field. If all this is properly computed using the actual rotational state population, considering symmetry constraints for the trajectories of the precessing molecule, and the JT-imposed pseudorotation, the experimental distribution can be reproduced. It is then possible to gain the value of the magnetic moment by virtue of the known theory of the distribution curve.

Let us stop here with details known on  $M_3$  whose wealth we have only gleaned superficially. The exposure to it had as motive the proof that no further components are necessary to its understanding than those established by molecular science. In fact, the electron density plots and even the spectroscopic details are qualitatively not different from those of the cyclopropenyl radical or even of the 1,3,5-trifluorobenzene cation<sup>[77]</sup>, a perfect Jahn-Teller molecule.

Beyond  $M_3$  information is drastically dwindling.

#### 4.3. Polymers

Fig. 10 shows the calculated structures of  $Li_x$  clusters up to  $x = 10$  as obtained with a multireference SCF/CI *ab initio* method by Koutecký and his colleagues<sup>[78]</sup>. The quality of these calculations belongs to the best of what is possible today. In fact, where data exist – ESR measurements of  $Li_3$ ,  $Li_5$ ,  $Li_7$ ; enthalpies of  $Li_2$  to  $Li_4$ ; ionization potentials of the whole series; qualitative stability arguments derived from mass spectrometric intensities (see Section 6) – very good predictions of the experimental quantities have been given. It is to be understood that the structures have been obtained by a minimum search of the Hellmann-Feynman forces (which vanish at every minimum of the potential hypersurface). Starting statistically from many different non-equilibrium structures the best minimum found is most likely the preferred stable conformation of the system. That is shown in Fig. 10. One slight reservation is in order: The conformations are valid for the  $R_e$  structure only, i.e. at 0 K without any zero point vibration. Since many of these particles show Jahn-Teller instability similar to  $Li_1$ , with only small pseudorotation barriers the average structure obtained at finite temperatures (as it would be probed by an X-ray experiment) might often be of higher symmetry than what is seen in Fig. 10. We leave the contemplation of the bizarre and unexpected shapes to the reader. He is probably most

shocked by the long prevalence of flat structures since the first 3-dimensional shape occurs with  $Li_7$ . Intuition would not connect the undirected metal bond with such rafts. In fact macroscopic metal structures are typical for their compact, closest packed arrangement of atoms. Why should small clusters be so open? This is also a fundamental difference between free and ligand-covered clusters.

#### Simple HMO arguments:

We see the main reason already with  $Li_4$ . This electron deficient system would have to form 6 bonds spanned by  $a_1^2 t_2^2$  in  $T_d$  symmetry creating a Jahn-Teller unstable tetrahedron. Its disphenoidal deformation to  $C_{2v}$  is sufficient to lift the degeneracy but a simple HMO argument shows why the flat rhombus or lozenge with  $D_{2h}$  symmetry is the most stable, closed shell structure: Construct the topological matrix for a tetrahedron with atoms numbered 1 to 4.

Introduce variable  $\beta$  parameters for the atom 1–2 and 3–4 interactions leaving the rest unchanged. Now let  $\beta_{12}$  go to zero, breaking the 1–2 bond. This will lower the energy and end at a minimum with  $\beta_{13} = \beta_{14} = \beta_{23} = \beta_{24} < \beta_{34}$  representing a flat rhombus. Of course,  $\{LiCH_3\}$  has a nice metal cluster complex structure with tetrahedral units  $(CH_3Li)_4$ , i.e. a  $Li_4$ -cluster with a methyl group on the centre of every face<sup>[79]</sup>. Here we have electron saturation with the noble gas shell  $a_1^2 t_2^6$  and hence no objection to a tetrahedral arrangement (note that we do not obtain Lewis electron pair bonds, but multicentre bonds have been accepted long ago). This sort of argument can be made for all the rest of the bizarre structures. For an inorganic chemist trained in high-symmetry coordination chemistry where zeroth order ligand arguments work so well, the raft of  $Li_6$  is a criminal offence. He would prefer the octahedron. However, 6 electrons are not

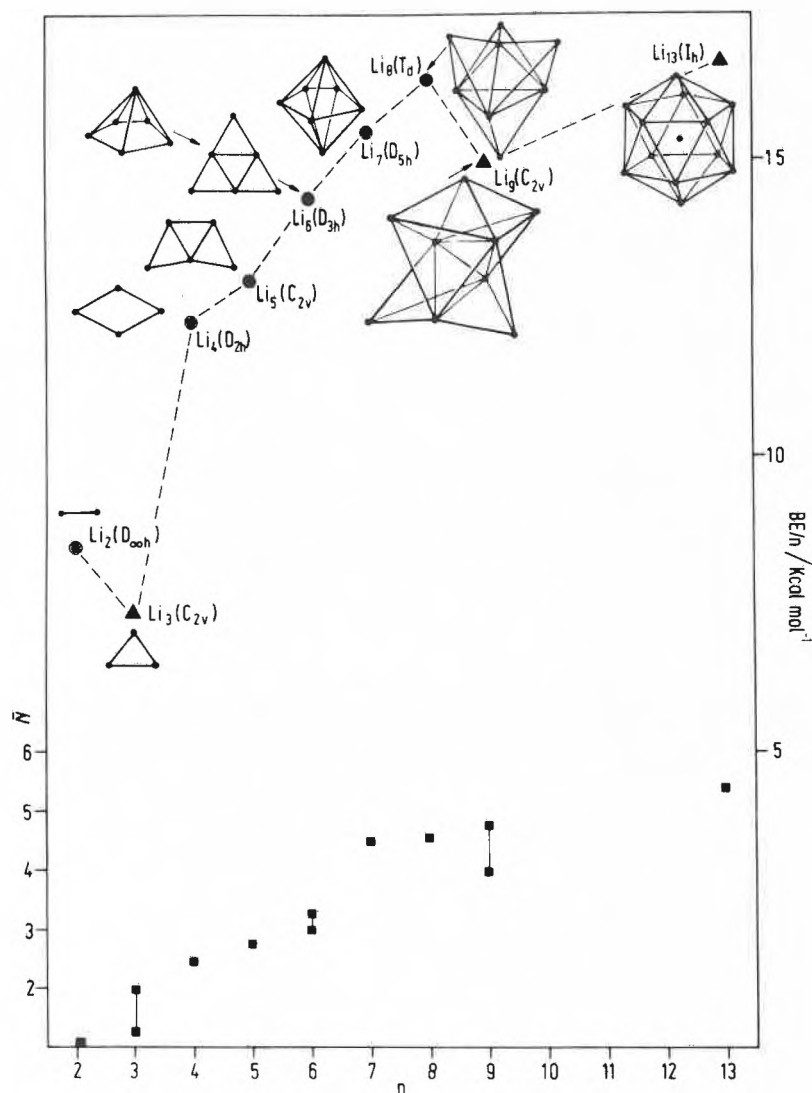


Fig. 10. Structure and bonding energy of  $Li_x$  clusters as computed with an MC-SCF/CI method by Koutecký et al.<sup>[78]</sup>. Note the 2-dimensional forms prevailing up to  $x = 6$ , explained in the text. After reaching  $Li_8$  with a structure similar to  $Li_4(CH_3)_4$ <sup>[79]</sup>, a drop in bond energy occurs towards  $Li_9$ . Although the body-centred icosahedron  $Li_{13}$  looks good it is unstable towards growth to larger clusters and hence not an abundant species in any free metal cluster family studied to date. It is of prominent stability with metal cluster complexes<sup>[22]</sup>, however.

enough to make a closed shell system in the  $a_g^2 t_{1u}^4$  manifold. So a similar breakdown convinces him of the stability of the raft: Start with the topological matrix of an octahedron numbered 1,2,3 and 4,5,6 for two opposing trigonal faces and represent the 12 equivalent nearest-neighbour interactions with the same  $\beta$ . Sever the bonds 1-2, 2-3, and 1-3 by setting their  $\beta = 0$ . You end with a closed shell system of much lower energy having  $D_{3h}$  symmetry with the closed shell orbital occupations  $(a_g^2)^2(e')^4$ . Of course, these simplistic arguments have really to be replaced by the painstaking yet fascinating discussion in the papers of Koutecký et al. These have now advanced to  $M_{20}$ . For the larger clusters a less refined basis had to be used and present computational facilities, even on a Cray-II, do not make it feasible to go much beyond this size without sacrificing precision. Therefore, we expect to have only a slightly blurred view on larger systems and to put up with much coarser models of the physical system (cf. Sections 5 and 6).

#### Summary of Section 4:

The dimers and small clusters looked at so far do not show any property which could not be explained by the well established tools of molecular spectroscopy and electronic structure theory. MO-type methods use delocalized orbitals as a starting basis which, however, would show various degrees of localization in the most stable structures if looked at in detail. A renaissance of the VB method, the generalized valence bond (GVB) method, which starts with a very different basis has led to practically identical results where applicable (e.g. Ref. [73]).

We conclude that the bare metal-metal bonded clusters compensate for electronic unsaturation and threatening high multiplicity by lowering their symmetry in comparison to metal cluster complexes which choose the number of ligands such that they achieve an optimal electronic bonding complement in usually closed shell high symmetry configurations.

(This is, however, a much too sweeping statement to cover the rich cabinet of curiosities in the chemistry of transition metal cluster complexes.) We do not hesitate to admit that small metal clusters do fit nicely into the body of accumulated knowledge of molecular chemistry without the necessity to invent any new concept.

#### 5. From Molecular Cluster to Bulk

We choose a simple property to go all the way from the atom passing molecular clusters with increasing sizes to finally reach the bulk: the *ionization potential*, *IP*. This probes, in the simplest case, the location of the highest occupied level in comparison to the vacuum level. In the bulk it is the well tabulated electronic *work function*.

Since this depends on the Miller index of the electron emitting plane of a crystalline metal we take the «polycrystalline» work function usually measured at the pure liquid metal surface towards vacuum as representative of the bulk. The measurement of the *IP* of a cluster can be performed in the mass spectrometer, hence it is particle specific as mentioned in Section 3.

#### Ionization potentials by photoionization:

The usual sources for ionization of molecules in chemical mass spectroscopy are mostly inappropriate for our purpose. We use gentle photoionization instead. This gives very fine control of the energy of the ionizing photon if produced by a monochromator selecting a narrow range from a broad-band light source or by a tunable laser either pulsed or continuous. The experiment then consists of the following steps (not an actual run!): 1) choose the proper mass window on the MS, e.g.  $m/z$  230 for observing  $Na_{10}^+$ ; 2) adjust the slit width of the monochromator to obtain an

energy width of the photon of  $\pm 0.01$  to  $\pm 0.04$  eV; 3) begin at about 400 nm with zero ion current in the selected mass channel and scan slowly towards smaller wavelengths. Somewhere along the wavelength scale ions of  $m/z$  230 start to appear if the precursor neutral is present in the molecular beam which is directed to pass through the middle of the ionization box of the ion source. Photoionization efficiency (PIE) curves similar to those shown for  $Na_2$  to  $Na_{11}$  in Fig. 11 are then measured for every component of the beam one after the other. With a time-of-flight mass spectrometer (TOF) this measurement can be made simultaneously for all clusters present with one scan of wavelengths<sup>[80]</sup>. We usually choose the spectral width of the monochromator light such that the spectral resolution of the PIE-curve is not limited by that width but rather by the noise components present in the cluster ensemble itself (source not detector noise). There is no firm theoretical basis to date on how one has to extract a (vertical) ion-

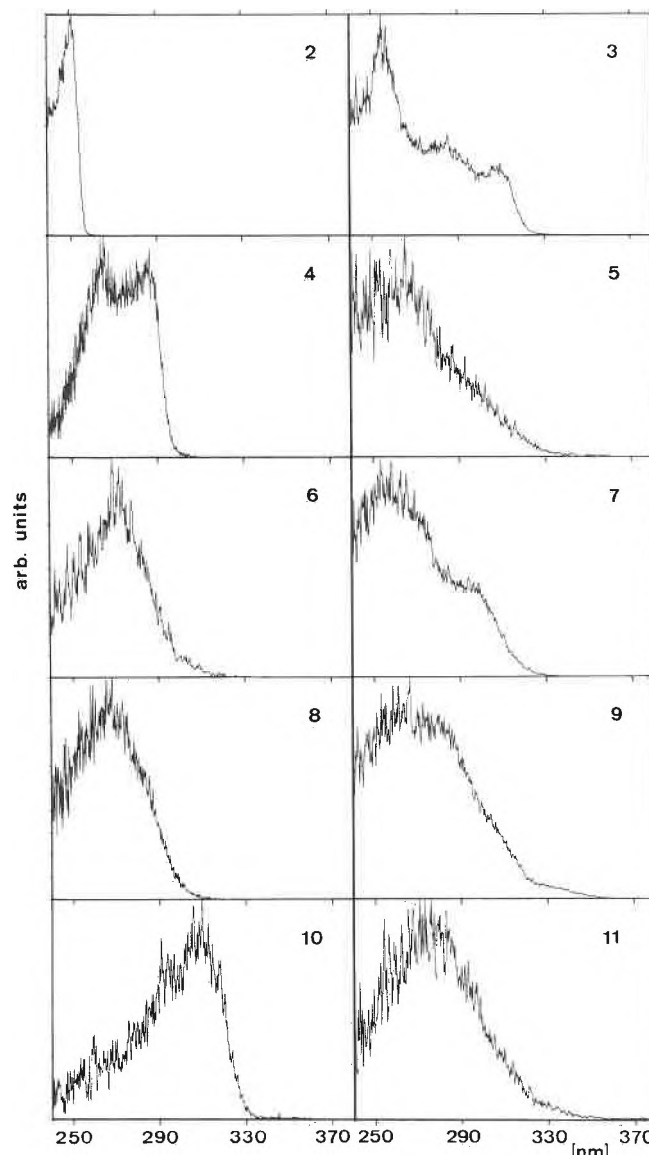


Fig. 11. Photoionization efficiency curves as directly measured for  $Na_2$  to  $Na_{11}$  with a monochromator slit width equivalent to 0.01 eV. The long-wavelength tails to the right contain temperature information<sup>[83]</sup>.

ization potential from a PIE-curve for a polyatomic molecule. However, there are several house recipes around which do not greatly vary from laboratory to laboratory so that we usually do not start fighting about them<sup>[81]</sup>. In Fig. 12 the *IP*'s from Na<sub>2</sub> to Na<sub>22</sub> are shown<sup>[82]</sup>, and in Fig. 13 we present the collected *IP*'s from the cluster families of several metals plotted in a special way to be understood as follows.

*Model of the conductive droplet:*

We introduce our first crude model. Suppose that these small clusters behave similarly to a conducting spherical droplet with size-invariant intrinsic properties as far as ionization is concerned. How does the ionization potential change if the radius of the droplet is monotonously increased and finally becomes arbitrarily large? Of course, an infinite radius means a flat surface of a metallic half-space. From this we know the ionization potential: It is the bulk work function. Now we want to describe the process of extracting an electron from this half-space in comparison to the process on a sphere with radius *R*. A simple argument in electrostatic image-charge theory<sup>[83]</sup> is quantitatively transparent: The Coulomb interaction of an electron with a flat metal surface at distance *r* can be described by the charge interaction of a positron sitting at  $-r$  within the metal, so the force is  $-e_0^2/4r^2$ . When the electron moves farer away, the image charge does likewise in the opposite direction, and both finally vanish at  $r \rightarrow \pm \infty$ . With the finite sphere of radius *R*, the + image charge of the extracted electron at the distance *r* from the surface also sits in the metallic sphere somewhere between its surface and the centre. When the electron moves farer away the «positron» moves nearer to the centre and ends in the centre for total removal of the electron, because we have now again a spherically symmetric system of a singly charged positive ion. The total way of the positron is from *R* to 0, of the electron from  $r = R$  to  $r \rightarrow \infty$ . Obviously the integral of the force over the distance *r*, the (potential) Coulomb energy, will be different in the flat and the curved case. Assuming that the energy of extraction of the electron from the «metallic electron sea» is independent of *R* one obtains:

$$IP(R) = W_{inf} + (3/8)e_0^2/R = W_{inf} + 5.40/R \text{ eV} \quad (2)$$

if *R* is measured in Ångströms, and where *W<sub>inf</sub>* is the bulk work function (at  $R \rightarrow \infty$ ). The *IP* of a spherical metallic droplet is size dependent in a simple way. *IP*(*R*) plotted against 1/*R* should be a straight line with slope 5.4 eV·Å. How do we assign a radius *R<sub>n</sub>* to a cluster of *n* atoms? The simplest way to do this is to take the atomic volume of the metal (atomic mass *A*/density *ρ*), divide it by *N<sub>a</sub>* (Avogadro's constant) to obtain the volume of an atom, multiply it by *n* and assign a sphere to the same volume:  $R_n \cong (3nA/4\pi\rho N_a)^{1/3}$ . There

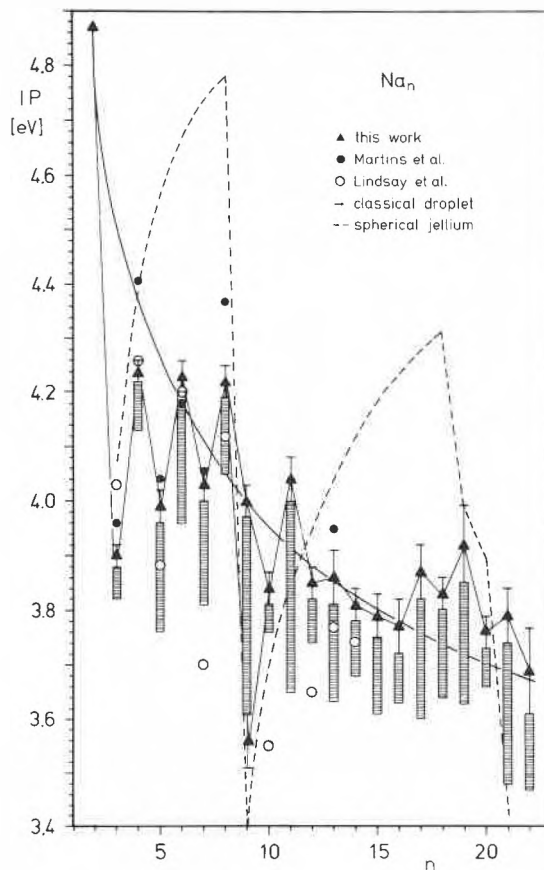


Fig. 12. Photoionization potentials for Na<sub>2</sub> to Na<sub>22</sub> as derived from measurements similar to those shown in Fig. 11. The error bars contain the apparatus precision and uncertainty about the model for the extraction of the *IP*. The smooth curve is predicted by the classical conductive droplet model (Fig. 13), the dashed curve by the self-consistent spherical jellium mean field model (see text in Section 6). Filled circles mark the theoretical predictions by Martins, Car, and Buttet<sup>[92]</sup>, using a local spin density approximation. Open circles give Lindsay's predictions from a parametrized HMO model. Note the pronounced odd-even variations in the *IP*'s, whereby odd *IP*'s < even *IP*'s up to 9; from *n* = 10 it is reversed. The shaded vertical tails are an indication of the variable thermal pre-threshold tail. The longer it is the higher the cluster temperature (among other influences).

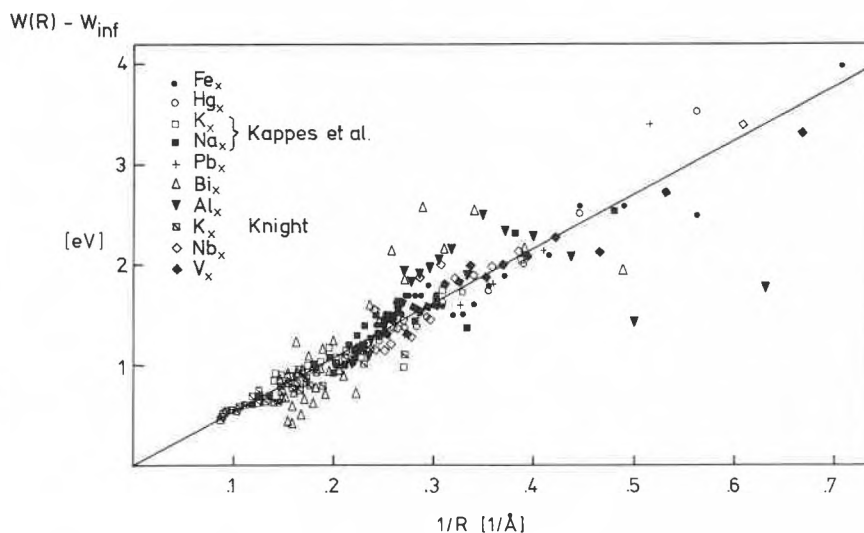


Fig. 13. Photoionization potentials of 10 different families of metal clusters from the atom to about *M*<sub>60</sub> each. We plot the difference *IP*(*R*) - *W<sub>inf</sub>* where *W<sub>inf</sub>* is the work function of the macroscopic metal against 1/*R* with *R* being equal to the radius of a sphere with the volume of *n* atoms for the *M<sub>n</sub>* cluster. The straight line is not a fit. It is the size-dependent part of the ionization potential of a conductive droplet which has no specific parameters for a certain metal (see text). The convergence of the data to that line demonstrates that larger clusters assume gradually bulk properties and reach the bulk smoothly. This is true for most metals. Atoms with a closed valence shell show an abrupt drop of the *IP*, indicative of an insulator to metal transition occurring in a size range from 20-50 atoms as found with Hg<sup>[84]</sup>.

are more refined ways to do this<sup>[80b]</sup>, e.g. include surface tension and compressibility corrections, but the changes are minimal and not even well justified. Fig. 13 shows the result of such a plot. The ordinate  $IP(R) - W_{\text{inf}}$  has been chosen to obtain the same starting point for all metals, and the straight line is not a fit but the universal formula (2). Since the plot starts with the atom for the 10 metals shown the scatter at the high  $1/R$  end is easily understandable. Why should an atom behave as a liquid metal droplet! The same is true for the small molecular clusters. However, we see a nice convergence towards the model line at a cluster size of a few dozen atoms. The only large scatterer is  $\text{Bi}_x$  which under close scrutiny reveals to be a van der Waals adduct of  $\text{Bi}_4$  molecules. There is one arbitrary adjustment in this plot which we have to correct immediately: For the  $IP$ 's of  $\text{Hg}_n$  clusters  $1 \leq n \leq 11$  we had to subtract  $W_{\text{inf}} + 2.44$  eV to get convergence to the zero ordinate. A year ago, Hensel et al.<sup>[84]</sup> were able to measure  $IP$ 's up to  $\text{Hg}_{40}$ . It turned out that between about  $\text{Hg}_{20}$  and  $\text{Hg}_{40}$  the  $IP$ 's fall smoothly by a total of 2.4 eV and now extrapolate in conformity with the model to the bulk work function. A similar plot can be made for the negative cluster ions, where  $W_{\text{inf}} - EA(R)$  according to the model gives a straight line with  $-(5/8)e_0^2/R$  and  $EA =$  electron affinity (see Ref.<sup>[25b]</sup>). What does Fig. 13 teach us?

#### Smooth and broken transition from atom to bulk:

Clusters do behave like spherical conductive droplets if they have a size of  $\geq 20$  atoms. Their  $IP$ 's (and  $EA$ 's) correctly extrapolate to the bulk work function if the (trivial) electrostatic correction for curvature is applied. Hence, there is nothing dramatic happening from the atom to the bulk metal. The clusters are *gradually* assuming bulk-like metallic properties which are approximately reached at 50–100 atom size. The exception known today (and several more are to be expected) is Hg. Here a dramatic *nonmetal-metal* (Nm-M) transition<sup>[85]</sup> announces itself by a drop of the  $IP$  by more than 2 eV between 20 and 40 Hg atoms. A much more detailed experiment by Brèchignac et al.<sup>[86]</sup> with synchrotron radiation probing the ionization of an inner 5d electron reveals that  $\text{Hg}_x$ ,  $x < 10$ , is a van der Waals aggregate with very small electronic coupling. The delocalization of electrons from the isolated atoms onto the whole cluster, i.e. the onset of metallic bonding, is observable from about  $\text{Hg}_{20}$  to  $\text{Hg}_{40}$  where it is practically finished in agreement with the drop in the  $IP$ 's. Of course, this behaviour was not unexpected. In fact Tomanek, Mukherji and Bennemann have predicted it several years ago<sup>[87]</sup>, and Hensel et al. have a long experience with the properties of Hg near the critical point where a Nm-M transition is occurring in the expanded liquid phase<sup>[88]</sup>. Since  $\text{Hg}(6s^2)$  is a noble gas like atom only van der Waals aggregates are expected and e.g. found in

the dimer as shown in Section 4. Metallic bonding can only set in when the empty p orbitals participate in bonding (to simplify the argument!). Within the energy-band model of metals it involves overlap of the filled 6s-valence band with the empty 6p-band. With larger clusters, higher pressure, or both, this becomes true. However, how many atoms are necessary to reach this state, was not known. Estimates varied between several dozen and several thousand. Now it appears that what is necessary to create a metal from Hg atoms is decided at a cluster size of  $\cong 50 \pm 20$  atoms. For the alkali metals and other metals with *partially filled* top electron levels formation of a conductance «band» does not require a critical size. The transition to the metal does not involve a break in properties as shown in Fig. 13.

#### Differences between cluster and bulk:

However, the small cluster differs from bulk by the small density of states near the Fermi level and thus by the discrete energy level system which creates a number of «quantum size» effect, i.e. the particles behave as normal molecules with a sparse distribution of filled and empty levels. Particularly the gap between the HOMO and LUMO is in the visible or near IR, i.e. large compared to  $kT$ , so optical, electrical, chemical ... properties will be widely different from a metal even though a completely delocalized system prevails from the onset, as demonstrated by the whole series of quantum chemical calculations on alkali metal and other clusters up to ( $\text{M}_{20}$  discussed in Section 4).

A cluster of these metals is only *quantitatively* different from a metal whereas small clusters of Hg (and other closed shell atoms) are *qualitatively* different.

They have to pass a discontinuity, the Nm-M transition, to become metals. This should be accompanied by a sudden increase in cohesive energy as well. No experimental information on this change is yet available.

#### Redoxpotentials of clusters:

Electronic differences between cluster and bulk, whether with or without Nm-M transition, will be reflected most strongly in chemical properties. Example: The changes in the  $IP$  will have direct effects on the redox potential. In order to express this, the gaseous  $IP$  has to be put into a thermochemical cycle where e.g. the solution reference state includes the free energy of solvation. To make use of the  $IP$ 's in Fig. 12:

	118.45		all numbers are $\Delta G^0$ in kcal/mol
Na	→	$\text{Na}_{\text{gas}}^{\oplus}$	
18.67	↑	↓	$\Delta G_{\text{solv}} = -199.71$ kcal/mol
{Na}	→	$\text{Na}_{\text{aq}}^{\oplus}$	$E^0(\text{Na}^0/\text{Na}_{\text{aq}}^{\oplus}) = -3.52$ V (neglecting $\Delta G_{\text{solv}}$ of Na atom)
	-62.59		

With the other  $IP$ 's one obtains as a good estimate the following series of normal potentials:

$E^0$	[V]
$\text{Na}_1/\text{Na}_{\text{aq}}^{\oplus}$	= -3.5
$\text{Na}_2/\text{Na}_{2\text{aq}}^{\oplus}$	= -3.37
$\text{Na}_3/\text{Na}_{3\text{aq}}^{\oplus}$	= -3.9 <sup>a)</sup>
$\text{Na}_4/\text{Na}_{4\text{aq}}^{\oplus}$	= -3.35
...	...
{Na}/ $\text{Na}_{\text{aq}}^{\oplus}$	= -2.71 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Note the drop because the  $IP$  of  $\text{Na}_3$  is so small, a «super alkali-metal» also in other reactions.

<sup>b)</sup> Bulk.

Series of this kind will be published elsewhere<sup>[107]</sup>. Of course, all the alkali metal clusters are unstable in water towards oxidation to  $\text{M}_{\text{aq}}^{\oplus}$ . Similar data have been used by Henglein<sup>[108]</sup> and Calzaferri<sup>[109]</sup> to deduce the redox potentials of the silver atom and of silver clusters, respectively.

Recently, Belloni et al.<sup>[110]</sup> have applied their own set of estimated redox potentials of *silver clusters* to describe the development process of silver photography for the first time in rational terms, i.e. relating to chemical particles involved. They have also been able to show that the redox potential of the developer discriminates, which cluster size makes an exposed emulsion grain developable. Since there is a drop in the redox potential between  $\text{Ag}_5/\text{Ag}_{5\text{aq}}^{\oplus}$  to  $\text{Ag}_3/\text{Ag}_{3\text{aq}}^{\oplus}$  similar to the one shown above for Na clusters, it is easily explainable, why more than 3 Ag atoms are necessary to make a stable developable silver speck. The  $\text{Ag}_3$  «speck» will either be corroded in the developer (or before) or  $\text{Ag}_3^{\oplus}$  will not be reduced because the redox pair with  $\text{Ag}_3$  has a lower  $E^0$  than the developer. However,  $\text{Ag}_4$  will probably just work. This can easily be seen in the analogous and qualitatively similar plot for Na clusters in Fig. 12. So it seems that some old photographic phenomena will finally be explainable in a satisfactory way with the help of cluster chemistry.

The reader is, perhaps, surprised about how many deep inferences we draw from a crude model, the conductive droplet. We rely on its validity for the macroscopic system to which the cluster must extrapolate but have made use of many other facts, e.g. that these few atomic clusters at ambient temperature are probably all «molten» and thus nearly spherical (see end of Section 7).

The scatter at large  $1/R$  in Fig. 13 shows that there are large quantum size effects for the smaller clusters. Whether the  $IP$  is a particularly sensitive observable for monitoring the evolution of a metal is questionable. However, it is the property which has been measured for the longest con-

tiguous cluster families to date. This is another important advantage of bare clusters compared to cluster complexes: The latter species are only available at those sizes which lead to stable preparations. Hence measurements of a property in a contiguous series of sizes is impossible. The experiments of Bréchnignac et al.<sup>[86]</sup> yield more information than the simple *IP*'s are giving but its quantitative analysis is exceedingly difficult. It is interesting to predict, that the Nm-M transition as a function of cluster size should occur earlier than with Hg for Ba < Sr < Ca < Yb << Mg ~ Mn and later for Eu ~ Be < Cd < Zn. No doubt, several of these transitions will be found in the near future. We assume that the ns-np energy gap is the decisive parameter.

Finally, it must be pointed out that excellent quantum mechanical predictions of the ionization potentials of alkali metal and other clusters with less than 14 atoms exist which reproduce the finer details averaged out by the spherical droplet model. They are in very good agreement with the measurements. Much insight into the bonding of metal clusters can be gained by studying those results<sup>[78]</sup>. However, no extrapolation to bulk can be made from them.

Less complete series of measurements exist for magnetic moments and for electrical polarizabilities. For a summary see Ref.<sup>[25b]</sup>.

## 6. Cluster Populations, Discovery of Magic Numbers: The Canons and the Heathens

In Fig. 3 we showed the evolution of a Na-cluster population as a function of the Na partial pressure in an argon seeded expansion. We now investigate this size distribution generated under various conditions. When we first found such a *multimodal* distribution<sup>[15]</sup> in 1982 we observed, surprisingly, local intensity maxima among the Na<sub>x</sub> at x = 2, 7 or 8, 19, 38, which were constant in x but variable in extent depending on seed gas (He, Ne, Ar, Kr, N<sub>2</sub>). Before that experiment only unimodal distributions with exponential decay of cluster intensities towards higher x had been seen. Those were easily explainable with a crude nucleation model, but the new multimodal distributions not at all. Having made certain, that we had not been misled by all sorts of artefacts, we could think of (as discussed in Ref.<sup>[15]</sup> and some more) we accepted the distribution maxima as a sort of invariant characteristics of the system. The inference that the intensity maxima represent local abundance, hence partial pressure maxima in the mixture of clusters and thus reveal something about the *thermodynamic stability* of clusters is usually made uncritically by any newcomer to the cluster field. In 1984 the group of Knight with theoretical support of Cohen in Berkeley repeated this experi-

ment<sup>[89]</sup>, found also a multimodal intensity distribution, which showed slightly higher shifted maxima at x = 8, 20, 40, 58, 92 and immediately interpreted this as a distribution of the most stable clusters.

### Electronic shell model of metal clusters:

The conviction with which they presented their case came from a model which allowed to generate these «magic numbers»: the nucleon shell model of the atomic nucleus (without spin-orbit coupling) which had served to deduce the nuclear magic (stability) numbers (with spin-orbit coupling) by *Goepfert-Meyer* and *Jensen* et al. 1949 translated to the electronic shell model of metal clusters. Since the nuclear shell model is a paradigm well known to every physicist (and to the radiochemists as well<sup>[90]</sup>) the acceptance of the Knight-Cohen shell model of metal clusters was an immediate and lasting success. Any criticism I might have is the outgrowth of pure jealousy! But in fact, it is worse: In 1977 I had already tried this model (not unknown to me because I had been a postdoc in Chicago 1954–1955, when *Maria Goepfert-Meyer* was there, and done radiochemistry in *Glenn Seaborg*'s laboratory in Berkeley, 1962, when spherical and deformed shell models were actively investigated by *Swiatecky* and others) for fitting the ionization potentials of Na<sub>x</sub> and K<sub>x</sub> clusters up to x = 14, without success (included 1978 in Ref.<sup>[80b]</sup>, Fig. 8 and figure caption). Since the ionization potential is, in principle, such a simple observable I did not expect the model to work for the interpretation of more complex data like mass spectrometric abundances. Here I was wrong! However, before presenting the model, I come back to our 1982 experiment to show why I was wrong: We did not see 8, 20, 40, 58 ... but 7/8, 19, 38 ... as intensity maxima which prompted *Knight* in his paper to charge us with faulty mass

number	2	8	18	20	34	40	58	68	70	92	...
shell	1s <sup>2</sup>	+ 1p <sup>6</sup>	+ 1d <sup>10</sup>	+ 2s <sup>2</sup>	+ 1f <sup>14</sup>	+ 2p <sup>6</sup>	+ 1g <sup>18</sup>	+ 2d <sup>10</sup>	+ 3s <sup>2</sup>	+ 1h <sup>22</sup>	...
correct?	o.k.	o.k.	–	o.k.	–	o.k.	o.k.	–	(–)	o.k.	...

spectrometry<sup>[89]</sup>. But as can be seen in Fig. 3, the evolution of a cluster population is strongly dependent on the formation conditions. Not even in the highest pressure expansion of Fig. 3e have we reached the «correct» magic numbers. We find 8, 19, 34 (!), 40, 58, 68 (!) ..., so we still have 19 more abundant than 20, and find a prominent 34. Of course, we have long since learned, how to obtain the «canonical» magic numbers with or without seed gas, but nobody has ever defined the correct conditions to obtain them nor proven that the magic number distribution is a convergent cluster ensemble property which should be seen by every experimenter who does his job right. It is the other way round: The shell model is now believed so exclusively that experimenters withhold conflicting information from their publications, thus falsify the facts and hinder progress to a better understanding of the phe-

nomena! So much for excuses of the heathens.

### Electron in a spherical well:

Every student of chemistry hears several times the «particle in a linear box problem» of quantum mechanics, rarely the «particle in a 3-dimensional box», mentioned in Section 2, and probably never the «particle in a spherical well». But this is it! Here we come to our second crude model which is really also a warm-up exercise to be highly recommended for those who teach quantum chemistry courses: Take a metal cluster of n atoms with one valence electron each. Make a spherical droplet out of it with radius R<sub>n</sub>, as in the first crude model (Section 5). Strip all the valence electrons and squeeze the n positive charges evenly into that sphere creating a uniform, positive background, called a jellium, a *mean field* approximation. Forget the volume the ion cores would have (imposed no less by *Pauli*'s exclusion principle!). Then take one electron, push it into the jellium, compute its one-particle eigenfunctions under the boundary conditions of the sphere and with the potential energy computed by integration of the Coulomb force between a volume element of the jellium background with a volume element of the electron charge density caused by the particular eigenfunction. In a cruder variant that potential is predefined with a simple but reasonable ansatz due to *Woods* and *Saxon*<sup>[91]</sup>, parametrized with the ionization potential of the atom and the Fermi level of the bulk<sup>[89]</sup>. You then find a system of bound eigenvalues whose number grows with increasing size of the cluster or sphere. Now fill the n available electrons into it according to the «aufbau principle», i.e. obeying now *Pauli*'s principle and *Hund*'s rules. Count the number of electrons to create closed shells in different size clusters with multiplicity 1: You come up with:

The familiar symbols are connected with unfamiliar principle quantum numbers and in a strange order! This is the «nuclear» numbering scheme. Take n' = n + l and you are back in normal water. However, the jellium sphere has an extended positive static spherical charge in contrast to the point charge of the proton. This makes the difference in the ordering of the levels. The jellium favours shells with high angular momentum, filling the sphere, the hydrogen atom those with high radial density being as close to the proton as compatible with the angular momentum. So this number sequence is the periodic system of metal clusters! With a slight hush: Several numbers generated do not appear as intensity maxima (–) or intensity breaks in the MS. But let us not be so fussy. We are happy with the coincidence of the majority of the numbers even though we do not have a good reason to suppress the rest.

*Improved model:*

Of course, the model can and has been made more sophisticated, even before it has been used by Knight et al.<sup>[92]</sup>. Leaving the jellium idea intact one can calculate a self-consistent model in which the electron- and the positive charge densities are allowed to adjust themselves optimally, electron-electron (but not ++ ) repulsion and simple electron correlation are introduced by Ekardt<sup>[92]</sup>. Interestingly, except perhaps for a reversal of some high-lying levels, and the suppression of the magic numbers 68, 70, which have never been observed by Knight (but see Fig. 3e), the top model is no better but no worse than the crudest one for predicting abundance maxima. Some other observables have been computed much better by the full model, e.g. polarizabilities. Now I had my triumph: For the IP's up to Na<sub>22</sub> the model still does not work better than 1977, as seen in Fig. 12 where both, the jellium prediction and the conductive droplet model are superimposed on the measured IP's. This has also been remarked by Ekardt<sup>[92]</sup>. Knight's group claims that the IP's of K<sub>x</sub> give a better fit than those for Na<sub>x</sub>, especially for the larger clusters, but admit that the jellium shell closure exaggerates the drop in the IP after a magic number by a factor of 3. Nevertheless the breaks appear to be there, sometimes not entirely safe from the error bars. This has also been found by other authors (see Ref.<sup>[25b]</sup>, p. 384). We admire the beautiful measurements of the Berkeley group, knowing how difficult they are.

What happens with the poor clusters which do not profit from a closed shell? In the spherical model they are left with terribly high multiplicities, are therefore rather unstable and should not be abundant, sic! Na<sub>27</sub> is predicted to be an octet ground state with seven half-filled orbitals! Of course, such a system is absurd. It will immediately deform at least axially whereupon it has at most double degeneracy. Clemenger<sup>[93]</sup> has introduced another tool of the nuclear physicist, the Nilsson operator<sup>[94b]</sup> which allows for spheroidal deformations of the sphere to lift the degeneracies. His predictions of abundances between magic numbers using a deformed jellium are somewhat improved but not totally convincing if one compares the details of the predictions with the abundances. What does one want to interpret anyway, since the cluster abundances can be so easily shifted by the conditions of their formation, even the magic number positions?

The jellium model has served an important role: It has given a frame to discuss much larger clusters than those calculable by «good» quantum mechanics. Even more important was the introduction of awareness for electronic causes of stability. Earlier discussions of «magic numbers»<sup>[94b]</sup> had only considered packing or coordination stability. Finally, jellium calculations have an old tradition in condensed matter physics where they have been used for the

discussion of many properties of large systems untreatable by quantum chemical methods. Thus a link of cluster physics with bulk physics through a simple (if not trivial) model using a mean field approximation has been opened.

In Fig. 14 we show the result of a simple, not self-consistent jellium calculation of Na-clusters with the above mentioned ansatz for the potential energy, similar to the one used in Ref.<sup>[80b]</sup>. In Section 7 an analogous calculation is presented for the heterocluster Na<sub>8</sub>Mg with a composite Woods-Saxon potential.

So much about crude models, which have their every day merit but should not be preached with religious zeal. How do we proceed from here?

*Magic numbers as a consequence of the formation history:*

We have not yet adressed the processes responsible for variations in abundance distributions which have occupied our laboratory in recent years. By changing the nozzle geometry from cylindrical to conical one obtains in a neat (unseeded) expansion all the canonical magic numbers<sup>[95]</sup>. With the other parameters of the cluster formation process one can shift neighbour abundances almost at will and thus detect, whether every mass peak is a genuine re-

presentative of the neutral precursor particle. It turns out that many MS intensities  $M_n^+$  are contaminated by fragmentation of the  $n + 1$  particle<sup>[96]</sup>. This enhances certain peaks and depletes others. The magic numbers  $m$  are both enhanced by fragments of the less stable  $m + 1$  particle but they fragment themselves contributing to a too high intensity of the  $m - 1$  peak. For the ions two fragmentation patterns, the  $m \rightarrow m - 1$  and  $m \rightarrow m - 2$  channel have been found and modelled<sup>[97]</sup>. All this is now fairly well in hand since mass spectra are taken, as a consequence of these results, at minimal excess energy of 0.1 to 0.5 eV above the ionization threshold and checked for intensity changes caused by ionization in this range. Apart from this ionization-induced unimolecular cluster decay thermal unimolecular decay can occur. This is linked to the question whether the observed cluster distributions constitute macrocanonical ensembles in the sense of Gibbs, i.e. whether they are thermodynamic properties. The clear answer is: No. The observed abundances, if free from artefacts, are the product of a *formation history*. It is probable, but not proven, that conditions exist to produce cluster «ensembles» of reasonably convergent distributions which could be stated in communicable terms and reproduced by every laboratory. We are not yet

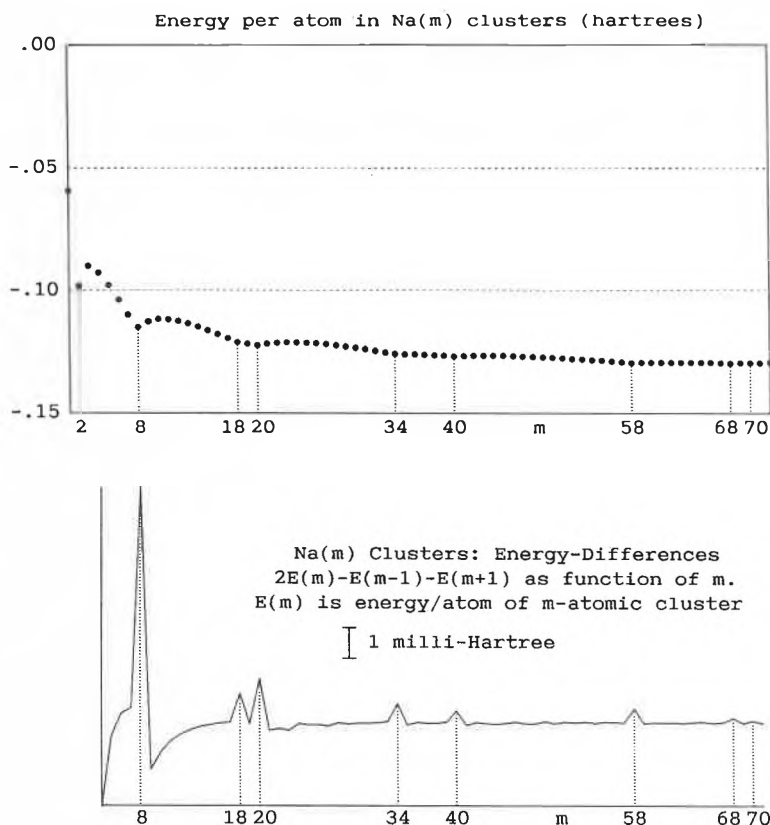


Fig. 14. Upper part: Jellium mean field calculation of the energy per Na atom in a cluster  $Na_m$  as a function of  $m$  (as computed by E. S. 1977<sup>[80b]</sup>). The lower part shows the same information using the second difference of these energies in order to enhance the tiny changes marked in the upper part (kind of plot introduced by Knight et al.<sup>[89]</sup>). This allows to accentuate the closed shell changes happening at  $m = 8, 18, 20, 34, 40$ , and much weaker at 68, 70. The last two dips disappear in a self-consistent calculation. Smaller wiggles in between the peaks are spurious and vanish for higher precision of the calculated eigenvalues.

there. If that goal is reached one could start talking about «magic numbers» as particles of preferred thermodynamic stability and model them with decent theories, but not now. We have shown with Na-clusters that the «canonical» distribution, i.e. that distribution which exhibits the same magic numbers as observed by *Knight*, contains widely varying temperatures of the individual clusters in the range 200–500 K. The temperature distribution is linked to the abundance pattern<sup>[98]</sup>. Another important insight into these questions derives from the observation of thermally generated random distributions and segregation of Li/Na<sup>[99]</sup> and Na/K mixed clusters<sup>[100]</sup>.

The questions raised will be answerable by more realistic models of clusters than those used hitherto. The temperature-driven dynamics has to be part of the model. It is fortunate that such methods are now becoming available. A beautiful example is the *ab initio* molecular dynamics treatment of Na- and NaK-clusters by *Ballone, Andreoni, Car, and Parinello*<sup>[101]</sup>. They make understandable the segregation of Na to the centre of a 20-atom NaK cluster. This shows that important technical processes linked to *sintering* can be modelled on the decisive microscopic scale of the problem. The stability of the cluster follows other boundary conditions than that of the macroscopic bulk because surface free energy is a dominant quantity. Therefore, heterometallic compositions can easily be made which do not represent bulk alloy thermodynamics to the extent that macroscopically immiscible phases become homogeneously dispersed. Li and Na are not miscible beyond mole fractions of 0.005 for either metal. However, we were able to show that  $M_{20}$  becomes more and more

stable traversing the series  $Li_xNa_{20-x}$  from  $x = 0$  to  $x = 10$ <sup>[99]</sup>. From the molecular dynamics simulations of *Ballone et al.*<sup>[101]</sup> for NaK-clusters we expect a segregation of a few percents of Li and Na such that Li prefers the centre, Na the periphery of the cluster. This is in the direction of phase separation but this will never go to completion within such a tiny system. Similar high miscibility has been observed in many other seemingly immiscible macroscopic metals. Making such «exotic» cluster compositions, quenching the clusters at low temperature, and sintering them together at medium temperature where the cluster surfaces will merge may lead to a totally new class of «cluster-materials» not accessible by thermodynamically controlled metallurgy. They have new properties and can thus dramatically enlarge the repertoire for manufacturing metallic objects.

## 7. Glimpse at Ongoing Work, Problems, Applications

### 7.1. Metal-Metal Bond Coordination Chemistry

In a way the free cluster chemistry reveals the molecular or coordination chemistry of the metallic bond.

In the best of chemical traditions but partially corrupted by quantum chemistry a chemical bond can best be studied between *different* atoms. In order to learn something about the stability and selectivity of the metal-metal bond interactions heteroclusters have to be made and investigated, of course without ligands. We expect, as with the homonuclear clusters, to obtain an abundance distribution of spe-

cies with varying composition which will exhibit local maxima. The persistence of these can be probed under varying composition of the feeding phases. This will, hopefully, lead to abundance  $\cong$  concentration variations from which we can deduce stability criteria. The strategy is the same as the well-known solution chemists *vademecum*. However, we have more tools to probe the species, see Section 3. In addition to those mentioned we can now directly probe dissociation channels kinetically and energetically in any single cluster and thus obtain stability data without the doubtful detour over thermodynamic relations.

Our first goal is to understand the onset of bonding partition of empty p-orbitals in  $ns^2$  atoms. This is akin to finding the N<sub>m</sub>-M transition in systems of *different* atoms. Our present data base includes the coordination chemistry of group 2a, 2b and some transition metal atoms as central atoms with Na and K used as ligands.

These particles differ from traditional coordination chemistry in that they have only metal bonds and that the interactions between the ligand atoms are of comparable strengths of those between central atom and ligand.

Fig. 15 shows a jellium calculation of  $Na_8Mg$  where the levels are plotted in the Woods-Saxon well composed of the parameters of Mg in the centre and of Na towards the periphery. This is identical with the assumption that  $Na_8Mg$  forms a Mg-centred «spherical» system. Since 8 discrete particles do not span a sphere the only coordination polyhedron where the 8 ligands are equivalent is a cube. We see that the canonical jellium level sequence 1p-1d-2s has been reversed by the central Mg which has a higher ionization potential than Na. The new sequence 1p-2s-1d allows for a 10 electron closed shell system, which is represented, now for  $K_8Mg$  which is similar, in Fig. 16 by an abundance maximum. EHT calculations also give a cubic structure and the same is true for *ab initio* MC-SCF-CI results obtained by *Koutecký* (personal communication). More interesting is the ensemble of species formed. No bonding interaction is discernible below  $K_5Mg$ . Bonding starts at  $K_6Mg$  to reach its local optimum at  $K_8Mg$ . Beyond 8, abundances sharply drop to reach a second maximum at  $K_{13}Mg$  with 20 electrons and probably a Mg-centred octahedron (1-4-8-4-1 layers with 8 + 8 nearest neighbours for Mg). At  $K_6Mg$  we already have full participation of the p-orbitals, hence metallic interaction. Below  $K_5Mg$  Mg probably only van der Waals aggregates exist, unobserved in these experiments. The ionization potentials proved to be the key to understand the electronic structure. We use Fig. 15 also for discussing  $K_6Mg$  since the level sequence is not changed. This conforms to the canonical magic number  $1s^21p^6$  (which is also the old noble

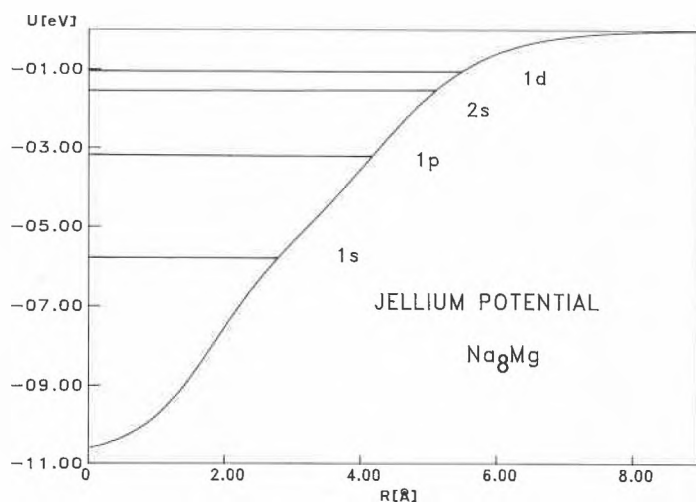


Fig. 15. Jellium potential and eigenvalues plotted for  $Na_8Mg$  using the following parameters for the Woods-Saxon potential:  $U_0(Na) = 5.98$  eV;  $U_0(Mg) - U_0(Na) = 4.81$  eV;  $ep(Na) = 1.5$ ;  $ep(Mg) = 1.0115$ ;  $r(Na) = 2.08$  Å;  $r(Mg) = 1.77$  Å. Using the «aufbau» principle one arrives at  $1s^21p^62s^2$ , i.e. a closed shell for this 10 electron particle as predicted<sup>[182]</sup>. A cubic structure is compatible with computations performed with Extended Hückel Theory (EHT) as well as with *ab initio* SCF/CI. The jellium calculations only assume a central Mg and 8 peripheral Na in spherical symmetry which is equivalent to a cube.

gas closed shell!). The ionization potential of this complex is predicted to be higher than that of  $K_8Mg$  and that is exactly what the experiment finds (Fig. 17). So we have a

good case to postulate the filling of a new shell between those two species<sup>[102]</sup>.

This sample may suffice for now. We have information on all group 2a, 2b Na,

K-complexes except for  $Be^{[103]}$ . Interesting differences in selectivity at the 6-7-8- and 16-17-18-19 coordination numbers are revealed which correlate with space filling, ns-np gap energy, and ionization potential difference between central atom and ligand. In all these complexes the central atom assumes a negative polarization which can grow to 0.5–0.8 electron charges as computed by EHT. This creates Madelung stabilization which helps to «crystallize» these complexes in high symmetry in contrast to the homonuclear species which have very little internal polarizations.

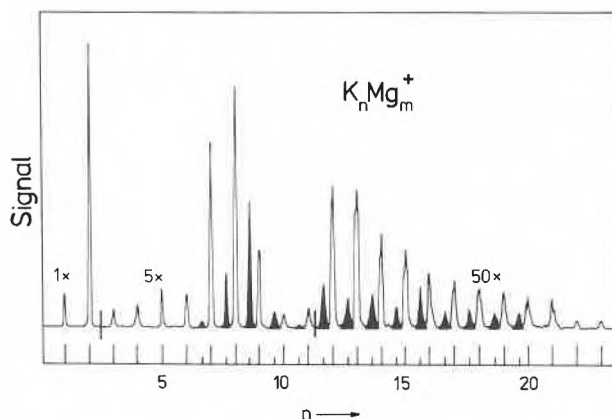


Fig. 16. Formation of  $K_n Mg_m$  in the  $K_n$  cluster family by coexpansion of the vapours of both metals. The abscissa gives the number  $n$  of K atoms in the pure K-cluster drawn with open peaks for  $m = 0$ . The filled peaks are K-clusters with  $m = 1$  Mg atom. No second Mg atom is incorporated at the experimental conditions used which gave a very low mole fraction for Mg. The first mixed cluster appears as  $K_6Mg$  with an 8 electron closed shell. The most stable one is  $K_8Mg$  the 10 electron system treated for  $Na_8Mg$  in Fig. 15.

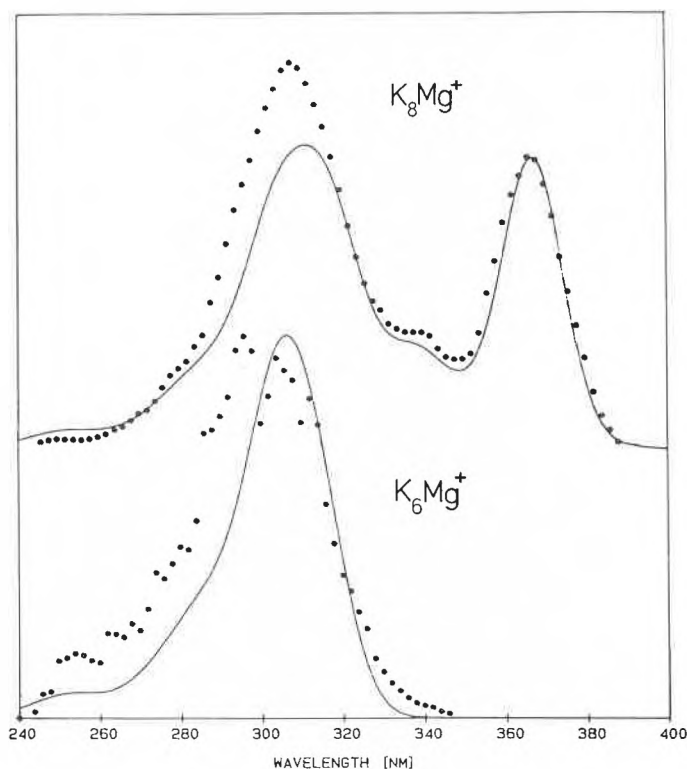


Fig. 17. Photoionization efficiency curves measured for  $K_8Mg$  and  $K_6Mg$  with monochromator and using a Xe-Hg high pressure lamp. The dots are ion currents in the two mass windows, the smooth curves are fits to the data under the assumption that the ionization threshold can be modelled by a step function (this is a different assumption than that used in evaluating the data in Fig. 11 and Fig. 12. It does, however not influence the conclusions). The long-wavelength thresholds are about 50 nm apart, i.e. the smaller complex needs 0.4 eV more energy to ionize than the larger. This difference together with the preponderant stability of  $K_8Mg$  proves that a new shell has been built going from 6 to 8 potassium ligands for Mg. This effect occurs similarly with Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Eu, Yb in K-ligated clusters, i.e. with  $ns^2$  central atoms. In all these cases  $K_8M$  is more stable than  $K_6M$  but has a lower ionization potential. This agrees with the calculation for the analogous  $Na_8Mg$  shown in Fig. 15.

## 7.2. Metal Clusters in Zeolites

Since many years we have been fascinated by the interaction of alkali metals with dry zeolites. Caesium metal is spontaneously sorbed by zeolite Y when the molten metal comes into contact with this aluminosilicate. A strongly coloured pigment is formed whose reflection spectrum depends on amount of sorbed and removable cations present in the zeolite lattice. Inspection shows a totally nonmetallic sorbate which on heating desorbs all the metal to form a mirror on the walls of the containing vessel. Homogeneous colouring of the zeolite crystal powder and of the crystal inner volume is compatible with the assumption of a dispersion of the metal into approximately equal size clusters sitting at comparable positions within the zeolite. That is also borne out by ESR investigations which show discrete clusters of 4 or 6 atoms. With higher metal content the system becomes darker and finally black. It reveals now the onset of a metallic electronic system by showing the metal-like resonances akin to Pauli magnetism.

EHT calculation proves the interpretation of the absorption spectrum as cluster-lattice charge transfer. This fact strongly mediates the chemical behaviour of these molecular metal dispersions. They behave less strongly reductive than the bulk metal and thus produce easily controllable chemical reactions, e.g. Wurtz-Fittig coupling of halogenohydrocarbons. They also initiate the anionic radical chain growth of polymers from  $\alpha$ -olefins thus forming a polyethylene microwrap of the zeolite crystals and a non-separable composite of a polymer with an inorganic porous matrix, a model system which can easily be generalized<sup>[104]</sup>. Beautiful applications of Ag-clusters in zeolites for experiments to study the conversion of solar photonic energy into chemical storage have been developed over the last years by Calzaferrri and his collaborators<sup>[109]</sup>.

## 7.3. Problems: The State of Aggregation of Metal Clusters

Partitioning a solid into smaller and smaller pieces withdraws among other physical changes lattice cohesion energy. This has a direct consequence for the solid-liquid phase transition, see references in Ref.<sup>[25b]</sup>. It has been predicted by extrapo-

lation from larger sizes that the melting point of Au-clusters is less than 400 °C at the 100 Å size, falling rapidly below. The extrapolation to less than 100 atoms invariably leads to «molten» clusters at temperatures of 100–300 K. What that term implies becomes blurred at this size: Does melting scale into the vibrational motion of the small finite system or is there something more fundamental involved which translates into a large-scale sudden coherent ordering/disordering phenomenon? This question is now a hot research topic in several laboratories, e.g. Berry<sup>[11]</sup> and Leutwyler in our institute<sup>[105]</sup>. How do these phenomena change with cluster size and temperature? It is important to have a cluster thermometer to attack this problem. We now have a reasonably good approximation to such a tool. The floppy molecule which undergoes large amplitude motion is the model system to start with. Its description transcends the normal coordinate analysis in rigid point groups. The best methodology is modelling with the tools of molecular dynamics. This is carried out by Leutwyler and his collaborators on transputers and the Cray machines for van der Waals clusters.

A more practical question pertains to the structure controversy: Why must a cluster have shape? They probably don't have shape at temperatures of several dozen Kelvin and up. Hence, the mean field approximation of the jellium model is not as bad as it looks, although no thermal, phononic component is, as yet, incorporated. Electron diffraction is not very revealing, because it just announces the occurrence of bulk atomic distances when the clusters become larger and larger. That is, however, to be expected. Clusters have to be frozen to a few Kelvins in order to reveal shape. How could it be determined in a particle specific fashion? Leutwyler knows how to do it for van der Waals clusters. For metal clusters several other ideas have to be tested. Using heterometallic clusters with transition-metal centres should allow to observe ligand-field splittings of the d- or f-electrons in absorption and emission spectra as well as their consequences in the magnetic moment of the complexes. These experiments reveal the rigid point group. First attempts to observe these effects in the fluorescence of K<sub>x</sub>Eu have not yet been successful because of low abundance. Now we have several 3d-TM-metal complexes under study which can be observed in absorption in a particle selective way. The idea is to make use of the transition metal centre as an electronic probe for structure.

Shapelessness as a generic property of homonuclear metal clusters at finite temperature scales into malleability and ductility of the macroscopic bulk metal. Heterometallic clusters are more rigid and preserve shape to higher temperatures akin to the effect of alloying in metallurgy. This is yet another incidence of the emergence of macroscopic properties at the molecular

level where they can be interpreted in terms of the interactions of the atomic building units.

We have now touched all metallic properties mentioned at the start and their correspondence with the realm of clusters. Since we also know fairly well how to model clusters starting with the atom, the bridge has been built to link the atom to the bulk.

*Acknowledgment: We should like to thank Prof. Dr. Manfred M. Kappes, Chemistry Department, Northwestern University, Evanston IL, for this contributions to many problems mentioned in this review; Prof. Dr. Gion Calzaferri for his development of an EHT extension treating nuclear repulsion explicitly, thus allowing realistic structure optimizations, and for his program; René Bühler for drawings and photography, Urs Bill for hardware, and Mrs. F. Bornhauser for secretarial help.*

Received: October 21, 1988 [FR 60]

- [1] B. B. Mandelbrot: *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, New York (1983).
- [2] R. Boyle: *The Sceptical Chymist* (1661), reprinted by Dent, London, Everyman's Library (1949), p. 30, 31.
- [3] A. W. Castleman Jr., R. G. Keese, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 413; see also Ref. [25b], p. 372.
- [4] A. Herrmann, S. Leutwyler, E. Schumacher, L. Wöste, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 453.
- [5] Cf. e.g. 4th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, 5–9 July (1988) Aix-Marseille, book of abstracts.
- [6] J. C. Phillips (AT&T Bell Laboratories), *Chem. Rev.* 86 (1986) 619. Very active metal and semiconductor cluster research is also going on at Exxon Research (A. Kaldor et al.), Annandale NJ; Eastman-Kodak, Rochester NY; General Electric, Schenectady NY; and other companies active in materials science, catalysis, and devices. Furthermore US government laboratories are involved, especially Argonne National Laboratory, Chicago.
- [7] W. D. Knight, W. A. de Heer, W. A. Saunders, K. C. Clemenger, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Chem. Phys. Lett.* 134 (1987) 1; M. M. Kappes, M. Schär, P. Radi, E. Schumacher, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 1863.
- [8] See e.g. chapter 23 in: F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Wiley-Interscience, New York (1988).
- [9] G. Schmid, *Struct. Bonding (Berlin)* 62 (1985) 51; M. P. J. van Staveren, H. B. Brom, L. J. de Jongh, G. Schmid, paper A 69 in 4th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, 5–9 July (1988) Aix-Marseille, book of abstracts.
- [10] A. Müller, J. Döring, H. Bögge, E. Krickemeyer, *Chimia* 42 (1988) 300.
- [11] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca (1945), chapter 11, p. 401.
- [12] See e.g. C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*, 3. Aufl., Oldenbourg, München (1973).
- [13] a) H. Beck, H.-J. Güntherodt, in *Glassy Metals I*, Springer, Berlin (1981), p. 1–17; b) Proc. 6th Int. Conf. Liquid and Amorphous Metals (LAM6), ed. W. Gläser, F. Hensel, E. Lüscher, Oldenbourg, München (1987); c) J. Parenboom, P. Wyder, F. Meier, *Phys. Rev.* 78 (1981) 173.
- [14] A. Meyer, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 156 (1988) 519.
- [15] See e.g. Ref. [4] and M. M. Kappes, R. W. Kunz, E. Schumacher, *Chem. Phys. Lett.* 91 (1982) 413; M. M. Kappes, S. Leutwyler, in G. Scoles (Ed.): *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 1, Oxford University Press, Oxford (1987).
- [16] M. Hoffmann, Ph.D. thesis, Universität Bern (1980), p. 60.
- [17] F. Blatter, E. Schumacher, *J. Less-Common Met.* 115 (1986) 307.
- [18] M. G. Inghram, J. Drowart in: *Int. Symp. High Temperature Technology*, Asilomar, October 6 (1959), p. 338; K. A. Gingerich, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 14 (1980) 109; K. A. Gingerich, in E. Kaldis (Ed.): *Current Topics in Materials Science*, Vol. 6, North-Holland, Amsterdam (1980).
- [19] Li<sub>3</sub>: C. H. Wu, *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 3181; Li<sub>4</sub>: *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 1543; Li<sub>5</sub>: *J. Chem. Phys.*, in press.; K. Hilpert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 260.
- [20] O. Hagena, in P. Wegener (Ed.): *Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics*, Dekker, New York (1974).
- [21] D. M. Lubman, C. T. Rettner, R. N. Zare, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 1129.
- [22] G. Schmid, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1987) 249. This paper abounds with misunderstandings regarding the experimental work with bare clusters, its significance, and the motivation for it. In the fifties the Bjerrum-Schwarzenbach-Silén school of solution chemists was exposed to similar misunderstandings from the preparative chemists of their time. Our statement is, however, not meant to criticize the important and fascinating new cluster chemistry, Schmid and his colleagues have discovered.
- [23] See e.g. P. Fayet, L. Wöste, *Z. Phys. D3* (1986) 177.
- [24] See e.g. W. Stumm, J. J. Morgan: *Aquatic Chemistry*, 2nd ed., Wiley, New York (1981).
- [25] a) We have stated the idea in Ref. [4] and elaborated it in *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 220; b) see also M. M. Kappes, *Chem. Rev.* 88 (1988) 369–389.
- [26] Ref. [25b], p. 289–301; also Ref. [7].
- [27] See e.g. M. M. Kappes, M. Schär, U. Röthlisberger, C. Yeretzian, E. Schumacher, *Chem. Phys. Lett.* 143 (1988) 251; D. Leopold, J. Ho, W. Lineberger, *J. Chem. Phys.*, in press.
- [28] D. L. Feldman, R. K. Lengel, R. N. Zare, *Chem. Phys. Lett.* 52 (1977) 413; A. Herrmann, S. Leutwyler, E. Schumacher, L. Wöste, *ibid.* 52 (1977) 418.
- [29] S. Wülfert, D. Herren, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 3751; J. Barnes, T. Gough, *Chem. Phys. Lett.* 130 (1986) 297; T. Gough, D. Knight, G. Scoles, *ibid.* 97 (1983) 155.
- [30] K. H. Bowen, in Ref. [5], p. 12; G. Ganteför, K. H. Meiwes-Broer, H. O. Lutz, *Phys. Rev. A* 37 (1988) 2716; Ref. [5], p. 11.
- [31] a) M. Hoffmann, Ph.D. thesis, Universität Bern (1980); M. Hofmann, H.-P. Härrli, K. O. Marti, E. Schumacher, MS measurements (1980), to be published; b) D. M. Cox, D. H. Trevor, R. L. Whetten, E. A. Rohlfing, A. Kaldor, *Phys. Rev. B32* (1985) 7290.
- [32] W. D. Knight, K. Clemenger, W. de Heer, W. Saunders, *Phys. Rev.* B31 (1985) 2539; A. A. Lushnikov, A. J. Somonov, *Phys. Lett.* 44A (1973) 45.
- [33] U. Röthlisberger, M. Schär, E. Schumacher, submitted to *Z. Phys. D*; see U. Röthlisberger, Diploma thesis, Universität Bern, May (1988).
- [34] M. M. Kappes, M. Schär, E. Schumacher, A. Vayloyan, *Z. Phys. D5* (1987) 359; C. Bréchnignac, P. Cahuzac, J.-P. Roux, *J. Chem. Phys.*, in press.
- [35] M. M. Kappes, M. Schär, E. Schumacher, to be published.
- [36] M. Geusic, M. Morse, R. Smalley, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 590; R. L. Whetten, D. M. Cox, D. H. Trevor, A. Kaldor, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1494; S. Richtsmeier, E. Parks, K. Liu, K. Pobo, S. Riley, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 3659.
- [37] M. M. Kappes, M. Schär, U. Heiz, A. Vayloyan, E. Schumacher, to be published.
- [38] J. Farges, M. F. Feraudy, B. Raoult, G. Torchet, in J. Jortner et al. (Ed.): *Large Finite Systems*, Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry, May 11–14 (1987), Reidel, Dordrecht, p. 113.
- [39] E. Blaisten-Barojas, I. L. Garzon, M. Avalos, *ibid.* p. 241.
- [40] a) E. P. Kündig, M. Moskovits, G. A. Ozin, *Nature (London)* 254 (1975) 503, and many papers of G. A. Ozin et al. in *Inorg. Chem.*; *J. Am. Chem. Soc.* (1975–1980); also M. Hofmann, S. Leut-

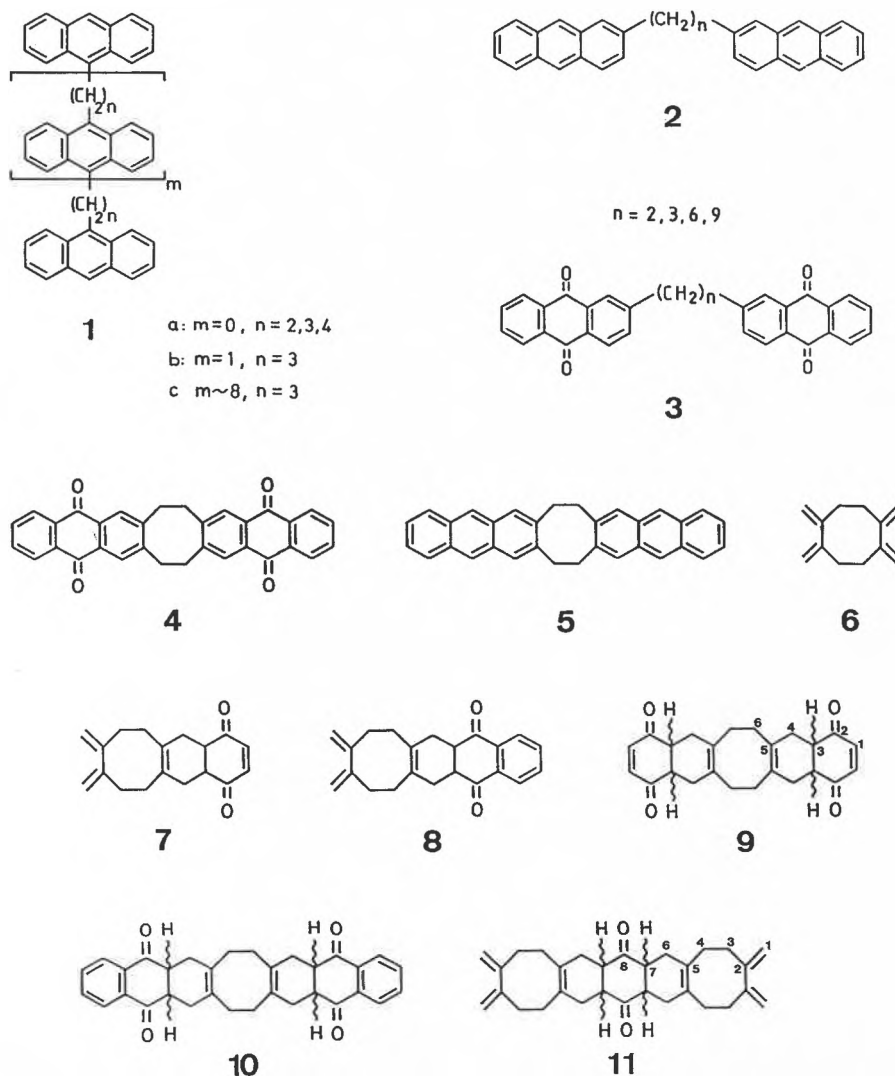
- wyler, W. Schulze, *Chem. Phys.* 40 (1979) 145; M. Moskovits, G. Ozin (Ed.): *Cryochemistry*, Wiley, New York (1979); - b) D. M. Lindsay, D. R. Herschbach, A. L. Kwiram, *Mol. Phys.* 32 (1976) 1199; G. A. Thompson, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 959.
- [41] V. E. Bondybey, J. H. English, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6978; and especially D. E. Powers, S. G. Hansen, M. E. Geusic, A. C. Pulu, J. B. Hopkins, T. G. Dietz, M. A. Duncan, P. R. R. Langridge-Smith, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2556.
- [42]  $C_{60}$  etc., described in several papers by R. E. Smalley et al., as told by R. M. Baum, *Chem. Eng. News* 66 (1988) 33.
- [43] S. C. O'Brien, Y. Liu, Q. Zhang, J. R. Heath, F. K. Tittel, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4074.
- [44] M. Jarrold, J. Bower, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 5373.
- [45] F. Frank, W. Schulze, B. Tesche, J. Urban, B. Winter, *Surf. Sci.* 156 (1985) 90.
- [46] O. Echt, K. Sattler, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 1121; J. Mühlbach, K. Sattler, P. Pfau, E. Recknagel, *Phys. Lett.* 87A (1982) 415, 418.
- [47] P. S. Skell, L. D. Weston Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1023; P. L. Timms, *ibid.* 89 (1967) 1629.
- [48] G. A. Ozin, H. Huber, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 155; 18 (1979) 1402.
- [49] G. Schwarzenbach: *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 4. Aufl. Thieme, Stuttgart (1950), p. 64.
- [50] M. M. Kappes, K. O. Marti, P. Radi, M. Schär, E. Schumacher, *Chem. Phys. Lett.* 107 (1984) 6.
- [51] W. Müller, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 3311; L. v. Szentpaly, P. Fuentalba, H. Preuss, H. Stoll, *Chem. Phys. Lett.* 93 (1982) 555; W. Stevens, D. Konowalov, L. Ratcliff, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1215.
- [52] M. M. Kappes, M. Schär, E. Schumacher, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1499.
- [53] N. W. Ashcroft, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 156 (1988) 41.
- [54] Data on diatomics are most complete in: K. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York (1979).
- [55] G. Verhaegen, S. Smoes, J. Drowart, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 239.
- [56] L. B. Knight Jr., R. Van Zee, W. Weltner Jr., *Chem. Phys. Lett.* 94 (1983) 296.
- [57] See summary by M. D. Morse, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 228.
- [58] B. Delley, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 2090; 50 (1983) 488.
- [59] I. Shim, K. A. Gingerich, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 2490.
- [60] M. J. Pelissier, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 775; 79 (1983) 2099.
- [61] H. Eyring, M. Polanyi, *Z. Phys. Chem.* B12 (1931) 279.
- [62] G. Calzaferri, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 443.
- [63] G. Herzberg, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 4806.
- [64] See Ref. [28] and E. Schumacher, W. H. Gerber, H.-P. Härrri, M. Hofmann, E. Scholl, in J. L. Gole, W. C. Stwalley (Ed.): *Metal Bonding and Interactions in High Temperature Systems, ACS Symp. Ser.* 179 (1982) 83; S. Leutwyler, A. Herrmann, L. Wöste, E. Schumacher, *Chem. Phys.* 48 (1980) 253; S. Leutwyler, M. Hofmann, H.-P. Härrri, E. Schumacher, *Chem. Phys. Lett.* 77 (1981) 257; S. Leutwyler, T. Heinis, M. Jungen, E. Schumacher, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 4290.
- [65] E. Scholl (1976), Ph.D. thesis, Universität Bern (1980), p. 102-120; later R. L. Martin, E. R. Davidson, *Mol. Phys.* 35 (1978) 1713.
- [66] A. Herrmann, M. Hofmann, S. Leutwyler, E. Schumacher, L. Wöste, *Chem. Phys. Lett.* 62 (1979) 216.
- [67] M. Broyer, G. Delacrétaz, P. Labastie, R. L. Whetten, J. P. Wolf, L. Wöste, *Z. Phys. D3* (1986) 131; *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 1851; G. Delacrétaz, E. Grant, R. Whetten, L. Wöste, *J. Zwanziger, Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 2598.
- [68] P. Radi, M. M. Kappes, E. Schumacher, submitted for publication (1988); P. Radi, Ph.D. thesis, Universität Bern (1986), p. 72-84. In the same thesis very much improved spectra in comparison to the first paper<sup>[66]</sup> have been measured for  $Na_2$  band system A, shown in Fig. 8.
- [69] L. Wöste, talk at *Summerschool in Cluster Science*, G. Scoles dir., July (1988) Varenna, to be published.
- [70] W. H. Gerber, E. Schumacher, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 1692; corrected and improved computation: W. H. Gerber, Ph.D. thesis «Théorie des dynamischen Jahn-Teller-Effekts in  $Li_3$  und Untersuchung von Lithium-Molekularstrahlen», Universität Bern (1980). The corrected Jahn-Teller potential surface  $E_-$  is shown in Fig. 6.
- [71] H. C. Longuet-Higgins, U. Öpik, M. H. L. Pryce, R. A. Sack, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 244 (1958) 1; see also I. B. Bersuker: *The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry*, Plenum Press, New York (1984); R. L. Whetten, G. S. Ezra, E. Grant, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 36 (1985) 277-320; G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure, III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York (1966), p. 20-65.
- [72] The «adiabatic sign-change theorem», cf. H. C. Longuet-Higgins, *Adv. Spectrosc.* 2 (1961) 429. This can be visualized with a computer animation of the pseudorotating triangle: The eye may be deceived into interpreting that movement as the motion of an equilateral triangle in space, intersecting the plane of the three atoms. The corners move along a spiral up and down around every atom location which has  $4\pi$  as an identity operation. The moving intersection of the triangle with the atom plane exactly traces the node of the vibronic wave function. To be published with computer program in *J. Chem. Educ.*
- [73] F. Cocchini, T. H. Upton, W. Andreoni, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 6068.
- [74] See Ref. [31a].
- [75] W. A. de Heer, A. R. George, W. H. Gerber, W. D. Knight, «Magnetism of Alkali Trimers», preprint of a paper (1981).
- [76] W. H. Gerber, personal communication (1981).
- [77] T. Sears, T. A. Miller, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 6070.
- [78] I. Boustani, W. Pewestorf, P. Fantucci, V. Bonacic, J. Koutecký, *Phys. Rev. B35* (1987-II) 9437; J. Koutecký, P. Fantucci, *Chem. Rev.* 86 (1986) 538 and many preceding papers cited therein.
- [79] X-ray structure: E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* 2 (1964) 197; E. Weiss, G. Hencken, *ibid.* 21 (1970) 265; D. P. Novak, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3793. - Theory: J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *ibid.* 98 (1976) 5419 and many more papers of P. von R. Schleyer et al., e.g. *ibid.* 98 (1976) 4332; 99 (1977) 6159; *Tetrahedron Lett.* 17 (1976) 3923.
- [80] Early IP-measurements on alkali metal clusters: a) R. Leckenby, E. Robbins, P. Trevalion, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 280 (1964) 408; E. Robbins, R. Leckenby, P. Willis, *Adv. Phys.* 16 (1967) 739; P. Foster, R. Leckenby, E. Robbins, *J. Phys. B2* (1969) 478; b) A. Herrmann, L. Wöste, E. Schumacher, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 2327; c) K. Peterson, P. Dao, R. Farley, A. W. Castleman Jr., *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1780. - Modern TOF measurements all in Ref. [5]: T. Bergmann, H. Limberger, N. Malinowski, T. P. Martin, H. Schaber, B. Wassermann, p. 24; H. G. Limberger, T. P. Martin, p. 120; N. Malinowski, T. P. Martin, p. 144.
- [81] However see Ref. [7, 26, 80c].
- [82] M. M. Kappes, M. Schär, U. Röthlisberger, C. Yerezian, E. Schumacher, *Chem. Phys. Lett.* 143 (1988) 251.
- [83] J. Smith, *Am. Inst. Aeronaut. Astronaut. Eng.* 3 (1965) 648; D. Wood, *Phys. Rev. Lett.* 46 (1981) 749. These two derivations are mathematically correct but, perhaps, physically unrealistic for the distance of a few 100 pm from the «surface» of the metallic droplet. A more physical approach, supported by jellium calculations, arrives at a slope of  $\frac{1}{2}$  instead of  $\frac{3}{4}$ : A. J. Nitzan, *J. Chem. Phys.*, submitted for publication; see also M. van Staveren, H. Brom, L. de Jongh, Y. Ishii, *Phys. Rev. B35* (1987) 7749; however a slope of  $\frac{1}{2}$  is at variance with all the experimental information which supports slopes of 0.33-0.39 but not at all 0.5. The reason given by Nitzan for the discrepancy of his derivation from experiment is an unspecified quantum mechanical effect. This is not plausible, because the smaller slope is mainly supported by the largest clusters being nearest to bulk behaviour.
- [84] K. Rademann, B. Kaiser, U. Even, F. Hensel, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 2319.
- [85] N. F. Mott, *Can. J. Phys.* 34 (1956) 1356; *Philos. Mag.* 6 (1961) 287; *Rev. Mod. Phys.* 40 (1968) 673; *Philos. Mag.* 37 (1978) 377; *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London (1974).
- [86] C. Bréchnignac, M. Broyer, P. Cahuzac, G. Delacrétaz, P. Labastie, L. Wöste, *Chem. Phys. Lett.* 120 (1985) 559; C. Bréchnignac, personal communication (1987) on  $Hg_{20}$  to  $Hg_{40}$ .
- [87] D. Tomanek, S. Mukherji, K. H. Bennemann, *Phys. Rev. B28* (1983) 665.
- [88] F. Hensel, in J. Jortner et al. (Ed.): *Large Finite Systems*, Reidel, Dordrecht (1987), p. 345 and references therein.
- [89] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 2141.
- [90] B. G. Harvey: *Introduction to Nuclear Physics and Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1962), p. 86ff.
- [91] R. D. Woods, D. S. Saxon, *Phys. Rev.* 95 (1954) 577.
- [92] J. L. Martins, R. Car, J. Buttet, *Surf. Sci.* 106 (1981) 265; D. E. Beck, *Solid State Commun.* 49 (1984) 381; W. Ekardt, *Phys. Rev. B29* (1984) 1558.
- [93] K. Clemenger, *Bull. Am. Phys. Soc.* 30 (1985) 423.
- [94] a) O. Echt, K. Sattler, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 1121; b) S. G. Nilsson, *K. Dan. Vidensk. Sels. Mat. Fys. Medd.* 29 (1955), No. 16.
- [95] M. M. Kappes, M. Schär, E. Schumacher, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 658.
- [96] M. M. Kappes, M. Schär, E. Schumacher, A. Vayloyan, *Z. Phys. D5* (1987) 359.
- [97] C. Bréchnignac, personal communication; *J. Chem. Phys.* (1988), in press.
- [98] U. Röthlisberger, M. Schär, E. Schumacher, submitted for publication.
- [99] M. M. Kappes, P. Radi, M. Schär, C. Yerezian, E. Schumacher, *Z. Phys. D3* (1986) 115; M. M. Kappes, M. Schär, E. Schumacher, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 658.
- [100] C. Bréchnignac, personal communication.
- [101] P. Ballone, W. Andreoni, R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, in press.
- [102] M. M. Kappes, P. Radi, M. Schär, E. Schumacher, *Chem. Phys. Lett.* 119 (1985) 11; *Chimia* 39 (1985) 187. The statement in both papers, that the lower IP of  $K_6Mg$  is incompatible with the higher overall stability as demonstrated by the much higher abundance in comparison to  $K_6Mg$  is not verified when the jellium calculation is actually performed, as shown in Fig. 15.
- [103] C. Yerezian, M. Schär, E. Schumacher, submitted for publication.
- [104] F. Blatter, E. Schumacher, *Surf. Sci.* 203 (1988) 571 and references therein; K. W. Blazey, K. A. Müller, F. Blatter, E. Schumacher, *Europhys. Lett.* 4 (1987) 857.
- [105] S. Leutwyler, J. Bösiger, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 86 (1988) 1-16.
- [106] F. Blatter, T. Irlet, M. Haldimann, E. Schumacher, U. Zauner, to be published in *Chimia*.
- [107] E. Schumacher, submitted for publication.
- [108] A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 81 (1977) 556.
- [109] G. Calzaferri, *Chimia* 40 (1986) 74; B. Sulzberger, G. Calzaferri, *J. Photochem.* 19 (1982) 321; G. Calzaferri, S. Hug, T. Hugentobler, B. Sulzberger, *ibid.* 26 (1984) 109; G. Calzaferri, W. Spahni, *ibid.* 32 (1986) 151; S. Leutwyler, E. Schumacher, *Chimia* 31 (1977) 475.
- [110] J. Belloni, personal communication (October 26, 1988); J. Belloni, M. Mostafavi, J. L. Marignier, J. Amblard, 3ieme Reunion dans le cadre du PICS CNRS/FN, Bern (1988), paper given by J. Belloni.
- [111] R. S. Berry, in J. Avery et al. (Ed.): *Understanding Molecular Properties*, Reidel, Dordrecht (1987), p. 425-448.

# Anthracen- und Anthrachinon-Oligomere mit *ortho*-Cyclophanverknüpfung durch wiederholte Diels-Alder-Reaktion von 1,2,5,6-Tetra-*exo*-methylenecyclooctan\*\*

Manfred Wagner, Werner Wohlfarth und Klaus Müllen\*

**Abstract:** The design of efficient organic electron acceptors requires oligomeric and polymeric hydrocarbons in which separate redox-active units are connected in a sterically variable fashion. A broad series of suitable model compounds are synthesized via Diels-Alder reaction of the «bis-diene» 1,2,5,6-tetra-*exo*-methylene-cyclooctane and the «bis-dienophile» *p*-benzoquinone (or the «mono-dienophile» 1,4-naphthoquinone). The method provides *ortho*-cyclophane systems with anthracene or anthraquinone units. Repetitive Diels-Alder reactions lead to structurally related oligomers and polymers.

Durch Redox-Untersuchungen an den Anthracen- und Anthrachinon-Verbindungen 1–3 konnten wir zeigen<sup>[1–3]</sup>, dass diese Systeme effiziente Ladungsacceptoren sind und dass sich die Geschwindigkeit intramolekularer Elektronenhüpfprozesse durch den Abstand sowie die relative räumliche Anordnung der Elektrophoren steuern lässt. Der Übergang von 2 und 3 zu den strukturverwandten, bisher jedoch unbekanntem *ortho*-Cyclophanen 4 und 5 lag nahe, denn in 4 und 5 ist die Beweglichkeit der Brückengruppen eingeschränkt und die für den Elektronenaustausch relevante Konformation definiert<sup>[4]</sup>. Angesichts der extremen Redoxaktivität der sich von 1a ableitenden oligomeren Anthrylenketten 1b und 1c<sup>[5,6]</sup> schien es zudem erstrebenswert, den «Dimeren» 4 und 5 höhermolekulare Analoga mit mehr als zwei redoxaktiven  $\pi$ -Einheiten an die Seite zu stellen. Unsere Synthese der Titelverbindungen basiert auf der Überlegung, dass die Diels-Alder-Addition des «doppelten» Diens 1,2,5,6-Tetra-*exo*-methylenecyclooctan (6) mit Dienophilen zu *ortho*-Cyclophanen und die Wiederholung dieser Reaktion bei Einsatz bifunktionaler Dienophile zu Polymeren führen sollten<sup>[7,8]</sup>.



\* Korrespondenz: Prof. Dr. K. Müllen  
Institut für Organische Chemie  
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz  
Postfach 3980, D-6500 Mainz 1  
(Bundesrepublik Deutschland)

\*\* Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert.

Die Diels-Alder-Reaktion von 6<sup>[9]</sup> mit Benzochinon bzw. Naphthochinon (jeweils 0.75 Moläquivalente) liefert unter milden Bedingungen ( $\text{CCl}_4$ , Raumtemperatur) die 1:1-Addukte 7 (85%) und 8 (75%). Die analogen 1:2(Bis-Chinon)-Addukte können ausgehend von 7 und 8 oder unmittelbar aus 6 gewonnen werden: der Penta-cyclus 9 bildet sich bei der Umsetzung von 7 mit Benzochinon (1.5 Moläquivalente, in Toluol, 80°C). Die Trennung der beiden möglichen Diastereomere mit *syn*- und *anti*-Konfiguration (Ausbeute 60%, Diastereomerenverhältnis 1:3) gelingt mittels fraktionierender Kristallisation. Ein Beispiel für die Bisadduktbildung ausgehend von 6 ist dessen Umsetzung mit Naphthochinon (2.5 Moläquivalente, in Toluol, Rückfluss) unter Entstehung des zu 9 analogen Heptacyclus 10 (70%)<sup>[10]</sup>.

Das Primäraddukt 7 hat nicht nur Dien-, sondern auch Dienophilcharakter. Deshalb entsteht bei der Reaktion von 7 mit 6 (1.5 Moläquivalente, in Toluol, 80°C), in allerdings geringerer Reinausbeute, das «alternative» Bisaddukt 11 mit zwei terminalen Dieneinheiten (20%, farbloses Öl, nach Chromatographie an Kieselgel). Bezeichnenderweise werden dabei als Nebenprodukte bereits Oligomere des Typs 12<sup>[11]</sup> gebildet. So konnte aus dem Rohprodukt durch fraktionierende Fällung das massen-

spektroskopisch nachgewiesene nonacyclische Bisdien **12** ( $n = 2$ ) erhalten werden.

Nach diesen Befunden liegt es nahe, **7** als Synthone für die Herstellung linear verknüpfter *polychinoider* Systeme zu verwenden. Zu diesem Zweck erweist sich aber eine «Aktivierung» von **7** als vorteilhaft. Bei der Behandlung von **7** mit Kieselgel (*n*-Hexan, Essigester, Raumtemperatur) bildet sich in 90% Ausbeute das tautomere Hydrochinon **13**, das durch Oxidation mit Eisen(III)chlorid (EtOH, H<sub>2</sub>O, Raumtemperatur) nahezu quantitativ in das «Chinondien» **14** umgewandelt wird.

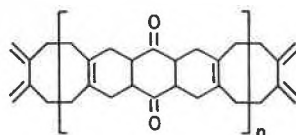
Bei der Diels-Alder-Reaktion von **14** mit **6** erhält man unter milden Bedingungen (CCl<sub>4</sub>, Raumtemperatur) das Bis-Dien **15** in 70% Ausbeute – ein Befund, der die gesteigerte Reaktivität der En-Komponente des Chinons **14** gegenüber der des Endions **7** dokumentiert. **14** reagiert bereits bei Raumtemperatur (CCl<sub>4</sub>, 2 Tage) zu einem Gemisch von löslichen Oligomeren. Das Produkt zeigt stark verbreiterte <sup>13</sup>C-NMR-Signale ( $\delta_C$  29–34, 46–48, 126–129, 141–143, 147–150 und 199–200), deren Lagen sich befriedigend mit den Resonanzen der niedermolekularen Referenzverbindungen **14** und **15** korrelieren lassen und somit für eine Oligomerenstruktur des Typs **16** sprechen<sup>[10]</sup>. Eine Bestätigung der Struktur **16** liefert das Massenspektrum (Plasmadesorption, CHCl<sub>3</sub>-Lösung, Nitrocellulose) eines aus **14** (Toluol, Rückfluss, 2 Tage) erhaltenen Oligomerengemischs, wobei zudem die Existenz von Oligomeren bis (mindestens) zum Decamer ( $n = 9$ ) nachgewiesen wird.

Führt man die Oligomerisation von **14** in Gegenwart von Ethylaluminiumsesquichlorid als Katalysator (Toluol, Rückfluss) durch, so wird ein im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion erhöhter Umsatz ( $\approx 90\%$ ) bei gleichzeitiger Zunahme des mittleren Molekulargewichts beobachtet. Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung für den CHCl<sub>3</sub>-löslichen Produktanteil (50%) mittels Gelpermeationschromatographie (Säule-Merck PS4, Polystyrol als Standard) lässt auf ein Maximum im Bereich des Heptamers schließen, jedoch werden auch Fraktionen mit einem Polymerisationsgrad von 35–40 eluiert.

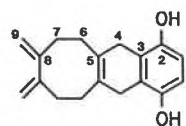
Das Oligomerenwachstum kann jeweils an der terminalen Dien- oder Dienophil-(Chinon)-Einheit gestoppt werden. So liefert die Umsetzung des «Bisdien» **11** mit Naphthochinon (Toluol, 100°C) die undecacyclische Verbindung **17** (15%), die als Vorläufer für ein aus drei linear anellierten Einheiten bestehendes  $\pi$ -System dient.

Für die präparative Nutzung der repetitiven Diels-Alder-Reaktionen von **6** unter Bildung der linear verknüpften Oligomere sind einige Weiterreaktionen richtungweisend, die am Beispiel der Primäraddukte geschildert seien:

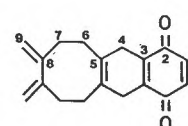
– Die intakten redoxaktiven Naphtho- oder Anthrachinon-Strukturen können nach erfolgter Cycloaddition durch Dehydrierung hergestellt werden<sup>[10]</sup>. So



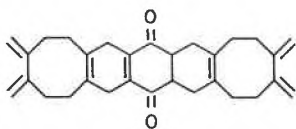
12



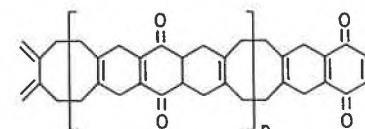
13



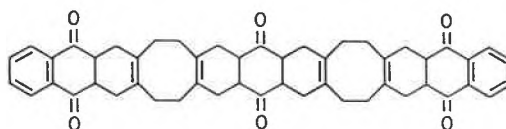
14



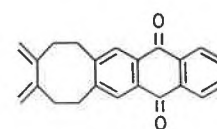
15



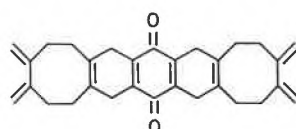
16



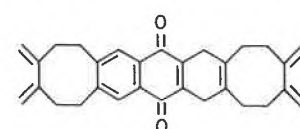
17



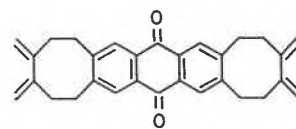
18



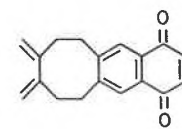
19



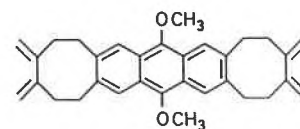
20



21



22



23

ist das Monoaddukt **8** mit Sauerstoff (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bas.; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemperatur) quantitativ zu **18** dehydrierbar. Die Behandlung von **15** mit O<sub>2</sub> (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH, Raumtemperatur) verläuft weniger einheitlich und führt in nur 70% Ausbeute zu dem benzochinoiden Produkt **19** [Nebenprodukte **20** (25%), **21** (5%)]. Das Bisaddukt **10** lässt sich mit O<sub>2</sub> zu dem einleitend erwähnten *ortho*-Phan **4** oxidieren<sup>[10]</sup>. Die Diels-Alder-Reaktionen werden in manchen Fällen von Redoxprozessen überlagert. Bei der Umsetzung von **13** mit Benzochinon werden neben dem 1,4-Hydrochinon die Dehydrierungsprodukte **14** und **22** gefunden.

– Ausser den chinoiden Produkten sind auch die strukturverwandten Kohlenwasserstoffe zugänglich; so gelingt die Reduktion von **4** zum [2.2]-2,3-Anthracenophan **5** durch Umsetzung mit Aluminiumtricyclohexanolat (180°C).

– Die 1,4-Diketonstrukturen der Diels-Alder-Addukte eignen sich für eine *O*-Alkylierung. Verbindung **15** liefert das

Dimethoxyanthracen-System **23** (1. CH<sub>3</sub>I, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Aceton, Raumtemperatur; 2. Chloranil, Aceton, Raumtemperatur) in 40% Ausbeute. Diese Reaktion ist bedeutsam zur Gewinnung löslicher Dehydrierungsprodukte ausgehend von **16**.

Strukturvariationen der neuen Systeme wie **16** und **17** sind möglich, wenn man für die Diels-Alder-Reaktion mit **6** statt Benzochinon andere bifunktionelle Dienophile verwendet, und der vorliegende Strukturtyp mit separaten, d. h. nicht konjugierten Redoxgruppen verheisst bei Dehydrierung der Achtring-Untereinheiten die Entstehung ausgedehnter  $\pi$ -Systeme.

Eingegangen am 1. August 1988 [FC 147]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] W. Huber, H. Unterberg, K. Müllen, *Angew. Chem.* 95 (1983) 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 242.

[2] J. Fiedler, W. Huber, K. Müllen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 443.

- [3] B. Becker, Diplomarbeit, Universität Mainz (1985).
- [4] V.N. Kopfanenkov, *Zh. Org. Khim.* 13(6) (1977) 1341.
- [5] D. Bender, K. Müllen, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 9 (1988), im Druck.
- [6] D. Bender, H. Unterberg, K. Müllen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 444; D. Bender, H. Herbst, P. Schade, K. Müllen, *Chem. Ber.* 121 (1988), im Druck.
- [7] P.W. Kenny, L.L. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1988) 84.
- [8] F.H. Kohnke, A.M.Z. Slawin, J.F. Stoddart, D.J. Williams, *Angew. Chem.* 99 (1987) 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 892.
- [9] Y. Gaoni, S. Sadeh, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 870. Durch Optimierung des beschriebenen Verfahrens kann 6 leicht in Gramm-Mengen erhalten werden.
- [10] *Spektroskopische Daten einiger neuer Verbindungen:*  
**9** (*syn*):  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta_{\text{C}}$  200 (C-2), 139.2 (C-1), 126.8 (C-5), 46.8 (C-3), 32.1 (C-4), 30.1 (C-6);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta_{\text{H}}$  6.60 (4H, s), 3.03 (4H, t), 2.68–2.36 (8H, aliph. äq., m), 2.09–1.74 (8H, aliph. ax., m); MS (70 eV)  $m/z$  376 ( $\text{M}^+$ , 100%), 348 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ).
- 9** (*anti*):  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz): Spektrum identisch mit dem des *syn*-Isomers;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta_{\text{H}}$  6.63 (4H, s), 3.13 (4H, t), 2.42–1.97 (16H, m); MS (70 eV)  $m/z$  376 ( $\text{M}^+$ , 100%), 348 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ).
- 10**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta_{\text{H}}$  8.04 (4H, arom., m), 7.73 (4H, arom., m), 3.30 (4H, t), 2.6–1.98 (16H, m); MS (70 eV)  $m/z$  476 ( $\text{M}^+$ , 100%).
- 11**:  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta_{\text{C}}$  209.9 (C-8), 151.7 (C-2), 128.7 (C-5), 110.8 (C-1), 44.3 (C-7), 38.1 (C-3), 32.0 (C-6), 28.4 (C-4);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta_{\text{H}}$  4.70 (4H, =CHH *endo*, d), 4.55 (4H, =CHH *exo*, d), 2.86 (4H, t), 2.46–1.99 (24H, m); MS (70 eV)  $m/z$  428 ( $\text{M}^+$ ), 400 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ).
- 13**:  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 50 MHz)  $\delta_{\text{C}}$  153.7 (C-8), 148.1 (C-2), 128.8 (C-5), 124.0 (C-3), 112.7 (C-1),

111.1 (C-9), 39.4 (C-7), 32.8 (C-4), 30.3 (C-6);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta_{\text{H}}$  6.5 (2H, arom., s), 4.77 (2H, =CHH *endo*, d), 4.62 (2H, =CHH *exo*, d), 4.41 (2H, -OH, s), 3.2 (4H, s), 2.33 (8H, m); MS (70 eV)  $m/z$  268 ( $\text{M}^+$ , 100%); *m.p.* 158–160°C.

**14**:  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta_{\text{C}}$  187.0 (C-2), 151.7 (C-8), 139.6 (C-3), 136.2 (C-1), 127.0 (C-5), 111.0 (C-9), 38.0 (C-4), 31.3 (C-7), 28.6 (C-6);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta_{\text{H}}$  6.72 (2H, s), 4.78 (2H, =CHH *endo*, d), 4.65 (2H, =CHH *exo*, d), 3.03 (4H, s), 2.4–2.2 (8H, m).

**15**:  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)  $\delta_{\text{C}}$  199.4, 151.8, 151.7, 142.4, 128.6, 127.2, 110.9, 110.8, 46.6, 38.2, 32.0, 31.3, 29.4, 28.9;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)  $\delta_{\text{H}}$  4.74 (4H, =CHH *endo*, d), 4.59 (4H, =CHH *exo*, d), 3.09 (2H, t), 2.93 (4H, s), 2.5–1.9 (20H, m); MS (70 eV)  $m/z$  426 ( $\text{M}^+$ ), 398 ( $\text{M}^+ - 2\text{CH}_2$ ); *m.p.* 139–41°C.

[11] C.G. Overberger, J.A. Moore, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* 7 (1970/71) 113.

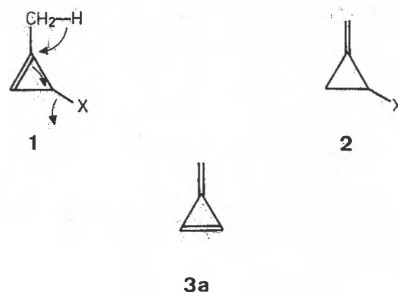
## Versuche zur Synthese von Triafulvenen aus 1-Brom-2,2-dichlor-3-methylcyclopropan\*\*

Urs Stämpfli und Markus Neuenschwander\*

**Abstract:** 1-Bromo-2,2-dichloro-3-methylcyclopropane (**4**) has been prepared (66% yield) by dichlorocarbene addition to 1-bromo-1-propene. Selective HBr elimination experiments **4**→**5** were unsuccessful. However, reaction of **4** as well as of 1-bromomethyl-2,2-dichloro-cyclopropane (**7**) with *t*-BuOK/*t*-BuOH resulted in the formation of *trans*-1(*tert*-butoxy)-2-chloro-3-methylene-cyclopropane (**6**, 49% yield from **7**), thus hinting at an intermediary formation of 1-chloro-triafulvene (**3b**). With butyllithium **4** reacts to give 1-chloro-3-methylcycloprop-1-ene (**8**) which has been trapped with furan (55% yield) and cyclopentadiene.

Zur Erzeugung von Triafulven (Methylen-cyclopropan, **3a**) durch HX-Elimination im letzten Schritt bieten sich die Vorläufer **1** und **2** an.

Während Eliminationsversuche an Verbindungen des Typs **2** sowohl in unserem Laboratorium<sup>[1,2]</sup> als auch in anderen<sup>[3,4]</sup> erfolgreich zum Triafulven **3a** führten, sind solche Experimente an 1-Methyl-3-chlorcyclopropan (**1**) unseres Wissens noch nicht unternommen worden. Verbindungen dieser Art wurden bisher nur als Zwischenprodukte bei der Behandlung von Dihalogen- oder Trihalogen-methylcyclopropanen mit starken Basen postuliert<sup>[5,6]</sup>.



Bei der Herstellung von Molekülen der Struktur **1** muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Isomerisierung zu **2** aufgrund der Lage des Gleichgewichts Methylcyclopropan  $\rightleftharpoons$  Methylen-cyclopropan sehr leicht eintreten dürfte<sup>[7,8]</sup>.

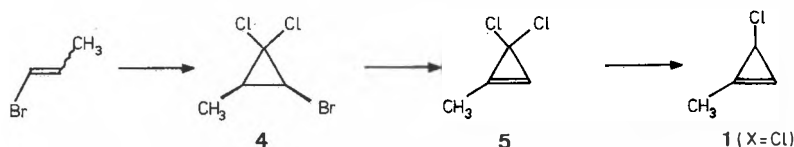
Der Plan zur Synthese von **1**, X = Cl, umfasste die Reaktionsschritte: 1. Dichlorcarben-Addition an das käufliche 1-Brompropen; 2. basische Eliminierung von HBr aus dem Cyclopropan **4**; 3. schonende Reduktion des geminalen Dichlorcyclopropens **5** zum Monochlorderivat **1**.

Der erste Schritt, d.h. die Addition von Dichlorcarben an 1-Brompropen (*cis/trans*-Gemisch) nach der Phasentransfer-Methode, gelingt glatt (66%). Überraschenderweise konnten wir dabei nur eines der beiden möglichen Isomere von **4** isolieren; aufgrund der relativ grossen Kopplungskonstante  $^3J = 9.2$  Hz muss es sich um die *cis*-Verbindung handeln.

Sämtliche Versuche, durch HBr-Elimination aus **4** zum gewünschten Cyclopropan **5** zu gelangen, sind gescheitert. Mit den meisten Basen tritt entweder keine Reaktion oder undefinierter Abbau von **4** ein. Bei der Umsetzung von **4** mit *t*-BuOK wird der *tert*-Butylether **6** isoliert, welcher grundsätzlich durch eine Folge von Eliminations-Additions-Schritten aus **4** über das Dichlorcyclopropan **5** entstehen kann. Die ausschliessliche Isolierung des *trans*-Isomers **6** deutet darauf hin, dass im letzten Schritt eine selektive *syn*-Addition von *t*-BuOH an die Cyclopropan-Doppelbindung stattfindet, die Reaktion also über das schon früher als Zwischenprodukt postulierte 1-Chlortriafulven (**3b**)<sup>[6]</sup> abläuft. – Der *tert*-Butylether **6** wird auch bei der Umsetzung von 1-Brommethyl-2,2-dichlorcyclopropan (**7**) mit *t*-BuOK erhalten (vgl. *Experimentelles*)<sup>[9]</sup>. Wie Markierungsexperimente zeigen, scheinen aber auch Deprotonierungs-Protonierungsgleichgewichte eine Rolle zu spielen: Bei

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

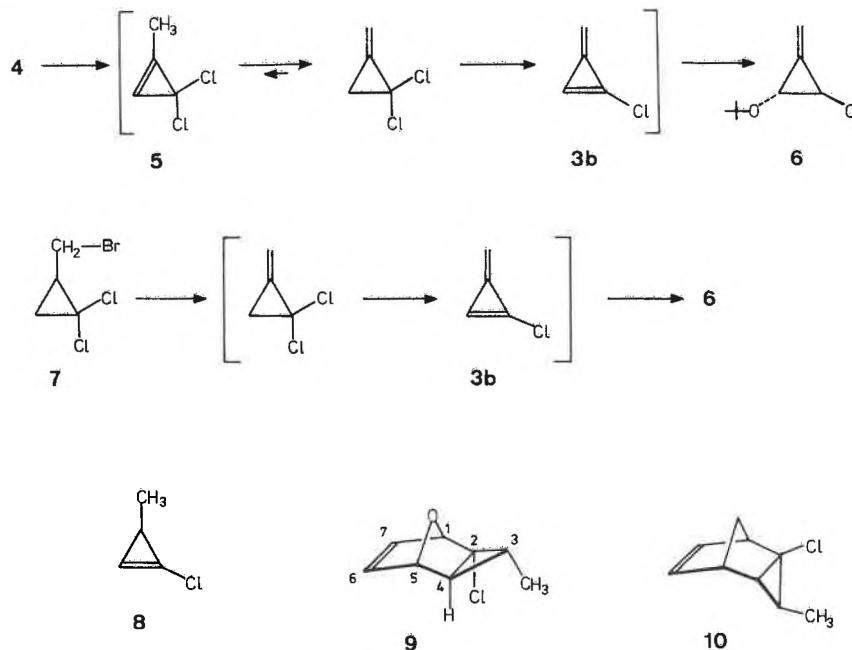
\*\* Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.003–0.86) unterstützt.



der Umsetzung von **7** mit *t*-BuOK in *t*-BuOD werden Deuterium-Inkorporationen in allen möglichen Positionen von **6** beobachtet.

Bei der Reaktion von **4** mit *n*-BuLi findet erwartungsgemäss (vgl. die Arbeiten von Baird et al.<sup>[8]</sup>) sehr leicht eine 1,2-Dihalogen-Elimination zum Cyclopropen **8** statt, welches sich sowohl mit Furan als auch mit Cyclopentadien unter Bildung des [4 + 2]-Cycloaddukts **9** (55%) bzw. **10** (20% Ausbeute) abfangen lässt.

Die Struktur von **9** und **10** wird durch die NMR-Spektren bestätigt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **9** (Fig. 1) zeigen die olefinischen Protonen ein breites Signal bei  $\delta = 6.64$ , die Brückenkopfprotonen ebenfalls verbreiterte Singulets bei  $\delta = 4.76$  und  $4.68$ ; H-C(3) erscheint als d von q ( $J = 6.5$ ,  $J' = 4.0$  Hz) bei  $\delta = 2.23$ , die Methylgruppe als Dublett mit  $J = 6.5$  Hz bei  $\delta = 1.19$ . Überraschenderweise absorbiert das Cyclopropan-Proton H-C(4) in *cis*-Anordnung zum Cl-Substituenten bei recht hohem Feld ( $\delta = 1.00$ , d,  $J = 4.0$  Hz) – vermutlich eine Folge des Anisotropie-Effekts der Doppelbindung C(6)=C(7)<sup>[10]</sup>. Auch der extrem kleine Wert von  $J_{4,5} < 0.5$  Hz spricht für die *exo*-Konfiguration, die vergleichsweise kleine Kopplungskonstante  $J_{3,4} = 4.0$  Hz für eine *trans*-Anordnung von H-C(3) und H-C(4).



**2-Chlor-3-methyl-8-oxatricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oct-6-en (9):** Zur Lösung von 1.493 g (7.32 mmol) **4** in 7 mL Furan werden bei 0°C 7 mL *n*-BuLi-Lösung (1.56M in Hexan; 10.92 mmol) getropft. Die gelbe Suspension wird 2.5 h bei 0°C und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird mit 20 mL Wasser hydrolysiert, mit 20 mL Ether versetzt, im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase mit Ether extrahiert (2 × 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser

gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und bei Raumtemperatur eingeeengt. Das gelbe Öl wird bei 0.01 Torr/RT destilliert. Das farblose Öl wird mit Ether/Pentan (1:1) über 40 g Kieselgel chromatographiert. Ausbeute 0.694 g (55%). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6.64 (breites s, 2H), 4.76 (breites s, 1H), 4.68 (breites s, 1H), 2.23 (d × q, 1H,  $J = 4.0$ ,  $J' = 6.5$  Hz), 1.19 (d, 3H,  $J = 6.5$  Hz), 1.00 (d, 1H,  $J = 4.0$  Hz).

### Experimentelles

**cis-1-Brom-2,2-dichlor-3-methylcyclopropan (4):** Zur Suspension von 6.393 g (52.84 mmol) 1-Brompropen (*cis/trans*-Gemisch) und 0.25 g (1.10 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid in 50 mL Trichlormethan werden unter intensivem Rühren langsam 60 mL 50proz. NaOH getropft. Nach 5 h bei Raumtemperatur wird die dunkelbraune Emulsion auf 0°C abgekühlt und mit 3N HCl bis ca. pH 3 angesäuert. Dann werden je 50 mL Wasser und Diethylether zugegeben und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wird mit Ether extrahiert (3 × 40 mL), die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (2 × 30 mL), 2M NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur eingeeengt. Der braune ölige Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Man erhält 7.159 g (66%) farbloses Öl, b.p. 51°C/12 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.63 (d, 1H,  $J = 9.2$  Hz), 1.85 (d × q, 1H,  $J = 9.2$ ,  $J' = 6.5$  Hz), 1.24 (d, 3H,  $J = 6.5$  Hz).

**trans-1-(tert-Butoxy)-2-chlor-3-methylcyclopropan (6)<sup>[11]</sup>:** Zur Lösung von 2.03 g (9.96 mmol) 1-Brommethyl-2,2-dichlor-cyclopropan (**7**)<sup>[12]</sup> in 10 mL *t*-BuOH werden portionsweise insgesamt 2.60 g (23.17 mmol) *t*-BuOK gegeben, wobei sich die ursprünglich farblose Lösung braun verfärbt und erwärmt, so dass mit einem Eisbad gekühlt werden muss. Nach 16 h bei Raumtemperatur wird die braune Lösung auf 50 mL Wasser/60 mL Ether gegossen. Die wässrige Phase wird mit 30 mL Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und bei Raumtemperatur eingeeengt. Der braune ölige Rückstand wird über 40 g Kieselgel mit Ether/Pentan (3:2) chromatographiert, wobei man zwei Fraktionen isoliert: 1.  $R_f = 0.89$ : 0.88 g leicht verunreinigtes **6**; 2.  $R_f = 0.45$ : 0.12 g gelbliches Öl (nach NMR/IR<sup>[13]</sup>) handelt es sich um 3-(tert-Butoxy)-2-methylprop-2-en-1-ol). Zur weiteren Reinigung wird die erste Fraktion nochmals über Kieselgel chromatographiert (Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:1). Ausbeute 0.79 g (49%). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.96 (m, 2H), 3.70 (m, 1H), 3.43 (m, 1H), 1.30 (s, 9H); Bestrahlung der Olefinprotonen erzeugt ein AB-System bei  $\delta = 3.70$  und 3.43 mit  $J = 1.75$  Hz.

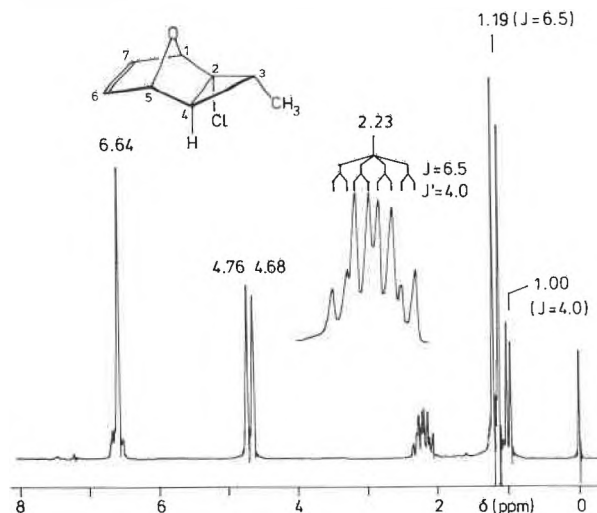


Fig. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **9** (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Eingegangen am 14. September 1988 [FC 150]

- [1] A. Weber, G. Sabbioni, R. Galli, M. Neuenchwander, *Chimia* 35 (1981) 57.
- [2] A. Weber, M. Neuenchwander, *Angew. Chem.* 93 (1981) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 774.
- [3] W. E. Billups, L.-J. Lin, E. W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3698.
- [4] S. W. Staley, T. D. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3699.
- [5] W. E. Billups, A. J. Blakeney, W. T. Chamberlain, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 3771.
- [6] W. E. Billups, A. J. Blakeney, N. A. Rao, J. D. Buynak, *Tetrahedron* 37 (1981) 3215.
- [7] N. C. Baird, M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3966.
- [8] M. S. Baird, W. Nethercott, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 605.

- [9] Ein analoges Zwischenprodukt wird bei der basischen Behandlung von 1,1-Dichlor-2-chlormethylcyclopropan erzeugt, ist jedoch nicht isoliert worden: A. Jonkzyk, M. Dabrowski, W. Wozniak, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1065.
- [10] Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des *exo*-Addukts von Cyclopropen mit Furan erscheint das Signal des entsprechenden Protons bei  $\delta = 1.00$ , im Spektrum des *endo*-Addukts hingegen bei  $\delta = 1.75$ : R. W. La Rochelle, B. M. Trost, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1970) 1353.
- [11] Die Zuordnung der *trans*-Konfiguration zu **6** basiert auf der kleinen vicinalen Kopplungskonstante von 1.75 Hz. Bei *cis*-1-Chlor-2-ethoxy-cyclopropan wurde  $J_{1,2}$  zu 5.3 Hz, beim *trans*-Isomer zu 1.4 Hz bestimmt: R. Barlet, R. Le Goaller, C. Gey, *Can. J. Chem.* 59 (1981) 621.
- [12] K. Steinbeck, *Liebigs Ann. Chem.* (1979) 920.
- [13] <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 9.24 (s, 1H), 7.23 (q, 1H,  $J = 1.0$  Hz), 1.62 (d, 3H,  $J = 1.0$  Hz), 1.40 (s, 9H). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 2980m, 1664m, 1613s, 1410m, 1370m, 1266m, 1155s, 1031w, 1015w, 880w, 839m.

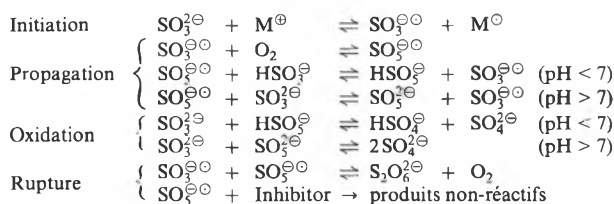
# Chromatographie Ionique avec Colonne de Suppression: Comportement et Dosage du Sulfite

Valli Kordorouba et Michel Pelletier\*

**Abstract:** A major problem in the sulfite determination by anion chromatography is the oxidation of sulfite by atmospheric oxygen. Ways to prevent this oxidation have been investigated and the results of our study reveal that the sulfite oxidation by air can be arrested effectively by adding isopropanol to both eluent and sample. Under these conditions and provided the pH of the eluent < 7.0, one can measure the free sulfite concentration in the sample.

Le dosage du sulfite a toujours posé des problèmes du fait qu'il s'oxyde facilement. Plusieurs auteurs ont constaté l'oxydation du sulfite lors de mesures chromatographiques<sup>[1-3]</sup>. Hansen et al.<sup>[2]</sup> ont même pensé que la chromatographie ionique ne serait pas une méthode bien adaptée au dosage du sulfite.

L'oxydation du sulfite par l'oxygène est catalysée par des métaux de transition tels que le Fe<sup>II</sup> et le Cu<sup>II</sup>. Ce processus d'oxydation se fait par l'intermédiaire de radicaux libres, réaction en chaîne<sup>[4,5]</sup>:



L'oxydation se fait plus rapidement aux pH inférieurs à 7.0, la forme HSO<sub>3</sub><sup>⊖</sup> prédomine alors sur la forme SO<sub>3</sub><sup>2⊖</sup><sup>[5,6]</sup>. Pour empêcher ou diminuer suffisamment l'oxydation du sulfite, afin de permettre son dosage par chromatographie ionique, plusieurs approches sont possibles:

- élimination de l'oxygène, contenu dans l'éluant, par barbotage d'un gaz inerte;
- stabilisation du sulfite par formation d'un composé avec les fonctions aldéhydes et cétones, plus particulièrement avec la formaldéhyde;
- complexation des métaux-catalyseurs;
- inhibition de la réaction d'oxydation en agissant sur les radicaux libres formés.

Dans ce travail nous étudierons successivement les différentes approches cités ci-dessus. Le système chromatographique utilisé comporte une colonne de suppression ainsi qu'une double détection, conductométrique et électrochimique, en série.

## Partie Experimentale

**Appareillage:** Colonne analytique (250 × 4.6 mm) et précolonne (50 × 4.6 mm) à résine échangeuse d'anions Zipax SAX; colonne de suppression (150 × 4.6 mm) à résine échangeuse de cations AG-50W-X12; pompe

Knauer 64.00 avec «pulse dampener», débit de l'éluant: 3 mL/min; vanne d'injection Rheodyne 7125, boucle d'injection de 200 µL; détecteur conductométrique Wescan 213; détecteur électrochimique Metrohm, model 656, volume de la cellule < 1 µL; Potentiostat Metrohm VA 641, potentiel imposé: +1.1 V Ag/AgCl/KCl 3M; enregistreurs intégrateurs Hewlett Packard 3390A.

**Réactifs:** Toutes les solutions sont préparées dans l'eau déminéralisée. Eluant: solution aqueuse d'acide succinique 1.4 × 10<sup>-3</sup> M, pH 7 (ajusté à l'aide de KOH). Solutions standards d'anions préparées à partir de leurs sels de sodium ou de potassium p.a. Merck. Solution de régénération des colonnes de suppression; passage de 50 mL de HNO<sub>3</sub> 0.5 M, suivi de 200 mL d'eau déminéralisée.

La Fig. 1 montre la réponse du détecteur conductométrique pour une solution 10<sup>-4</sup> M de sulfite. Nous constatons que la quasi-totalité du sulfite s'est transformée en sulfate. Sur la Fig. 2 sont représentés les réponses des détecteurs conductométrique et électrochimique pour une solution 10<sup>-3</sup> M de sulfite. On observe que pour de fortes

concentrations de sulfite, une partie seulement s'oxyde en sulfate.

**Elimination de l'oxygène:** Nous avons essayé d'éliminer l'oxygène contenu dans l'éluant en barbotant de l'hélium (pureté 99.996%) après son passage à travers un catalyseur (Supelpure 2-2449, Supelco). On constate une légère amélioration du rapport sulfite/sulfate pour la solution 10<sup>-3</sup> M, cependant très insuffisante pour envisager un dosage du sulfite.

**Formation d'un composé avec la formaldéhyde:** Le sulfite forme un composé avec la formaldéhyde stable à pH < 7.0<sup>[5]</sup>, l'hydroxyméthylsulfonate<sup>[7-9]</sup>. Dans nos conditions ce composé a un temps de rétention très court, proche de celui du chlorure. Il est ainsi possible de doser le sulfite de 10<sup>-6</sup> à 10<sup>-3</sup> M, au moyen du détecteur conductométrique, l'hydroxyméthylsulfonate n'étant pas électroactif. Nous nous étendrons pas davantage sur ce sujet étant donné qu'il a été souvent traité dans la littérature.

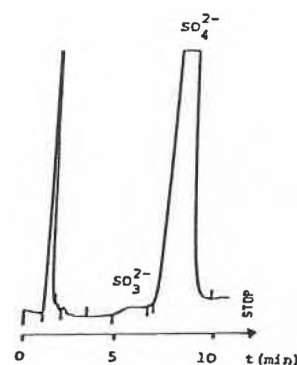


Fig. 1. Réponse du conductomètre pour 10<sup>-4</sup> M de sulfite.

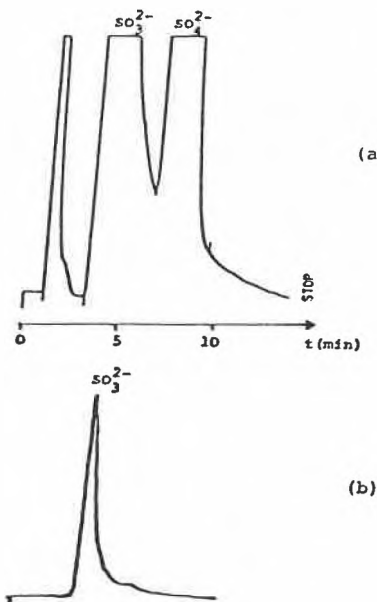


Fig. 2. Réponses des détecteurs: (a) conductométrique et (b) électrochimique pour 10<sup>-3</sup> M de sulfite.

\* Correspondance: Dr M. Pelletier  
Département de Chimie minérale, analytique  
et appliquée de l'Université, Sciences II  
30, quai Ernest-Ansermet  
CH-1211 Genève 4

**Complexation des métaux catalyseurs:**  
La présence dans l'éluant des métaux, ayant une influence sur l'oxydation du sulfite, a été vérifiée par absorption atomique. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 1.

Pour éliminer l'effet de ces métaux sur l'oxydation du sulfite, nous avons cherché à les complexer. L'EDTA convient bien à ce but, les constantes conditionnelles étant élevées:  $\lg k'_{\text{Cu}^{2\oplus}} = 15.4$ ,  $\lg k'_{\text{Fe}^{3\oplus}} = 14.0$ ,  $\lg k'_{\text{Ni}^{2\oplus}} = 15.2$ ,  $\lg k'_{\text{Mn}^{2\oplus}} = 10.6$ , à pH 7.0. La Fig. 3 montre le résultat obtenu après adjonction de  $5.0 \times 10^{-6}$  M de EDTA dans l'éluant et les solutions à analyser pour  $5.0 \times 10^{-4}$  M de sulfite. Nous constatons une nette diminution de l'oxydation du sulfite, toutefois le résultat est loin d'être satisfaisant. La somme des concentrations du sulfite,  $3.4 \times 10^{-4}$  M, et du sulfate,  $1.3 \times 10^{-4}$  M, correspondent bien à la concentration initiale du sulfite injectée,  $5.0 \times 10^{-4}$  M. La concentration du sulfite a été déterminée dans les conditions suivantes: acide succinique  $1.4 \times 10^{-3}$  M +  $10^{-1}$  M de 2-propanol dans la solution standard, voir ci-après.

Tableau 1. Concentration de certains métaux dans l'éluant acide succinique, déterminée par absorption atomique (Pye Unicam SP9).

	Concentration [mol · L <sup>-1</sup> ]				
	Cu	Fe	Ni	Cr	Mn
eau distillée	0.00	0.00	0.00	0.00	$1.82 \cdot 10^{-9}$
éluant	$4.72 \cdot 10^{-9}$	$3.40 \cdot 10^{-8}$	$1.36 \cdot 10^{-8}$	0.00	$5.46 \cdot 10^{-9}$
éluant après passage dans la colonne analytique	$2.36 \cdot 10^{-8}$	$6.04 \cdot 10^{-7}$	$8.52 \cdot 10^{-8}$	0.00	$3.28 \cdot 10^{-8}$

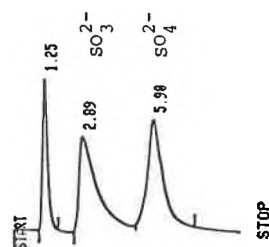


Fig. 3. Chromatogramme d'une solution  $5.0 \times 10^{-4}$  M de sulfite; éluant: acide succinique  $1.4 \times 10^{-3}$  M + EDTA  $5.0 \times 10^{-6}$  M; détection conductométrique.

Une augmentation de la concentration de l'EDTA n'est pas souhaitable en raison de son influence sur les temps de rétention des anions (Fig. 4).

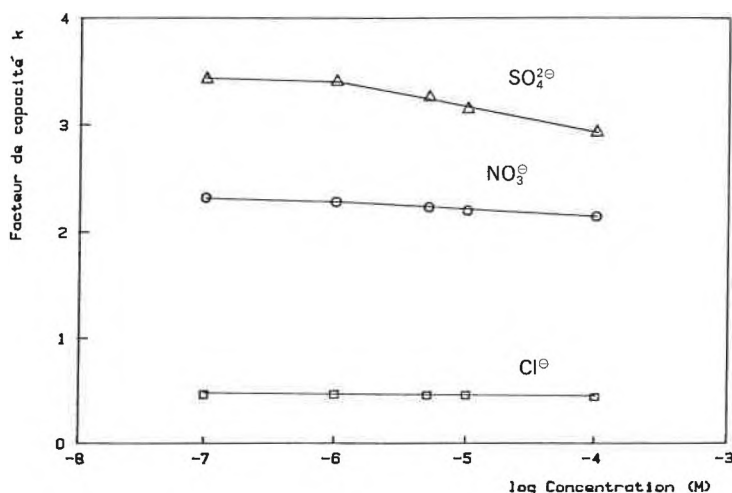


Fig. 4. Variation du facteur de capacité  $k'$  pour les anions chlorure, nitrate et sulfate en fonction du log de la concentration de l'EDTA ajoutée dans l'éluant et les solutions standards; détection conductométrique.

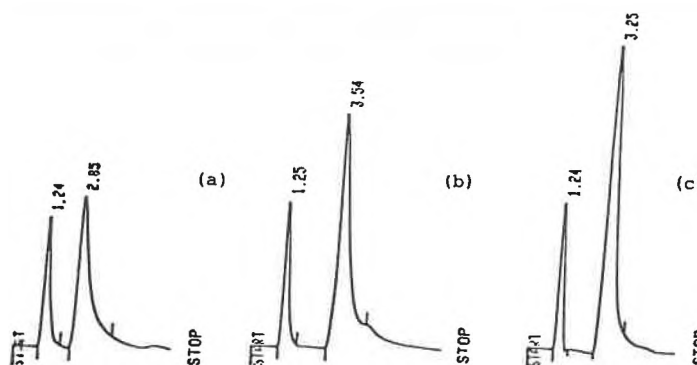


Fig. 5. Chromatogrammes d'une solution  $5.0 \times 10^{-4}$  M de sulfite, réalisés avec des éluants à pH: (a) 7.0, (b) 7.8 et (c) 8.8; l'éluant et les solutions à analyser contiennent  $1.0 \times 10^{-4}$  M d'isopropanol; détection conductométrique.

**Destruction des radicaux libres:** Hayon et al.<sup>[10]</sup> ont proposé un mécanisme pour l'oxydation du sulfite par l'oxygène qui se fait par l'intermédiaire de radicaux. Ils ont mis en évidence l'inhibition de la réaction d'oxydation par les alcools réagissant sur un des radicaux formés (voir schéma réactionnel ci-dessus). L'efficacité des alcools varie dans l'ordre suivant: isopropanol > éthanol > méthanol > *tert*-butanol. Ils sont efficaces à des concentrations très faibles et inférieures à celle du sulfite présent.

Holcombe et al.<sup>[7]</sup> et Lindgren et al.<sup>[11]</sup> ont proposé l'addition d'alcool pour la stabilisation des solutions de sulfite. Nous avons ajouté de l'isopropanol ( $10^{-4}$  M) à l'éluant et, à la même concentration, aux solutions à analyser. Nous avons constaté que l'addition d'isopropanol supprime totalement l'oxydation du sulfite en sulfate. Il est donc possible d'effectuer un dosage du sulfite sous forme libre, même à des pH < 7.0.

**Dosage du sulfite sous forme libre:** Le sulfite peut se trouver, selon le pH, sous deux formes ( $\text{HSO}_3^\ominus$  et  $\text{SO}_3^{2\ominus}$ ) ayant des affinités différentes pour la résine. La Fig. 5 montre des exemples de chromatogrammes d'une solution de sulfite effectués à des pH différents.

Le Tableau 2 relie le facteur de capacité et la largeur à mi-hauteur des pics en fonction du pH et du rapport hydrogénosulfite/sulfite. L'élargissement des pics au pH voisin de 7.0 est dû à la présence simultanée des deux formes.

Nous avons réalisé des courbes d'étalonnage aux pH 6.5, 7.0, 7.8 et 8.8, lesquelles sont représentées à la Fig. 6. Nous constatons que pour les pH étudiés on n'obtient pas une aussi bonne linéarité que pour d'autres anions, tels que le chlorure, le nitrate, le sulfate..., en particulier pour les faibles concentrations. Les domaines de linéarité et les limites de dosage sont indiqués dans le Tableau 3.

Aux pH > 8.0 les résultats obtenus sont relativement satisfaisants (pics fins, bonne sensibilité), le sulfite ne se trouvant que sous une seule forme. Toutefois ces conditions ne conviennent pas pour un travail de routine, conduisant à une usure rapide de la colonne analytique utilisée. Un dosage du sulfite sous forme libre, peut se faire avec des éluants de pH 6.5-7.0, cependant

Tableau 2. Pourcentage de hydrogénosulfite/sulfite, facteur de capacité et largeur des pics en fonction du pH, pour une solution  $5.0 \times 10^{-4}$  M de sulfite: détection conductométrique.

pH	HSO <sub>3</sub> <sup>⊖</sup> [%]	SO <sub>3</sub> <sup>2⊖</sup> [%]	k'	t [s]
8.8	2.4	97.6	2.01	25.4
7.8	24.0	76.0	1.98	32.4
7.0	61.4	38.6	1.43	46.4
6.5	83.4	16.6	1.11	42.0
6.1	92.6	7.4	0.94	38.4
5.5	98.4	1.6	1.24	24.6

Tableau 3. Domaine de linéarité et limite de dosage pour le sulfite en fonction de pH; l'éluant et les solutions à analyser contiennent  $1.0 \times 10^{-4}$  M d'isopropanol; détection conductométrique.

pH	Domaine de linéarité	Limite de dosage
6.5	$2.0 \cdot 10^{-4}$ – $2.0 \cdot 10^{-3}$ M	$2.0 \cdot 10^{-4}$ M
7.0	$2.0 \cdot 10^{-4}$ – $2.0 \cdot 10^{-3}$ M	$2.0 \cdot 10^{-4}$ M
7.8	$1.0 \cdot 10^{-4}$ – $2.0 \cdot 10^{-3}$ M	$1.0 \cdot 10^{-4}$ M
8.8	$5.0 \cdot 10^{-5}$ – $2.0 \cdot 10^{-3}$ M	$5.0 \cdot 10^{-5}$ M

avec une limite de dosage et un domaine de concentration restreints.

Le sulfite étant électroactif peut également être déterminé au moyen d'un détecteur électrochimique. La Fig. 7 représente la courbe d'étalonnage du sulfite de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  M. Nous constatons que la sensibilité est faible, du même ordre de grandeur qu'avec le détecteur conductométrique. Dans nos conditions le potentiel le plus élevé applicable à l'électrode de travail est de +1.1V Ag/AgCl/KCl 3M, en raison de l'oxydation de l'eau. Ce potentiel est très éloigné du potentiel correspondant au palier de diffusion de la courbe intensité-potentiel du sulfite. Ceci explique la faible sensibilité observée pour le dosage du sulfite avec le détecteur électrochimique.

Nous avons calculé la reproductibilité pour une solution  $4.0 \times 10^{-4}$  M en sulfite en effectuant cinq mesures successives, on obtient une déviation standard relative de 9.5%.

Nous pouvons donc conclure que le détecteur électrochimique n'apporte aucun avantage, au point de vue sensibilité par rapport au détecteur conductométrique avec le système chromatographique décrit. Toutefois la sélectivité apportée par ce détecteur peut être intéressante pour certains dosages.

Conclusions

L'oxydation du sulfite par l'oxygène atmosphérique est une difficulté majeure pour son dosage. Ceci est particulièrement marqué en chromatographie ionique avec des éluants de pH < 7.0, étant donné que l'oxydation du sulfite est plus rapide à des pH non-alcalins.

L'élimination de l'oxygène dissous par barbotage d'hélium et la complexation des métaux catalyseurs de l'oxydation ne nous a pas donné des résultats satisfaisants. Par contre l'addition d'isopropanol, réagissant avec les radicaux libres participants à la réaction d'oxydation, permet d'éliminer totalement l'oxydation du sulfite en sul-

fate. Nous pouvons donc doser, avec des éluants de pH < 7.0, le sulfite sous forme libre et pas seulement sous forme du composé hydroxyméthansulfonate. Le dosage a été effectué aussi bien avec un détecteur conductométrique qu'électrochimique.

Received: September 28, 1987 [FC 151]

[1] T.S. Stevens, V.T. Turkelson, W.R. Albe, *Anal. Chem.* 49 (1977) 1176.  
 [2] L.D. Hansen, B.E. Richter, D.K. Rollins, J.D. Lamb, J.D. Eatough, *Anal. Chem.* 51 (1979) 633.  
 [3] N.P. Barkley, G.L. Couter, M. Malanchik, in J.D. Mulik, E. Sawicki (Ed.): *Ion Chromatography Analysis of Environmental Pollutants*, Ann Ar-

bor Science Publishers, Ann Arbor MI (1979), p.115.  
 [4] D. Hegg, P. Hobbs, *Atmos. Environ.* 12 (1978) 241.  
 [5] C. Moses, D. Nordstrom, A. Mills, *Talanta* 31 (1984) 331.  
 [6] E. Abel, *Monatsh. Chem.* 82(1951) 815.  
 [7] L.J. Holcombe, B.E. Jones, E.E. Elsworth, F.B. Meserole, in: J.D. Mulik, E. Sawicki (Ed.): *Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor MI (1979), p.401.  
 [8] D.M. Sullivan, R.L. Smith, *Food Technol. Chicago* 39 (1985) 45.  
 [9] G. Schwedt, A. Baurle, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 350.  
 [10] E. Hayon, A. Treinin, J. Wilf, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 470.  
 [11] M. Lindgren, A. Cedergren, J. Lindberg, *Anal. Chim. Acta* 141 (1982) 279.

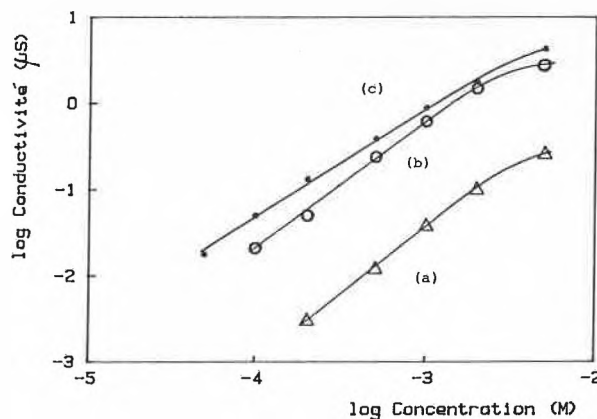


Fig. 6. Courbes d'étalonnage du sulfite avec des éluants de pH: (a) 6.5 et 7.0, (b) 7.8 et (c) 8.8; l'éluant et les solutions à analyser contiennent  $1.0 \times 10^{-4}$  M d'isopropanol; détection conductométrique.

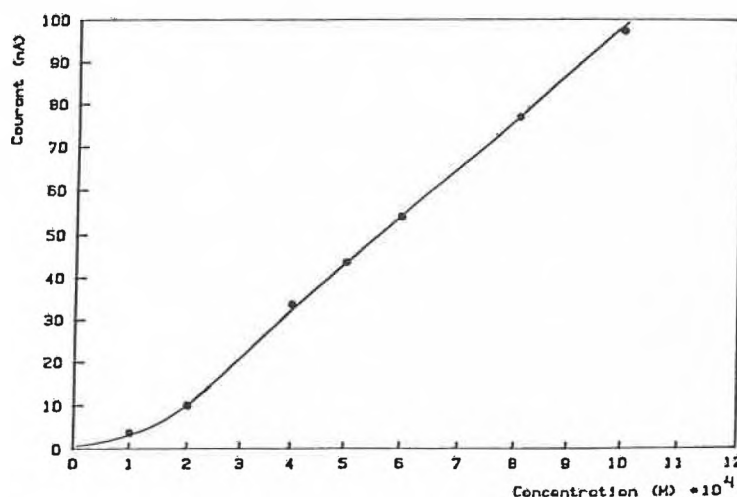


Fig. 7. Droite d'étalonnage du sulfite; l'éluant et les solutions à analyser contiennent  $1.0 \times 10^{-4}$  M d'isopropanol; détection électrochimique.

## COLUMNA ANALYTICA



H. H. W.

In dieser Kolumne schreibt  
Prof. Dr. H. M. Widmer  
Forschung Analytik  
Ciba-Geigy AG, FO 3.2  
CH-4002 Basel

regelmässig eigene Meinungsartikel oder lädt Gäste ein, allgemein interessierende Angelegenheiten der modernen Analytik zu kommentieren. Einwendungen aus dem Leserpublikum sind nicht unerwünscht (Adresse: siehe oben) und werden in angemessener Weise berücksichtigt.

# Moderne Einsatzgebiete der Analytik: 4. Betriebssicherheit

Lebewesen, insbesondere die Insekten, mit Fühlern oder anderen empfindlichen Sinnesorganen ausgerüstet, mit denen sie ihre Umgebung überwachen und dadurch ihre eigene Sicherheit erhöhen. Auch wir Menschen können bei allen Fortschritten unserer technischen Zivilisation immer noch von der Natur als Vorbild lernen.

In der chemischen Industrie spielt die Sicherheit eine wichtige Rolle, schon immer sind hier technische und wirtschaftliche Erfolge mit sicherheitstechnischen Errungenschaften eng verknüpft gewesen. Heute hat sich die *analytisch-chemische Überwachung* weiter in den Vordergrund geschoben.

Sicherheitsansprüche richten sich gegen die Gefährdung des Lebens, der Gesundheit, der Freiheit und manchmal sogar gegen die Infragestellung eines Gewohnheitsrechts. Die Ansprüche wachsen um so mehr, je höher der wirtschaftliche Wohlstand und somit der Lebensstandard steigen. Das war schon im Mittelalter so und äusserte sich in den Privilegien der höheren sozialen Schichten, die mehr Sicherheit und Freiheiten als ihre Mitmenschen verlangten und durchsetzten. In Friedenszeiten ist das Sicherheitsbedürfnis subtiler als in Zeiten des Kriegs und der Katastrophen. Damit sei angedeutet, dass Sicherheit ein subjektiver Begriff ist, und es die absolute Sicherheit nicht gibt. Jedes Sicherheitskriterium muss sich nach verbindlichen Normen richten. Es fragt sich daher, wie weit die Sicherheitsansprüche vernünftigerweise gehen sollten. Ist es sinnvoll, wenn wir eine geringe Berufsunfallhäufigkeit anstreben, uns aber im Haushalt und in der Freizeit beständig Gefahren aussetzen, die zu einer unverhältnismässig schlechteren Lebenserwartung führen? Was soll ein Verbot carcinogener Substanzen im beruflichen Alltag, wenn der freiwillige Zigarettenkonsum kaum eingeschränkt wird?

Die Forderung nach «Nullrisiko» ist absurd. Allerdings können betriebliche Zielsetzungen unter Sicherheitsaspekten verändert werden, aber nur Hand in Hand mit anderen technischen Entwicklungen, denn es wäre naiv zu glauben, wir könnten unseren Lebensstandard durch mehr Sicherheit und ohne technischen Fortschritt weiterheben. Um Sicherheit zu garantieren, muss eine hochentwickelte *Sicherheitstechnik* zur Verfügung stehen. Diese befasst sich mit der Verwertung von Erkenntnissen und Erfahrungen zur Vermeidung von Unfällen und Berufskrankheiten in der Industrie und in Handwerksbetrieben, im Ver-

kehr und zunehmend auch im Haushalt und bei der Freizeitbeschäftigung; sie befasst sich aber auch mit der Verbesserung der Betriebssicherheit und damit dem Unterhalt von Maschinen und Anlagen sowie mit technischen Massnahmen zur Verminderung von Auswirkungen auf die Umwelt.

Als klassisches Beispiel einer sicherheitstechnischen Entwicklung sei an die Sicherheitslampe von *Sir Humphrey Davy* (1778–1829), dem Entdecker der meisten Alkali- und Erdalkalimetalle, erinnert. In Urzeiten wurde für die Beleuchtung von Kohlengruben der Kienspan verwendet, dem die offene Öllampe, genannt Frosch, folgte. Sie wurde ihrerseits von der Acetylenlampe abgelöst. Diese Lampen trugen nur wenig zur Verminderung der von Grubengas herührenden Gefahren (schlagende Wetter) bei. Die Sicherheitslampe von *Davy* war eine Benzindochtlampe, über deren Flamme ein enges Drahtgeflecht gestülpt wurde, das die Entzündung brennbarer Gasgemische weitgehend verhinderte. Später, als die Benzinlampe durch elektrische Leuchten ersetzt worden war, diente die Sicherheitslampe *Davy's* immer noch zum Nachweis von Grubengas. Wenn auch heute noch pro Jahr ungefähr 100 Personen bei Grubenunfällen ums Leben kommen, so ist diese Zahl marginal im Vergleich zu «gewöhnlichen» Verkehrsunfällen.

Die Sicherheit eines chemischen Betriebes hat mehrere Horizonte und umfasst Massnahmen der Unfallverhütung, der Arbeitshygiene, der Vorsorge im Hinblick auf Abfälle jeglicher Art und der Umweltverschmutzung. In neuerer Zeit wird auch das Risikopotential von rekombinierter DNA untersucht, Richtlinien für den Ausbau der Biotechnik sind empfohlen worden. Bereits 1976 wurde ein «Muratorium on Recombinant DNA Experiments» ins US Federal Register aufgenommen; die darin enthaltenen Empfehlungen müssen seither von allen befolgt werden, die für ihre Forschungsarbeiten eine Unterstützung aus dem Fonds der National Institutes of Health beziehen wollen.

In den Anfängen der chemischen Industrie galten die Sicherheitsüberlegungen hauptsächlich dem Umgang mit feuergefährlichen und explosiven Stoffen. Die Massnahmen konzentrierten sich damals auf das rasche Eingreifen der Feuerwehr im Notfall und Vorkehrungen, um den Schaden in erträglichen Grenzen zu halten. Es gab noch kaum ein Bedürfnis, die gefährlichen Substanzen durch chemische

Die meisten natürlichen Lebensvorgänge werden durch chemische Umsetzungen angetrieben; die wohl wichtigste auf Erden ist die Assimilation (Photosynthese) der Pflanzen, bei welcher der lebensnotwendige atmosphärische Sauerstoff aus Kohlendioxid regeneriert wird und woher die Pflanze den zum Aufbau ihrer organischen Substanzen benötigten Kohlenstoff bezieht und somit zum Anfangsglied der Nahrungsketten wird. Die Natur produziert aber nicht nur für den Menschen nützliche Chemikalien, sondern auch toxische und gar mutagene Substanzen, erinnert sei zum Beispiel an Schlangengifte oder an die Aflatoxine.

Durch für sie schädliche Wirkstoffe bedrohte Tiere und Pflanzen vermögen sich in vielen Fällen durch Gegengifte oder Wirkungsinhibitoren zu helfen und auf diese Weise mehr Lebenssicherheit zu erlangen. Ja, oft wird eine bestimmte Existenzbedrohung gerade durch chemische Massnahmen gelindert. So versteht es ein amerikanischer Schmetterling namens *Monarch* räuberische Vögel dadurch vom Frasse abzuhalten, dass er einen unangenehm schmeckenden Stoff aus Wolfsmilchgewächsen in seinem Körper ansammelt. Ein dem *Monarch* ähnelnder Schmetterling aus einer andern Familie, der *Viceroy*, ist hingegen befähigt, die Vögel durch Mimikry zu täuschen.

Um einer möglichen Gefahr rechtzeitig ausweichen zu können, bedarf es ihrer *Früherkennung*. Tatsächlich sind viele

Messtechnik, das heisst analytische Methoden, zu überwachen. Inzwischen sind die Ansprüche gestiegen, und durch die Verfeinerung der Sicherheitstechnologie ist jetzt eine solche Überwachung möglich geworden. Zur Verhütung von Bränden werden heute Anlagen mit Temperaturfühlern und Sprinklern gebaut. Auch chemische Sensoren – wie etwa der Wasserstoffdetektor als Warngerät in der Kapillargaschromatographie – sind verfügbar. Ihre Nachweisgrenze ist längst kein Problem mehr, liegen doch die Explosionsgrenzen der gefährlichen Gemische im Prozentbereich (vgl. Tabelle 1). Diese Explosionsgrenzen stellen undiskutierbare Kriterien für die analytische Kontrolle und für eine Norm dar.

Tabelle 1. Explosionsgrenzen der in der Industrie am meisten gebrauchten Gase und Dämpfe.

Substanz	Explosionsgrenzen (in %)	
	untere	obere
Kohlenmonoxid	16.1	73.4
Ammoniak	16.0	27.0
Wasserstoff	9.5	65.8
Methan	6.0	11.9
Ethan	4.2	9.5
Ethylen	4.0	14.2
Acetylen	3.5	52.3
Ethanol	4.0	13.6
Diethyläther	2.9	7.5
Benzin	2.1	5.0

Für den sicheren Umgang mit giftigen, ja hochgiftigen Stoffen (siehe Tabelle 2) wurden analytische Hilfsmittel erforderlich, die den Bereich von  $\mu\text{g/g}$  (ppm) erschlossen und zu kontrollieren vermochten. Diesen Stand der Technik erreichte die industrielle Routineanalytik bereits kurz nach dem Zweiten Weltkrieg. Die Leistungsanforderungen spiegeln sich in den aktuellen Listen der MAK-Werte wider (vgl. *Chimia* 42 (1988) 234).

Die Entwicklungen gingen aber weiter. Heute kommt es auch darauf an, den Umgang mit mutagenen, teratogenen und krebserregenden Stoffen zu beherrschen. Ihr Gefährdungspotential wird selbst in der Öffentlichkeit heftig diskutiert, und viele Menschen möchten solche Substanzen generell verbieten; es sind meist Menschen, denen auch andere technische Fortschritte nicht geheuer sind. So sind Kontrollen der industriellen Tätigkeiten und der damit einhergehenden Gefahren bald zu einem Politikum und zu einer Vollzugspflicht der Behörden geworden. Einschlägige Gesetze sind entstanden oder werden vorbereitet oder bereits erweitert und verschärft.

Es gibt Anzeichen dafür, dass in vielen Staaten Europas und Amerikas verschärfte Chemikaliengesetze den Behörden mehr Handhabe für Einschränkungen und Verbote bieten sollen. Auflagen zur genauen Kenntnis von Chemikalien werden gemacht, Vorschriften erlassen für die Verpackung und den Transport, es besteht Mitteilungspflicht für Hersteller und Importeure.

Tabelle 2. Maximale Arbeitsplatz-Konzentration (MAK), die als zulässig gilt.

Substanz	MAK-Wert	Substanz	MAK-Wert	Substanz	MAK-Wert
Ethanol	0,1%	Ammoniak	50 ppm	Formaldehyd	1 ppm
Methanol	200 ppm	Kohlenmonoxid	30 ppm	Chlor	500 ppb
Dioxan	100 ppm	Blausäure	10 ppm	Diazomethan	200 ppb
Chloroform	50 ppm	Schwefelwasserstoff	10 ppm	Phosgen	100 ppb
Dimethylformamid	20 ppm	Chlorwasserstoff	5 ppm	Arsenwasserstoff	50 ppb
Schwefelkohlenstoff	10 ppm	Schwefeldioxid	5 ppm	Quecksilber	10 ppb

Eine Alternative zu diesen Ge- und Verboten, die als passive Sicherheitskriterien bezeichnet werden mögen, sind die analytischen Überwachungsmethoden, die als aktive Sicherheitskriterien zur Steuerung und direkten Intervention bei Anzeichen von

Gefahr herangezogen werden können. Die Voraussetzung dafür ist die Erschliessung der Ultrapurenanalytik, das heisst des Bereichs von  $\text{ng/g}$  (ppb) bis  $\text{pg/g}$  (ppt).

Obwohl uns hier primär die analytischen Aspekte interessieren, bleibt uns bewusst,

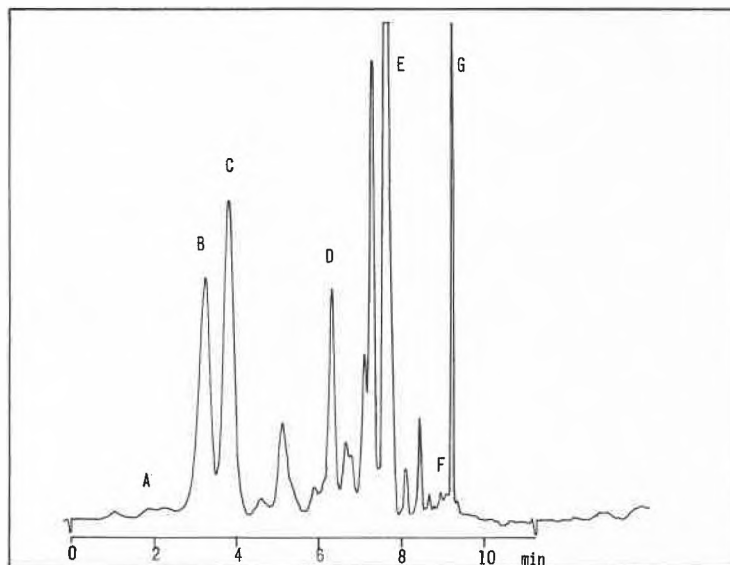


Fig. 1. Resultate einer Abwasserüberwachung durch einen gaschromatographischen Monitor mit gepackter Säule (nach G. Grass). Kolonne: Carboxpack C, 0.1% SP-1000, 80–100 mesh; Kolonnentemperatur 200°C; Vorkolonne: Porapak Q, 50–80 mesh, 12 mg; Desorptionstemperatur 160°C; Desorptionszeit 2 min; Sammelzeit 1 min; Zykluszeit 12 min; Schnüffler: Gurasil 575, transparent, 40 mm Durchmesser. A: Nitrobenzol; B: o-Xylol; C: m,p-Xylol; D: Ethylbenzol; E: Toluol; F: Chlorbenzol; G: Isopropanol.

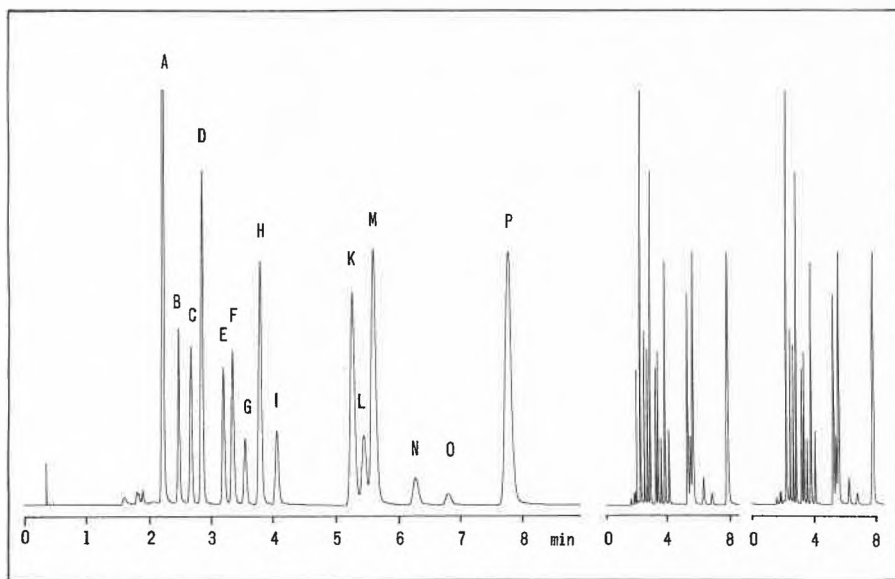


Fig. 2. Resultate einer Abwasserüberwachung durch einen gaschromatographischen Monitor mit Kapillarsäule (nach J.-F. Erard). A: Aceton; B: Ethylacetat; C: Dichlorethylen; D: Benzol; E: Trichlorethylen; F: Methylisobutylketon; G: Tetrachlorethylen; H: Toluol; I: Dioxan; K: Ethylbenzol; L: p-Xylol; M: m-Xylol; N: Pentylacetat; O: o-Xylol; P: Chlorbenzol.

dass die analytischen Untersuchungen allein nicht genügen. Sie sind aber das erste, Massnahmen auslösende Glied einer ganzen Aktionskette mit Eingriffs- und Steuermöglichkeiten. Damit die Analytik diese Initialfunktion übernehmen kann, muss sie vorerst entsprechende Methoden und auch die dazu passenden Instrumente entwickeln. Das hat die Basler Chemie in Ermangelung brauchbarer Angebote der Geräteindustrie in den letzten Jahrzehnten auf vorbildliche Weise besorgt. Hierbei ist eine Reihe von Eigenbau-Überwachungssystemen entstanden, die sich im Dienste der Betriebssicherheit bewährt haben. Die Sicherheitsaspekte wurden so zu einem Promotor neuer analytischer Entwicklungen, die jetzt verschiedentlich den Gerätemarkt beeinflussen.

Die Prinzipien der modernen Überwachungsanalytik, beispielsweise die der Flow Injection Analysis (FIA; vgl. *Chimia* 41 (1987) 202) und der Totalen Analysensysteme (TAS; vgl. *Chimia* 42 (1988) 234), wurden in früheren Beiträgen beschrieben. Wir können uns hier auf Beispiele ihrer Anwendung in der Abwasserüberwachung als betriebliche Sicherheitsmassnahme zur Verhütung von Vergiftungen der biologischen Kläranlage beschränken.

Im ersten Beispiel, einer Überwachung vor der Abwasserreinigungsanstalt (ARA), lassen sich die analytischen Möglichkeiten gestern (Fig. 1) und heute (Fig. 2) vergleichen. Beidemale wurden die Proben mit einer Permeationsmembran-Sonde (Schnüffler) direkt aus dem Abwasser über ein Gastransportsystem in einen gaschromatographischen Überwachungsanalysator (Grass-Monitor) gespeist, dort zuerst aufkonzentriert (Porapak- bzw. Tenax-Absorptions/Anreicherungsstrecke) und dann mit einer gepackten Säule (alt) bzw. Kapillarsäule (neu) getrennt.

Im zweiten Beispiel geht es um die Bestimmung von Dimethylformamid (DMF) in Abwasser mittels Enzymreaktor in einem FIA-Überwachungsmonitor (Fig. 3 und Fig. 4).

In analoger Weise werden heute in der Industrie fortlaufend chemische Risiken durch überwachungsanalytische Untersuchungen kontrolliert, um notfalls rechtzeitig organisatorisch eingreifen zu können, sei es zum Schutze der Mitarbeiter oder zur Schonung unserer Umwelt.

Ziel der instrumentellen Entwicklungen bei den Monitoren ist es vor allem, eine unerwartete Gefährdung so früh wie möglich zu erkennen. Dies bleibt eine wichtige Aufgabe im Bestreben, die Produktionstechnologie zu verbessern, das Unfallrisiko zu verringern und die Sicherheit eines Produktionsbetriebes zu erhöhen. Da man mit

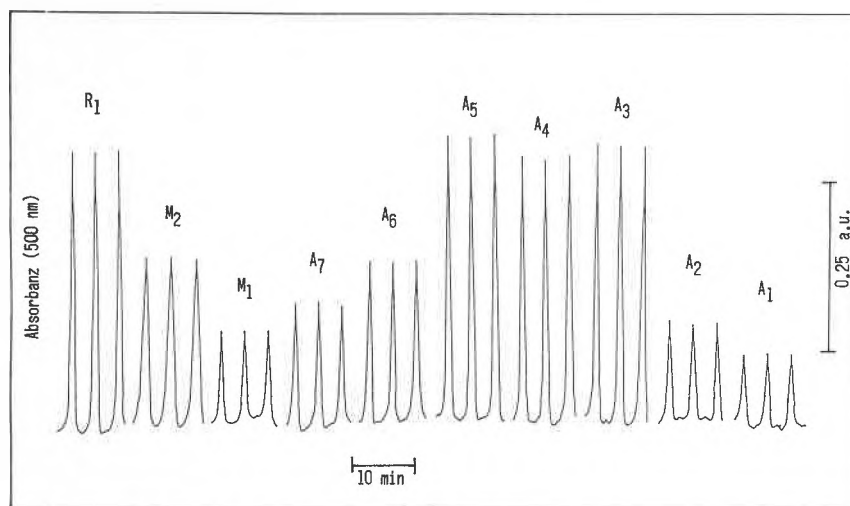


Fig. 3. Dimethylformamid-Bestimmung in Abwasser und Prozeßströmen durch einen FIA-Monitor unter enzymatischem Nachweis mit immobilisierter Dimethylformamidase (nach H. Lüdi). A<sub>1</sub>-A<sub>7</sub>: Abwasserproben; M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> und R<sub>1</sub>: Proben aus Prozeßströmen.

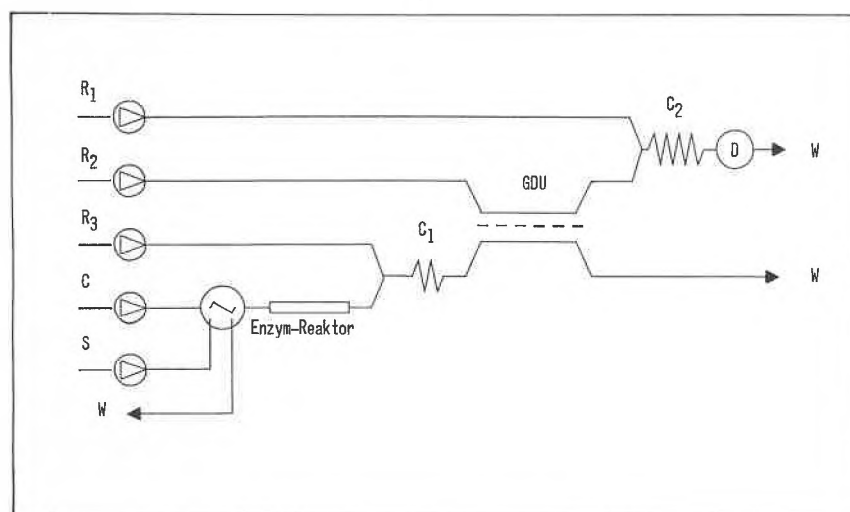


Fig. 4. Schema des FIA-Monitors zur enzymatischen Bestimmung von Dimethylformamid. R<sub>1</sub>: 1,4-Benzochinon-Lösung 0.035 M, 0.66 mL/min; R<sub>2</sub>: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.05 M + Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 0.025 M, pH 9.8, 0.66 mL/min; R<sub>3</sub>: NaOH 0.1 N, 0.28 mL/min; C: Phosphatbuffer 0.067 M, pH 7.0, 0.32 mL/min; S: Probelösung, verdünnt mit Phosphatbuffer 0.067 M, pH 7.0, Injektionsvolumen 0.1 mL; C<sub>1</sub>: Reaktionsschleife 25 cm; C<sub>2</sub>: Reaktionsschleife 150 cm; W: Abfall-Lösung; GDU: Gasdiffusions-Einheit; D: spektrophotometrischer Detektor, eingestellt auf  $\lambda = 500$  nm.

diesen Instrumenten den Ablauf einer Reaktion direkt verfolgen kann, ergibt sich die Möglichkeit zum sofortigen Eingriff und zur Prozeßsteuerung. Dadurch wird nicht nur die Unfallgefahr verkleinert, sondern auch die Reagentien lassen sich kontrolliert einsetzen, was bedeutet, dass Zeit und Chemikalien gespart werden können und nicht zuletzt der Produktionsablauf wirtschaftlicher wird.

Prof. Dr. Wilhelm Simon,  
Ordinarius für Analytische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, wird durch Beschluss des Senats der Technischen Universität Budapest ebendort am 6. Dezember 1988 mit der Würde eines

Doctor honoris causa  
ausgezeichnet.  
Wir gratulieren dem Mitglied des Advisory Boards der CHIMIA zu dieser Ehrung respektvoll schon im voraus (H.M.W. und O.S.).

*Reports from Conferences:*

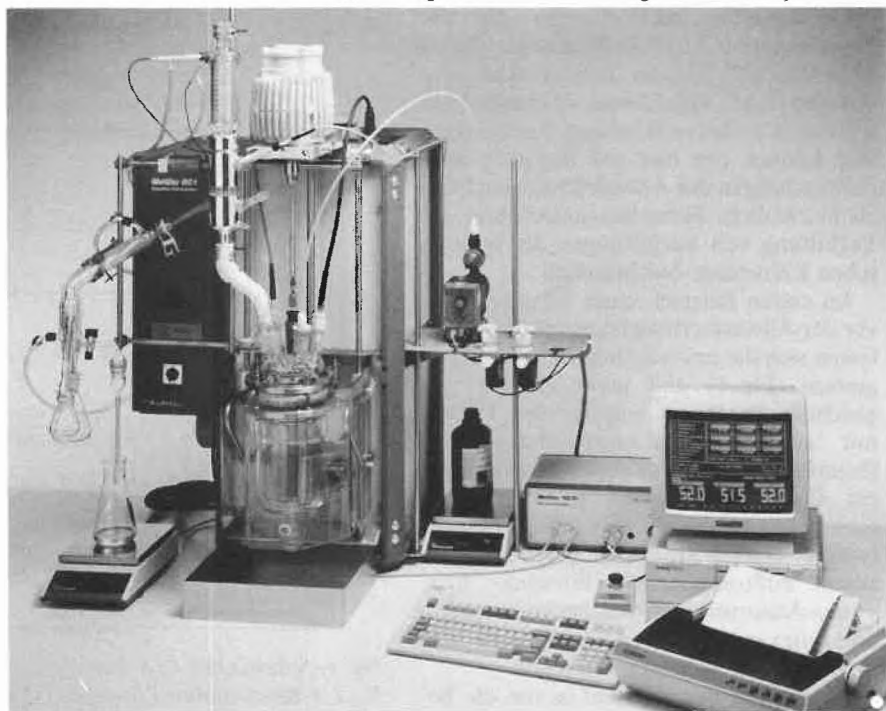
## Reaction Calorimetry – What Is It Used For?

Since its introduction in 1985, the Mettler RC1 Reaction Calorimeter has gained good acceptance in development laboratories of the chemical industry. This instrument is a unique tool for chemical engineers to develop chemical processes and increase process safety. The RC1 Users Forum is therefore a much welcomed occasion for RC1 users to meet colleagues and exchange views and experiences. This year, the 2nd Mettler International Users Forum on Reaction Calorimetry took place on the 3rd and 4th of October 1988 in the charming city of Solothurn.

The meeting was a great success with participants from 14 countries attending the 3 main lectures and 11 communications. The program consisted of contributions by participants from the chemical development field, research and safety laboratories as well as universities.

Main lectures: *Maria C. Moyer* (Ciba-Geigy Co., Ardsley, USA) presented two cases of process design optimization, where competing or parallel reactions were involved. The kinetics of homologues were studied to find the best conditions for the desired product quality. – *Marino Nebuloni* (Dow-Lepetit, Milano, Italy) gave an extensive lecture on thermal hazard evaluation, specially pointing out interactions between different compounds, equipment material, and impurities. – *Rudolf Riesen* (Mettler Instrumente AG, Greifensee, Switzerland) presented new accessories for the calorimetric investigation of chemical reactions at or near the boiling temperature. In one example, the heat balance was measured for a reaction while the reaction mixture was heated up to boiling.

*Wilfried Hoffmann* (Gödecke AG, Freiburg i.Br., FRG) was the winner for this year's best presentation and received the Mettler Award including a prize of sFr. 1000.–. His winning paper, judged as the best by the attendees, will be published in a forthcoming issue of *Chimia* and presents a case study on the design of an economical, ecological, and safe production process with the help of the RC1. – The lecture of *Ian W. Marison* (Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Switzerland) may be of special interest, because in his contribution he proved that reaction calorimetry is also a very versatile tool for the investigation of biological processes. He showed that the heat flow signal monitoring fermentation processes is much more sensitive and has a faster response time than the conventional O<sub>2</sub> mea-



*The Mettler RC1 Reaction Calorimeter is an excellent tool for the improvement of both safety and productivity of chemical processes.*

surement. At the same time, anaerobic growth can also be measured with the RC1.

It is one of the objectives of the Mettler RC1 Users Forum to provide the possibility for informal contacts. The Forum being held once a year, has become an established institution among the RC1 user community. In addition, a separate Users Forum was organized for the first time in the USA at Williamsburg, VA, on the 24th and 25th October 1988. Besides being a meeting for exchanging ideas among users, it is an occasion for Mettler to introduce new equipment such as the MP10 medium pressure vessel (1987) and the reflux and distillation kit (1988). Naturally, the discussions at the Forum provide also valuable input for future product developments. And, taking a look behind the curtain, the product line seems to be extending towards higher pressure and low temperature as well as further possibilities of automation.

The Mettler RC1 Reaction Calorimeter is a computer-controlled lab reactor for running chemical processes under simulated plant conditions. The instrument represents the third generation after two former reaction calorimeter models developed by Ciba-Geigy to cover their internal needs. It is now equipped with modern computer control and sophisticated data handling.

The measured heat flow signal of the reaction calorimeter provides an insight into ongoing processes in the reaction vessel. The acquired heat flow data are basic information for the study and improvement of the chemical *safety* of a process. The measurement provides not only information on the desired reaction, but also on undesired side reactions and decompositions which might eventually cause a



*Dr. W. Hoffmann (on the right) receives the Mettler Award for the best presentation from Ph. Bodmer, Business Area Manager Reaction Calorimetry of Mettler Instrumente AG.*

runaway or thermal explosion. By changing reaction temperature and dosing rates appropriately, potentially dangerous accumulations can be prevented.

With few experiments, it is possible to study the influence of various process parameters on the *quality* of the product. The effect of side and secondary reactions can be reduced. The load on the *environment* can be minimized by reducing energy and solvent consumption, and by producing waste in a form that can be recycled.

Last but not least, the use of the RC1 offers various *economic benefits*. The better known process data open many ways to improve productivity and thus reduce production costs. By optimizing parameters such as concentration of reactants, reaction temperature and feed rate, increased yield may be achieved as well as higher throughput or reduction of the cycle time. Quick trouble-shooting is another application of reaction calorimetry in the case of manufacturing problems (such as quality variations of raw material). Economic benefits are also realized in process development: Thanks to its high degree of automation the lab work becomes more efficient. Practical experience shows that a single experiment with the RC1 is equivalent to three or more conventional lab experiments. This means both saving in time and personnel.

An example from industrial practice: *Fast and safe process modification*. Solvent losses in a current production process should be reduced causing costs and an undesired environmental load. A first experiment unveiled a so far unknown safety problem in connection with the high viscosity of the reaction medium. An immediate production stop had to be enforced. With further experiments, a modified process based on a different solvent was worked out. The chemical safety is now assured even in case of equipment failure. Production could be restarted after only 1 month. Without the reliable process data from the RC1, an estimated minimum of 6 months would have been needed. Apart from more experiments in the lab, a separate pilot study would have been necessary for safety reasons. Savings of sFr. 100 000 resulted from this fact only, not including the financial implications due to the prolonged production stop.

The heart of the RC1 reaction calorimeter system is a 1- or 2-liter double-walled stirred reactor with a geometry similar to a production vessel. A very fast and powerful thermostat allows precise isothermal, dynamic, and adiabatic measurements. The heat produced in the reactor can be measured with a sensitivity of 0.2 Watts. The RD10 Dosing Controller supplements the system for automatic weight-, pressure- or pH-controlled dosing as well as for other signal inputs. Experiments can be run either under direct control or – if preprogrammed – in fully auto-

matic mode. The operation of the system is menu-driven and easy to learn.

Each experiment is fully documented on a multi-colored plot and stored on a diskette. Off-line data evaluation can thus be applied for the calculation of reaction heat,

reaction rate, heat transfer coefficient etc. A rescaled plot of heat production, temperature, reaction mass, and other measured and derived signals may be generated.

Peter Früh

#### Reports from Seminars:

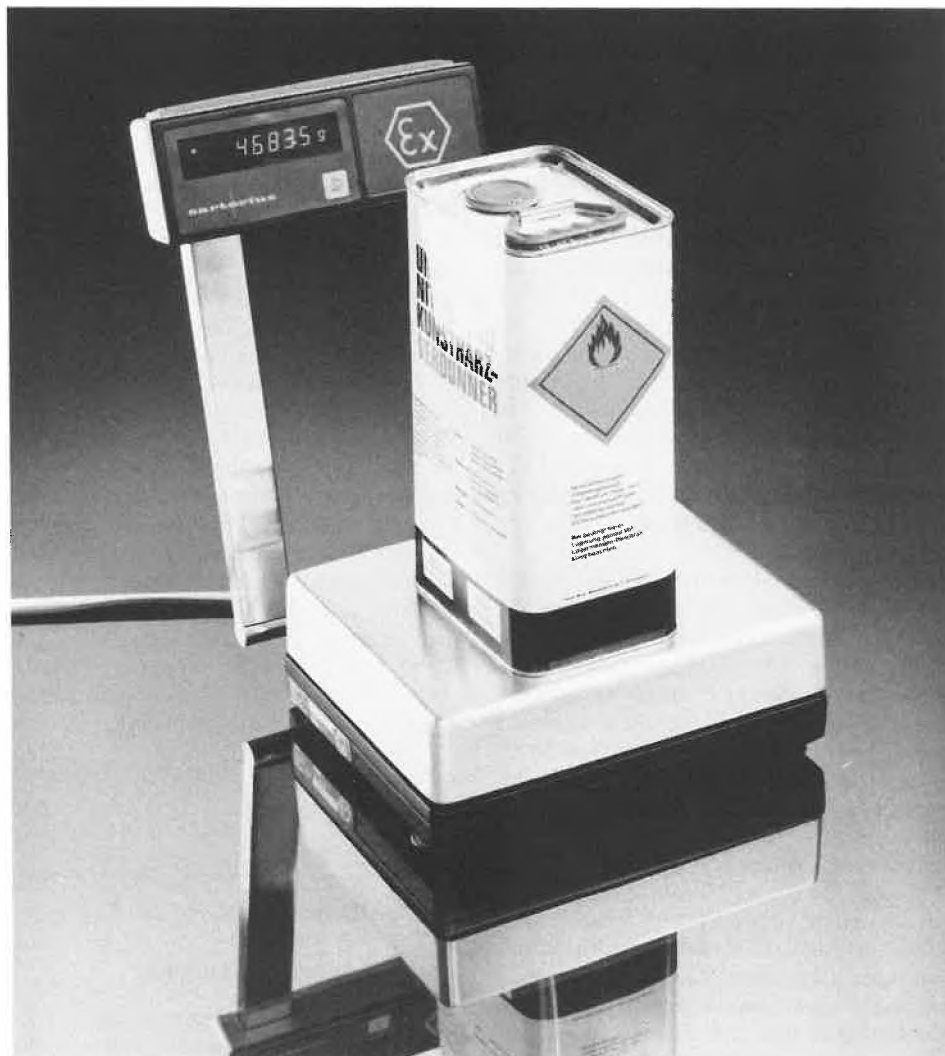
## Elektronische Waagen in explosionsgefährdeten Zonen von Betrieb und Laboratorium

Heute werden eigensichere elektronische Waagen in chemischen Betrieben und Laboratorien verwendet, die sich weder in ihrer Grösse noch in ihrem Gewicht von den «normalen» Waagen unterscheiden. In explosionsgefährdeten Bereichen kann deshalb die moderne Wägetechnik eingesetzt werden, wobei aber eine Reihe von Vorschriften zu beachten ist.

Die IG Instrumenten-Gesellschaft AG veranstaltete am 6. September 1988 in Olten ein Seminar mit dem Thema «Ein-

satz von elektronischen Waagen in Ex-Zonen von Betrieb und Labor». Rund 80 Teilnehmer wurden mit den Grundlagen des Explosionsschutzes sowie den Einsatzmöglichkeiten der explosionsgeschützten Waagen vertraut gemacht.

Im ersten Referat befasste sich *Felix Scheller* von der Schweizerischen Unfallversicherungsanstalt (SUVA), Luzern, mit der Zonen-Einteilung von explosionsgefährdeten Räumen in chemischen Betrieben und Laboratorien. Zu einer Explosion



Industriewaage für Ex-Zone 1 mit hochgestellter Anzeige.

kommt es, wenn eine gefährliche explosionsfähige Atmosphäre und eine Zündquelle ausreichender Energie in Wechselwirkung treten. Wenn aber durch vorbeugende Massnahmen eine dieser beiden Voraussetzungen eliminiert wird, besteht keine Gefahr. Diese Massnahmen werden als *primärer Explosionsschutz* bezeichnet. Die Einteilung in Ex-Zonen dient dem Schutz vor Explosionen. Anhand dieser Einteilung ist ersichtlich, wo Zündquellen verhindert werden müssen und wie wahrscheinlich es ist, dass bei Gewinnung, Herstellung, Verarbeitung, Lagerung, Umschlag und Fortleitung brennbarer Gase oder Flüssigkeiten explosionsfähige Gemische auftreten. Nach der Wahrscheinlichkeit, der Häufigkeit und Dauer des Vorkommens einer explosionsfähigen Atmosphäre werden Zonen unterschieden. Die Orte, wo dauernd oder häufig eine explosionsfähige Atmosphäre gegeben ist (Innenraum von Behältern und Rohren), sind der *Zone 0* zugeteilt. Tritt die Gefahr im Normalbetrieb periodisch oder gelegentlich auf (nähere Umgebung von Beschikungsöffnungen sowie Füll- und Entleerungseinrichtungen), wird die *Zone 1* zugeordnet. Zur *Zone 2* gehören Stellen, wo nur selten und nur für kurze Zeit mit explosiven Gemischen zu rechnen ist, wie sie in der näheren Umgebung von Sicherheitsventilen und in Lagerräumen für brennbare Stoffe in geschlossenen Behältern anzutreffen sind.

Bei der Bestimmung der Ausdehnung des explosionsgefährdeten Bereichs, so führte Scheller aus, sind auch die Menge und das Verhalten der Stoffe, die Massnahmen des primären Explosionsschutzes und die bisherigen Erfahrungen zu berücksichtigen. So können bereits zehn Liter einer explosionsfähigen Atmosphäre als zusammenhängende Menge als gefährlich angesehen werden. Daher ermöglicht die Zoneneinteilung eine differenzierte Beurteilung der Explosionsgefahr. Die Grenze zwischen dem explosionsgefährdeten und dem nicht gefährdeten Bereich ist in der Praxis meistens von den Lüftungsverhältnissen und der Menge der zu erwartenden explosionsfähigen Raumluft abhängig.

Für die sichere Handhabung von brennbaren Stäuben in der Industrie ist die Kenntnis ihrer Explosions- und Brandeigenschaften unerlässlich, betonte Ex-Schutzberater Günter Pellmunt aus Binningen. Vorbeugender Explosionsschutz heisst: brand- und explosionsfähige Stoffkonzentrationen vermeiden, durch Inertisierung schützen und wirksame Zündquellen verhindern. Durch diese vorbeugenden Schutzmassnahmen soll erreicht werden, dass einzelne dieser Voraussetzungen eliminiert oder zumindest so stark unterdrückt werden, dass dadurch ein Brand oder eine Explosion ausgeschlossen werden kann. Lässt sich die Sicherheit mit den Massnahmen des *präventiven Explosionsschutzes* nicht ausreichend gewährleisten, so müssen zusätzlich *konstruktive Schutz-*

*massnahmen* angewendet werden. Solche verhindern aber nicht das Auftreten eines Brandes oder einer Explosion, sondern beschränken ihre Auswirkungen auf ein unbedenkliches Mass. Dies kann mit der Auslegung eines Apparates in einer explosionsfesten – oder druckstossfesten – Bauweise erreicht werden. Der maximal auftretende Explosionsdruck wird mittels einer Explosionsdruckentlastung (Sicherheitsventil) begrenzt.

Das letzte Referat von Dieter Klausgrete, Gruppenleiter für die Entwicklung von Ex-Geräten bei Sartorius GmbH, Göttingen, war dem Thema «Explosionsschutz Waagen» gewidmet. Elektronische Waagen und explosionsgefährdete Zonen sind heute ein Begriff. Schon im Jahre 1980 wurde die damalige Typenreihe 1200 Ex in der Zone 1 zugelassen. Zwei Jahre später erfolgte die Zulassung von sandgekapselten Waagen, die schon die Grösse normaler elektronischer Waagen hatten, jedoch etwas schwerer waren. Als einziger Hersteller konnte Sartorius bereits 1985 Waagen in der Zündschutzart *eigensicher «i»* (Genehmigung der Zulassungsbehörde erforderlich) in den Handel bringen. Seit damals gilt für alle Ex-Waagen das Konzept, welches den Transformator in ein sandgekapseltes Netzteil verlegt und die Waage mit der eigensicheren Sekundärseite des Netzgerätes versorgt. Die Waage ist stets eigensicher aufgebaut, so dass eine Ex-Waage äusserlich nicht mehr von einer «normalen» elektronischen Waage zu unterscheiden ist.

Sartorius bietet ein Waagensortiment von hochauflösenden elektronischen Modellen für den Ex-gefährdeten Bereich im Wägebereich von 202 g bis 303 kg an. Die Ablesegenauigkeit reicht von 0.0001 g bis 20 g je nach Wägebereich. Durch zukunftsweisende Technologie werden alle Anforderungen des Ex-Schutzes bereits mit der eigensicheren Elektronik erfüllt. Voluminöse oder kostenaufwendige Gehäuse gehören somit der Vergangenheit an. Diese Ex-geschützten Präzisionswaagen sind überall dort einzusetzen, wo es um die Herstellung, die Verarbeitung, das Ab- und Umfüllen oder das Dosieren und Mischen von Ex-gefährlichen Stoffen geht. Eine hochintegrierte Elektronik macht die Bedienung einfach. Alle Programmfunktionen sind in die Waage integriert. Einschleppbare Folien erklären die Tastatur, und die ausgelösten Funktionen werden durch Leuchtdioden signalisiert.

Engelbert Hollenstein

## Stipendien

### 1 Jahr Forschung im Ausland

Dank Unterstützung durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (SNF) kann die Schweizerische Akademie der Technischen Wissenschaften (SATW) jungen, in der

Praxis tätigen Ingenieuren für 1989/1990 ein einjähriges Stipendium im Ausland vermitteln.

Die Bewerber müssen folgende Vorbedingungen erfüllen:

- abgeschlossenes Ingenieur- oder Chemie-Studium;
- seit Beendigung des Studiums mindestens zweijährige Tätigkeit in der Praxis (wenigstens und jedenfalls in den letzten zwei Jahren);
- Schweizer Bürger oder in der Schweiz wohnhaft;
- weniger als 35jährig bei Beginn des Auslandsaufenthaltes.

Zweck des Stipendiums ist es, dem Kandidaten, der ein bestimmtes Ziel und ein bestimmtes Forschungsthema hat, die Möglichkeit zu geben, seine wissenschaftlichen und fachlichen Kenntnisse an einer ausländischen Hochschule, die bereit ist ihn aufzunehmen, zu vervollständigen.

Im Gesuch um ein Stipendium ist es unerlässlich, das Forschungsthema und den Namen der Universität anzugeben. Verlangt wird ebenfalls eine Einladung oder eine Aufnahmebestätigung besagter Universität.

Die bewilligten Beträge richten sich nach Familienstand und Gastland. Sie erlauben dem Stipendiaten, seine volle Zeit der Forschung zu widmen.

Gesuche sind möglichst bald, jedoch bis *spätestens 1. März 1989* zu richten an:

- Forschungskommission der SATW  
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne  
Secrétariat ICOM – Construction métallique  
GC – Ecublens  
CH-1015 Lausanne  
Tel.: (021) 693 24 22  
Die Antragsformulare sind auch an obiger Adresse erhältlich.

### 1 Jahr Forschung in Japan

Für 1989/1990 bietet die Schweizerische Akademie der Technischen Wissenschaften (SATW) jungen, in der Praxis tätigen Ingenieuren ein einjähriges Studien- und Forschungsstipendium in Japan an.

Zur Bewerbung müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Abschluss als Ingenieur oder Chemiker;
- mindestens zwei Jahre Berufspraxis nach Studienabschluss;
- Schweizerisches Bürgerrecht oder Niederlassung;
- Maximalalter beim Bezug des Stipendiums 35 Jahre.

Das Stipendium soll dem Kandidaten ermöglichen, seine beruflichen und wissenschaftlichen Fähigkeiten in Japan zu vervollständigen. Die Höhe des Stipendiums wird es dem Bezüger erlauben, sich ganz der Forschung und/oder Entwicklung zuzuwenden.

Bewerbungen (auf Antragsformular) sind möglichst bald zu richten an:

- Forschungskommission der SATW  
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne  
Secrétariat ICOM – Construction métallique  
GC – Ecublens  
CH-1015 Lausanne  
Tel.: (021) 693 24 22

## Personalia

### Geburtstage

Jean-Pierre Bargetzi, Dr. ès sc., Prof. für Biochemie an der Universität de Genève, Mitglied des SchV, feiert am 17.12.88 den 65. Geburtstag.

Hans Dahn, Dr. phil., Prof. für Organische Chemie an der Universität de Lausanne, Mitglied des SchV, feiert am 02.01.89 den 70. Geburtstag.

Hans-Rudolf von Gunten, Dr. phil., Prof. für Radiochemie an der Universität Bern, PSI Würenlingen, feiert am 12.12.88 den 60. Geburtstag.

Hans Ulrich Meister, Dr. sc. techn., Riehen, Mitglied des SchV, feiert am 20.12.88 den 60. Geburtstag.

Joachim Patschorke, Dr. chem., Brunnen, Mitglied des SchV, feiert am 20.12.88 den 65. Geburtstag.

Xavier Perlia, Dr., Prof. für Pharmazie an der ETH Zürich, feiert am 16.12.88 den 65. Geburtstag.

## Professor Duilio Arigoni zum 60. Geburtstag



Vom Äusseren her, pflegt einer seiner Kollegen zu sagen, gleiche er dem venezianischen Dogen auf dem berühmten Porträt von *Giovanni Bellini*; andere haben seine Persönlichkeit mit der eines Renaissanceemenschens in Beziehung gebracht. Die Brillanz und die analytische Schärfe seines Intellekts sind sein Markenzeichen, meist bewundert, ab und zu auch gefürchtet. Ihn treibt eine unbändige Denk- und Kommunikationslust; er liebt die Sprache, und seine Beherrschung von Sprachen ist eine ganz und gar aussergewöhnliche. Da ist auch sein eingeborenes südländisches Temperament, dessen reiche Register er so trefflich zu ziehen versteht. Seiner Persönlichkeit eignet eine hohe Sensibilität für die Belange anderer; Hilfsbereitschaft und vorbildliche Kollegialität, wenn es darauf ankommt, gehören zur Palette seiner Tugenden. (Untugenden zu erwähnen, ist hier beileibe nicht der Ort.) In der Wissenschaft residiert er in seinem Reiche als ein König, im Reiche der bio-organischen Chemie, weltweit anerkannt und entsprechend reich geehrt. Sein Werk habe etwas Mozartisches an sich, hat ein britischer Kollege gesagt, durch die Prägnanz der Problemstellungen, die Eleganz der Lösungen und die Brillanz der Argumentationen. Welch ein ausserordentliches Kompliment für das Werk eines Wissenschaftlers!

Er, *Duilio Arigoni*, wird am 6. Dezember 60jährig. Der ans Jungsein so sehr Gewöhnte und durch langjährige Erfahrung des Jüngerseins so Verwöhnte wird diesen lapidaren Satz mit Fassung über sich ergehen lassen, wenn auch vermutlich mit leicht verkniffenem Blick und gerunzelter Stirn. Doch er wird es erleben und schliesslich gutheissen: «Sechzig» ist für einen Hochschullehrer nicht nur die Zeit, in der die Rückschau not zu tun, Sinn zu bekommen und Genugtuung zu bereiten beginnt, erhöhte Klarsicht nach hinten und vorne sich einstellt, sie ist vor allem auch eine Zeit, in der Freude um sich greift ob all den Kundgebungen von Schülern von einst und jetzt, von Freunden und Kollegen von nah und fern, eine Zeit übervoll an Freude ob all der Sympathie, die ihm entgegenschlägt. Zu dieser Freude beizutragen, sind die Zeilen hier geschrieben.

*Duilio Arigoni*, Ehrenbürger der Tessiner Gemeinde Gentilino, wurde in Lugano geboren, besuchte dort die Elementarschule und das Ginnasio-Liceo Cantonale, wo er 1947 die Maturitätsprüfung Typus A ablegte. Während des Chemiestudiums an der ETH in Zürich begeisterte er sich für die organische Naturstoffchemie des kurz zuvor 60jährig gewordenen Nobelpreisträgers *Leopold Ruzicka*. In den nachfolgenden, für die Terpenchemie an der ETH «heroischen» Jahren 1951–1955 arbeitete er im Ruzickaschen Laboratorium unter der Leitung von *Oskar Jeger* an seiner bei ihrem Abschluss durch den Kernpreis der ETH ausgezeichneten Promotionsarbeit «Über konfigurative Beziehungen bei Steroid- und Terpenverbindungen». Als Doktorand stieg er wie ein Meteor zu wissenschaftlicher Prominenz auf; er wurde zum Lehrer seiner Mitdoktoranden und zum Lehrer seiner Lehrer, von beiden gleicherweise anerkannt. Dann erstieg er die Sprossen der akademischen Leiter in rascher Folge: 1961 reichte er seine Habilitationsschrift ein, 1962 ernannte ihn die ETH zum ausserordentlichen und 1967 zum ordentlichen Professor für organische Chemie, beide Male nach Professurangeboten aus den USA.

*Arigoni*'s wissenschaftliches Werk wurzelt in der Endphase der Ruzickaschen Terpen- und Steroidchemie, die anfangs der 50er Jahre an der ETH zu ihrem letzten Höhepunkt gelangt war. Die Veröffentlichun-

gen einer ganzen Reihe klassischer Strukturermittlungen der Terpenchemie aus dem Ruzicka-Jegerschen Laboratorium tragen seinen Namen als Mitautor: Euphol, Tirucallol, Euphorbol, Elemadienolsäure, Aescigenin, Hydroxyhopanon und die Sojasapogenole. In den mit *Oskar Jeger* durchgeführten Arbeiten zur Korrelation absoluter Konfigurationen innerhalb der Terpen- und Steroidreihe dürfte eine der Wurzeln von *Arigoni*'s späterer Entwicklung zum Pionier der bioorganischen Stereochemie liegen, aber auch in seiner damaligen Konfrontation mit dem Problem der stereochemischen Interpretation der biogenetischen Isoprenregel und seiner Mitwirkung an der umfassenden Lösung dieses Problems in der Mitte der 50er Jahre, einer Theorie, die zur Nahtstelle zwischen dem vergangenen Zeitalter der klassischen Terpenchemie und der neu aufkommenden Erforschung der Biosynthese der Terpenverbindungen wurde. Der eigentliche Ursprung von *Arigoni*'s Weg zur bioorganischen Stereochemie liegt indessen in ihm selbst, in der in seiner Konstitution angelegten Präferenz für wissenschaftliche Fragestellungen, deren Beantwortung dem Ideal der Klarheit und Unzweideutigkeit mathematischer Problemlösungen nahekommen vermag.

Pionierleistungen *Arigoni*'s aus den 60er Jahren sind die Bestimmung der absoluten Konfiguration des Mevalolactons und des chiralen 1-<sup>2</sup>H-Ethanolis sowie vor allem die erste enzymatische Synthese und Konfigurationsbestimmung chiraler Essigsäure (gleichzeitig wie *Cornforth*). Diese letztere Arbeit ist ein Höhepunkt sowohl in *Arigoni*'s Schaffen als auch in der bioorganischen Stereochemie überhaupt. Erstmals in der Chemie wurde es damit möglich, den stereochemischen Verlauf enzymatischer Reaktionen an Methylgruppen zu bestimmen, so z. B. das stereochemische Schicksal chiral markierter Essigsäure im Citronensäurezyklus zu verfolgen. Die Methodik gehört heute zum spezifischen Instrumentarium der bioorganischen Chemie und hat in der Anwendung durch zahlreiche Arbeitsgruppen zur Beantwortung von Fragen geführt, die man früher überhaupt nicht hätte stellen können.

Mit dem Mittel der Verfolgung des konfigurativen Verlaufs stereospezifisch isotope markierter Enzymsubstrate unseren Einblick in die dynamische Struktur enzymatischer Reaktionen zu erweitern, ist die zentrale Zielsetzung *Arigoni*'scher Forschung. Die Vorbildlichkeit, Bedeutung und Breitenwirkung seiner Untersuchungen in dieser Richtung machen ihn – nebst *F. H. Westheimer* und *J. W. Cornforth* – zu einem Begründer des Forschungsgebiets bioorganische Stereochemie.

Von der biogenetischen Isoprenregel her führt eine Spur zu *Arigoni*'s anderem Hauptarbeitsgebiet, zur Biosynthetik. Von seinem vormaligen Lehrer und späteren Förderer *Leopold Ruzicka* mit Nachdruck ermuntert, wandte sich der junge *Arigoni* in den späteren 50er Jahren als einer der ersten Naturstoffchemiker der experimentellen und zugleich reaktionsmechanistisch gezielten Bearbeitung der Biosynthese von Terpenverbindungen zu. Das überragende Monument integraler naturstoffchemischer Forschung *Arigoni*'schen Typs aus jenen Jahren des Übergangs ist das Pleuromutilin. Nicht nur hat er mit chemischen und spektroskopischen Methoden die Konstitution und Konfiguration dieses damals strukturell völlig neuartigen, diterpenoiden Pilzmetaboliten aufgeklärt, er hat auch eine Theorie von dessen ungewöhnlicher Biosynthese entworfen und diese in der Folge in all ihren konstitutionellen und konfigurativen Details durch ein Netzwerk gezielter Einbau- und Abbaueversuche mit Kohlenstoff- und Wasserstoff-Isotopen experimentell bestätigt. Diese Arbeit hat in der Naturstoffchemie kaum ihresgleichen.

Bedeutender Beitrag *Arigoni*'s zur Kenntnis der Biosynthese von Alkaloiden war die Erkenntnis vom monoterpenoiden Ursprung von Indolalkaloiden.

Vitamin  $B_{12}$ : Hier haben die beiden Stossrichtungen *Arigoni*'scher Forschung, Biosynthetik und stereochemische Mechanistik enzymkatalysierter Reaktionen, sich an ein und demselben Objekt vereinigt. *Arigoni* erbrachte (gleichzeitig wie *Battersby*) den experimentellen Nachweis für den eigentlichen Schlüsselprozess in der Biosynthese des Corrinliganden, nämlich der Extrusion von Essigsäure bei der Verengung des porphyrinoiden Makrorings zum Corrinring. Und da ist jener ausserordentliche, in einer klassisch zu nennenden Experimentalstudie gewonnene Einblick in das molekulare Intimverhalten eines Substrats im Schosse eines Enzyms: der mittels <sup>18</sup>O-Markierung erbrachte Nachweis, dass bei der durch ein  $B_{12}$ -Enzym katalysierten Umlagerung von 1,2-Propanediol in Propionaldehyd das Hydrat des letzteren als Zwischenprodukt auf-

tritt und nicht etwa spontan Wasser verliert, sondern unter präziser Kontrolle des Proteins stereoselektiv eine der beiden enantiotypen Hydroxylgruppen abspaltet. Dem Biologen mag so etwas als normal erscheinen, der Chemiker muss staunen. Und schliesslich der Kranz von Methylgruppen an der Peripherie des  $B_{12}$ -Moleküls: ein Eldorado für den Schöpfer der chiralen Essigsäure; an einigen dieser Methylgruppen hat er gezeigt, dass sie bei der Biosynthese intakt und stereochemisch unter Inversion von Adenosylmethionin auf den entstehenden Corrinliganden übertragen werden.

Das Verzeichnis der thematisch weitgefächerten wissenschaftlichen Publikationen *Arigoni*'s umfasst zurzeit rund 150 Titel. Doch Schüler, Kollegen und Freunde wissen und beklagen es: Sein bislang geleitetes wissenschaftliches Werk ist in einem ganz aussergewöhnlich unvollständigen Umfang publiziert. Er und seine Schüler haben an chemisch Wertvollem und damit Publikationswürdigem weit mehr erarbeitet, als der Zahl der ihren Namen tragenden Publikationen entspricht. Vieles davon hat Früchte in den Arbeiten anderer getragen – und wird es auch weiterhin tun. Denn *Duilio Arigoni*'s Hang zur Perfektion im Publizieren ist nun einmal Teil von ihm; dafür liebt er leidenschaftlich die Diskussion, ist er fasziniert vom Akt der Ausbreitung wissenschaftlicher Ideen durch das Wort. Seine Vorträge reissen hin, und unabsehbar ist die Zahl der Honorary Lectureships, der Symposiums- und Kongress-Plenarvorträge, die er weltweit bisher gehalten hat. «Whenever *Arigoni* is around, you can't help being affected by his inspirations» ist ein Kommentar von jemandem, der ihn gut kennt. Die Impulse, die auf solchen Wegen zu geben er nicht umhin kann, sind für ihn ein wesentlicher Teil seines wissenschaftlichen Wirkens. Die diese Zeilen begleitende Abbildung versucht, davon Zeugnis zu geben und zugleich Würdigung zu sein.

In der Lehre verdanken wir *Arigoni* eine im weltweiten Vergleich einzigartige Vorlesung über bioorganische Chemie, die nicht nur unter den Studenten und Doktoranden berühmt ist, sondern auch unter den Gästen aus aller Welt, die am organisch-chemischen Laboratorium ein Postdoktorat oder einen Sabbatical absolvieren. Wenn er in seiner Vorlesung jeweils zu fragen pflegt, welche der Studenten am Gymnasium Griechisch-Unterricht gehabt hätten (und ihre geringe Zahl bedauert), so will er gegenüber der Jugend nicht nur seine eigene Hochschätzung klassischer Bildung kundtun, die Frage ist auch Teil seiner permanenten Kampagne für klare und korrekte Begriffe in der Chemie. Der grossen *Prelog*'schen Stereochemie-Tradition verpflichtet, hat er für die Reinerhaltung des subtilen Begriffsgebäudes der Stereochemie besondere Verdienste.

*Arigoni*, seit vier Jahrzehnten in der Deutschschweiz tätiger Tessiner, vierer Sprachen mächtig und kulturell entsprechend versiert, ist in tieferem Sinne als andere ein europäischer Chemiker. Die Società Chimica Italiana in Rom, die Société Chimique de France in Paris und die Royal Society of Chemistry in London haben ihn denn auch zu ihrem Ehrenmitglied gemacht. Er ist Mitglied der Akademie der Deutschen Naturforscher Leopoldina und Foreign Honorary Member der American Academy of Arts and Sciences. In seiner stolzen Kollektion von akademischen Ehrungen finden sich unter anderem die Davy Medal der Royal Society, der A.C. Cope Award der American Chemical Society sowie der R.A. Welch Award der Welch Foundation in Houston (Texas).

Nicht zuletzt auch in administrativen Funktionen des Hochschullebens besichtig *Arigoni* durch sein Talent, einer Sache auf den Grund zu gehen. Für manche vielleicht unbequem, doch für das Institut oder die Abteilung oder die Schule immer ein Gewinn. Zurzeit ist ihm das Amt des Institutsvorstehers auferlegt. Durch die Art, wie er Verantwortung trägt, ist er seinen Kollegen ein Vorbild. Seine feine Sensibilität für das, was sich gehört, macht ihn uns zum Gewissen des Instituts.

Dies ist denn die Gelegenheit, um ihm unsere Hochschätzung auszudrücken, unseren Dank zu sagen und ihm ein neues Jahrzehnt voll Glück und Erfolg zu wünschen.

Albert Eschenmoser

Die auf Seite 391 abgebildete Collage ist durch freudige und wirkungsvolle Mitarbeit von Dr. *W. Aklin*, Dr. *W. Angst*, Dr. *Dorothee Felix*, Dr. *B. Martinoni* und Dr. *J. Schreiber* zustande gekommen.

† This fragment was first identified by Professor D. Arigoni and informing us of this valuable work.

colleagues (E.T.H., Zurich); we are indebted to him for kindly

support and to Professor D. Arigoni (Zürich) for permission to refer to the unpublished results.

E. S. Escher, Ph.D. (13) This cyclobutylcarbonyl mechanism for the vinyl... was suggested to the senior author by Professor Duilio Arigoni, Zurich, Switzerland.

We thank Professor Duilio Arigoni for his prompting (since 1969) that there must be a simple way to extract absolute configuration of chiral molecules from morphology, Coates, 4) Ausgeführt von... Prof. D. Arigoni.

44-352. We thank Professors Arigoni and Seebach for their informing us of their results prior to publication. Our thanks are also due to Drs. D. Arigoni and W. Acklin, Eidgen. Technische Hochschule, Zurich, Switzerland, for communicating to us experimen-

Acknowledgement—I am greatly indebted to Professors Arigoni, D. Arigoni and M. Imfeld, unpublished work. That was the first problem. The second was a concern that my students not use such heroically high levels of radioactivity, and the third reason was probably the most important. Acknowledgement. The author wishes to thank Professor D. Arigoni (ETH, Zurich) for many enlightening discussions, copies of Ph. D. theses, and unpublished material which assisted in the preparation of this review.

Acknowledgement—We thank Professor Duilio Arigoni for encouragement and for comments. We also thank Professor D. Arigoni (E.T.H. Zurich) for informing us that results similar to those described in this paper on stereochemistry of glycine reductase had been obtained in his laboratory (J. Lüthy, Ph.D. Dissertation No. 4764, E.T.H. Zürich, Switzerland).

Herrn Dr. D. ARIGONI danken wir für die anregenden Diskussionen. D. ARIGONI et CALAME, Communication particulière. To Professors D. Arigoni, D. Arigoni and W. Acklin, private communication. exchange of information. Ringes F und die absolute Konfiguration. 25

We thank Prof. D. Arigoni for a gift of <sup>14</sup>C-mevalonate. Wir danken Prof. D. Arigoni (ETHZ) für wertvolle Ratschläge zu den Einbaueversuchen. Eschenmoser, unpublished.

Zur Biosynthese von Vitamin B<sub>12</sub> im Tier. D. Arigoni, private communication. Zur Biosynthese von Vitamin B<sub>12</sub> im Tier. D. Arigoni, private communication. Zur Biosynthese von Vitamin B<sub>12</sub> im Tier. D. Arigoni, private communication.

We thank Prof. D. Arigoni for his continued interest in this work. Acknowledgement.—We are grateful to Professor D. Arigoni, ETH Zürich, for letting us have a copy of the Ph.D. thesis in ref. 4.

We thank Professor D. Arigoni, ETH Zürich, for letting us have a copy of the Ph.D. thesis in ref. 4. We thank Professor D. Arigoni, ETH Zürich, for letting us have a copy of the Ph.D. thesis in ref. 4.

We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results. We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results. We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results.

We thank Professor D. Arigoni, ETH Zürich, for letting us have a copy of the Ph.D. thesis in ref. 4. We thank Professor D. Arigoni, ETH Zürich, for letting us have a copy of the Ph.D. thesis in ref. 4.

We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results. We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results. We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results.

We thank Professor D. Arigoni, ETH Zürich, for letting us have a copy of the Ph.D. thesis in ref. 4. We thank Professor D. Arigoni, ETH Zürich, for letting us have a copy of the Ph.D. thesis in ref. 4.

We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results. We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results. We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results.

We thank Professor D. Arigoni, ETH Zürich, for letting us have a copy of the Ph.D. thesis in ref. 4. We thank Professor D. Arigoni, ETH Zürich, for letting us have a copy of the Ph.D. thesis in ref. 4.

We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results. We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results. We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results.

We thank Professor D. Arigoni, ETH Zürich, for letting us have a copy of the Ph.D. thesis in ref. 4. We thank Professor D. Arigoni, ETH Zürich, for letting us have a copy of the Ph.D. thesis in ref. 4.

We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results. We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results. We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results.

We thank Professor D. Arigoni, ETH Zürich, for letting us have a copy of the Ph.D. thesis in ref. 4. We thank Professor D. Arigoni, ETH Zürich, for letting us have a copy of the Ph.D. thesis in ref. 4.

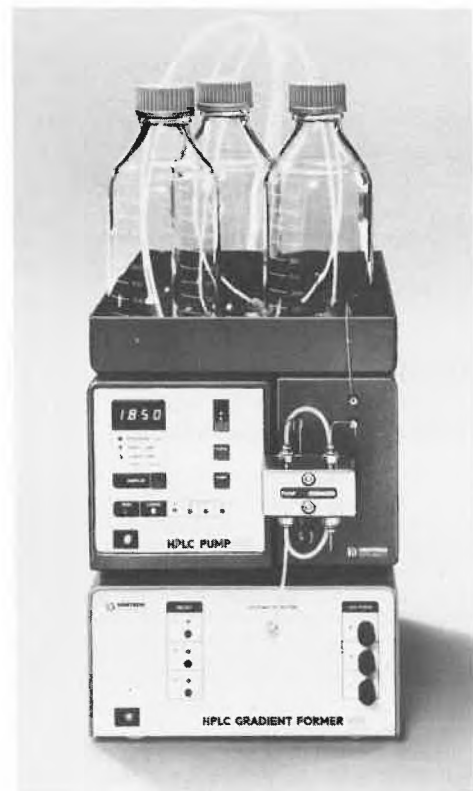
We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results. We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results. We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results.

We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results. We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results. We are grateful to Dr. I. A. Eschenmoser, unpublished results.

# Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

## Ternärer Niederdruckgradientenformer GF 425

Als Modul entwickelt, bildet der GF 425 mit der seriellen Zweikolben-Pumpe Model 420 eine kompakte Einheit. Jedes Lösungsmittel kann individuell mit He-



lium begast werden. So wird ein unnötiger Heliumverbrauch vermieden. Die übersichtliche LED-Anzeige signalisiert den aktuellen Mischzustand.

Der Niederdruckgradientenformer ist «voll-inert». Für HPLC-Anwender die auf inerte Systeme angewiesen sind, bietet Kontron nun die kompakte Lösung: Die HPLC-Pumpe Modell 420 kann mit einem inerten Kopf ausgerüstet werden. Der Autosampler Modell 460 ist nun auch mit einem Proben-Injektor aus Titan lieferbar. Der UV-Detektor Modell 430 bietet als Option eine inerte Durchflusszelle.

Mit der Einführung des Niederdruckgradientenformers ist man in der Wahl zwischen Hoch- oder Niederdruckgradienten-Systemen frei. Bei beiden Systemen muss man nicht auf einfache Programmierung, praxisnahe Bedienungsfreundlichkeit und automatische Integration des Datensystems Modell 450 verzichten. Das HPLC-Niederdruckgradientensystem mit dem UV-Detektor Modell 430 oder dem elektrochemischen Detektor von ESA besticht durch die kompakte, platzsparende Installation.

► Kontron Instruments AG, Bernerstrasse Süd 169, CH-8010 Zürich, Tel.: (01) 435 41 11.

Leserdienst 51

## Von der HPLC-Analytik zur präparativen Trennung: Preprar®-Edelstahl-Kartuschen

Mit Preprar®-Edelstahl-Kartuschen sollte es keine Probleme mehr bei der chromatographischen Übertragung vom analytischen zum präparativen Maßstab geben. Alle Substanzen, die sich nicht mit herkömmlichen Methoden wie Destillation oder Kristallisation gewinnen lassen, können nun mit Preprar®-Kartuschen im grossen Maßstab isoliert werden. Merck bietet diese Kartuschen in Massivbauweise mit Flanschen an; sie sind zur Wiederbefüllung geeignet – und das immer

wieder und selbst bei 100 bar Arbeitsdruck ohne Dichtigkeitsprobleme.

Die Kartuschen entsprechen der Deutschen Druckbehälter-Verordnung. Es gibt sie als Leersäulen und fertig gefüllt mit den Sorptionsmitteln LiChrospher®, LiChrosorb® und LiChroprep® ab 7 µm Partikel-Durchmesser. Lieferbar sind vier Standardgrößen: 250-50, 400-100, 450-200, 600-200 (Länge/Durchmesser in mm). Eine Besonderheit ist der Kartuschen-Kopf (ab der Dimension 400-100): Er bewirkt, dass die Kartuschen-Sorbenspackung immer unter einem bestimmten Druck steht – auch wenn die Kartusche nicht gebraucht wird. Daraus resultiert ein Optimum an Packungsqualität über eine lange Zeit, verbunden mit langer Lebensdauer.

Durch die gleichbleibende Selektivität der Merck-Sorbentien lässt sich praktisch jedes Trennproblem querschnittsproportional von der Analytik auf den präparativen Maßstab übertragen. Zu den hier kurz vorgestellten Preprar®-Kartuschen gehören selbstverständlich Vorsäulen und weiteres Zubehör und präparative Trennanlagen.

► E. Merck (Schweiz) AG, Abt. Reagenzien, Fröbelstrasse 22, CH-8029 Zürich, Tel.: (01) 55 92 33.

Leserdienst 53

## Nanolab AG – ein neuer Name in der Analytik!

Die Nanolab AG, vormals Geräte-Abteilung der Dr. W. Ingold AG, in der klinischen Chemie bestens eingeführt, möchte nicht Standardlösungen anbieten, sondern individuelle, den Erfordernissen der Benutzer angepasste, massgeschneiderte Problemlösungen ausarbeiten.

HPLC-Produkte von JASCO haben sich als OEM-Systemkomponenten in der Analytik weithin bewährt. Es war an der Zeit, das umfangreiche Geräteprogramm von JASCO zu einem flexiblen Modulsystem zusammenzufassen. Die modernen HPLC-Komponenten und -Systeme ermöglichen, Gesamt- oder Detail-Lösungen für analytische und präparative Trennaufgaben nach Kundenwünschen kostengünstig zu realisieren. Neue Generationen von UV/VIS-Spektrophotometern, Spektropolarimetern, Spektrofluorimetern sowie IR-Spektrophotometern von JASCO lassen sich den spezifischen Anforderungen von Budget und Analytik ebenfalls anpassen.

Eine persönliche und individuelle Beratung vor der Investition und effiziente Betreuung danach sind die Ziele der Mitarbeiter dieser jungen Firma.

► Nanolab AG, Giessenstrasse 15, CH-8952 Schlieren, Tel.: (01) 730 28 22.

Leserdienst 54

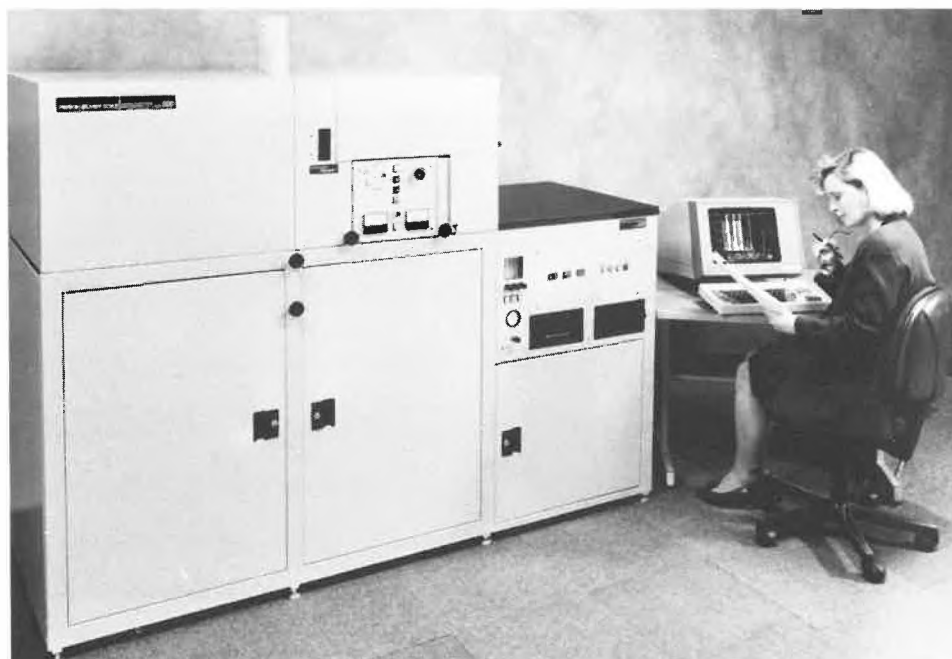
## Ein neues ICP-Massenspektrometer: «Elan 500»

Das ICP-Massenspektrometer Elan 500 von Perkin-Elmer für die Bestimmung von Elementen und Isotopen im Spuren- und Ultraspurenbereich hat gegenüber älteren Systemen mehrere analytische Vorteile, ein grösseres Auflösungsvermögen und eine verbesserte Nachweisempfindlichkeit. Es ist standardmässig mit Platinsampler und Skimmer-Konus ausgerüstet, welche die Lebensdauer der Probenzuführung erhöhen. Durch sein korrosionsbeständiges Probenzuführungssystem können selbst konzentrierte Säuren analysiert werden.

Die neue Hardware von Elan 500 wird durch das verbesserte Software-Paket «OmniRange» ergänzt, das die Bestimmung von hohen und niedrigen Konzentrationen sowie von Komponenten im Spuren- und Ultraspurenbereich im gleichen Analysendurchgang ermöglicht. Eine Fernsteuerfunktion erlaubt die Steuerung der Elan 500-Datenerfassung von einem PC aus und leitet die resultierenden Daten dem PC zu. Ein Festplattenspeicher von 33 MByte als Massenspeicher für ICP-MS-Daten und ein Epson-Drucker für Text und Graphik gehören zur Standardausrüstung.

► Perkin-Elmer AG, Kohlrainstrasse 10, CH-8700 Küsnacht, Tel.: (01) 913 31 11.

Leserdienst 52



**Mikro-Chromatographie**

Die Mikro-Chromatographie umfasst die häufigsten Trennmethode, die auf Kapillar- und mikrogepackten Säulen basieren und als mobile Phase Gas, Flüssigkeit oder superkritische Flüssigkeit verwenden. Sie bietet gegenüber der konventionellen Chromatographie beträchtliche Vorteile in bezug auf Trennleistung, Empfindlichkeit, eine grosse Auswahl von universellen und selektiven GC- und LC-Detektoren und den einfachen Anschluss an andere Detektorsysteme wie MS und FTIR. Die Online-Kopplung der Mikro-HPLC zur HRGC, die die Analyse von Spurenkomponenten in komplexen Naturstoffen ermöglicht, ist nur ein eindruckliches Beispiel der enormen Möglichkeiten der Mikro-Chromatographie. Die Mikro-Chromatographie stellt nicht nur höchste Anforderungen an Injektions-, Trenn- und Pumpensysteme, sondern sie verlangt auch sehr viel in den Bereichen Autosampler, Datenauswertung und Detektion.

Carlo Erba Strumentazione hat eine Serie von speziell für die Mikro-Chromatographie konzipierten Geräten entwickelt:

- HT MEGA HRGC (Hochtemperatur-Kapillar-GC) für die quantitative Analyse von Gemischen aus extrem flüchtigen bis zu hochmolekularen, thermostabilen Stoffen.
- SFC 3000 («Supercritical Fluid Chromatograph») mit Gas- oder Flüssigchromatographie-Detektoren für Analysen von thermolabilen oder relativ hochmolekularen Stoffen unter Verwendung reiner oder gemischter superkritischer Flüssigkeiten.
- System 20 Mikro-HPLC mit einer hochpräzisen Spritzenpumpe, die für Mehrfachgradientenelution bei  $\mu\text{L}/\text{min}$ -Flüssen (Phönix 20) geeignet ist, und einem speziellen Detektor für On-Column-Bestimmung (Mikro UVIS 20).

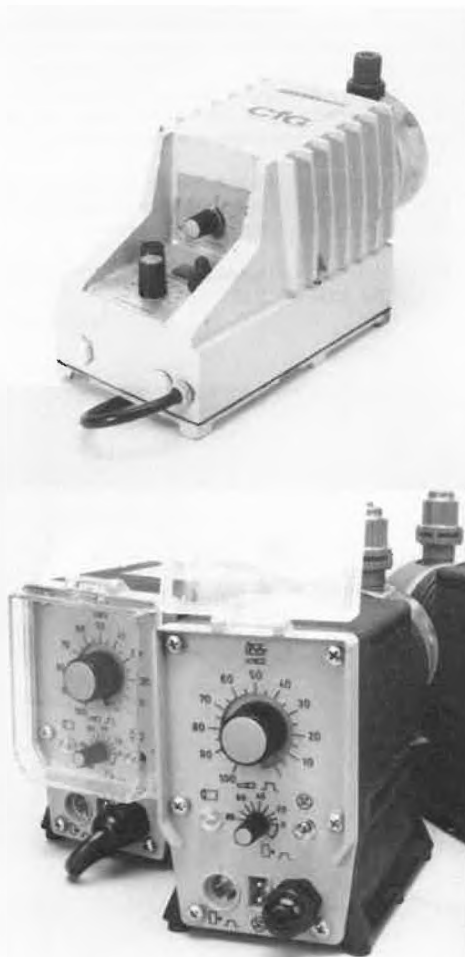


Diese Geräte bilden die Basis für die Entwicklung von neuen Methoden, die alle Vorteile der Mikro-Chromatographie ausschöpfen und hochentwickelte, positive Detektorsysteme wie die Massenspektrometrie (MS) integrieren können.

► Brechbühler AG, Steinwiesenstrasse 3, CH-8952 Schlieren, Tel.: (01) 730 48 25; Brechbühler SA, Chemin du Pont-du-Centenaire 110, CH-1228 Plan-les-Ouates, Tel. (022) 71 44 80.

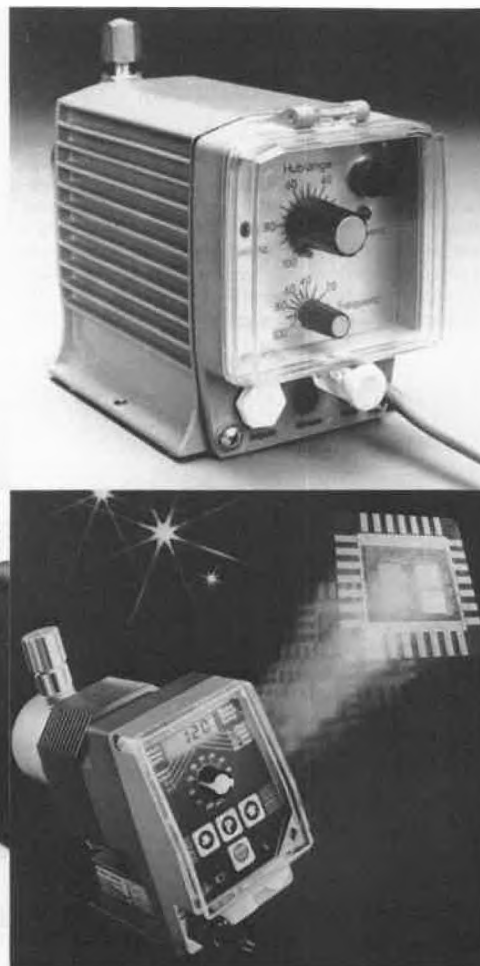
Leserdienst 55

**1968 - 1976**



**1984 - 1988**

**1977 - 1983**



**1988**

**Dosierpumpen:  
Einsatz von Kunststoffen garantiert  
höchste Anwendersicherheit**

Noch nicht allzu lange ist sie auf dem Markt: die erste Vollkunststoff-Dosierpumpe mit integrierter Mikroprozessorsteuerung. Nicht von letzterem soll jedoch hier die Rede sein, obwohl mit der Integration der Mikroprozessortechnik in die Dosierpumpe der gesamte Bereich der Fluiddosierung neu definiert wurde. Überzeugend sind die Anwendervorteile durch die Abkehr von metallischen Werkstoffen. Gerade in der Dosierpumpenbaugrösse bis 20 L/h wurde dies unumgänglich. Nur Kunststoff erfüllt die hohen Anforderungen, die der Anwender in der Prozessautomation und Verfahrenstechnik stellt.

Deutlich wird das an der Elektronik-Dosierpumpe von ProMinent®. Kamen bis 1976 noch keinerlei Kunststoffspritzteile zum Einsatz, waren es in der folgenden Gerätegeneration schon neun Teile. Später stieg der Anteil der Kunststoffspritzteile auf 14.

Bei der neuen Generation, der ProMinent® gamma/4, sind alle Teile aus Kunststoff (40 Teile) gespritzt. Die einzige Ausnahme bildet der Hubmagnet und die elektronische Steuerung mit Mikroprozessor. Hubregelung sowie Haltevorrichtung für die Elektronikteile sind in der vorteilhaften Cliptechnik ausgeführt.

Als Standardwerkstoff wird für den Dosierkopf Polypropylen mit 20% Glasfaseranteil verwendet. Höchste und universelle chemische Beständigkeit ist die Eigenschaft dieses Materials, das Temperaturen des Fördermediums bis 80 °C zulässt. Oxidkeramik ist das Material der Ventilkugeln. Die O-Ringe sind aus FPM (Viton®) und die Dosiermembrane aus PTFE (Teflon®). Auch Alternativwerkstoffe stehen zur Verfügung: PTFE und Edelstahl.

Das Gehäuse der gamma/4 besteht aus PPO-Polyphenylenoxid (Noryl®) mit 30% Glasfaseranteil, die transparente Abdeckhaube der Bedienelemente aus schlagfestem Polycarbonat.

Der Anwender hat durch die Kombination und Auswahl der Materialien konkrete Vorteile. Besonders hervorzuheben ist die gute Chemikalienbeständigkeit. Die Exaktheit der Bauteile garantiert eine hohe Dosiergenauigkeit. Dass höchster Schutz gegen Feuchtigkeit und Staubeintritt sowie elektrischem Defekt bei dem Noryl®-Gehäuse gegeben sind, ist selbstverständlich. In die gespritzten Polypropylen(PP)-Dosierköpfe der gamma/4 konnte kostengünstig ein Entlüftungs- und Feinreguliertventil integriert werden. Bedienerfreundlich



### Zeta-Potential und Teilchengrösse mit einem Gerät messen

Das Zeta-Potential – das elektrische Potential nahe der Teilchenoberfläche – und die Teilchengrösse sind wichtige Parameter für das Verständnis der Eigenschaften von Kolloiden, Suspensionen und Emulsionen.

Der neue *ZetaSizer 3* ist modular aufgebaut und kann so für jede Aufgabe optimal und kostengünstig konfiguriert werden. Interessante Anwendungen ergeben sich in der Lebensmittelchemie, Pharmazie, Papier- und Keramikindustrie und viele andere mehr.

► GMP SA, Electro-optic/Laser/Telcom, Avenue des Baumettes 19, CH-1020 Renens 1, Tél.: (021) 6348181.

Leserdienst 60



### Wahrer Wassergehalt von Aminen

Die Karl-Fischer-Titration ist das Verfahren der Wahl, um den Wassergehalt spezifisch und selektiv zu bestimmen. Dabei kommt es auf die richtigen Reagentien an: Proben, die Amine enthalten, können den pH-Wert des Titriermediums erhöhen, den Titrationsablauf verlangsamen und die Endpunkteinstellung verfälschen. Aromatische Amine, wie Anilin, und aliphatische Diamine, wie Ethylendiamin, täuschen durch iodverbrauchende Nebenreaktionen einen erhöhten Wassergehalt vor.

Störungsfrei, präzise und schnell ist die Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Reagentien von Merck auch in Aminen durchführbar: Das «Lösungsmittel» (Art. Nr. 9241) und das «Titrimittel U» (Art. Nr. 9233) gewährleisten einen ausreichend stabilen pH-Wert – selbst nach Zusatz von Aminen – und ermöglichen eine rationelle Arbeitsweise dank unbeschränkter Wasserkapazität. Oft können mehrere Proben nacheinander ohne Wechsel der Lösungsmittelvorlage und ohne weitere Vortitrationen titriert werden. Dies spart Zeit und verringert die Kosten.

► E. Merck (Schweiz) AG, Abt. Reagenzien, Fröbelstrasse 22, CH-8029 Zürich, Tel.: (01) 559233.

Leserdienst 61

### Wiederverwendbare Glasmembranen zur biotechnischen Ultrafiltration

Für die Ultrafiltration im Laboratorium und in kleineren Anlagen hat Schott, Mainz, wirtschaftlich vorteilhafte «Bioran»-Glasmembranen entwickelt. Die Glaskapillarmodule, die auch Aufgaben in der biotechnischen Mikrofiltration übernehmen können, besitzen eine Membranfläche von 0,05 m<sup>2</sup>. Sie zeichnen sich durch scharfe und reproduzierbare Porenverteilungen aus und werden in sechs Varianten zwischen 10 und 90 nm Porendurchmesser für individuelle Problemlösungen angeboten. Die kleinsten Porengrössen dienen zur Zurückhaltung von Enzymen, während der grösste Porendurchmesser für die Mikro- bzw. Sterilfiltration geeignet ist.

Die Membranoberflächen sind chemisch modifiziert erhältlich – standardmässig stehen eine OH-Modifizierung (hydrophil, sehr geringe Proteinadsorption) und eine NH<sub>2</sub>-Modifizierung (für Enzymreaktionen) zur Verfügung. Weitere Vorteile der Module sind unter anderem ihre Wiederverwendbarkeit und dass sie komplett heissdampfsterilisierbar sind.

► Schott Schleiffer AG, Chemie-Technik, Bahnhofstrasse 48, CH-4132 Muttenz, Tel.: (061) 61 1500.

Leserdienst 62

# FERAG

## Chance für einen (jungen) selbständigen Laboranten!

Unser Unternehmen ist weltweit bekannt für zukunftsweisende, wirtschaftliche und leistungsfähige Förder- und Verarbeitungssysteme für die Druckindustrie.

Als künftiger

## Laborleiter Chemie

finden Sie ein vielseitiges Tätigkeitsgebiet vor, welches Aufgaben in chemischer und physikalischer Richtung umfasst.

Fragen der Materialprüfung sowie Studien über Eigenschaften und neue Anwendungsmöglichkeiten von Kunststoffen, aber auch Schaden- und Garantieprobleme sowie durchführende und überwachende Massnahmen im Rahmen der Giftgesetzgebung und des Umweltschutzes fallen in Ihre Verantwortungsbereich.

Wir stellen uns für diese Funktion einen initiativen, ausgesprochen praxisbezogenen Laboranten vor – einen Mitarbeiter mit Kenntnissen in der Metallurgie und Werkstoffprüfung – mit Vorteil auf dem Kunststoffsektor.

Sind Sie an einem persönlichen Gespräch interessiert? Herr Fuchs freut sich auf Ihren Anruf oder Ihre Bewerbung!

FERAG AG, FÖRDER- UND VERARBEITUNGSSYSTEME,  
8340 HINWIL ZH, TELEFON 01 938 0111



**ERWEITERTES  
EDITORIAL**

**TOPICAL  
COMMENTARY**

# Luftreinhaltung: Massgabe LRV und Massnahmen der Chemischen Industrie\*\*

Hans Künzi\*



*Hans Künzi: Geboren 1942 in Basel. Studium der Chemie an der Universität Basel; Promotion 1968 bei Prof. Max Brenner zum Dr. phil. II. – 1969 Eintritt bei Hoffmann-La Roche, Abteilung Chemische Forschung (Hauptarbeitsgebiet: Aminosäuren und Peptide). 1976 Übernahme der Leitung der Sicherheitslaboratorien von Roche Basel; ab 1980 stellvertretender Leiter der Abteilung Sicherheit und Umweltschutz; seit 1982 Leiter – heute als Direktor – der Abteilung Sicherheit und Umweltschutz, die sowohl für Roche Basel als auch den gesamten Konzern zuständig ist.*

Das schweizerische Umweltschutzgesetz (USG) aus dem Jahre 1983 behandelt in allgemeiner und umfassender Weise Themen wie Reinhaltung der Luft, Schutz vor störfallbedingten Umweltbelastungen, Umgang mit umweltgefährdenden Stoffen und Abfällen, Belastungen durch Lärm und anderes mehr. Es stützt sich dabei insbesondere auf drei Prinzipien: Vorsorgeprinzip, Verursacherprinzip und Kooperationsprinzip. Die aus diesem Gesetz abgeleiteten Verordnungen wie Luftreinhalt-

verordnung, Stoffverordnung, Verordnung über Schadstoffe im Boden, Verordnung über den Verkehr mit Sonderabfällen, Verordnung über die Umweltverträglichkeitsprüfung sowie die kurz vor ihrer Inkraftsetzung stehende Technische Verordnung über Abfälle und die Störfallvorsorgeverordnung konkretisieren und präzisieren die Anliegen und Forderungen des Umweltschutzgesetzes. Diese Verordnungen ergänzen einander und müssen im Gesamtzusammenhang der Ziele des Umweltschutzgesetzes verstanden werden. Das generelle Ziel «Schutz der Umwelt» macht eine Systembetrachtungsweise notwendig. Behörden, Industrie und Gewerbe sowie Gesellschaft müssen bei der Erfüllung und Verwirklichung von Umweltschutzmassnahmen das Zusammenspiel der vielen vernetzten Systeme und der sich wechselseitig beeinflussenden Faktoren sorgfältig berücksichtigen. Nur so können auf lange Sicht effektive Problemlösungen gefunden werden.

Was bedeutet nun die Implementierung und Realisierung der Luftreinhaltungsverordnung (LRV) vor diesem Hintergrund für die chemische Industrie? Die LRV fordert die chemische Industrie grundsätzlich auf den Gebieten der Prozess-, Verfahrens- und Apparatechnik. Einerseits zwingt sie dazu, chemische und physikalische Prozesse und Verfahren weiter oder neu zu entwickeln, andererseits müssen Apparaturen und Installationen so konstruiert werden, dass die strengen Anforderungen der Verordnung eingehalten werden können.

Bei der Prozess- und Verfahrensentwicklung gibt die LRV Anstösse zur Entwicklung inhärent umweltverträglicherer Prozesse. Hier zeigt sich auch die nahe Verwandtschaft zur Stoffverordnung, zur Verordnung über die Umweltverträglichkeitsprüfung, zur Technischen Verordnung über Abfälle und zur Störfallvorsorgeverordnung. Man wird neue Synthesewege brauchen, die auf die Verwendung problematischer Stoffe verzichten. Der Ersatz von Lösungsmitteln, die nach Massgabe

der LRV ungünstige Eigenschaften aufweisen, wird weitergehen. Die Verwendung von Katalysatoren – besonders zur Herabsetzung von Prozesstemperaturen – wird vorangetrieben werden. Auch wird die Biotechnologie zu Prozessen führen, die den Anforderungen der LRV entsprechen. Alle diese Aktivitäten unternimmt die chemische Industrie bereits seit Jahren aus eigener Initiative. Die Inkraftsetzung der LRV hat aber sicherlich frische Impulse ausgelöst.

Auch auf dem Gebiet der Anlagen und Installationen werden die Entwicklungs- und Verbesserungsbemühungen intensiviert, wobei es hier neben den eigentlichen Produktionsanlagen vor allem auf die nachgeschalteten Behandlungsanlagen ankommt. Als Beispiele seien genannt: weitgehend geschlossene Produktionsanlagen, Tankanlagen mit Pendelleitungen, Schleusensysteme, Kühlvorrichtungen mit stark gesteigerter Kapazität, leistungsfähigere Waschsysteme sowie für Feuerungsanlagen Rauchgaswäscher und Katalysatorsysteme, speziell zur Reduktion der Stickstoffoxid-Emissionen. Dieser innovative Ausbau technischer Installationen ist seit längerer Zeit in vollem Gange, durch die LRV wird er akzentuiert.

Die erwähnten Aktivitäten in der Grundlagenforschung und -entwicklung laufen parallel zu den Anstrengungen, die jetzt zur fristgerechten Implementierung der LRV von der chemischen Industrie unternommen werden. Das Hauptproblem rührt dabei von den flüchtigen organischen Verbindungen her, insbesondere Lösungsmitteldämpfen, üblicherweise kurz als «Kohlenwasserstoffe» bezeichnet. Weitere Probleme betreffen die Rauchgasqualität der Heiz- oder Energiezentrale sowie die Emissionen einiger Abwasserreinigungsanlagen. Andere, in der LRV reglementierte Luftschadstoffe spielen in der schweizerischen chemischen Industrie üblicherweise keine Rolle, oder die diesbezüglichen Emissionen entsprechen schon den LRV-Anforderungen.

\* Korrespondenz: Dr. H. Künzi  
Abteilung Sicherheit und Umweltschutz  
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG  
Postfach  
CH-4002 Basel

\*\* Gedanken zur Bedeutung der Luftreinhaltungsverordnung (LRV) der Schweiz für die Chemische Industrie, vorgetragen anlässlich der SVCT-Fachtagung am 4. November 1988 in Basel.

Die zur Rauchgasreinigung oder zur Emissionsminderung einer Abwasserreinigungsanlage erforderlichen technischen Installationen sind bekannt und im praktischen Einsatz erprobt. Hier wird die chemische Industrie voraussichtlich keine grösseren Schwierigkeiten haben, die LRV fristgerecht einzuhalten. Dies um so mehr, als mehrere Firmen bereits heute überwiegend Erdgas und Heizöl «extra leicht» in ihren Feuerungsanlagen verbrennen. Probleme mag es allerdings bei der Einhaltung der Emissionslimiten für Stickstoffoxide geben, da die technischen Lösungen dafür noch verbesserungsbedürftig sind.

Wie schon betont, hat die LRV ihre Hauptbedeutung für die chemische Industrie in bezug auf die Kohlenwasserstoff-Emissionen. Zwar fehlte es nicht an Anstrengungen zu deren Minderung, sie waren jedoch zumeist eher punktuell und auf spezifische Emissionen gerichtet. Nun gilt es – gemäss den strengen Anforderungen der LRV –, in einer sehr umfassenden Weise die Kohlenwasserstoff-Emissionen stark zu verringern. Das Vorgehen dürfte bei den meisten Firmen ähnlich sein, nämlich:

1. Aufnahme des Ist-Zustands, sozusagen des Inventars, wobei insbesondere die Parameter Ort der Emission, Art und Menge der Emission sowie zeitlicher Verlauf der Emission interessieren;
2. Planung und gegebenenfalls Entwicklung und Erprobung von Massnahmen;
3. Realisierung der Massnahmen;
4. Kontrolle der noch verbleibenden Emissionen mittels einer repräsentativen und verlässlichen Messmethodik.

Besonders während der Phase der Inventaraufnahme zeigten sich einige schwierige Probleme bezüglich der zu verwendenden Messinstrumente sowie der Messmethodik, die heute noch nicht befriedigend gelöst sind. Dies hat bei vielen Firmen dazu geführt, dass der Ist-Zustand von Emissionen aufgrund von Schätzungen sowie Bilanzierungs- und Modellrechnungen ermittelt wurde. Besonders deutlich wurden diese Mess- und Repräsentativitätsprobleme bei Produktionsanlagen mit Mehrzweckapparaturen, die ständig – fast stündlich – für wechselnde Prozeßstufen verwendet werden. Trotz dieser Schwierigkeiten ist es gelungen, zuverlässige Inventare zu erstellen und situationsgerechte Massnahmen abzuleiten. Solche Massnahmen, die von der chemischen Industrie derzeit geplant oder bereits realisiert werden, sind überwiegend «End-of-pipe-Lösungen», denn es geht ja in der Implementierungsphase der LRV insbesondere um die Verminderung der Emissionen bestehender Anlagen.

Die Aufgaben, die sich der chemischen Industrie in dieser Implementierungsphase bis 1991 stellen, sind beträchtlich. Es werden nicht nur gewaltige finanzielle Investitionen erforderlich – schätzungsweise viele hundert Mio SFr. –, es müssen auch ausserordentliche Anstrengungen in den Bereichen Messtechnik, Analytik, Verfah-

renstechnik, Ingenieurwesen, Apparatebau und Bauwesen unternommen werden. Dabei zeigt sich, dass selbst die grossen Chemiefirmen die Grenzen ihrer Kapazitäten – insbesondere bezüglich Fachspezialisten aus dem Ingenieurbereich – erreicht haben. Angesichts dieser Umstände und unter dem Zeitdruck ist die LRV mit ihren ehrgeizigen Zielen für die chemische Industrie eine sehr grosse Herausforderung. Daher mag verständlich werden, dass wir in der chemischen Industrie jenen entgegenzutreten, die unbedingt in diesem Moment die Grenzwerte der LRV noch mehr verschärfen wollen. Das kann technisch und kapazitätsmässig nicht vernünftig bewältigt werden. Ausserdem sollten zunächst die Auswirkungen der derzeitigen Implementierungsphase auf die Immissions-Situation abgewartet und kritisch bewertet werden. Dieses Zuwarten und Bewerten ist auch wegen der eingangs erwähnten Systembetrachtungsweise angezeigt und sinnvoll, denn die LRV-Forderungen werden ja im Rahmen eines Gesamtkonzepts von sich wechselseitig beeinflussenden Verordnungen implementiert. Sollte nach Erreichen der LRV-Emissionslimiten die Immissions-Situation weitere Massnahmen geboten erscheinen lassen, wären auch z. B. wirtschaftliche Anreize über ein Bonus/Malus-System zu erwägen.

Die LRV hat aber noch in anderen technischen Bereichen spürbare Auswirkungen und dadurch eine besondere Bedeutung für die chemische Industrie. Da sind zunächst Sicherheitsprobleme zu nennen, die beim Zusammenführen verschiedener Abluftströme entstehen können. Je nach Eigenschaften und Kompatibilität können in solchen vereinten Abluftströmen unerwünschte Reaktionen auftreten, und ein allfälliges Rückströmen in einen Reaktor könnte zu einer Fehlreaktion oder zu unangenehmen Verunreinigungen führen. Zu den technischen Problemen gehört auch der Raumbedarf für die Installationen zur Emissionsminderung. Das ist nicht etwa trivial, denn diese Installationen brauchen meist sehr viel Raum und lassen sich aus architektonischen und gesetzlichen Gründen oft nicht einfach ausserhalb der Produktionsbauten unterbringen. Somit verdrängen diese Installationen letztlich wertvollen Produktionsraum in eng überbauten Werken, z. B. am Standort Basel.

Die Bedeutung der LRV für die chemische Industrie manifestiert sich aber auch anderweitig, nämlich im politisch-gesellschaftlichen Bereich. Die chemische Industrie wird ja häufig als der Hauptverursacher – quasi als der alleinige Verursacher – der Kohlenwasserstoffemissionen dargestellt. Diese Einschätzung ist natürlich nicht richtig, obwohl die chemische Industrie gewiss einen erheblichen Anteil der Kohlenwasserstoffemissionen verursacht. Als Beispiel seien die Zahlen für Roche in Basel angeführt: nach Angaben des Lufthygieneamtes beider Basel war Roche 1985 mit ca. 5.5–6% an der Kohlenwasserstoffbelastung des Kantons beteiligt. Extra-

poliert man diese Zahlen, so resultiert – im Sinne einer Dimensionsabschätzung – für die gesamte chemische Industrie im Kanton Basel-Stadt ein Anteil an der Kohlenwasserstofflast von etwa 30–40%. Der Rest wird durch die andere Industrie, das Gewerbe, den Verkehr, die Tankstellen, die Haushaltungen etc. verursacht. Es ist also offensichtlich, dass alle Verursacher der Kohlenwasserstoffemissionen Minderungs- und Sanierungsmassnahmen treffen müssen, damit die Situation signifikant besser wird. Falsch ist jedenfalls die verbreitete Meinung, dass allein durch Aktionen der chemischen Industrie das Problem der Kohlenwasserstoffemissionen gelöst werden kann. Falsch erscheint dies um so mehr, als bei der Beurteilung der Emissionssituation und insbesondere bei der Voraussage über die künftige Entwicklung grosse Vorsicht ratsam ist, da wenig gesicherte Daten zur Verfügung stehen.

Noch in einem anderen Zusammenhang hat die LRV eine besondere Bedeutung für die chemische Industrie, vor allem für die international oder multinational tätigen Firmen. Häufig wird ja behauptet, dass die «Multis» problematische Prozesse aus Umweltschutzgründen in Länder mit diesbezüglich weniger strengen Gesetzen und Auflagen verlagern. Dass dies nicht stimmt, wurde schon öfters dargelegt. Die LRV führt vielmehr letztlich zu einem Transfer von Know-how, aber auch von strengen Randbedingungen und Limiten in die weniger entwickelten Länder. Schon deswegen, weil neue Projekte meist im schweizerischen Stammhaus geplant, entwickelt und pilotiert werden und dabei die schweizerischen Auflagen – z. B. eben der LRV – mitberücksichtigt werden. Letztlich hat also die LRV via die multinationalen Unternehmen im Ausland eine gewisse Signalwirkung und führt zu einer, wenn auch bescheidenen, Sensibilisierung bezüglich der Emissionsprobleme.

Zu einem anderen Aspekt: den Kosten. Es ist klar, dass alle Massnahmen, die im Rahmen der LRV notwendig werden, hohe Kosten verursachen. Allein das Abluftreinigungsprogramm für Roche Basel wird auf ca. 30 Mio SFr. zu stehen kommen, und dies, obwohl rund zwei Drittel unserer Produktionsanlagen im Werk Basel bereits den Auflagen der LRV genügen. Dazu kommen hohe Betriebskosten und meist auch beträchtliche Aufwendungen für Energie. Alle diese Kosten werden nach dem Verursacherprinzip den betreffenden Produkten angelastet, wirken sich somit auf den Verkaufspreis aus und müssen daher letztendlich vom Konsumenten getragen werden. Deshalb ist selbstverständlich die chemische Industrie an einer internationalen Harmonisierung der Umweltschutzgesetzgebung und insbesondere der einschlägigen Grenzwerte interessiert, denn nur auf diese Weise sind geordnete Verhältnisse bei der Preisbildung und somit eine faire Marktsituation möglich.

Im internationalen Vergleich ist die LRV eine strenge Verordnung, sie setzt in

Europa neue Maßstäbe. Sie reglementiert einen Bereich, der wissenschaftlich und technisch noch viele Fragen offen lässt. Sie verursacht hohe Kosten, und für ihre Implementierung sind grosse Anstrengungen nötig. Die LRV stimuliert aber auch Innovation, denn sie zwingt dazu, Messtechnik und Messmethodik der Umweltanalytik vertieft zu bearbeiten. Sie bringt auch Innovation auf den Gebieten der Prozess-, Verfahrens- und Anlagentechnik, denn sie stösst die Entwicklung inhärent umweltverträglicherer Prozesse und insbesondere die Entwicklung von möglichst geschlossenen Produktionskreisläufen an. Sie stösst damit die weitere Entwicklung der chemischen und physikalischen Pro-

zesse grundsätzlich in eine wünschenswerte Richtung.

Zur Implementierung der LRV und zur Realisierung der notwendigen Massnahmen bedarf es einer engen Zusammenarbeit zwischen den Vollzugsbehörden und der Industrie. Es braucht eine gesicherte Ausgangsbasis und klar definierte Ziele. Deshalb und auch aus finanziellen und marktwirtschaftlichen Gründen sollte die LRV nicht während der Implementierungsphase geändert oder verschärft werden.

Zur Implementierung der LRV ist aber auch Goodwill, Motivation und sogar ein bisschen Enthusiasmus erforderlich. Dies lässt sich vor allem durch korrekte, rechtzeitige Information und gute Ausbildung

erreichen. In diesem Sinne sollte die Industrie ihre Anstrengungen bei den Mitarbeitern und der Öffentlichkeit noch verstärken.

Die chemische Industrie setzt bei der Implementierung der LRV auf die Eigeninitiative und befolgt insbesondere die eingangs erwähnten Prinzipien: das Vorsorge-, das Verursacher- und das Kooperationsprinzip. Auf dieser Basis sollte eine weitgehend termingerechte Realisierung der Massnahmen zur Emissionsminderung möglich sein, und dann könnte die LRV eine tiefere Bedeutung für die chemische Industrie bekommen, nämlich Imageverbesserung und Vertrauensgewinn in der Gesellschaft.

# GACHI =

## Groupe d'Analyse Chimique Interdisciplinaire\*

### Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

*In the spring of 1983, at the instigation of Prof. Dr. Bernard Vittoz, President, and Dr. Jean-Jaques Paltenghi, his scientific adviser, a group for interdisciplinary analytical chemistry was established at the Ecole Polytechnique Fédérale (EPFL) in Lausanne. First created as an internal association, GACHI rapidly attracted scientists from the Universities (Lausanne and Genève) and from governmental and private laboratories. Presently, GACHI counts 90 members from which 56 work at the EPFL, 15 at universities and governmental laboratories, and 19 in private companies.*

*The primary idea of the staff of GACHI was to convene assemblies of scientists from various research fields to share their experiences and discuss their needs: some working in analytical oriented laboratories developing and improving new techniques, others looking for solutions to their analytical needs.*

*A first meeting in June 1983 was dedicated to the presentation of the research in this field at the EPFL. Four more meetings were organized in February 1984, May 1985, March and November 1986, devoted to separation techniques and to automatic analyses. In October 1988, a one-day meeting was dedicated to the recent trends in atomic absorption spectroscopy. The aim of this compiling article is to present some aspects of the 6th meeting.*

The 6th meeting was held on October 15, 1987, sponsored by Nicolet Analytical and Spectrospin AG. Its topic was the analysis of non-volatile compounds by mass spectrometry. As this technique is of special interest to many scientists working in the field of materials science and envi-

ronmental science, the staff of GACHI has decided to ask CHIMIA to publish three articles representing the trends of research in this particularly analytical method. As usual, special guests were invited to review the knowledges in the field. Companies also presented the recent advances in this particular technology. Finally, some scientists from Genève and from the EPFL introduced the audience to specific applications of mass spectrometry to the analysis of non-volatile compounds.

Following this short introduction are the abstracts of the conferences presented at this meeting.

### Analysis of Non-Volatile and Thermodynamically Stable Compounds by Mass Spectrometry

Daniel Fraisse and Michel Becchi

Service central d'analyses CNRS, BP 22, F-69390 Vernaison

Le critère de volatilité est longtemps demeuré la condition déterminante pour permettre ou non l'analyse d'un échantillon en spectrométrie de masse. Cet obstacle a depuis de nombreuses années été contourné par la recherche et l'application de méthodes de dérivation dont l'objectif est d'accroître la volatilité des composés analysés. Cette technique, toujours largement utilisée pour l'analyse de composés naturels, présente des avantages et inconvénients qui seront étudiés à l'aide d'exemples. Outre la détermination du poids moléculaire, le spectre de masse obtenu en ionisation par impact d'électrons donne au chimiste-expert l'accès à des informations capitales sur la structure du composé analysé. L'analyse des mycosporines et des flavonoides-C-glycosides, deux familles de composés naturels largement répandus dans les champignons et les plantes, sont deux exemples caractéristiques de composés naturels qui illustrent les possibilités des procédés de dérivation associés aux techniques classiques d'ionisation.

\* For questions or special requests, feel free to contact GACHI's president:  
Dr. R. Houriet  
Institut de Chimie Physique I  
Ecole Polytechnique Fédérale (EPFL)  
CH-1015 Lausanne  
Tel.: (021) 693 31 17

Toutefois, le développement des nouvelles méthodes d'ionisation, parmi lesquelles la technique FAB (Fast Atom Bombardment) ou LSIMS (Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry) occupe une place prépondérante du fait de leur facilité de mise en œuvre sur les appareils existants, a considérablement étendu les possibilités de la spectrométrie de masse pour l'analyse des composés non-volatils et thermodégradables.

Les avantages de la technique FAB sont illustrés par l'analyse de deux familles de composés naturels, les triterpènes-*O*-glycosides et les flavonoides-*C*-glycosides. Les spectres FAB sont souvent caractérisés par un ion moléculaire intense et la présence d'ions fragments peu intenses, souvent masqués dans le bruit de fond important inhérent à cette technique. Les informations d'ordre structural sont alors accessibles grâce aux techniques MS/MS.

Parmi les autres méthodes d'analyse des composés non-volatils et thermodégradables, le spectromètre de masse à temps de vol associé à la technique d'ionisation par désorption plasma-californium-252 a été utilisé pour l'analyse de peptides et protéines de poids moléculaire très élevés. Quelques exemples de peptides formés de plusieurs dizaines d'acides aminés montrent que les spectromètres de masse à analyseur magnétique peuvent rivaliser avec les analyseurs à temps de vol.

L'analyse de mélanges complexes de composés non-volatils est maintenant accessible grâce aux techniques de couplage de la chromatographie liquide et de la spectrométrie de masse. Longtemps hésitante du fait de l'incompatibilité de ces deux techniques d'analyse, le couplage HPLC-MS semble avoir pris un second départ avec la combinaison de l'interface à bande avec la technique FAB. Mais le regain d'intérêt semble beaucoup plus lié au développement des techniques d'ionisation thermospray et plasmaspray.

Les résultats spectaculaires obtenus avec des molécules biologiques ne doivent pas cacher le manque d'universalité des nouvelles méthodes d'ionisation-désorption; il est vraisemblable qu'au stade de développement actuel ceci est dû à une méconnaissance des processus d'ionisation et de désorption, notamment des molécules apolaires.

### Recent Developments of Laser Ionization Coupled to Mass Spectrometry Applied to Material Analysis

Jean-François Muller

Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie LASER, Université de Metz, F-57012 Metz Cedex

A revue article on this topic will be published in a forthcoming issue of *Chimia*.

### Analysis of Non-Volatile Compounds on a FT-MS Instrument Using SIMS and Laser-Desorption Ionization

Peter Grossmann and Hans P. Kellerhals

Spectrospin AG, Industriestrasse 26, CH-8117 Fällanden

Mass spectrometry has always been a very valuable analytical method for structure characterization of volatile compounds. With the development of the so-called soft ionization techniques, also non-volatile and/or thermally labile compounds can successfully be analyzed by mass spectrometry. Among these soft ionization techniques, FAB (Fast Atom Bombardment) gained widespread application and replaced many of the other techniques such as static SIMS, LASER-desorption, and Cf-252 plasma desorption. But Fourier transform mass spectrometry (FT-MS), a rapidly developing technique has several promising advantages in combination with pulsed ionization methods such as SIMS or LASER-desorption:

- all ions of an ionization pulse can be stored and measured simultaneously (all ions are trapped and measured simultaneously instead of scanned);
- the absence of a liquid matrix (which is necessary for FAB) avoids matrix interferences and does not deteriorate the ultra-high vacuum required for high-resolution FT-MS;
- ions produced in low abundance can be accumulated for measurement;
- high resolution, accurate mass measurement for elemental composition determination and MS/MS can easily be done with a FT-MS instrument.

All these reasons renewed the interest in using pulsed soft ionization techniques in combination with FT-MS. Therefore, in this presentation we first showed the experimental set-up for SIMS/FT-MS, using a Cs<sup>+</sup> ion gun, and for LASER-desorption FT-MS using a Nd-YAG laser. Broadband spectra as well as high-resolution spectra with accurate mass determinations and elemental composition assignments were demonstrated. Test compounds were amino acids, linear and cyclic peptides, vitamins, dyes, metals, steroids, and porphyrins.

### The Laser Microprobe Mass Analyzer as a Tool for the Characterization of Inorganic Substances

Jean-Claude Landry, José Dennemont, and Josianne Jaccard

Service Cantonal d'Ecotoxicologie, Av. Ste Clotilde 23, CH-1205 Genève

See following article on page 405 of this issue of *Chimia*.

### Application of SIMS/AES to Materials Science

Hans Jörg Mathieu

Laboratoire de Métallurgie Chimique, Ecole Polytechnique Fédérale (EPFL), CH-1015 Lausanne

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) et la spectrométrie des électrons Auger (AES) sont des méthodes d'analyse chimique de surface et des couches minces d'une épaisseur de quelques nm. Au laboratoire de métallurgie chimique du département des matériaux (DMX) de l'EPFL, on dispose d'une installation qui combine in situ ces deux méthodes. Cet exposé résume la théorie et présente les installations. Deux exemples d'analyse de couches minces montrent les possibilités de SIMS et AES en science des matériaux.

### Application of SIMS to Microelectronics

Elisabeth Stocker and Thomas Achnich

Institut de Micro- et Optoélectronique, Ecole Polytechnique Fédérale (EPFL), CH-1015 Lausanne

Grâce à sa grande sensibilité et à sa bonne résolution, la spectrométrie de masse de ions secondaires (SIMS) est devenue un outil d'analyse précieux en microélectronique. Le SIMS est utilisé aussi bien pour la caractérisation de matériaux que pour le contrôle de procédés de fabrication de circuits intégrés ou pour le développement de nouvelles technologies.

Le contrôle de l'évolution des profils de dopage lors de différents pas de fabrication (traitements thermiques) est très important en technologie VLSI (very large scale integration). L'analyse par SIMS permet d'étudier les mécanismes de redistribution des dopants. De plus, elle fournit des paramètres numériques aux modèles utilisés pour les simulations de procédé. Ces dernières sont devenues indispensables aujourd'hui pour la conception et la fabrication de circuits intégrés.

L'analyse par SIMS permet également de détecter des impuretés parasites incorporées pendant la croissance de matériaux et de corrélérer leur présence avec les performances électriques d'un dispositif. Dans ce domaine toutefois, les mesures n'ont pas encore atteint le stade de la routine.

Ces applications seront illustrées par deux études entreprises dans notre institut. Le premier travail entre dans le cadre de l'introduction de siliciures dans une technologie CMOS (Complimentary Metal Oxide Semiconductor) afin d'améliorer les interconnexions et les contacts. L'étude de l'interdépendance entre les profils de dopage dans le Si et la formation du siliciure

par recuit thermique rapide permet d'optimiser les paramètres de fabrication.

Dans le second travail, nous avons étudié l'incorporation d'oxygène dans des structures multicouches de GaAs/AlGaAs fabriquées par épitaxie à jet moléculaire. Nous avons trouvé une accumulation d'oxygène aux interfaces «inversées» (GaAs déposé sur AlGaAs). Ceci pourrait

expliquer les différences électriques et optiques observées entre les interfaces «normales» (AlGaAs déposé sur GaAs) et «inversées».

Des aspects pratiques de la technique SIMS, comme par exemple la résolution, la sensibilité, la quantification des mesures, seront discutés sous l'angle des exigences de la microélectronique.

## Reactions of Metal Cluster Ions

Pierre Fayet

Centre d'Applications Laser,  
Ecole Polytechnique Fédérale (EPFL),  
CH-1015 Lausanne

See following article below.

# Reactions of Metal Cluster Ions\*\*

Pierre Fayet\*

*In order to prove their extraordinary behaviour as a function of size, metal cluster ions, generated by sputtering, were investigated by a variety of experiments. In the gas phase, synthesis of size-selected nickel carbonyl clusters was carried out in a triple quadrupole mass spectrometer. The cluster compounds showed a sensitive photodetachment of ligands, which allows the full control of their CO coverage with laser desorption. The deposition of silver clusters on photographic films has revealed their catalytic activity during the development process, providing fascinating future perspectives.*

## 1. Introduction

Metal clusters are commonly associated with the very fundamental role of bridging the gap from atoms and small molecules to the bulk<sup>[1]</sup>. Moreover, they have extraordinary chemical properties, which are due to their structure and electronic behaviour. Over more than two decades spectroscopic information on matrix-isolated particles has provided some conceptions of catalytic processes occurring on metal surfaces<sup>[2]</sup>. There are, however, obvious attractions of working in the gas phase, since one can avoid complications arising from matrix effects.

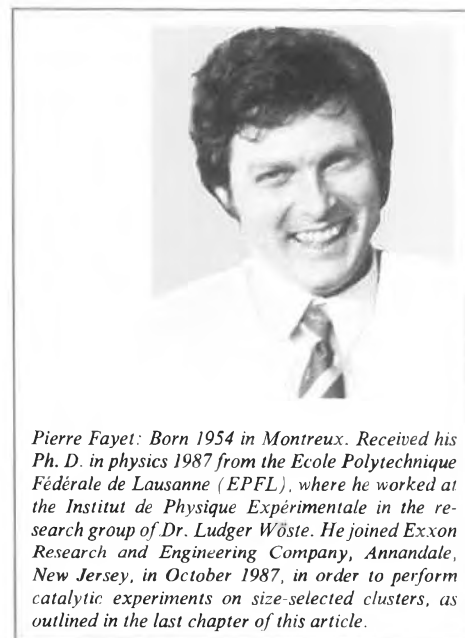
Molecular beam techniques combined with mass spectrometry have proved to be very powerful tools for investigating physical and chemical properties of metal clusters of a specific size. This is documented by a series of impressive results, which – combined with new computational methods – contributed to the evolution of

cluster science from what was originally a purely empirical field to a discipline where quantum mechanical understanding is verified by well-designed experiments. The development of the electronic shell model by Knight et al.<sup>[3]</sup> provided a conspicuous example. A bridge between spectroscopic properties of metal clusters and their corresponding chemical properties was established by Whetten et al.<sup>[4]</sup> who measured and correlated the ionization potentials of iron clusters and the corresponding hydrogen absorption affinities as a function of their size. The results prove that the investigation of spectroscopic and chemical properties of metal clusters contributes to the understanding of such particles, as well as indicating a way to future applications.

## 2. Production of Size-Selected Metal Clusters

Since cluster beam sources usually generate size distributions, experiments on size-selected clusters require the use of mass spectrometry. This suggests sources that directly produce ionized clusters.

High currents of cluster ions are conveniently generated in the sputtering process by bombarding a target with fast atom or ion beams. In order to produce large cluster currents, the extraction ion optics of the cluster transport line must be close to the target. This constraint places the primary ion source quite far away from the



*Pierre Fayet: Born 1954 in Montreux. Received his Ph. D. in physics 1987 from the Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), where he worked at the Institut de Physique Expérimentale in the research group of Dr. Ludger Wöste. He joined Exxon Research and Engineering Company, Annandale, New Jersey, in October 1987, in order to perform catalytic experiments on size-selected clusters, as outlined in the last chapter of this article.*

target. Thus the source must be of low divergence, but must provide a large current. This requirement is fulfilled by the extreme brightness of the cold reflex discharge ion source (CORDIS) developed by Keller<sup>[5]</sup>.

Fig. 1 shows a sectional view of CORDIS. The primary electrons are generated by six resistively heated tantalum filaments suspended on a molybdenum rod near the source axis. 18 permanent magnets placed around the anode restrict the plasma electrons into the loss zones only. These zones are the magnetic field lines of the cusps across the anode wall. This configuration creates a cylindrical plasma of uniform density over a diameter of 3.5 cm. The source is operated with argon at 4 Pa of pressure as measured near the gas inlet tube. Ar<sup>+</sup> ions are extracted by the accel/decel lens system at 20 keV. The negatively biased intermediate electrode focuses secondary electrons created in the extraction zone by the ionization of the argon residual gas. Since the positive space charge of the Ar<sup>+</sup> ion beam is balanced by the presence of electrons, ions are strongly focused over a long distance. A beam current up to 10 mA can thus be measured on the target, even if it is positioned 50 cm away from the source outlet plane.

When combined with a quadrupole mass spectrometer, the sputtering arrange-

\* Correspondence: Dr. P. Fayet  
Exxon Research and Engineering Company  
Clinton Township, Route 22 East  
Annandale, NJ 08801 (USA)

\*\* This article is based on a lecture presented at the «6ème Journée d'Analyse GACHI: L'analyse de composés non-volatils par spectrométrie de masse» in Lausanne, October 15, 1987. The work described therein, has been performed at the Institut de Physique Expérimentale, EPFL.

ment is a powerful source of size-selected cluster ions. Indeed, quadrupole mass spectrometers have extremely high transmission functions under decent resolution values. This allowed us to obtain particle beams of  $\text{Ag}_3^+$  up to  $10^{12}$  particles per second<sup>[6]</sup>. A further advantage of quadrupole mass spectrometers is the low ion energy ( $< 20$  eV) needed to filter and guide ions. This feature allows ion-molecule reactions at low energy and the deposition of filtered particles in the «soft-landing mode» without the necessity of slowing down the ion beam (cf. Section 6).

### 3. Experimental Set-Up

The experimental scheme is shown in Fig. 2: The cluster ions are produced, as explained in Section 2, by means of sputtering. The kinetic energy distribution of sputtered particles is typically between 0 and 10 eV. A cylindrical retarding field energy analyzer allows the selection of an increment of 2 eV. In addition, it blocks all fast primary ions and sputtered neutrals. The energy filter is directly mounted at the entrance of the quadrupole mass filter at a distance of about 4 cm from the target. We used a commercial quadrupole rod system of 9.5 mm pole diameter and a length of 20 cm (Extranuclear Model 4-162-8), which reaches under normal operating conditions a maximum mass value of 1700. In a modified version we were able, however, to reach mass values up to 9500<sup>[7]</sup>. The monodispersed cluster beam is directly guided from the quadrupole mass filter into a RF ion drift tube, which is 60 cm long and has an identical sectional view to the mass filter. The drift tube is operated with the same RF frequency as the mass filter at a controlled phase shift. Since no dc voltage is applied, there is no mass discrimination, and all ions, reaction products or photofragments, are kept in confinement. The bias potential of the rod system allows the confined ions to be slowed down to almost thermal velocities, which corresponds to residence times of up to  $\approx 10$  ms. The drift tube is surrounded by a scatter chamber of 10 cm length, where reactant gas can be introduced. The complete drift tube assembly is placed inside another differentially pumped ultra-high vacuum chamber, pumped by a 500 L/s turbomolecular pump. The background pressure under normal operation conditions is  $10^{-3}$  mbar, which is sufficient to prevent undesired background collisions. It can be operated, however, at a pressure up to  $10^{-2}$  mbar, when reactant gas is introduced. At the exit of the drift tube the confined ion beam enters another quadrupole mass filter (Extranuclear Model 4-162-8), which is operated at the same frequency as the first mass filter at a controlled phase shift. It is placed inside a differentially pumped ultra-high vacuum chamber pumped by a 500 L/s turbomolecular pump. The same chamber also contains a 21-stage Cu-Be secondary electron

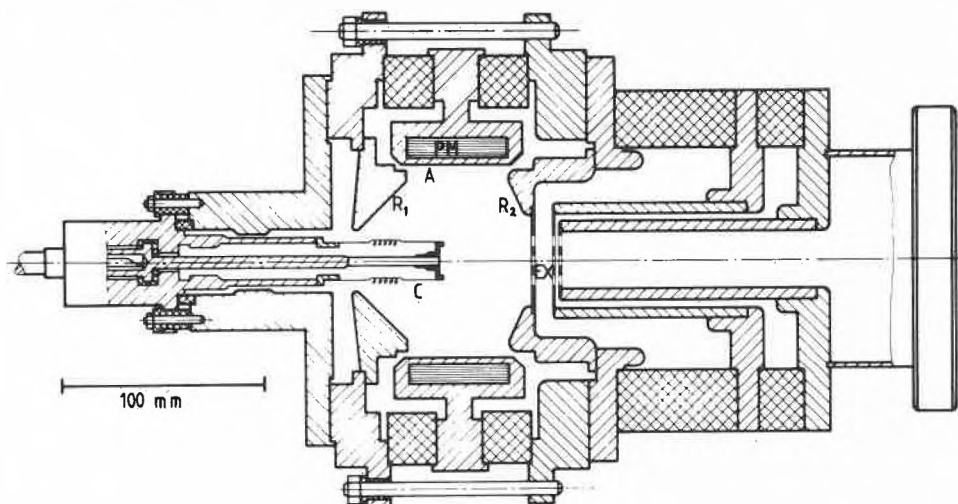


Fig. 1. Sectional view of the sputter ion source CORDIS, developed by Keller<sup>[8]</sup>. Using argon, the source enables one to obtain at 20 kV extraction voltage typical primary ion currents on the target (diameter 8 mm) of 2 mA. — A: anode; C: cathode; EX: extraction plates, here: accel/decel-system; PM: permanent magnets; R<sub>1</sub>: reflector electrode on cathode side; R<sub>2</sub>: reflector on extraction side, bearing the outlet electrode.

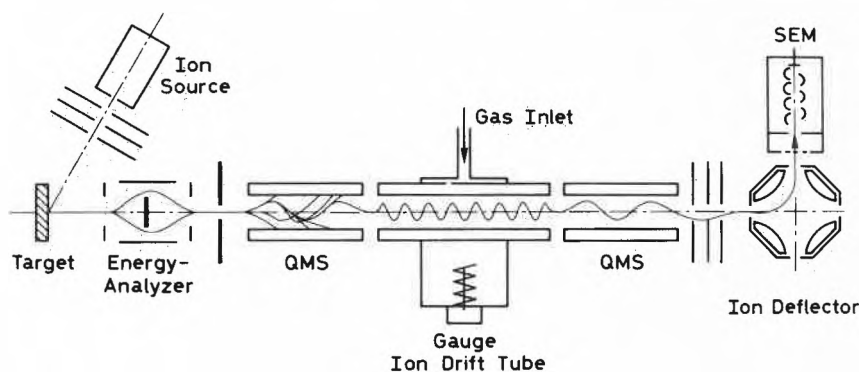


Fig. 2. Triple quadrupole arrangement for performing experiments on size-selected metal clusters: The particles are produced by sputtering, energy-analyzed, mass-filtered, and introduced into the ion drift tube. All inelastic scattering events are recorded with a subsequent quadrupole mass analyzer.

multiplier for detecting the ions. It is mounted on an electrostatic ion deflector, allowing a laser beam to enter the triple quadrupole system in order to interact with the confined particles.

Fig. 3a shows the mass spectrum of sputtered  $\text{Ni}_n^+$  clusters that was obtained when the final quadrupole mass filter is scanned, while the first quadrupole mass filter is kept — like the drift tube — in an ion-confinement mode at RF only. When the first quadrupole mass filter is set — by adding a dc voltage — into a discriminative mode, only clusters of a well-defined size can enter the drift tube. So the final quadrupole mass filter detects the signal of a monodispersed cluster beam (see Fig. 3b, where the first quadrupole was set to the mass of  $\text{Ni}_4^+$ ). The introduction of a reactant gas into the ion drift tube enables one to perform and trace ion-molecule reactions with cluster ions of any desired size and energy.

### 4. Cluster-Molecule Reactions

If one simultaneously introduces size-selected cluster ions and carbon monoxide into the drift tube, carbonylnickel ions  $[\text{Ni}_n(\text{CO})_x]^+$  and carbidocarbonylnickel ions  $[\text{Ni}_n\text{C}(\text{CO})_x]^+$  are revealed by scanning the last quadrupole. An example is shown in Fig. 4a for a beam of  $\text{Ni}_4^+$  with a kinetic energy of 2 eV and a CO pressure in the ion drift tube of  $2.0 \times 10^{-4}$  mbar.  $\text{Ni}_4^+$  mother ions react with one or several CO molecules before leaving the interaction zone. The ligand distribution, which exhibits an exponentially decreasing pattern, indicates that the reaction is not yet completed. More CO molecules can be added to the metal core. The CO pressure is then gradually increased to the point at which the mass spectrum no longer changes; i.e., when saturation of clusters by carbon monoxide ligands occurs (CO pressure:  $2.4 \times 10^{-3}$  mbar). This situation is depicted in Fig. 4b. The mass spectrum

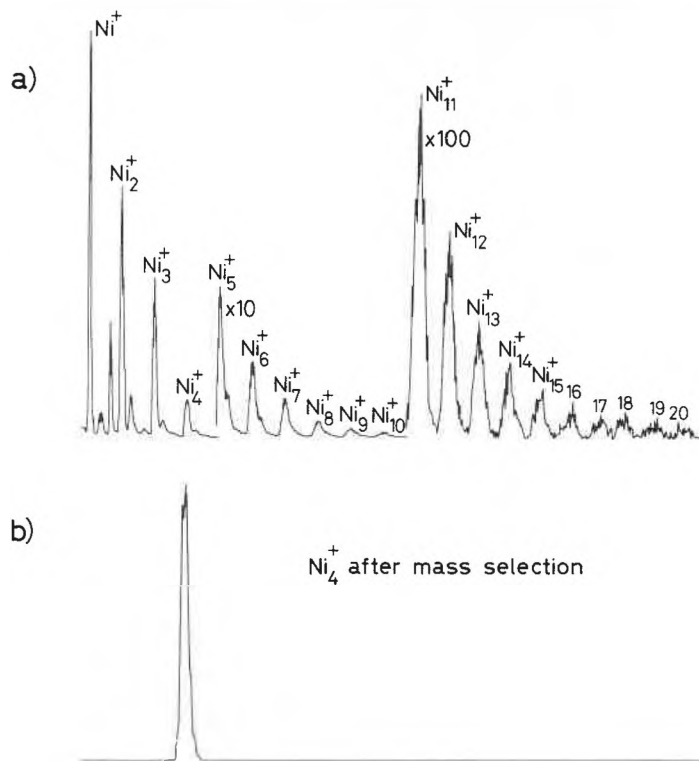


Fig. 3. a) Mass spectrum of sputtered nickel aggregates obtained by setting the first QMS and drift tube on RF only, while the last QMS was scanned. – b) Mass spectrum of a monodispersed cluster beam obtained by setting the first QMS on the mass of  $Ni_4^+$  while the last QMS was scanned.

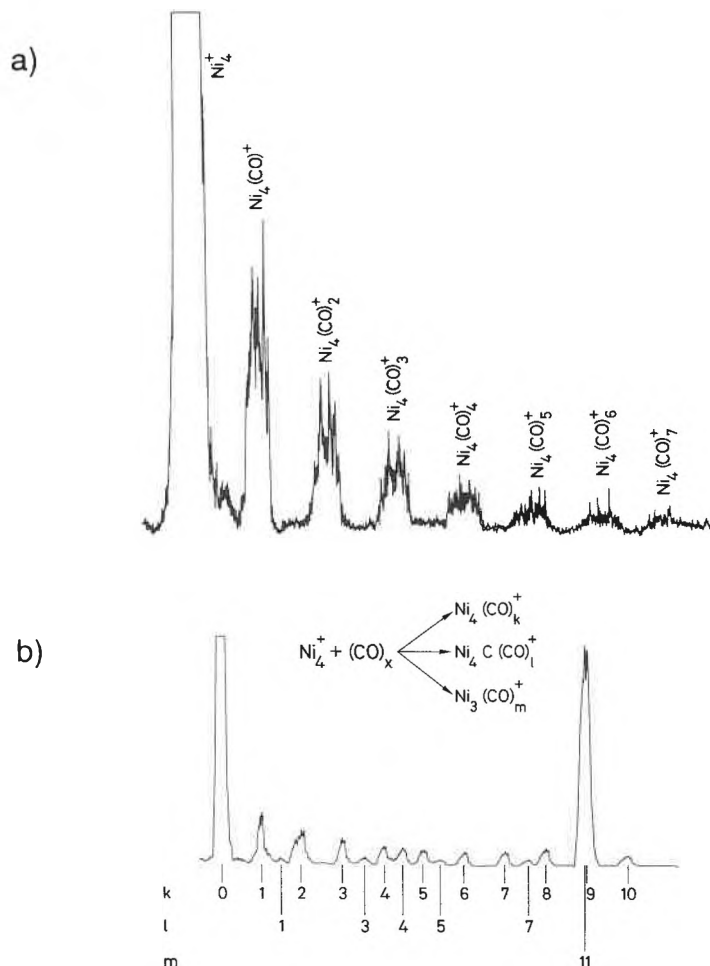


Fig. 4. Reactive clustering of CO ligands to a  $Ni_4^+$  cluster on introducing carbon monoxide into the drift tube: (a) at a CO pressure of  $3 \times 10^{-4}$  bar, the synthesis of saturated compounds is not yet achieved; (b) at a CO pressure of  $3 \times 10^{-3}$  bar, the system  $[Ni_4(CO)_{10}]^+$  appears clearly as the saturated compound.

clearly shows that no further carbonyl complexes are observed after  $[Ni_4(CO)_{10}]^+$ . This indicates that  $Ni_4^+$  compounds are saturated with 10 CO ligands. The strong resonance on the mass of  $[Ni_4(CO)_9]^+$  is due to the charge of the incident tetramers. The missing electron diminishes the cluster capability to become saturated. Applying the simple 18-electrons rule («electron counting») to this situation, the fully occupied s-, p-, and d-orbitals accommodate  $4 \times 8 = 32$  electrons. The four nickel atoms provide 40 electrons, the ten carbonyl ligands contribute another 20 electrons. This leaves 12 electrons to establish the metal skeleton. This represents six metal-metal bonds in the most compact structure of a tetrahedron, having four terminal and six bridging carbonyl ligands (Fig. 5).

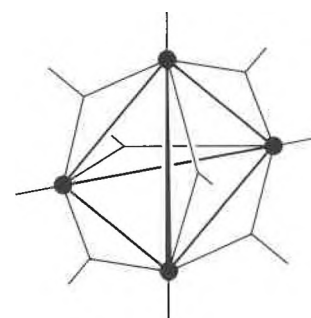


Fig. 5. Structure of  $[Ni_4(CO)_{10}]^+$  exhibiting four terminal and six bridging CO ligands.

The stoichiometry of larger aggregates shows fairly large deviations from the 18-electrons rule, due to a large promotion energy between the s- and p-orbitals found for the free atom<sup>[15]</sup>. Thus, the bonding capacity of a given metal will depend upon the relative energy of the p-orbitals. Simple electron-counting rules exist to correlate molecular geometries of metal cluster compounds with the total number of valence electrons. Since individual CO ligands rapidly exchange positions over the metal core, there is no one arrangement that is energetically preferred over all others<sup>[8,9]</sup>. Indeed, it is apparent that individual ligands interact with the cluster as a whole and not just with individual atoms.

The close analogies between this situation and the bonding of the so-called electron deficient boranes,  $B_nH_m$ , have been recognized by *Wade*<sup>[10]</sup> and *Mingos*<sup>[11]</sup>. They established empirical rules<sup>[12,13]</sup> based on the same delocalized molecular orbitals. These ideas have also been extended to account for some aspects of the reactivity of organometallic clusters<sup>[14]</sup>. Of particular relevance to our results is the work of *Lauher*<sup>[15]</sup> who not only calculated the most favourable molecular geometry for any given transition-metal cluster but also predicted the bonding capabilities of such clusters. The original calculations were

based on clusters of rhodium atoms, but the results are readily transferable to most other transition metals. Since that time, many of *Lauher's* predictions have been experimentally verified<sup>[16]</sup>. The application of this rule to nickel carbonyls leads to the «core» structures shown in Fig. 6<sup>[17]</sup>. The corresponding number of ligands is given in Table 1. The predicted values are surprisingly close to the results we have observed experimentally. The observation verifies the validity of *Lauher's* predictions. It shows furthermore that stoichiometrically reasonable results can be obtained with size-selected metal clusters in the proposed triple quadrupole arrangement (Fig. 2).

Table 1. Predicted and observed CO bonding capabilities of Ni<sub>n</sub><sup>+</sup> clusters.

Cluster	Ni <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Ni <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Ni <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ni <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Ni <sub>6</sub> <sup>+</sup>	Ni <sub>7</sub> <sup>+</sup>	Ni <sub>8</sub> <sup>+</sup>	Ni <sub>9</sub> <sup>+</sup>	Ni <sub>10</sub> <sup>+</sup>	Ni <sub>11</sub> <sup>+</sup>	Ni <sub>12</sub> <sup>+</sup>	Ni <sub>13</sub> <sup>+</sup>
maximum quantity of predicted CO ligands	7	9	10	11	13	15	17	19	21	23	25	20
maximum quantity of observed CO ligands	9	8	10	12	13	15	16	17	18	19	20	20*

\*) Very small peak appearing for 21 and 22.

With no laser irradiation the system accumulates CO ligands until [Ni<sub>10</sub>(CO)<sub>18</sub>]<sup>+</sup> is formed. The strongest peak occurs at [Ni<sub>10</sub>(CO)<sub>17</sub>]<sup>+</sup>, which is due to the missing electron. When 10 mW laser power of the 488 nm line of an argon laser was applied, the mass peaks of the saturated complexes began to lose intensity. The phenomenon gradually increased at 30 mW; and at 100 mW no signal appeared for [Ni<sub>10</sub>(CO)<sub>17</sub>]<sup>+</sup> and [Ni<sub>10</sub>(CO)<sub>18</sub>]<sup>+</sup>. Further ligands were stripped at 300 mW, and at a laser power of 900 mW no more ligands were seen and even the mother ion Ni<sub>10</sub><sup>+</sup> exhibited an increased fragmentation tendency towards Ni<sub>9</sub><sup>+</sup>, Ni<sub>8</sub><sup>+</sup>, and Ni<sub>7</sub><sup>+</sup>.

The result shows that efficient photochemical reaction channels are present. The efficiency of this process increased when the wavelength was shortened<sup>[18]</sup>. Since the CO molecules are transparent to the range of used wavelengths (lines of the Ar<sup>+</sup>-laser), CO desorption was due to a transfer of the metallic core electronic exci-

tation to the metal-carbon bond. The photoabsorption cross section is of the order of 1.4 × 10<sup>-18</sup> cm<sup>2</sup> for Ni<sub>2</sub><sup>+</sup>; it appears to increase with growing cluster size. This change of magnitude, together with the wavelength dependence, indicated collective electronic excitations of the metal cluster.

During the experiment the ion drift tube served two purposes: 1) the synthesis of the metal carbonyls, 2) the photodesorption of the attached CO ligands. It is obvious that more sophisticated instruments like quintupole quadrupole or ICR traps would allow to observe both phenomena separately.

### 6. Deposition of Ionized Clusters – Future Perspectives

A system such as metal-carbonyl complexes is of great interest for applications in catalysis. The large electronic excitation cross section of the metallic core also raises

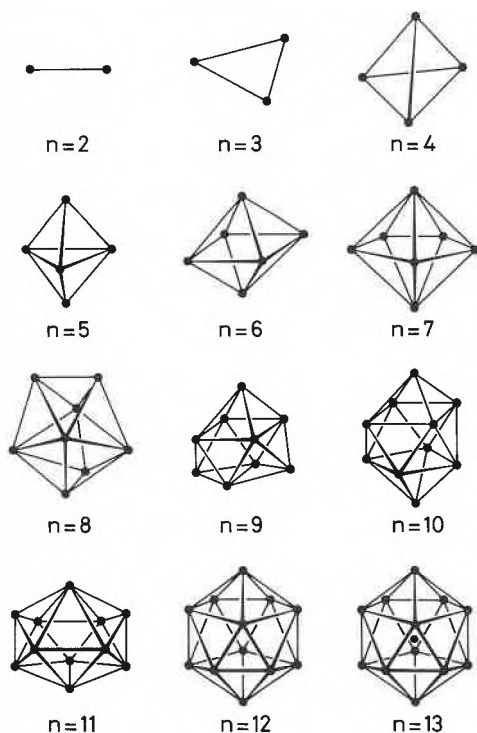


Fig. 6. Shapes of the metallic skeleton of the saturated cluster compounds [Ni<sub>n</sub>(CO)<sub>m</sub>] as predicted and measured according to Table 1<sup>[16]</sup>.

### 5. Photochemistry

The saturation experiments of the cluster surface help us to understand the bonding capability of metal clusters and their geometrical structure. They are, however, unable to explain either the kinetics of reactions or the energetics of chemical bonds. Further insight into the bonding between clusters and adsorbed molecules can be obtained by a change of the equilibrium conditions of the reaction. As the CO coverage of nickel clusters can be different for different initial reactant pressures (Fig. 4), an excitation of the metallic core also changes the distribution of final products. For this purpose nickel carbonyls were irradiated with an Ar<sup>+</sup>-laser beam positioned along the ion drift tube axis (see Fig. 2). An example for the ligand system of [Ni<sub>10</sub>(CO)<sub>n</sub>]<sup>+</sup> is shown in Fig. 7.

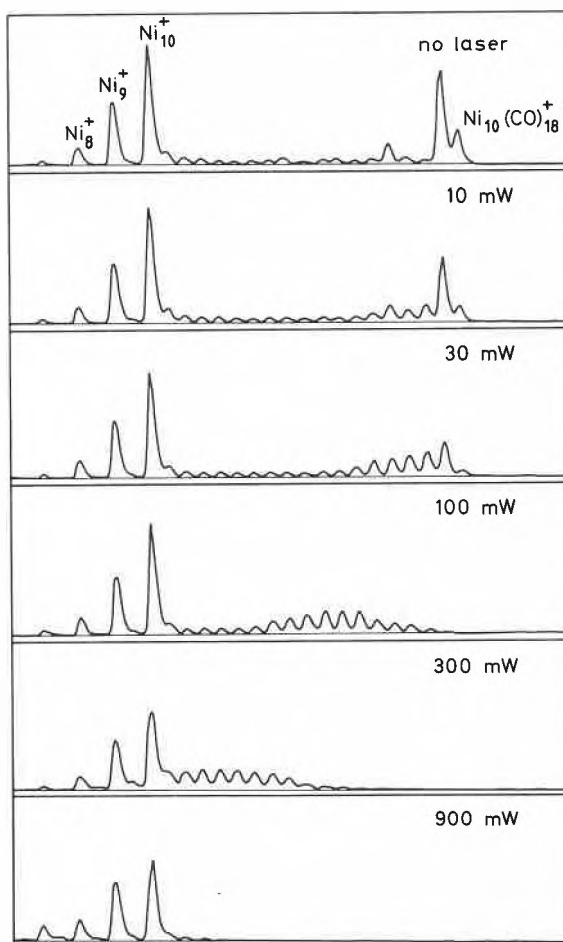


Fig. 7. Progressive stripping of CO ligands from [Ni<sub>10</sub>(CO)<sub>18</sub>]<sup>+</sup> by means of photo-excitation of the metallic core (λ = 488 nm)<sup>[17]</sup>.

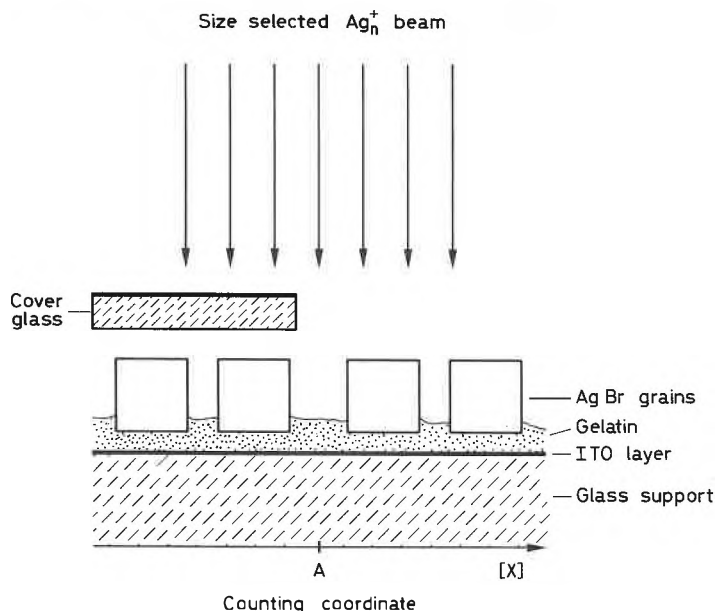


Fig. 8. Experimental scheme for depositing monodisperse silver cluster ions on a photographic plate. The ITO (indium tin oxide) layer prevents the build-up of repulsive charge.

the possibility for photon-induced catalysis. Experiments in the gas phase are sensitivity limited, because the number of three-body collisions in the above mentioned experimental scheme (Fig. 2) is low. This suggests depositing the size-selected particles on a surface.

A classical system where metal clusters most likely have extraordinary catalytic properties is the silver photographic system. Photographic plates consist of silver halide microcrystals (sized between 0.1 to several  $\mu\text{m}$ ) supported on a substrate. All models, which describe elementary processes between the light and the silver halide, conclude that with light exposure, formation of a latent image speck occurs on the silver halide crystal. The immersion of the plate in the development bath creates the real image by reduction of crystals containing specks to metallic silver. The process is considerably slower for unexposed crystals, containing no specks. There is a fair agreement, that the latent image speck is not atomic silver, but it should be a cluster<sup>[19]</sup>.

We exposed, therefore, photographic plates to beams of size-selected silver cluster ions  $\text{Ag}_n^+$  ( $n = 1-9$ )<sup>[20]</sup>. The photographic specimens consisted of binder-free AgBr monocrystals sedimented onto a gelatin-coated glass plate (see Fig. 8). The grain shape was cubic with a length of 0.8  $\mu\text{m}$ . In addition, the glass plate was coated with a thin conductive layer of indium tin oxide to prevent charging up during deposition. The radiation dose was chosen such that approximately 10 clusters were deposited on each AgBr grain. Half of the irradiated area was covered with a conductive glass plate to compensate for a spurious light background which could come from the primary ion source. The irradiated plates were then taken out of the vacuum and developed by using a conventional developer.

The results we obtained for irradiation with different cluster sizes are shown in Fig. 9: The deposited clusters cause no change on the photographic plate for cluster sizes between  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Ag}_3^+$ . At  $\text{Ag}_4^+$ , however, more than 90% of the irradiated crystals became developable within the cluster-treated area. An increased developability of about 40% is also observed at larger cluster sizes. This may be due to fragmentation phenomena during the deposition process, or due to a threshold behaviour of the process, which at this point cannot be conclusively decided<sup>[20]</sup>.

The experiment shows, however, that clusters of individual size do exhibit extraordinary catalytic properties, and that they can be successfully deposited on surfaces, even if some impact fragmentation occurs while they are deposited.

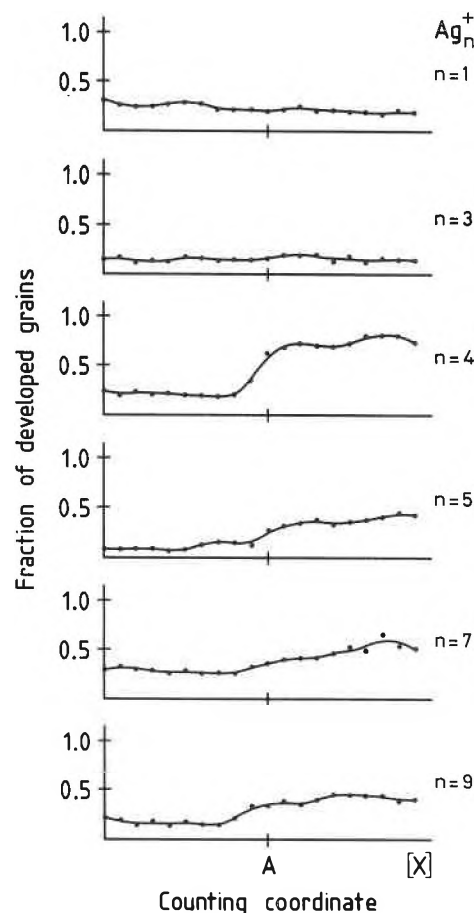


Fig. 9. Fraction of developed grains vs. counting coordinate X. The result proves, that  $\text{Ag}_n^+$  clusters ( $n \geq 4$ ) deposited on a photographic plate create latent image specks<sup>[19]</sup>.

The outcome of the experiment encourages us to propose the following experimental scheme (see Fig. 10): Metal clusters are generated by means of sputtering, energy-filtered, mass-filtered, and deposited on an inert target at the lowest possible

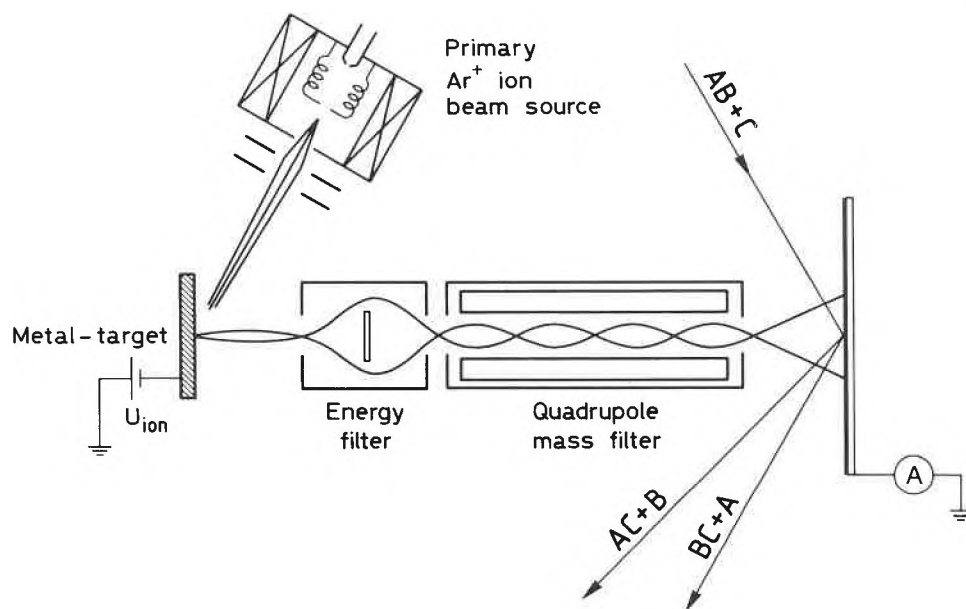


Fig. 10. Experimental set-up proposed for studying the catalytic properties of metal clusters of a specific size.

energy ( $E_{\text{kin}} < 2$  eV). Simultaneously, the molecular beam of a catalytic reaction system is scattered on the target. Resulting catalytic reactions are observed by a mass-spectrometric analysis of the scattered particle beam. Hopefully my research stage at Exxon will prove the validity of this idea!

*Hegenbart, and Friedrich Granzer performed together with us the photographic experiment.*

Received: June 27, 1988 [FR 61]

*Acknowledgements: The experiments described in this account are the result of a very close and fruitful collaboration with my thesis adviser, Ludger Wöste. In addition to that we enjoyed very stimulating collaborations with other research groups, and I would like to express my gratitude to several colleagues: Roderich Keller provided the CORDIS design; Michael McGlinchey established the organometallic understanding for the carbonyl systems; Catherine and Philippe Bréchnignac and Winston Saunders participated in the ligand-stripping experiment; Erik Moisar, Bernard Pischel, Gerd*

- [1] E. Schumacher, F. Blatter, M. Frey, U. Heiz, U. Röthlisberger, M. Schär, A. Vayloyan, C. Yeretzian, *Chimia* 42 (1988) 357.
- [2] M. Moskovits, G. A. Ozin (Ed.): *Cryochemistry*, Wiley-Interscience, New York (1979).
- [3] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 2141.
- [4] R. L. Whetten, D. M. Cox, D. J. Trevor, A. Kaldor, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1494.
- [5] R. Keller, *Proc. Workshop on High-Current, High-Brightness, and High Duty-Factor Ion Injectors*, San Diego CA (1985).
- [6] P. Fayet, L. Wöste, *Z. Phys. D* 3 (1986) 177.
- [7] P. Fayet, J. P. Wolf, L. Wöste, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 6792; see also G. Delacrétac, P. Fayet, J. P. Wolf, L. Wöste, «Optical and dynamic properties of metal clusters», in G. Benedek, T. P. Martin, G. Paccioni (Ed.): *Elemental and Molecular Clusters*, Springer Ser. Mater. Sci., Vol. 6, p. 64–95, Springer, Berlin (1988).
- [8] F. A. Cotton, J. D. Jamerson, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1273.
- [9] R. E. Benfield, B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980) 1743.
- [10] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1.
- [11] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1974) 133.
- [12] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 311.
- [13] D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* 15 (1986) 31.
- [14] M. J. McGlinchey, M. Mlekuz, P. Bougeard, B. G. Sayer, A. Marinetti, J. Y. Saillard, G. Jaouen, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 1319.
- [15] J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5305.
- [16] B. F. G. Johnson, in B. F. G. Johnson (Ed.): *Transition Metal Clusters*, Wiley-Interscience, New York (1980).
- [17] P. Fayet, M. J. McGlinchey, L. Wöste, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1733.
- [18] C. Bréchnignac, P. Bréchnignac, P. Fayet, W. A. Saunders, L. Wöste, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 2419.
- [19] T. H. James: *The Theory of Photographic Process, 4th Ed.*, Macmillan New York (1977).
- [20] P. Fayet, F. Granzer, G. Hegenbart, E. Moisar, B. Pischel, L. Wöste, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 3002.

# Laser Microprobe Mass Analysis (LAMMA) as a Method for the Identification of Inorganic Substances\*\*

José Dennemont\*, Jean-Claude Landry, and Josianne Jaccard

*LAMMA, the Laser Microprobe Mass Analysis, is a fast and sensitive technique that has found many applications in chemistry. The characterization of inorganic compounds by this technique, however, is limited by a lack of understanding regarding the formation of ions. Indeed, after laser-induced ionization one cannot talk of the fragmentation pattern of the molecules, instead cluster formation and recombination reactions prove to be the commonly observed feature. As a result most of the interpretation so far has been done by way of comparison or «fingerprint» matching. – In this account we report on the work carried on in our laboratory with a view to understanding the mechanism of ion formation. The interpretation of unknowns in the light of present knowledge is discussed with special reference to the nitrates, halides, and silicates. For example the three most common types of asbestos fibres (chrysotile, amosite, and crocidolite) are easily identified and differentiated from each other and the other asbestos fibres.*

\* Correspondence: J. Dennemont, BSc  
Service Cantonal d'Ecotoxicologie  
Case postale 78  
CH-1211 Genève 8

\*\* This article is based on a lecture presented at the «6ème Journée d'Analyse GACHI: L'analyse de composés non-volatils par spectrométrie de masse» in Lausanne, October 15, 1987.



*José Dennemont: Born 1940 in Mauritius. Studied chemistry and physics at London University where he received his Bachelor of Science (Hons) Degree. He is a member of the Royal Society of Chemistry. Has been involved in the field of environmental pollution since 1973 when he joined the «Service cantonal d'écotoxicologie» of Genève.*



*Jean-Claude Landry: Born 1942 in La Chaux-de-Fonds. He is at present the Ecotoxicologist of the République et Canton de Genève. Prof. Landry also teaches toxicology and ecotoxicology at the universities of Genève and Marseille.*



*Josianne Jaccard: Born 1946 in Genève. She is at present, as a technician responsible for running the LAMMA instrument.*

## 1. Introduction

The LAMMA originally designed for studying elemental distribution in thin sections of biomedical samples<sup>[1]</sup> has now found applications in quite different fields<sup>[2,3]</sup>. The technique is used in our laboratory mainly for identifying inorganic substances. Samples under investigation have quite different origins namely environmental pollution, forensic science, oceanography, and general chemistry.

The most difficult problem with which we are faced is the interpretation of unknowns as not much is known about the mechanism of ion formation after laser-induced ionization. Contrary to classical organic mass spectrometry, where the samples all reach the ion source in a gaseous form to be ionized by an electron beam of constant energy, with the laser microprobe the energy deposited on the sample is not constant and the sample analyzed is rarely in an homogeneous state. It is therefore impossible to get reproducible spectra as is the case with organic mass spectrometry.

Our study shows, however, that this is not a drawback in what concerns the interpretation of unknowns. Indeed, spectra of positive and negative ions obtained at low and high irradiance are all useful for the interpretation. Samples from the nitrates, halides, and silicates illustrate very well that the ion species observed are formed by decomposition of the parent molecules followed by ion-molecule reactions taking place in the plasma phase after laser impact.

The identification of all samples studied have been done on the basis of this proposed mechanism.

## 2. Experimental Set-Up

### 2.1. The Laser Microprobe Mass Analyzer

The laser microprobe mass analyzer LAMMA-500 (Leybold-Heraeus) is represented schematically in Fig. 1. This instrument has been described in detail elsewhere<sup>[4-6]</sup>. The pulsed Nd-YAG laser (Q-switched, frequency quadrupled, wavelength 265 nm, pulse duration 15 ns) and the co-aligned He-Ne laser are focused on the sample by means of an optical microscope. The sample volume is about  $1 \mu\text{m}^3$  and the detection limit is in the ppm range. The ions formed are analyzed in a time-of-flight (TOF) mass spectrometer where both positive and negative spectra can be recorded.

### 2.2. Materials and Methods

All the nitrates and halides studied were of the pro analysis type, purchased from Merck. The silicates including the asbestos fibres were all obtained from the private collection of the Natural History Museum of Genève. Samples of rat lungs exposed to an atmosphere of asbestos were obtained from the Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France, CHERCHAR.

No sample treatment was necessary except for some silicates which were treated at  $700^\circ\text{C}$  to eliminate all the adsorbed organic material. The powdered samples or fibres were placed between electron microscopic grids and fixed on the sample holder which was then mounted on the mass spectrometer.

## 3. LAMMA Spectra of Nitrates and Halides of Alkali Metals

In a previous paper we discussed the spectra of the nitrates<sup>[7]</sup> and showed that the ion species obtained could all be explained on the basis of the decomposition products of the nitrate followed by ion-molecule reactions. Fig. 2 and Fig. 3 show the positive and negative LAMMA spectra obtained for sodium nitrate. Of interest are the extra ion species that are obtained at high laser irradiance. All these extra ion species are accounted for by dissociative ionization and recombination reactions.

In the positive mode (Fig. 2B) the ion species  $\text{Na}_2\text{NO}_3^+$ ,  $\text{Na}_2\text{NO}_4^+$ , and  $\text{Na}_2\text{NO}_5^+$  are further evidence of the presence of sodium nitrate in the sample. Although it would appear confusing at first to obtain different spectra for the same sample, the spectra of Fig. 2 and 3 show that it is necessary to identify all ion species in order to confirm beyond doubt that one is dealing with one and the same sample.

The ion species  $\text{NaO}^+$ ,  $\text{NaO}_2^+$ , and  $\text{NaO}_3^+$  in the negative spectrum (Fig. 3B), although of no real significance in the identification of a nitrate, are useful reminders that sodium in the sample is originally linked to oxygen. The corresponding ions in the spectra of the silicates (Section 4) will demonstrate how useful they are in characterizing these samples.

Fig. 4 shows the ion species obtained for potassium chloride. The spectra obtained are very much simpler than those of the nitrates, because it is obvious that the only decomposition products of the halides of group 1 are formed by dissociative ionization of the parent molecule to give the

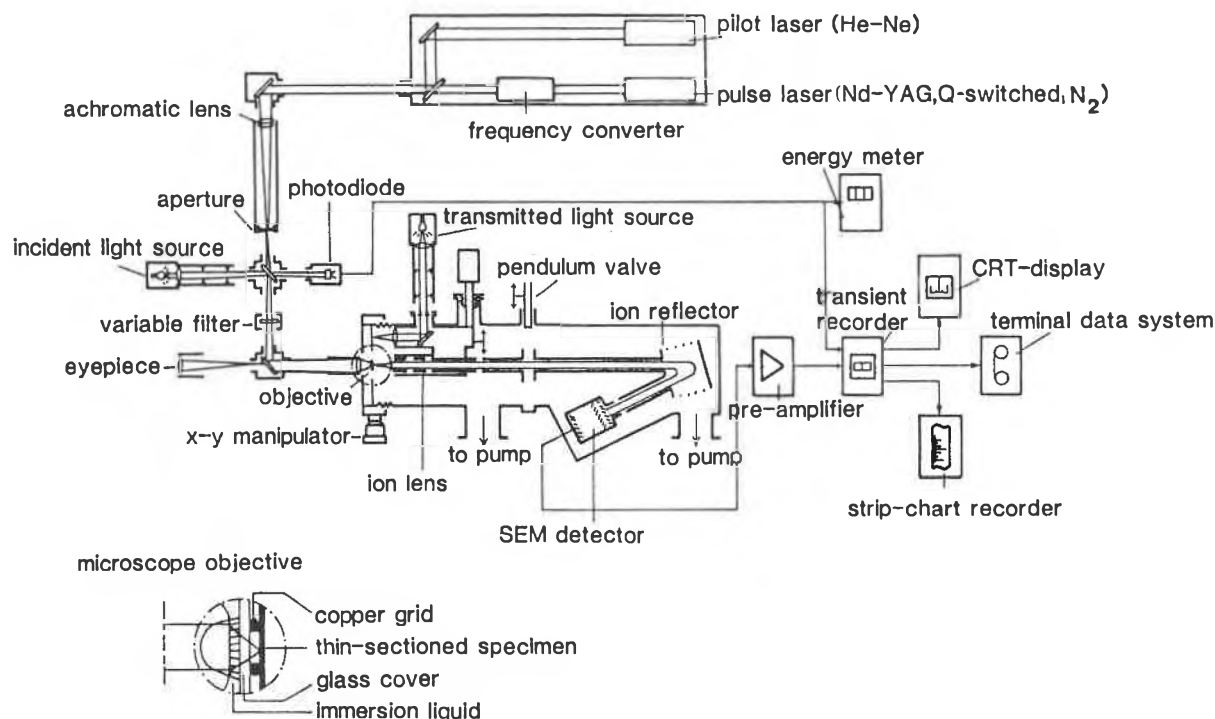


Fig. 1. Schematic diagram of LAMMA principle.

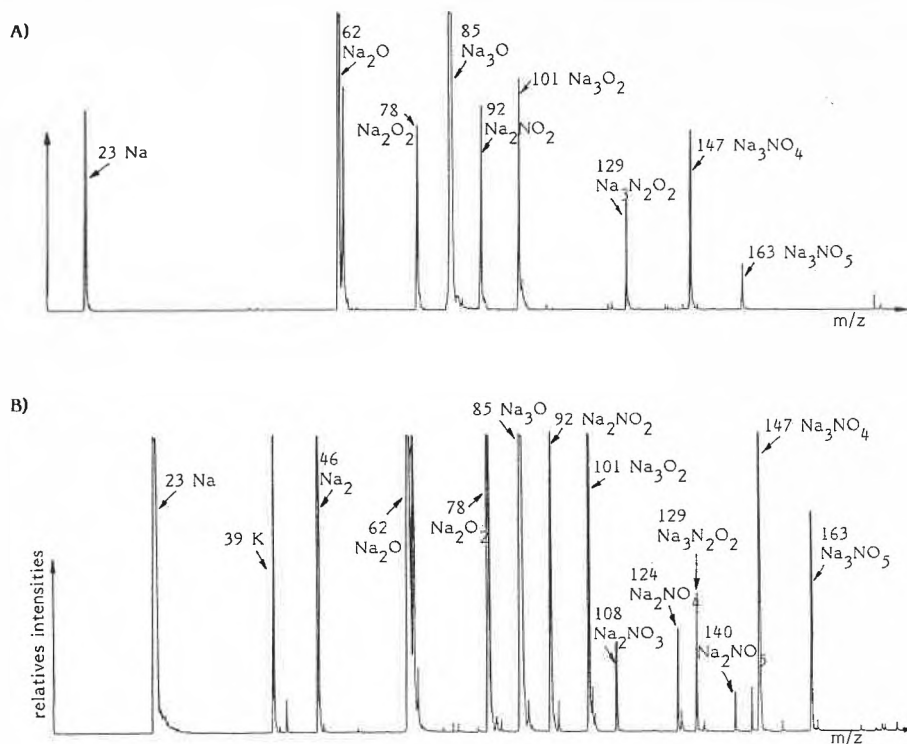


Fig. 2. Positive LAMMA spectra of sodium nitrate: A) low laser irradiance; b) high laser irradiance.

corresponding positive ion and negative ion, for example:



These ions ( $\text{K}^{\oplus}$  and  $\text{Cl}^{\ominus}$ ) suggest therefore the presence of KCl in the sample. These are confirmed by the possible ion-molecule reactions that can take place between these primary ions and the neutral KCl molecule. For example in the positive mode, the ion species  $\text{K}_2\text{Cl}^{\oplus}$  and  $\text{K}_3\text{Cl}_2^{\oplus}$  are explained as follows:



In the negative mode the ions  $\text{KCl}_2^{\ominus}$  and  $\text{K}_2\text{Cl}_3^{\ominus}$  are formed according to the following reactions:



At higher energies, ions of higher  $m/z$  values of the type  $\text{M}_n\text{X}_{n-1}^{\oplus}$  and  $\text{M}_n\text{X}_{n+1}^{\ominus}$  are obtained in the positive and negative mode, respectively, M being the metal cation and X the anion.

#### 4. LAMMA Spectra of Silicates

Positive and negative LAMMA spectra of kaolinite  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_4$  are shown in Fig. 5. The positive spectrum is very simple and shows the presence of aluminium and potassium. No indication is obtained in the positive spectrum of kaolinite suggesting that a silicate is present.

In the negative spectrum the presence of a silicate is indicated by the characteristic ion species  $\text{SiO}_2^{\ominus}$  and  $\text{SiO}_3^{\ominus}$  at  $m/z$  60 and 76, respectively. The ions  $\text{AlO}^{\ominus}$  and  $\text{AlO}_2^{\ominus}$  strongly suggest that they are present due to the destructive ionization of an aluminosilicate. These ions are indeed important in the spectrum as they are the ones that tell us that we should look for the ion species characteristic of an aluminosilicate: In this particular case  $\text{AlSiO}_3^{\ominus}$  and  $\text{AlSiO}_4^{\ominus}$ . These ions can be accounted for by the following ion-molecule reactions:



The other ion species  $\text{Si}_2\text{O}_5^{\ominus}$  and  $\text{AlSi}_2\text{O}_6^{\ominus}$  are explained as follows:



It can be seen from the negative spectrum of kaolinite that once we have identified the primary ions  $\text{AlO}^{\ominus}$ ,  $\text{AlO}_2^{\ominus}$ ,  $\text{SiO}_2^{\ominus}$ , and  $\text{SiO}_3^{\ominus}$  we know immediately what other ion species to look for in order to positively confirm the presence of an aluminosilicate.

The spectra obtained for talc (Fig. 6), a form which contains iron, illustrate this very well. In the positive spectrum sodium,

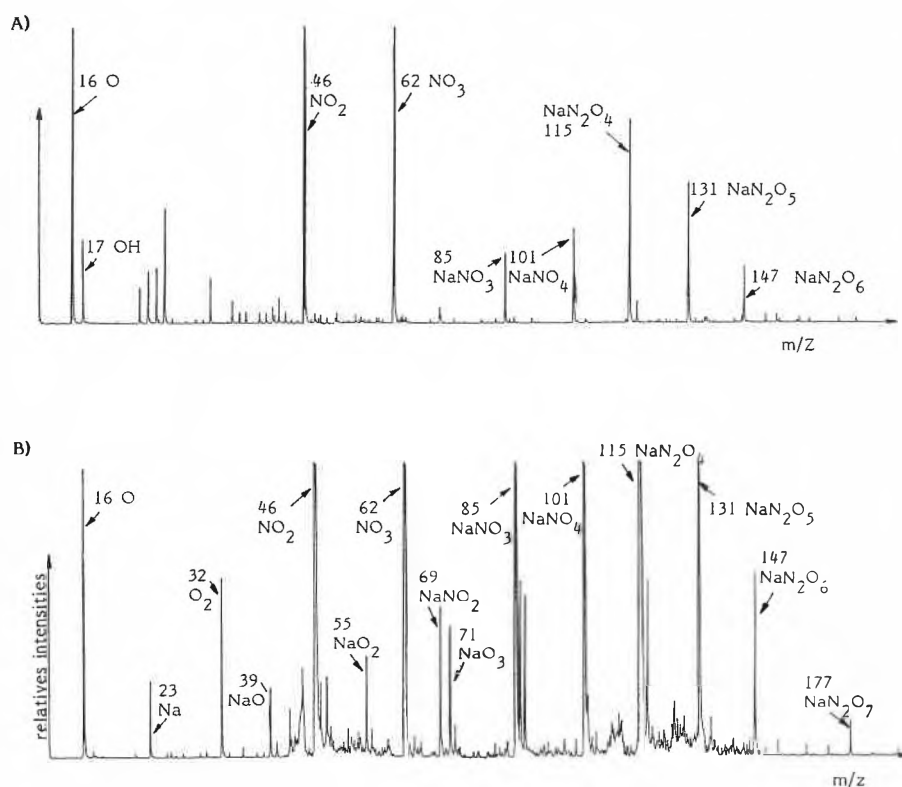


Fig. 3. Negative LAMMA spectra of sodium nitrate: a) low laser irradiance; b) high laser irradiance.

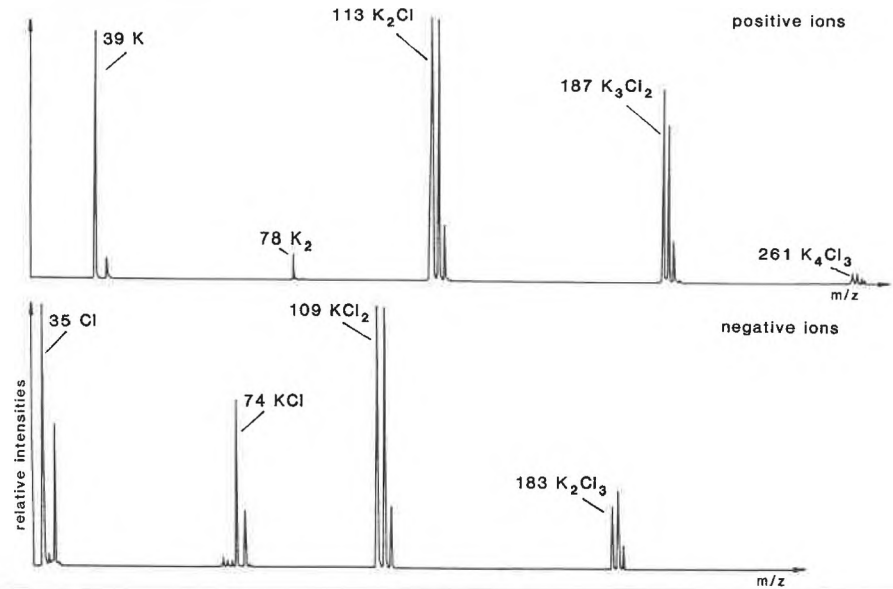


Fig. 4. Positive and negative LAMMA spectra of potassium chloride.

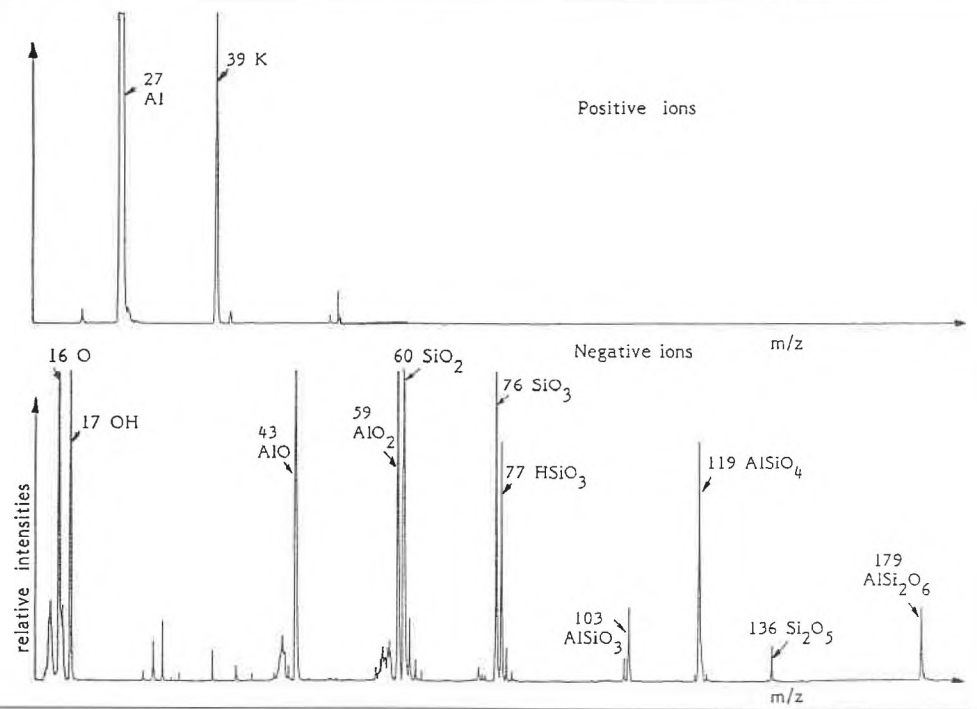


Fig. 5. Positive and negative LAMMA spectra of kaolinite.

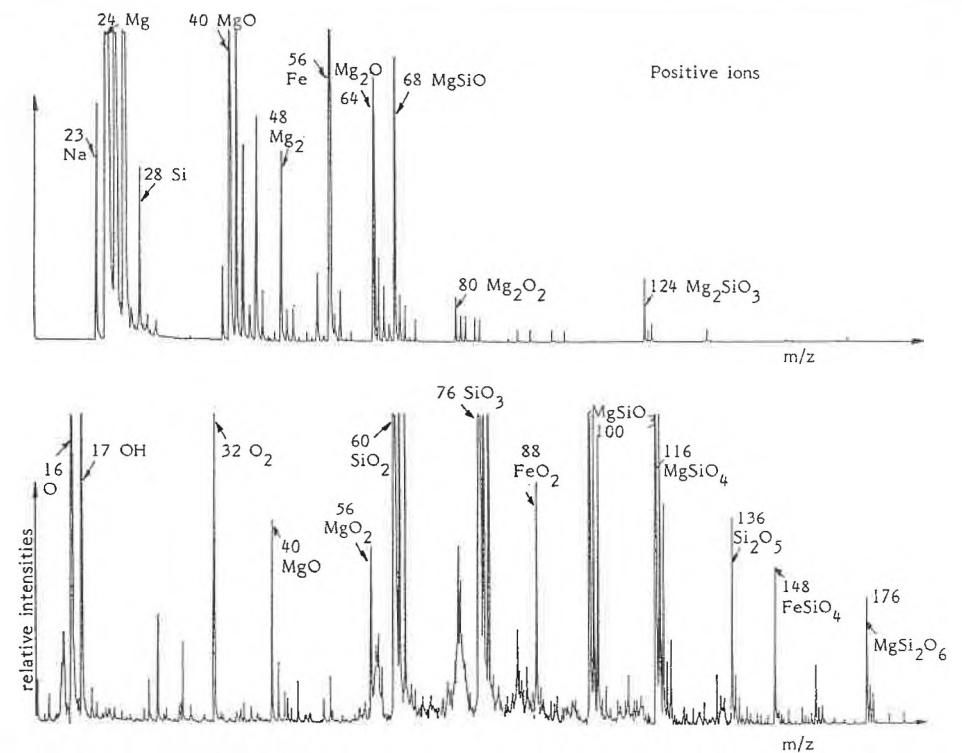


Fig. 6. Positive and negative LAMMA spectra of talc (iron talc).

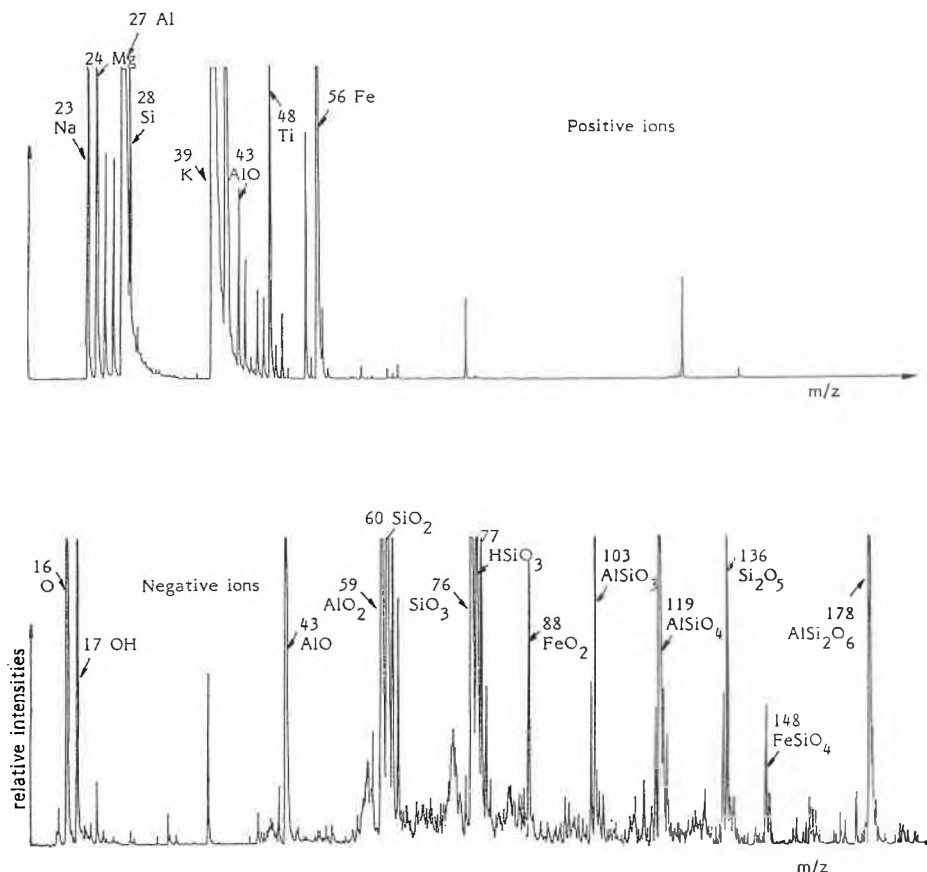


Fig. 7. Positive and negative LAMMA spectra of biotite.

magnesium, silicon, and iron are easily identified. The ions  $MgO^+$  and  $Mg_2O^+$  indicate that magnesium is linked to an oxygenated anion. The ions  $MgSiO^+$  and  $Mg_2SiO_3^+$  although they bear the identity of a silicate have no real diagnostic value. The confirmation that we are dealing with a magnesian silicate comes from the ion species observed in the negative spectra. Indeed, the primary ion species  $MgO^-$ ,  $Mg_2O^-$ ,  $SiO_2^-$ , and  $SiO_3^-$  tell us that  $MgSiO_3^-$  and  $MgSiO_4^-$  should be present. The presence of  $FeO^-$  ( $m/z$  72) and  $FeO_2^-$  ( $m/z$  88) is also indicative of ferrosilicate in the sample. This is confirmed by the ions  $FeSiO_3^-$  and  $FeSiO_4^-$  at  $m/z$  132 and 148, respectively. This sample therefore is an example of a specimen of talc where some of the magnesium has been replaced by iron.

Biotite is another example of a complex silicate where Al can be replaced by Fe or Mg. In Fig. 7, the negative spectrum of biotite shows that only aluminosilicate and ferrosilicate are present. There is no evidence of a magnesian silicate. However, one will have to use more laser energy in the negative mode in order to ascertain that the primary ions  $MgO^-$  and  $Mg_2O^-$  and the characteristic silicate ions  $MgSiO_3^-$  and  $MgSiO_4^-$  are absent before ruling out the possibility of the presence of magnesium silicate in this sample.

The above examples show that by a careful study of the positive and negative LAMMA spectra it is possible to make the correct mass assignment of all the peaks present. The following examples concerning asbestos fibres will further exemplify the approach to the interpretation of unknowns.

The positive and negative spectra of chrysotile, the only serpentine form of asbestos, are shown in Fig. 8. The elements identified in the positive spectrum are sodium ( $m/z$  23), magnesium ( $m/z$  24, 25, 26), potassium ( $m/z$  39, 41), calcium ( $m/z$  40, 44), and iron ( $m/z$  54, 56). Of all these elements only magnesium has oxygenated ion species showing that it is linked in the sample to some oxygenated species. The characteristic ion species  $SiO_2^-$  ( $m/z$  60) and  $SiO_3^-$  ( $m/z$  76) indicate that the oxygenated species is most likely a silicate. Ion species at  $m/z$  100 corresponding to  $MgSiO_3^-$  and  $m/z$  116 corresponding to  $MgSiO_4^-$  confirm the presence of magnesium silicate in the sample.

In Fig. 9–13 are shown the spectra of the amphibole asbestos. It is evident from Fig. 9 that amosite is a mixed silicate consisting of iron and magnesium and cannot be confused with the spectra of chrysotile.

The third most commonly used type of asbestos, crocidolite, is another mixed silicate of iron and sodium. It is seen from the spectra of crocidolite (Fig. 10) that the characteristic ion species of sodium silicate appear in the positive mode at  $m/z$  106, 122 and 145 corresponding to the species  $Na_2SiO_3^+$ ,  $Na_2SiO_3^+$  and  $Na_3SiO_3^+$ , respectively. It is obvious when comparing Fig. 8, 9

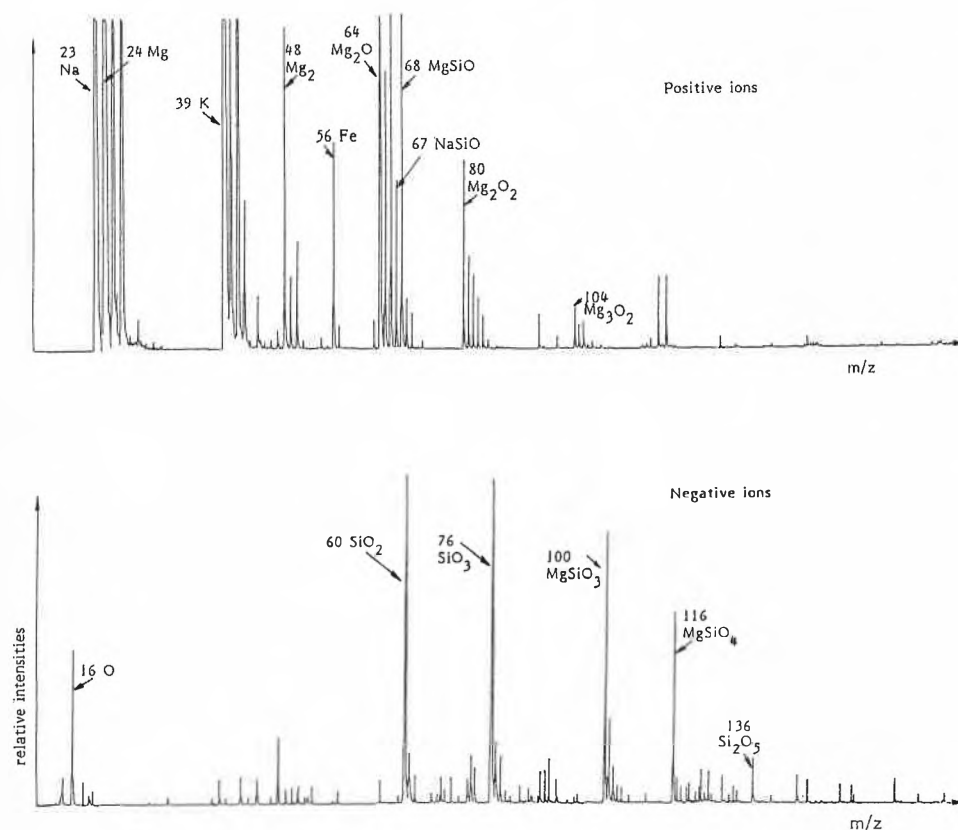


Fig. 8. Positive and negative LAMMA spectra of chrysotile.

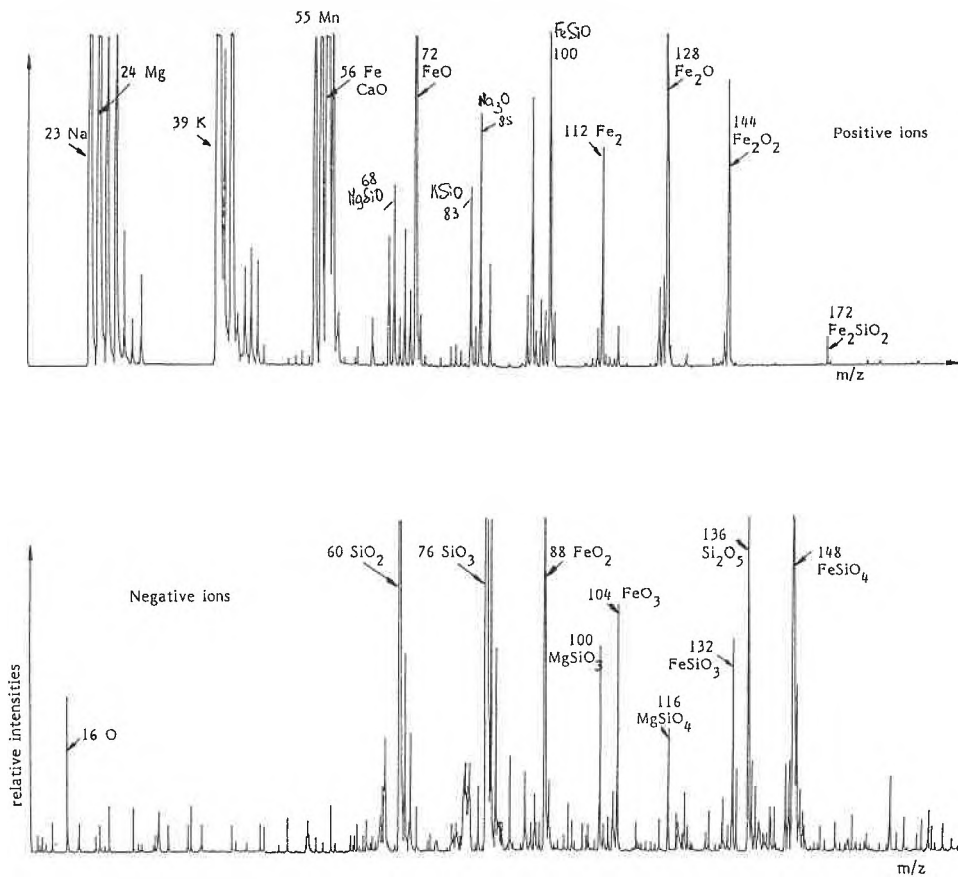


Fig. 9. Positive and negative LAMMA spectra of amosite.

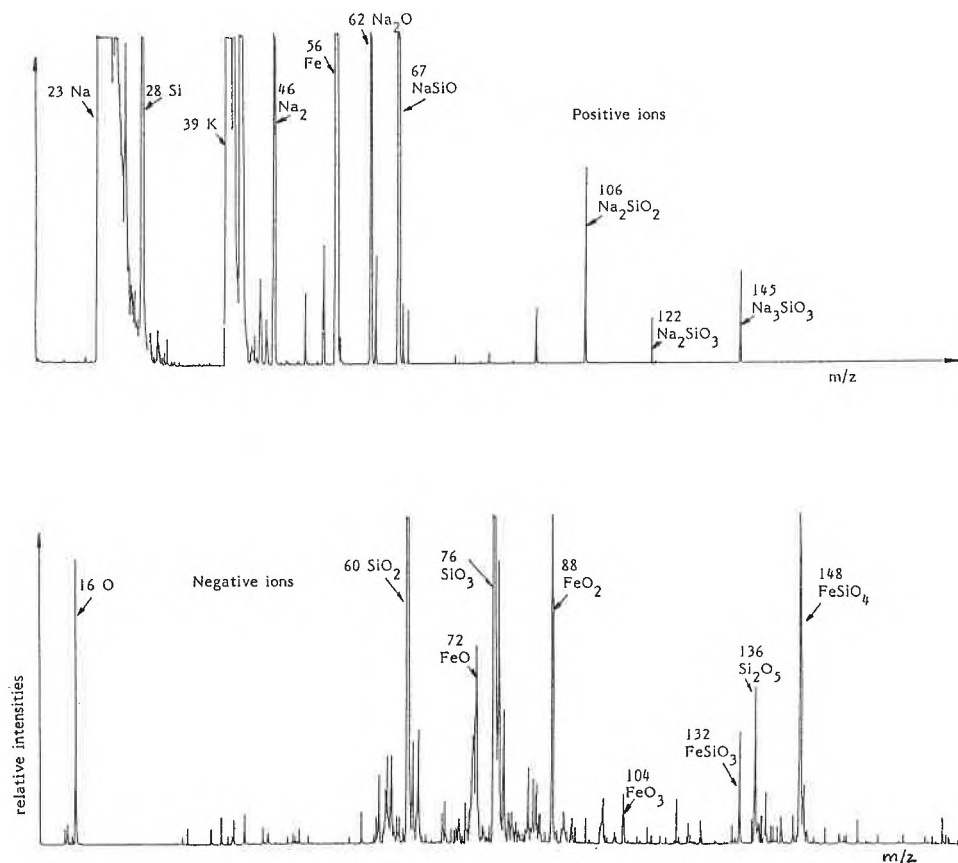


Fig. 10. Positive and negative LAMMA spectra of crocidolite.

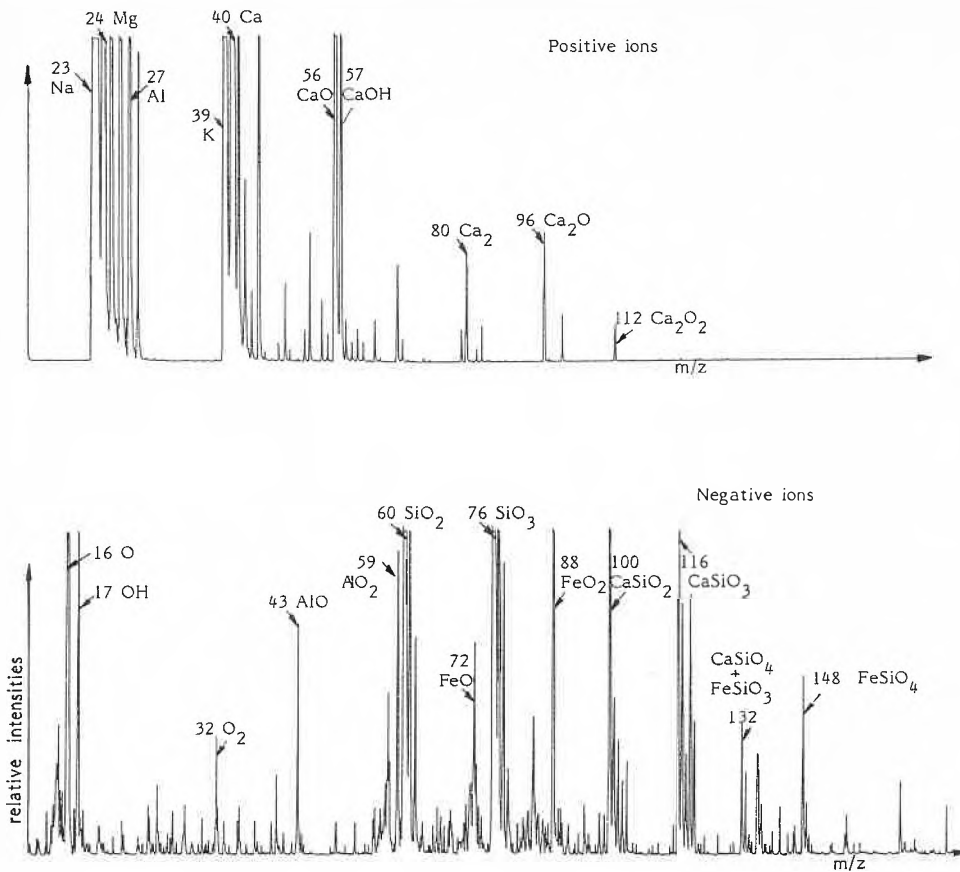


Fig. 11. Positive and negative LAMMA spectra of actinolite.

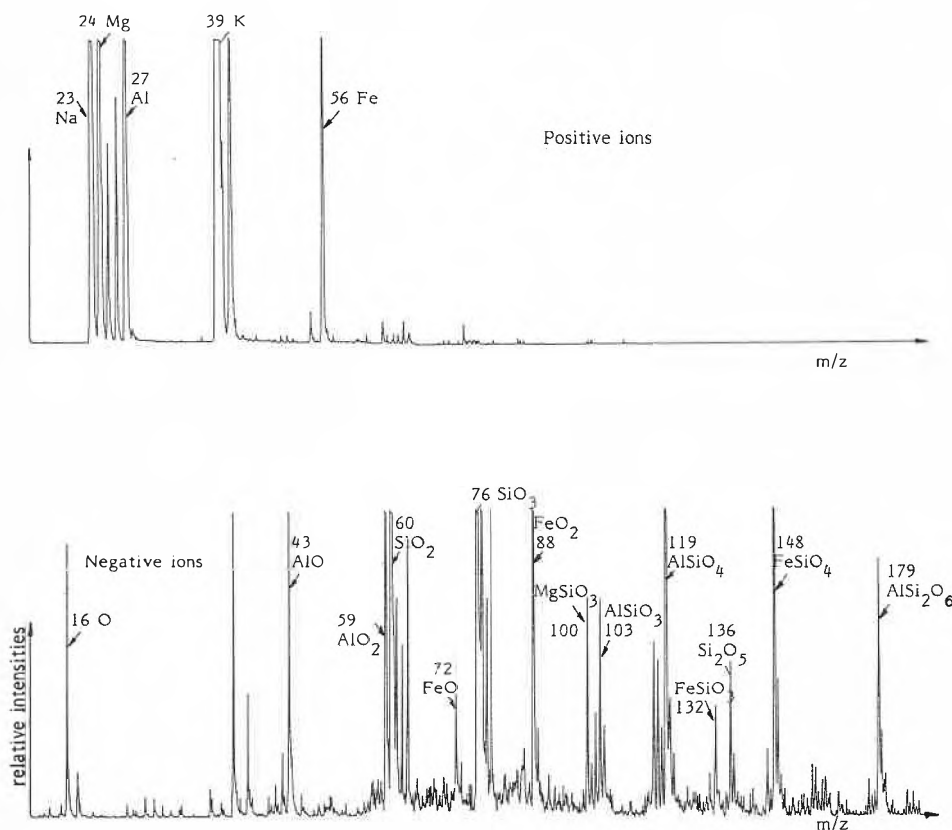


Fig. 12. Positive and negative LAMMA spectra of anthophyllite.

and 10 that those three most commonly used type of asbestos are easily differentiated from each other.

The positive and negative spectra of actinolite are shown in Fig. 11. The presence of calcium silicate is obvious. The occurrence of Al in the positive spectrum plus the ion species  $\text{AlO}^\ominus$  ( $m/z$  43) and  $\text{AlO}_2^\ominus$  ( $m/z$  59) indicate that an aluminosilicate should be present. Indeed,  $m/z$  103 and 119 correspond to the ion species  $\text{AlSiO}_3^\ominus$  and  $\text{AlSiO}_4^\ominus$ , respectively, confirming the presence of an aluminosilicate in this sample of actinolite.

Fig. 12 shows the spectra obtained for anthophyllite, another mixed iron and magnesium silicate similar to amosite. However, these two types can be easily differentiated by comparing the relative intensities of iron and magnesium in the positive spectrum. For amosite (Fig. 9), these two ions have approximately the same intensities whereas for anthophyllite the intensity of iron is always less than that of magnesium. Also in that particular sample of anthophyllite it is clear that an aluminosilicate is present. The presence of the peaks at  $m/z$  63 and 79 could correspond to ion species  $\text{SiOF}^\ominus$  and  $\text{SiO}_2\text{F}^\ominus$  if fluorine could replace OH in the sample. However, the absence of  $\text{F}^\ominus$  in the negative spectrum makes this assignment rather hazardous since many silicates contain phosphate ions which after laser-induced ionization produce the species  $\text{PO}_2^\ominus$  and  $\text{PO}_3^\ominus$  at  $m/z$  63 and 79, respectively.

The presence of  $\text{F}^\ominus$  in the negative spectrum of tremolite (Fig. 13) definitely confirms the peaks at  $m/z$  63 and 79 as  $\text{SiOF}^\ominus$  and  $\text{SiO}_2\text{F}^\ominus$ , respectively. Also the ion-molecule reaction between  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{F}^\ominus$  accounts for the ion species  $\text{Si}_2\text{O}_4\text{F}^\ominus$ . All these examples show that the asbestos fibres can all be differentiated from each other by LAMMA.

Examples of the identification of unknowns are given in Fig. 14 and Fig. 15. The former exemplifies that chrysotile is easily identified from samples prepared from rat lungs, these animals having been exposed to a chrysotile fibres containing atmosphere over a period of two years.

In Fig. 15 the unknown is easily identified as emerald. Identification of the primary ions  $\text{BeO}^\ominus$ ,  $\text{BeO}_2^\ominus$ ,  $\text{AlO}^\ominus$ ,  $\text{AlO}_2^\ominus$ ,  $\text{SiO}_2^\ominus$ , and  $\text{SiO}_3^\ominus$  allow all the other ion species to be assigned with subsequent confirmation of the presence of beryl.

### 5. Conclusion and Outlook

The analysis of some silicates has been performed with the laser microprobe mass analyzer (LAMMA 500). The technique shows that, although the laser energy is not reproducible from shot to shot and the sample is not presented for analysis in an homogeneous form, characterization of inorganic substances is possible. Identi-

fication of all the primary ions, often obtained after high laser irradiance, is necessary in order to account for all the ion species present in the spectra.

The technique holds much promise for future work in the inorganic domain for example for the investigation of complexes, a topic which is at present under study.

*Acknowledgments: The authors should like to thank Dr. Halil Sarp from the Musée d'Histoire Naturelle, Genève, for providing asbestos samples and his contributions to the discussions as well as Dr. H. Daniel from the Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France, CHERCHAR, for providing prepared rat lung samples. We also wish to thank Jean-Yves Chevalley for his excellent technical assistance.*

Received: June 29, 1988 [FR 62]

- [1] R. Kaufmann, F. Hillenkamp, R. Nitsche, M. Schurmann, R. Wechsung, *Microsc. Acta* 2 (1978) 297.
- [2] R. J. Day, A. L. Forbes, D. M. Hercules, *Spectrosc. Lett.* 14 (1981) 703.
- [3] E. Denoyer, R. van Grieken, F. Adams, D. F. Natusch, *Anal. Chem.* 54 (1982) 26A.
- [4] R. Kaufmann, R. Hillenkamp, R. Wechsung, *Med. Prog. Technol.* 6 (1979) 109.
- [5] R. Wechsung, F. Hillenkamp, R. Kaufmann, R. Nitsche, E. Unsold, H. Vogt, *Microsc. Acta* 2 (1978) 281.
- [6] H. Vogt, H. J. Heinen, S. Meier, R. Wechsung, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 308 (1981) 195.
- [7] J.-C. Landry, J. Dennemont, *Arch. Sci.* 37 (1984) 105.

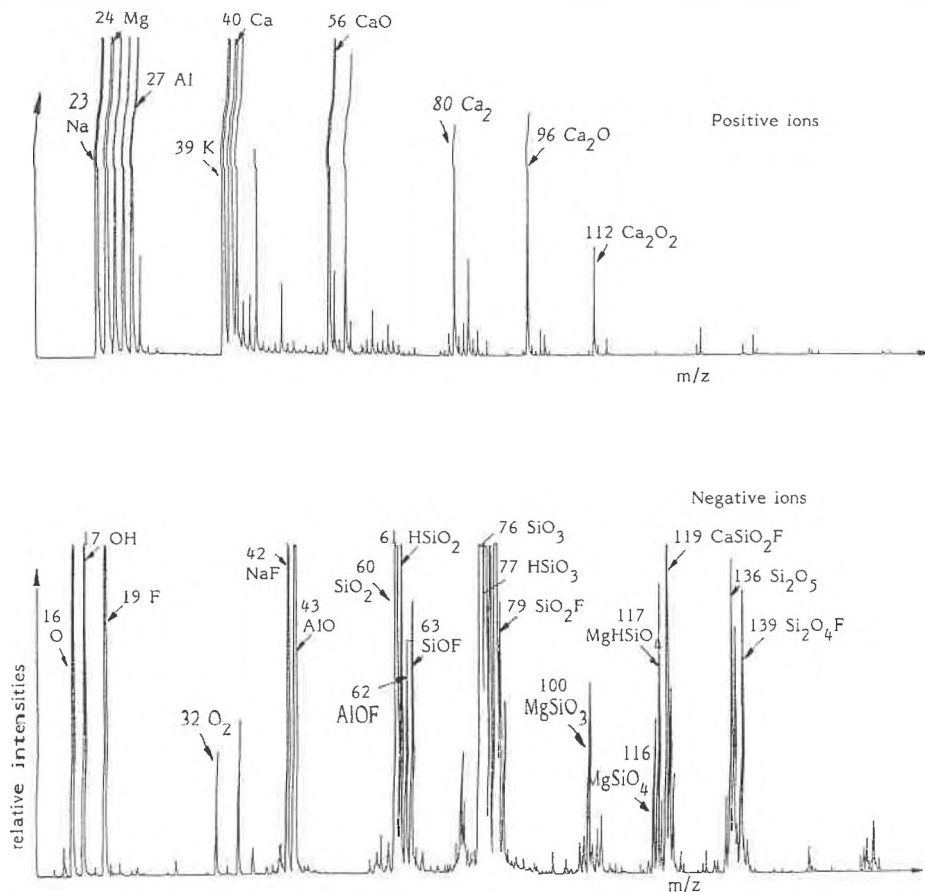


Fig. 13. Positive and negative LAMMA spectra of tremolite.

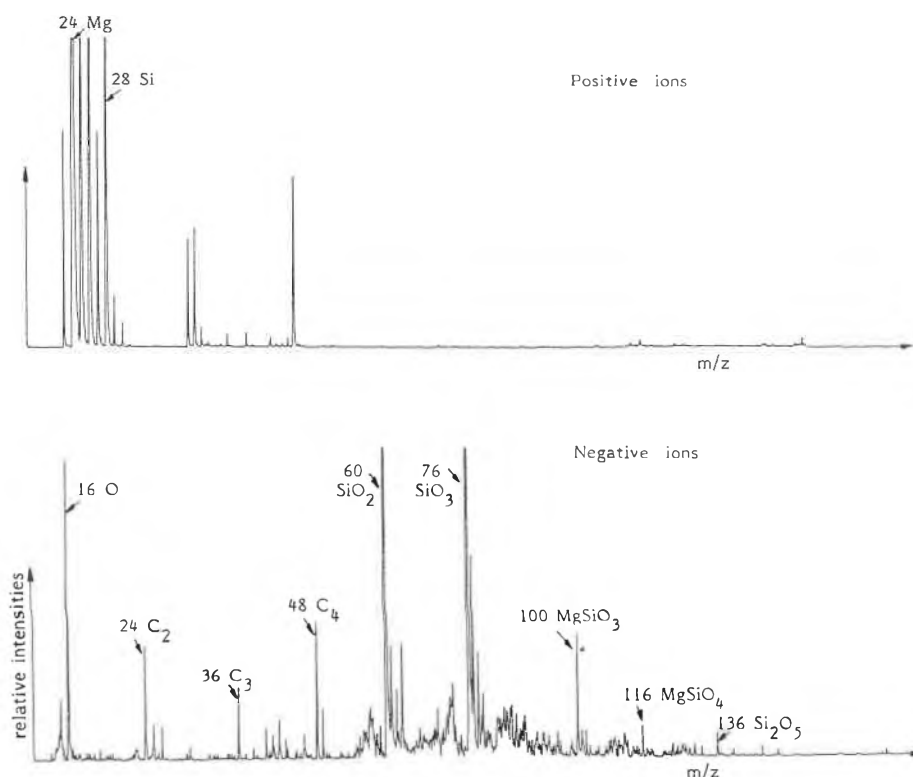


Fig. 14. Positive and negative LAMMA spectra of chrysotile identified in rat lung sample.

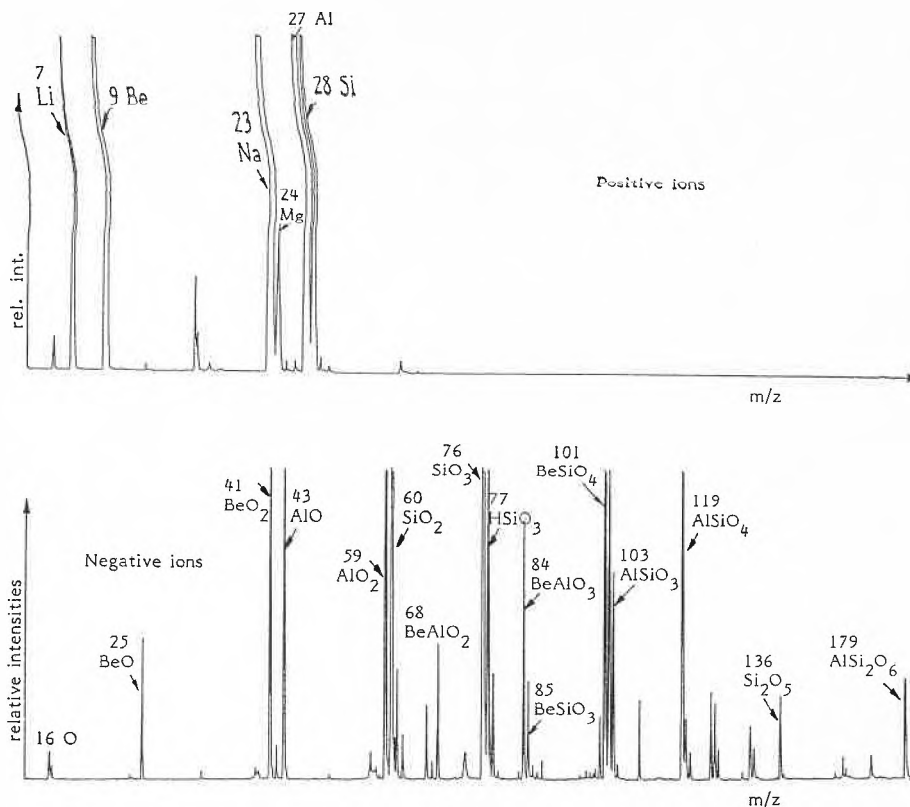


Fig. 15. Positive and negative LAMMA spectra of an unknown identified as emerald (beryl).

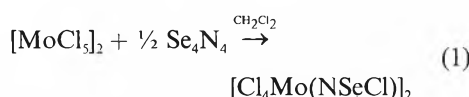
# Synthese des Chlorselenonitren-Molybdänkomplexes $[Cl_4Mo=N=SeCl]_2^{* *}$

Jörg Adel und Kurt Dehnicke\*

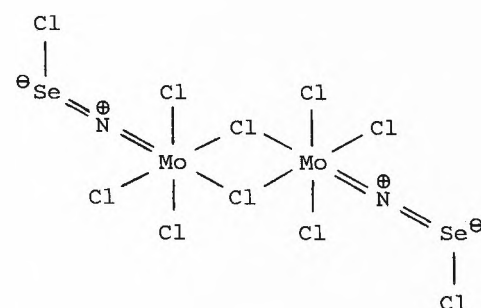
**Abstract:**  $[MoCl_4(NSeCl)]_2$  has been prepared by the reaction of  $Se_4N_4$  with molybdenum pentachloride in boiling dichloromethane, forming a black, diamagnetic, moisture-sensitive crystal powder, which is characterized by its IR spectrum. The reaction of  $[MoCl_4(NSeCl)]_2$  with tetraphenylphosphonium chloride leads to the well-known nitrido complex  $Ph_4P[MoCl_4N]$ .

Tetraselenitetranitrid,  $Se_4N_4$ , hat wegen seiner Explosivität und seiner Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln bis hin zu flüssigen Kronenethern bisher – im Gegensatz zu den vielseitigen Umsetzungen des homologen  $S_4N_4$ <sup>[1]</sup> – keine vergleichbaren präparativen Anwendungen gefunden<sup>[2]</sup>. Einzige Ausnahme davon ist die Umsetzung

mit Wolframhexachlorid, die vor kurzem zu dem Chlorselenonitren-Komplex  $[WCl_4(NSeCl)]_2$  geführt hat<sup>[3]</sup>. Wir fanden nun, dass bei der Einwirkung einer Lösung von Molybdänpentachlorid in Dichlormethan auf  $Se_4N_4$  der analoge Chlorselenonitren-Komplex des Molybdäns gebildet wird. Die neue Verbindung entsteht mit vollständigem Stoffumsatz, wenn man unter Verwendung einer Extraktionsfritte langsam Molybdänpentachlorid im Umlaufverfahren mittels siedendem Dichlormethan auf trockenem, im Reaktionskölbchen vorgelegtes  $Se_4N_4$ <sup>[4]</sup> (Schutzscheibe!) einwirken lässt:



Das Reaktionsprodukt ist ein schwarzes, diamagnetisches, feuchtigkeitsempfindliches, jedoch nicht explosives Kristallpulver. Die Reaktion (1) entspricht einer Oxidation  $Mo^V \rightarrow Mo^VI$ , gemäss der Formulierung des Chlorselenonitrenliganden als  $(NSeCl)^{2\ominus}$ . Das IR-Spektrum (Tabelle 1) der zweikernigen Molybdänverbindung ist dem der analogen Wolframverbindung  $[Cl_4W(NSeCl)]_2$ <sup>[3]</sup> sehr ähnlich; es entspricht auch der Charakteristik der IR-Spektren der Chlornitren-Komplexe  $[Cl_4M(NSCl)]_2$  ( $M = Mo, W$ )<sup>[5,6]</sup>, von denen der Wolframkomplex auch kristallographisch charakterisiert wurde<sup>[6]</sup>, so dass wir auch für das Chlorselenonitrenderivat des Molybdäns eine über Chlorbrücken assoziierte Struktur vorschlagen:



Hierfür spricht das Auftreten von Molybdän-Chlor-Valenzschwingungen des terminalen wie des  $MoCl_2Mo$ -Brückentyps, für die umfangreiche Vergleichswerte vorliegen<sup>[7]</sup>. Charakteristisch für die  $MoNSeCl$ -Gruppe ist eine starke Absorp-

\* Korrespondenz: Prof. Dr. K. Dehnicke  
 Fachbereich Chemie der Universität Marburg  
 Hans-Meerwein-Strasse, Postfach 1929  
 D-3550 Marburg 1  
 (Bundesrepublik Deutschland)

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Tabelle 1. IR-Spektrum des zweikernigen Komplexes  $[\text{Cl}_4\text{Mo}(\text{NSeCl})_2]$  (Nujolverreibung, CsI-Scheiben).

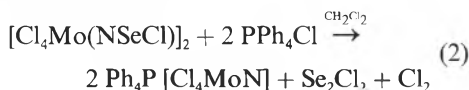
$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	Int. <sup>a)</sup>	Zuordnung
975	st	$\nu_{\text{as}}\text{MoNSe}$
420	Sh	$\nu\text{SeCl}$
400	vst	$\nu\text{MoCl}_{\text{terminal}}$
375	vst	
320	st	
280	Sh	
250	w	$\nu\text{MoCl}_2\text{Mo}$
230	w	

<sup>a)</sup> vst = sehr stark, st = stark, w = schwach, Sh = Schulter.

tion bei  $975 \text{ cm}^{-1}$ , die  $\nu_{\text{as}}\text{MoNSe}$  zugeordnet wird. Die entsprechende Bande der Wolframverbindung erscheint bei  $1060 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[3]</sup>, die beiden Werte für die Chlorthionitrenkomplexe  $[\text{Cl}_4\text{M}(\text{NSCl})_2]$  betragen  $999 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{Mo}$ )<sup>[5]</sup> und  $1058 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{W}$ )<sup>[6]</sup>.

Die Umsetzung von  $[\text{Cl}_4\text{Mo}(\text{NSeCl})_2]$  mit Tetraphenylphosphoniumchlorid in Dichlormethan führt nicht wie im Fall der

Wolframverbindung<sup>[3]</sup> zur Bildung eines Pentachloro(chlorselenonitren)molybdat, sondern zum wohlbekannteren Pentachloro(nitrido)molybdat( $\nu$ )<sup>[8]</sup>:



Die Reaktion (2) zeigt, dass das Selenatom der  $\text{MoNSeCl}$ -Gruppe trotz der negativen Formalladung noch hinreichend elektrophil ist, da wie auch im Fall der analogen Reaktion von  $[\text{Cl}_4\text{Mo}(\text{NSCl})_2]$ <sup>[5]</sup> primär ein Angriff des Chloridions am Chalkogenatom stattfinden sollte.

Eingegangen am 24. November 1988 [FC 152]

[1] *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Sulfur-Nitrogen Compounds, Part 2, Springer, Berlin (1985).

- [2] *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Selenium, Suppl. B1, Springer, Berlin (1981).
- [3] J. Adel, A. El-Kholi, W. Willing, U. Müller, K. Dehnicke, *Chimia* 42 (1988) 70.
- [4]  $\text{Se}_4\text{N}_4$  haben wir nach W. Strecker, H. E. Schwarzkopf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 221 (1934) 193, aus Selenigsäure-diethylester und Ammoniakgas in Toluol erhalten. Das mit  $\text{Se}_8$  und  $\text{SeO}_2$  verunreinigte Produkt wird vorsichtig 1 h in 10prozentiger KCN-Lösung suspendiert, mehrfach mit Ethanol sowie mit Dichlormethan gewaschen und schliesslich 1.5 h im Vakuum getrocknet. Aus 4 mL (32.2 mmol)  $\text{OSe}(\text{OEt})_2$  erhält man so 0.6 g reines  $\text{Se}_4\text{N}_4$  (Ausbeute 30%). Vorsicht:  $\text{Se}_4\text{N}_4$  darf nicht berührt werden; auch unter  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  darf es nicht mit einem Magnetrührersatz in Kontakt kommen.
- [5] U. Kynast, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 502 (1983) 29.
- [6] U. Kynast, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 508 (1984) 26.
- [7] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: *Schwingungsfrequenzen II*, Thieme, Stuttgart (1986).
- [8] B. Knopp, K.-P. Lörcher, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B32* (1977) 1361; U. Müller, E. Schweda, J. Strähle, *ibid.* B38 (1983) 1299.

## Stereospecific and Unspecific Pathways for Aromatization of 1,4-Cyclohexadienes \*\*\*

Paul Müller\*, Nicole Pautex, and Hans Hagemann\*\*

**Abstract:** The aromatization of *trans*-3,6-dideuterio-1,4-cyclohexadiene (**1-d<sub>2</sub>**) to benzene (**2**) with chromic acid is slightly stereospecific with a diastereomeric excess of 25%. This result is ascribed to two competing mechanisms, a stereospecific 2-electron oxidation with  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , and a non-specific 1-electron oxidation with  $\text{Cr}^{\text{IV}}$ . In contrast, aromatization of **1-d<sub>2</sub>** with lead tetraacetate exhibits no stereospecificity.

Alkenes have two reactive sites susceptible to attack by oxidating reagents, the olefinic  $\pi$ -system and the allylic C,H bonds. Some oxidants exhibit remarkable selectivities for one or the other of these functionalities, but often products originating from both modes of reaction are obtained. Chromic acid<sup>[1]</sup> is a typical oxi-

dant of this latter class. In this case the different oxidation products can, in part, be ascribed to the intervention of (at least) two different chromium species: Chromium(VI) prefers to attack alkenes at the double bond<sup>[2]</sup>, while reaction at the allylic position is usually ascribed to an intermediate chromium(IV)<sup>[3]</sup>.

Reaction of chromium(VI) with C,H bonds is also possible provided the molecules in question are otherwise inert towards oxidation (alkanes<sup>[4]</sup>, arylalkanes<sup>[5]</sup>), but normally with alkenes, double bond oxidation is much faster. Some time ago we reported two examples of alkenes where this trend is inverted<sup>[6]</sup>: Oxidation of 1,4-cyclohexadiene (**1**) to benzene (**2**) and that of tri-*tert*-butylcyclopropene to the corresponding cyclopropenium ion by chromium(VI) proceeds via attack at the allylic positions. Both educts exhibit unusually high reactivities for allylic oxidation,

which fall in the rate range usually observed for reaction at the double bonds.

1,4-Cyclohexadiene (**1**) also shows enhanced reactivity in other allylic oxidations leading to benzene, for example with  $\text{Ph}_3\text{C}^{\oplus}$ <sup>[7]</sup>, 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ)<sup>[8-10]</sup>, and in pyrolytic hydrogen elimination<sup>[11]</sup>. The DDQ-induced and the pyrolytic aromatizations are stereospecific *cis*-eliminations<sup>[10-13]</sup>. We reasoned, that by analogy, stereospecificity might also occur in aromatization of **1** with chromic acid. Accordingly, a sample of *trans*-3,6-dideuterio-1,4-cyclohexadiene (**1-d<sub>2</sub>**) was synthesized<sup>[14]</sup> from the adduct **3** of cyclooctatetraene to dimethyl acetylenedicarboxylate via *cis-trans*-1,4-dideuterio-1,3-butadiene (**4**) by a variation of the procedure originally described by Fleming et al.<sup>[12]</sup>, and subjected to oxidation with excess chromic acid<sup>[6]</sup> (Scheme 1). For the purpose of comparison, aromatization of **1-d<sub>2</sub>** was also investigated with  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ <sup>[15]</sup>. For mechanistic reasons<sup>[16]</sup> this reaction is expected to show no stereospecificity.

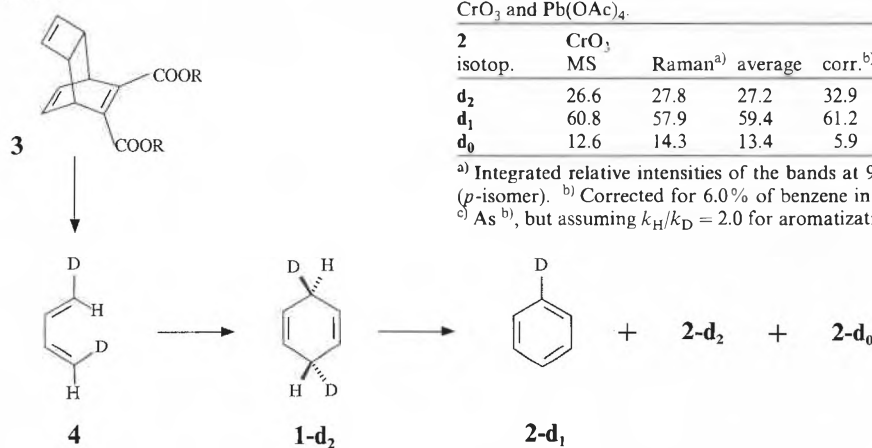
The procedure of Fleming<sup>[12]</sup> for synthesis of **1-d<sub>2</sub>** is not entirely satisfactory<sup>[13]</sup> because it leads at the same time to **1-d**, and **1-d<sub>0</sub>**; benzene is formed as a side-product and must be separated by preparative gas chromatography. Our sample, after purification, contained 6.0% of benzene (**d<sub>2</sub>**: 34.3%, **d<sub>1</sub>**: 30.0%, **d<sub>0</sub>**: 35.7%); the isotopomeric composition of the cyclohexadiene (**1**), as determined by Raman<sup>[17]</sup> and high-resolution mass spectroscopy<sup>[18]</sup> was 82.4% **d<sub>2</sub>**, 14.5% **d<sub>1</sub>**, 3.1% **d<sub>0</sub>**. The results of the analyses of the benzene product **2** are summarized in Table 1. The first two entries refer to the crude data

\* Correspondence: Prof. Dr. P. Müller  
Département de Chimie Organique  
Université de Genève  
30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4

\*\* Département de Chimie Physique  
Université de Genève

\*\*\* Acknowledgment: This work was supported by the Swiss National Science Foundation (project No. 2.602-0.87 and previous grants). – The authors are indebted to Prof. Dr. T. Gäumann, Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, for the mass-spectrometric determination of the isotopic composition of the samples, and to Ms. N. Jacquat for preparation of **1-d<sub>2</sub>**.

Scheme 1



as obtained directly from the Raman<sup>[17]</sup> and mass spectra<sup>[18]</sup>, and the third column is the average from these data. The average discrepancy between Raman and MS analysis is ca. 1.0%. In the next column the data are corrected for the benzene contamination in the starting 1-d<sub>2</sub> and, additionally, the isotopic composition of the sample. The results given are obtained on the assumption of statistical loss of H and D ( $k_H/k_D = 1$ ) from the monodeuterated 1,4-cyclohexadiene (1-d<sub>1</sub>), i.e. one out of four molecules of 1-d<sub>1</sub> reacting to undeuterated benzene (2-d<sub>0</sub>), and three to 2-d<sub>1</sub>. In the last entry of Table 1, apart from the correction due to the contamination of 1-d<sub>2</sub> with benzene, it is assumed that one out of three 1-d<sub>1</sub> isotopomers reacts to 2-d<sub>0</sub>, while two become 2-d<sub>1</sub>. This corresponds to the experimental result in the dehydrogenation of 1 with DDQ<sup>[13]</sup>. As Table 1 shows, the corrections and assumptions are of little consequences with respect to the trends in the data.

Starting from 1-d<sub>2</sub>, cis-elimination leads to 2-d<sub>1</sub> and trans-elimination to a mixture of 2-d<sub>1</sub> and 2-d<sub>0</sub>. In the oxidation with Pb(OAc)<sub>4</sub>, cis- and trans-elimination contribute to about the same extent to the overall result, with a slight preference for trans. This is consistent with a reaction mechanism involving (unspecific) reaction at the double bond, followed by (unspecific) elimination of HOAc and Pb(OAc)<sub>2</sub><sup>[16]</sup> (Scheme 2). The slight excess of trans- over cis-elimination can be ascribed to isotope effects occurring in the second step of the reaction (elimination of HOAc and Pb<sup>II</sup>).

With chromic acid, however, we find a significant, although small, preference for cis-elimination (diastereomeric excess 25%). We interpret this result as being due to two competing pathways, namely stereospecific cis-elimination of HD by chromium(vi), and non-specific aromatization by chromium(IV) (Scheme 3).

This scheme is formulated in analogy to that generally recognized for chromic acid oxidations of alcohols<sup>[19]</sup> and alkenes<sup>[3]</sup>. It ascribes stereospecificity to the oxidation step involving a two-electron transfer. Two-electron transfer takes place in all stereospecific aromatizations of 1 reported so

Table 1. Isotopomers of benzene (2) (in %) in aromatization of *trans*-3,6-dideuterio-1,4-cyclohexadiene (1-d<sub>2</sub>) with CrO<sub>3</sub> and Pb(OAc)<sub>4</sub>.

2 isotop.	CrO <sub>3</sub>					Pb(OAc) <sub>4</sub>				
	MS	Raman <sup>a)</sup>	average	corr. <sup>b)</sup>	corr. <sup>c)</sup>	MS	Raman <sup>a)</sup>	average	corr. <sup>b)</sup>	corr. <sup>c)</sup>
d <sub>2</sub>	26.6	27.8	27.2	32.9	32.9	34.9	35.7	35.3	43.5	43.5
d <sub>1</sub>	60.8	57.9	59.4	61.2	62.7	47.4	45.5	46.5	44.2	45.8
d <sub>0</sub>	12.6	14.3	13.4	5.9	4.4	17.7	18.9	18.3	12.3	10.7

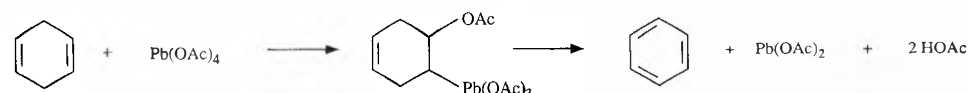
<sup>a)</sup> Integrated relative intensities of the bands at 992, 981, and 978 cm<sup>-1</sup> characteristic for benzene d<sub>0</sub>, d<sub>1</sub>, and d<sub>2</sub> (*p*-isomer). <sup>b)</sup> Corrected for 6.0% of benzene in 1-d<sub>2</sub>, and with assumed  $k_H/k_D = 1.0$  for aromatization of 1-d<sub>1</sub>. <sup>c)</sup> As <sup>b)</sup>, but assuming  $k_H/k_D = 2.0$  for aromatization of 1-d<sub>1</sub>.

far. As exemplified by Cr<sup>IV</sup>, one-electron oxidations, even when occurring via hydrogen abstraction from the allylic position, should not exhibit stereospecificity, because the intermediate radicals are symmetrical except for the H or D substituent. Although oxidations of hydrocarbons usually take place via non-specific sequential 1-electron transfer processes<sup>[1]</sup>, some cases of molecules reacting via hydride transfer to chromium(vi) have already been reported<sup>[5]</sup>. Since Cr<sup>V</sup> disproportionates rapidly to Cr<sup>VI</sup> and Cr<sup>IV</sup><sup>[20]</sup>, a stereospecific aromatization by which Cr<sup>V</sup> is reduced to Cr<sup>III</sup> appears less likely. The contributions of the Cr<sup>VI</sup>- and Cr<sup>IV</sup>-pathways to the overall result may vary between 1/3 and 2/3<sup>[21]</sup> but cannot actually be predicted more precisely, since the subsequent steps of the mechanism are not known. It is clear from our result, however, that even if the Cr<sup>VI</sup>-pathway contributes only to 1/3, it can-

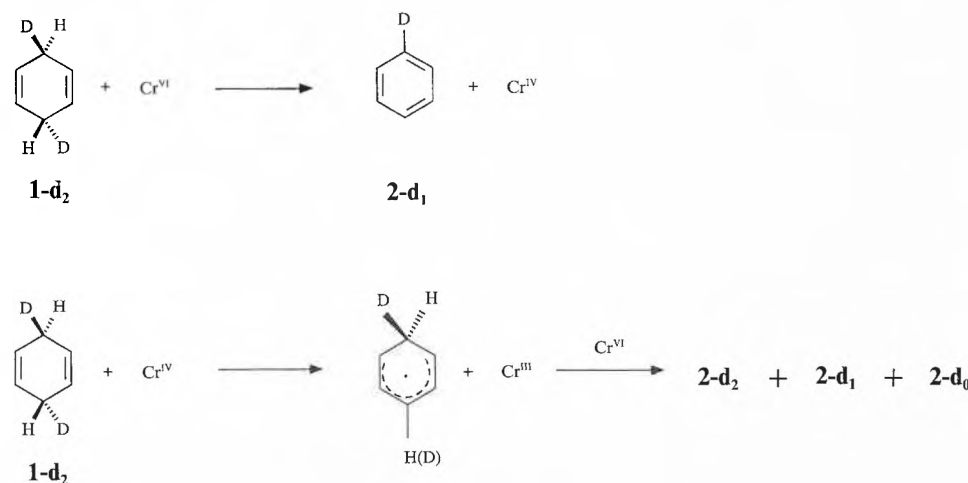
not be totally stereospecific. This is also true for aromatization of *trans*-1-d<sub>2</sub> with DDQ<sup>[13]</sup>.

The stereospecificity in aromatization of 1 has been ascribed to various causes. For the thermal reaction, conservation of orbital symmetry is the generally accepted hypothesis<sup>[12]</sup>. For DDQ we have proposed a concerted one-step dihydrogen elimination, where *cis*-stereospecificity should be due to stereoelectronic reasons<sup>[7-9]</sup>. The aromatization of 1 with chromic acid shows some similarities to that with DDQ. With both oxidants, 1 reacts much faster than simple alkenes or 1,4-dienes, which cannot aromatize in a single step. With both the kinetic isotope effects are clearly above the normal range, 12.2 with DDQ and 8.5 with chromic acid. This suggests that the reason for stereospecificity might be also the same. However, other authors have criticized the concerted mechanism for DDQ aromatization and proposed a two-step mechanism, in which stereospecificity was ascribed to successive hydride and proton abstraction from the same side of 1. Formation of an intermediate ion pair was meant responsible for the occurrence of stereospecificity<sup>[13,22]</sup>. Moreover, it was argued recently, that the high isotope effect observed upon oxidation of 1-d<sub>2</sub> with

Scheme 2



Scheme 3



DDQ is not indicative for a concerted mechanism, but should be ascribed to tunnelling<sup>[13]</sup>. This is an interesting alternative, but at present, it is nothing more than a hypothesis. To our knowledge, no detailed investigations in this direction have been made in the context of oxidations with chromic acid or DDQ, and the available evidence, although limited, does not support the idea of tunnelling. In fact tunnelling is most often observed when the reaction suffers some steric constraints<sup>[23]</sup>. This is certainly not the case with **1**. In contrast, the kinetic isotope effect for reaction of DDQ with the highly crowded 1,2,3-triphenylcyclopropene, where tunnelling is much more likely to occur than with **1**, amounts only to 6.9<sup>[7]</sup>, i.e. about half of that measured with **1**. A similar situation prevails in the oxidation with chromic acid. The value of  $k_H/k_D$  for 1,2,3-tri-*tert*-butylcyclopropene measures 4.6, again about half of that for **1** ( $k_H/k_D = 8.5$ , measured with **1-d<sub>8</sub>**<sup>[6]</sup>). Thus, with both oxidants, the isotope effect is much lower for the sterically hindered molecules which, for structural reasons, *must* react via hydride transfer, than for the less hindered ones, which can aromatize by a concerted mechanism. Although one might argue about the significance of the high  $k_H/k_D$  for aromatization of cyclohexadienes, the available evidence does not support the

tunnelling hypothesis. Another disturbing failure of the ion pair mechanism is that it does not take into consideration the enhanced reactivity of cyclohexadienes in comparison to other alkenes or dienes. We believe therefore that the concerted mechanism for aromatization of cyclohexadienes with DDQ and chromic acid, although not proven, cannot be ruled out on the grounds of the existing experimental results.

Received: November 25, 1988 [FC 153]

- [1] K. B. Wiberg, in K. B. Wiberg (Ed.): *Oxidation in Organic Chemistry, Part A*, Academic Press, New York (1965), p. 69.
- [2] A. K. Awasthy, J. Rocek, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 991; J. Rocek, J. C. Drozd, *ibid.* 92 (1970) 6668.
- [3] P. Müller, J. Rocek, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2836.
- [4] K. B. Wiberg, G. Foster, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 423.
- [5] K. B. Wiberg, R. J. Evans, *Tetrahedron* 8 (1960) 313.
- [6] P. Müller, Truong Thi Khoi, *Tetrahedron Lett.* 22 (1977) 1939.
- [7] P. Müller, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1243.
- [8] P. Müller, J. Rocek, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2716.

- [9] F. Stoos, J. Rocek, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2719.
- [10] P. Müller, D. Joly, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 1110; P. Müller, D. Joly, F. Mermoud, *ibid.* 67 (1984) 105.
- [11] R. J. Ellis, H. M. Frey, *J. Chem. Soc. A* (1966) 553; H. M. Frey, D. H. Lisler, *ibid.* (1967) 509; H. M. Frey, A. Krantz, L. D. R. Stevens, *ibid.* (1969) 1734; S. W. Benson, R. Shaw, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 985.
- [12] I. Fleming, E. Wildsmith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1970) 223; M. J. Carler, I. Fleming, A. Percival, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1981) 2415.
- [13] M. Brock, H. Hintze, A. Heusing, *Chem. Ber.* 119 (1986) 3718, 3727.
- [14] N. Pautex, Diploma Thesis, Université de Genève (1984).
- [15] A. J. Birch, S. M. Mukherji, *J. Chem. Soc.* (1949) 2531; A. J. Birch, A. R. Murray, H. Smith, *ibid.* (1951) 1945; H. Meerwein, *Chem. Ber.* 77 (1944) 227; R. Criegee, *Liebigs Ann. Chem.* 481 (1930) 263.
- [16] R. Criegee, in K. B. Wiberg (Ed.): *Oxidation in Organic Chemistry, Part A*, Academic Press, New York (1965), p. 277; R. B. Moriarty, in B. S. Thyagarajan (Ed.): *Selective Organic Transformations, Vol. II*, Wiley, New York (1972), p. 183.
- [17] H. Hagemann, H. Bill, D. Joly, P. Müller, N. Pautex, *Spectrochim. Acta A* 41A (1985) 751.
- [18] J. Rapin, M. Poretti, T. Gäumann, *Spectrosc. Int. J.* 3 (1984) 124.
- [19] P. Müller, *Chimia* 31 (1977) 209.
- [20] M. Rahman, J. Rocek, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5462.
- [21] W. Watanabe, F. H. Westheimer, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 61.
- [22] R. P. Thummel, W. E. Cravey, D. B. Cantu, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1633.
- [23] A. V. Willi: *Isotopeneffekte bei chemischen Reaktionen*, Thieme, Stuttgart (1983).

## COLUMNA ANALYTICA



H. M. W.

In dieser Kolumne schreibt Prof. Dr. H. M. Widmer Forschung Analytik Ciba-Geigy AG, FO 3.2 CH-4002 Basel

regelmässig eigene Meinungsartikel oder lädt Gäste ein, allgemein interessierende Angelegenheiten der modernen Analytik zu kommentieren. Einwendungen aus dem Leserpublikum sind nicht unerwünscht (Adresse: siehe oben) und werden in angemessener Weise berücksichtigt.

# Instrumentalanalytik per Chromatographie ad Sensortechnologie

Die Chromatographie beherrscht seit gut zwanzig Jahren die Szene im analytischen Laboratorium und hat sich von einer Vorkämpferin zur Königin der Instrumentalanalytik emporgearbeitet. In der Entwicklungszeit bis zum heutigen Stand der Technik wurden vier technologische Pfeiler gegründet, nämlich die *Dünnschicht-* (englisches Akronym TLC), *Gas-* (GC) und *Flüssigchromatographie* (LC) sowie die «*Supercritical Fluid Chromatography*» (SFC), welche in früheren Beiträgen zu dieser Kolumne beschrieben wurden (vgl. *Chimia* 41 (1987) 37, 71, 156, 402). Diese haben sich ihrerseits vielfach verästelt. So kennen wir in der LC nicht nur die ursprüngliche Normalphasenchromatographie, sondern auch die «*Reversed Phase*»- (RPC), *Ionenpaar-*, *Ionentausch-* (IEC) und *Gelpermeationschromatographie* (GPC) oder «*Size Exclusion Chromatography*» (SEC), «*Hydrophobic Interaction*

*Chromatography*» (HIC) und *Affinitätschromatographie* (AC). Im übrigen setzten sich bei den Varianten der Säulenchromatographie neben den *gepackten Säulen* auch die *Kapillarsäulen* durch. Eine weitere Verbreitung erfuhr die Chromatographie durch direkte *Kopplungen* mit anspruchsvollen spektroskopischen Nachweisverfahren, wobei sich im allgemeinen die *Kapillarsäulen* als tauglicher erwiesen haben als die *gepackten Säulen*. Von solchen *Kopplungstechniken* sind diejenigen mit der *Massenspektrometrie* (MS), wie GC/MS, LC/MS (vgl. *Chimia* 42 (1988) 29) und SFC/MS, und mit der *Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie*, wie GC/FT-IR und SFC/FT-IR (vgl. zum Beispiel Fig. 1), hervorzuheben.

Durch verschiedene Entwicklungsrichtungen (Fig. 2) wurden der Chromatographie fortwährend mehr und grössere Anwendungsbereiche erschlossen: von den

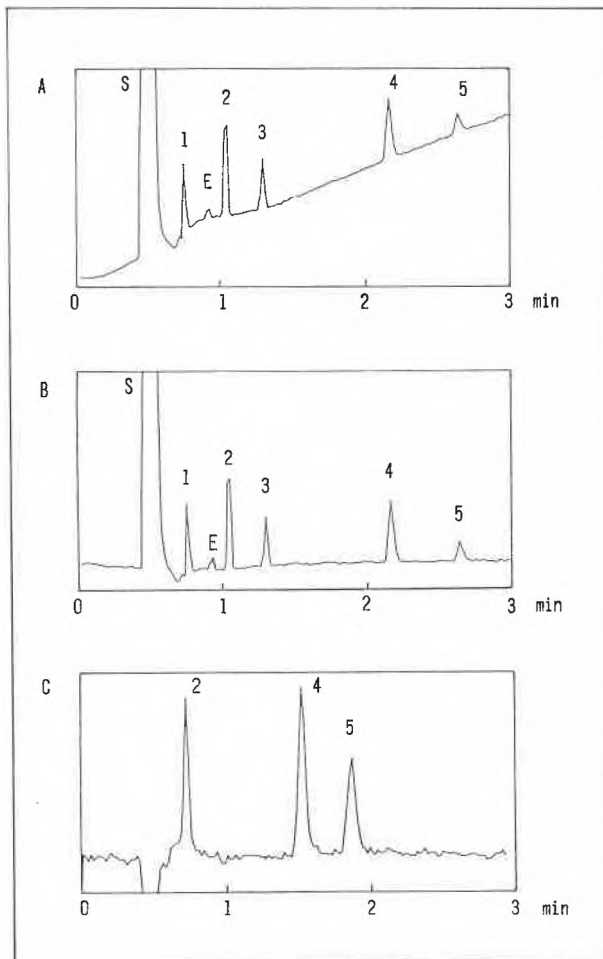


Fig. 1. Kopplung SFC/FT-IR (Dr. A. Giorgetti, Ciba-Geigy AG, Basel). Chromatographische Bedingungen: Kolonne NU 120 Quarz (Stagroma) 125 × 4 mm, 3 µm Schichtdicke; Ofentemperatur 90°C; Flussrate 2 mL/min CO<sub>2</sub> + 1.5% Modifier (0.15% Citronensäure in Methanol); Druck 150 – 320 bar, lineares Druckprogramm: 24.3 bar/min (Chromatogramme A und B), konstanter Druck (240 bar, Chromatogramm C); Probe: 5 µL pro Injektion, 20 µg pro Komponente; S: Lösungsmittel (Hexan/Chloroform/Diethylether 7:2:1); E: Ethanol (Verunreinigung); 1: 2-Nitrophenol; 2: Phenylbenzoat; 3: Phenol; 4: Salicylsäure; 5: 3-Brombenzoesäure.

A: Chromatogramm, rekonstruiert nach Gram-Schmidt; B: Gram-Schmidt-Chromatogramm mit Basislinien-Korrektur; C: Gram-Schmidt-Chromatogramm mit Detektorfenster (1800 bis 1650 cm<sup>-1</sup>, C=O-Streckschwingung).

flüchtigen zu den polaren und den hochmolekularen Substanzen. Heute sind wir mit der LC bei den Biopolymeren und mit der SFC bei den oligomeren Verbindungen angelangt, während die «Field Flow Fractionation» (FFF) bereits in extrem hohe Massenbereiche vorzudringen vermag und selbst Teilchen im oberen µm-Bereich trennt. Mit der Kapillartechnik wurde jeweils die chromatographische Auflösung, mit den Kopplungstechniken die Leistungsfähigkeit verbessert. Durch das apparative Einbeziehen der übrigen Analysenschritte, besonders der Probenvorbereitung, in den chromatographischen Ablauf wurden die *totalen Analysensysteme* (TAS) geschaffen, welche eine drastische Verkürzung der Analysenzeit ermöglichten. Automatisierte TAS eignen sich für repetitive Messungen und sind somit eine Basis für eine immer wichtiger werdende Überwachungsanalytik, die zur Untersuchung von sich verändernden chemischen und biolo-

gischen Systemen benutzt werden kann (vgl. *Chimia* 42 (1988) 183, 234, 344, 384). Diese Überwachungsanalytik ist aber die zukünftige Domäne der Sensoren. Dadurch sind TAS zur Vorhut der Sensortechnologie geworden.

Um aus einem TAS ein Sensorsystem zu kreieren, bedarf es noch eines weiteren Entwicklungsschrittes: der *Miniaturisierung* des instrumentellen Designs. Damit ist bereits ein Charakteristikum der Sensoren erwähnt; man erwartet von einem Sensor, dass er klein ist. Der Sensor ist im übrigen ein Messfühler mit der Fähigkeit, physikalische, chemische oder biologische Reize wahrzunehmen und in übertragbare, das heisst in elektrische, optische etc. Impulse umzuwandeln. Ein Sensorsystem besteht daher aus dem eigentlichen *Sensor*, einem *Transducer* und einem *Analysator/ Prozessor*, der über eine leitende Schaltung mit dem Transducer verbunden ist (Fig. 3). Somit wird auch die nahe Verwandtschaft

zu den Überwachungsmonitoren (TAS) deutlich.

In Fig. 2 ist das von uns vermutete Potential – im Sinne der analytischen Bedeutung, aber auch der Anteilgrösse am Instrumentenmarkt – durch die Fläche des gezeichneten Feldes angegeben. Die quantitative Schätzung ist subjektiv und spiegelt eigene Erfahrungen in der chemisch-industriellen Applikation wider.

Die hier skizzierten Entwicklungen haben aber nicht nur die Chromatographie bereichert und die ihr anverwandten Methoden wie «Flow Injection Analysis» (FIA), *Kapillarzonenlektrophorese* (CZE) und FFF, sondern sie beeinflussten darüber hinaus die gesamte Instrumentalanalytik. In der Tat ist die Chromatographie zum Mutterschoss allgemeiner instrumentalanalytischer Sprosse geworden. Deshalb sind in Fig. 2 auch FIA, CZE und FFF berücksichtigt, obwohl sie sich von der Chromatographie dadurch unterscheiden, dass die analytischen Untersuchungen in Einphasensystemen (nur eine mobile, aber keine stationäre Phase) vollzogen werden und so die Trennungen nicht auf der Stoffverteilung zwischen zwei Phasen, sondern auf nicht-chromatographischen Prinzipien beruhen.

Die anschaulich gemachte Aufteilung in viele Sparten ist zugleich ein Zeichen der Anpassungsfähigkeit der Chromatographie an die Bedürfnisse der modernen analytischen Messtechnik, aber auch ein solches potentieller Schwachstellen wie etwa der nicht unbegrenzten chromatographischen Auflösung, die ja kaum noch wesentlich über die bisher erreichte Zahl von 10<sup>5</sup> Trennstufen hinauswachsen kann, während sich mit der CZE diese Limite um mindestens eine Grössenordnung überschreiten lässt und ein für Trennprozesse günstigeres Flussprofil (elektroosmotischer Fluss) erzeugt wird als es der durch konventionelle Pumpen produzierte hydrodynamische Fluss zu bieten vermag.

Parallel zur Entwicklung neuer chromatographischer und anverwandter Technologien wurden neuartige Detektionssysteme geschaffen. Vielfach fanden solche Detektoren Verwendung als Messfühler (Sensoren) unabhängig von vorgängigen Trennmethode, so beispielsweise der Flammionisationsdetektor (FID) bei der Überwachung von Schadstoffen in der Luft. Die Einflüsse der Chromatographie sind weithin spürbar, und sie haben auch die Entwicklung der Sensortechnologie geprägt.

Um diese einschneidende Wirkung der Chromatographie zu erklären, müssen wir auf deren Grundlagen zurückblicken. Wie schon angedeutet, sind die modernen Chromatographen modulare Messinstrumente, in denen die chromatographische Säule als wichtigstes Modul mit einem Detektor als zweites und einer Pumpe als drittes Modul verbunden ist. Ein TAS ist eine logische Fortführung dieser Konzeption. Das Typische solcher Verbundsysteme ist, dass der analytische Vorgang in einem

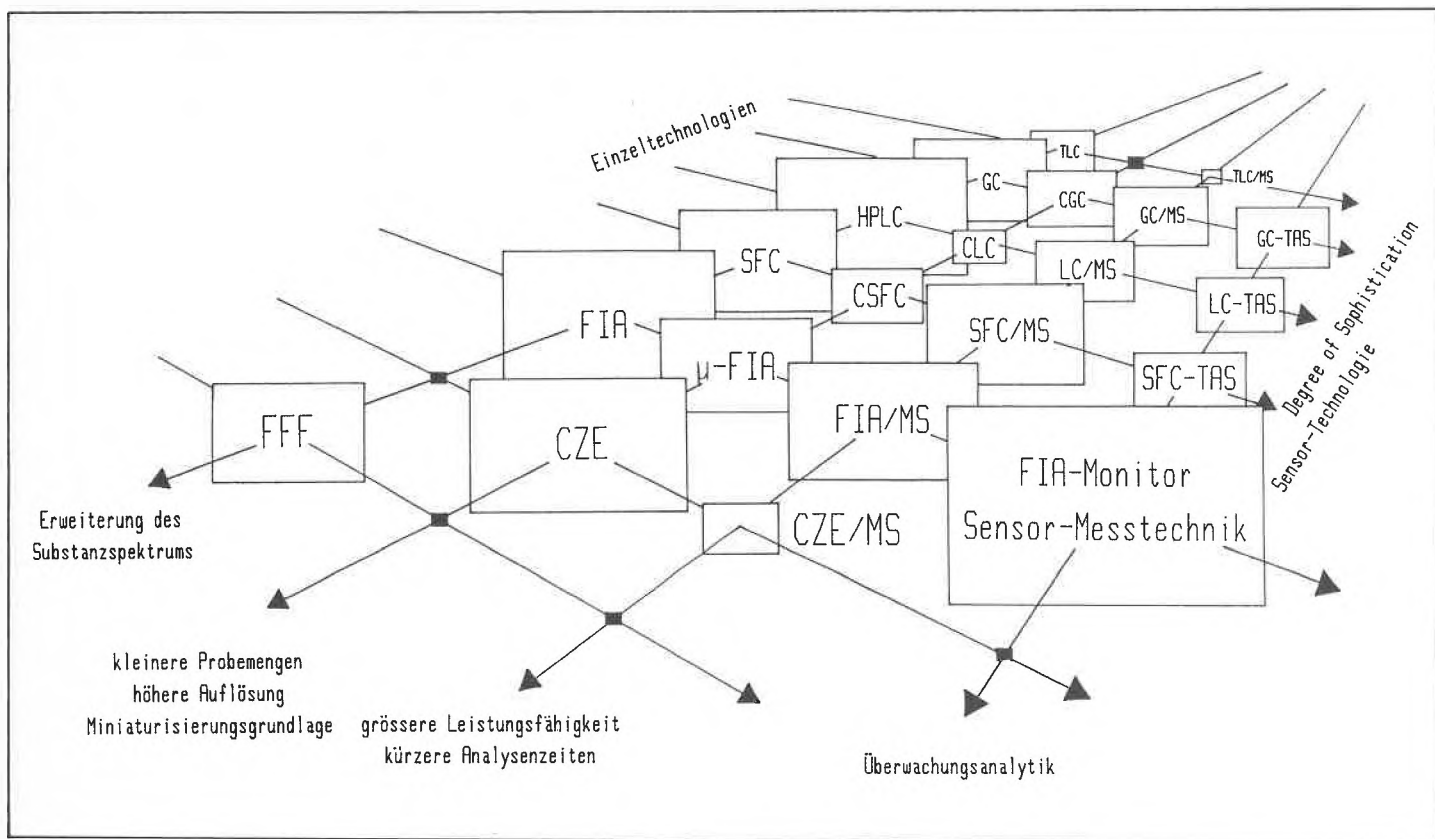


Fig. 2. Chromatographische Entwicklungstendenzen und ihre Ziele. Es lassen sich konservative Richtungen (Erweiterung des Substanzspektrums) und progressive (z. B. grössere Leistungsfähigkeit durch gekoppelte Systeme und Überwachungsanalytik durch totale Analysensysteme) unterscheiden. Eindeutige Fortschritte werden in Richtung Sensortechnologie verzeichnet. TLC: Thin Layer Chromatography; GC: Gas Chromatography; HPLC: High-Performance Liquid Chromatography; LC: Liquid Chromatography; SFC: Supercritical Fluid Chromatography; FIA: Flow Injection Analysis; FFF: Field Flow Fractionation; CZE: Capillary Zone Electrophoresis; MS: Mass Spectrometry, steht hier symbolisch für alle anderen mit Chromatographie gekoppelten Techniken; TAS: Total Analysis System.

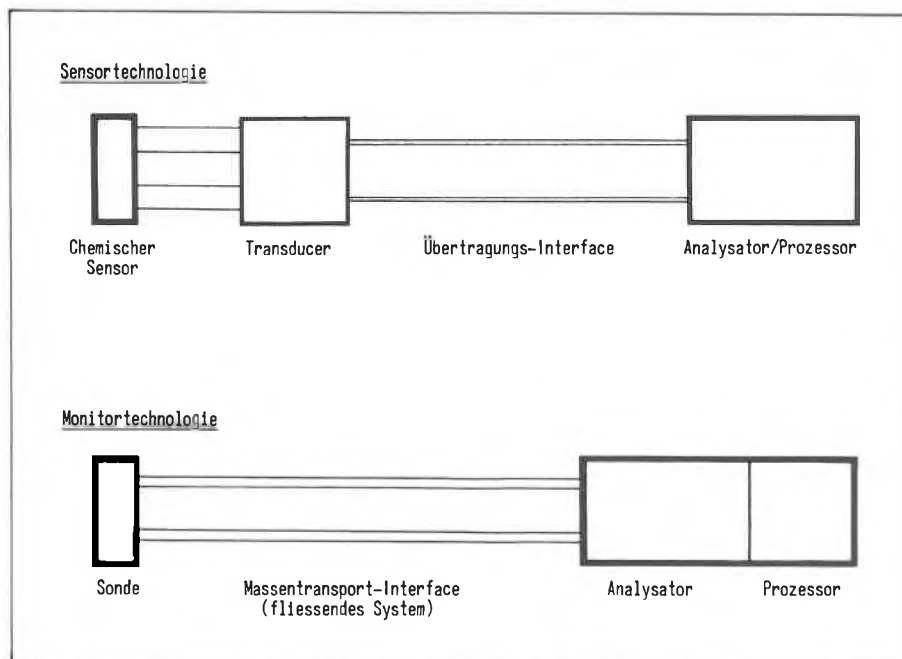


Fig. 3. Gegenüberstellung von Sensor- und Monitortechnologie.

fließenden System stattfindet und das Messresultat als Transientensignal erhalten wird (vgl. *Chimia* 41 (1987) 202, 300). Diese Zusammenhänge sowie Entwick-

lungstendenzen sind in Fig. 4 dargestellt. Die drei apparativen Pfeiler der chromatographischen Technik sind: die Säule, die Pumpe als Instrument des «Liquid Hand-

lings», der Detektor; sie symbolisieren die Stofftrennung, die Analytik in fließenden Systemen bzw. den Stoffnachweis. Diese apparativen Kernkomponenten sind in der Entwicklungsgeschichte der Chromatographie schrittweise sehr verbessert worden und haben in der Kombination den Erfolg der Chromatographie ausgemacht. In Zeiten, in denen die Pumpentechnologie noch zu wünschen übrigliess, wurden deren Schwächen durch die damaligen relativen Stärken der Säule und der Nachweismethoden ausgeglichen; fehlte es an der Säule, wurden die Nachteile durch neue Pumpen und Detektoren kompensiert; vermisste man gewisse Detektionseigenschaften, so gelang es in vielen Fällen das Problem durch Steigerung der Trenneffizienz zu lösen.

Die grossen Fortschritte der Chromatographie wurden zu einer Zeit gemacht, als alle drei instrumentellen Kernmodule noch voll entwicklungsfähig waren und mit den Verbesserungen eines Moduls jeweils ein Niveau erreicht wurde, auf das auch die andern Module früher oder später nachziehen konnten. So wurde der Fluss, erzeugt durch die Pumpe, gemäss der *Van Dempter-Gleichung* der Säule angeglichen, und auch die Durchflusszelle des Detektors wurde dieser Flussrate angepasst, so dass optimale Gesamtsysteme entstanden: «High-

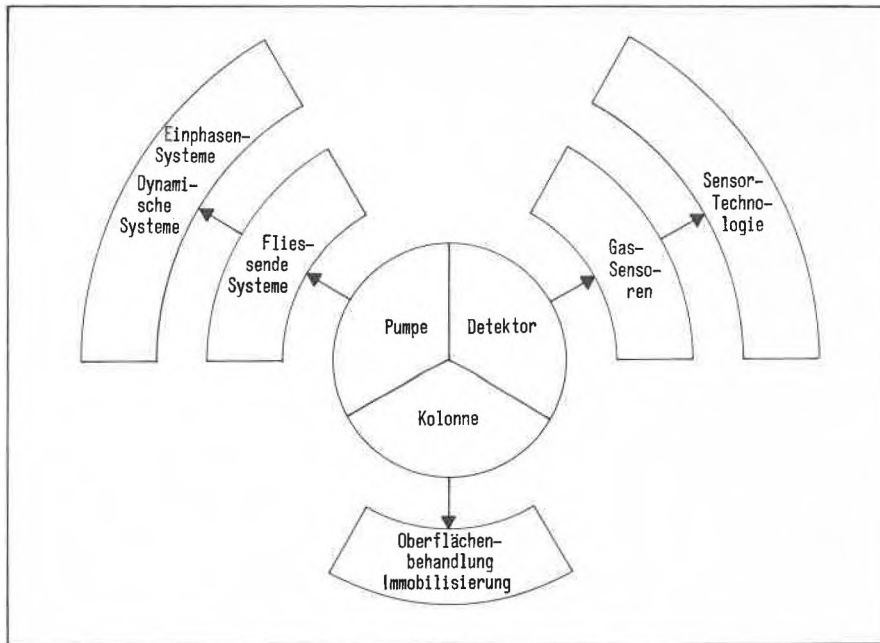


Fig. 4. Die drei Grundpfeiler der Chromatographie als Ausgangspunkte weiterer Entwicklungen.

*Performance LC*» (HPLC) markiert einen Höhepunkt.

Heute stösst die Säulenteknologie jedoch an die Grenzen der physikalischen Möglichkeiten, und wesentliche Neuerungen sind kaum noch zu erwarten. Im Gegensatz dazu sind der Detektor- und Pumpenentwicklung weiterhin keine Grenzen gesetzt, was bedeutet, dass sie sich von der Säulenteknologie loslösen müssen, sollen die zukünftigen Fortschritte voll zur Geltung kommen. Die Verbesserungen der Instrumentalanalytik bewegen sich also weg von der Chromatographie! Aber wir können aus ihr immer noch sehr viel lernen, und ihr Grundkonzept – der instrumentelle Verbund analytischer Einzelschritte – wird noch lange Zeit Erfolge bringen, in Zukunft eben unter dem Namen Sensortechnologie.

Der selbständig gewordene Detektor – wir nennen ihn jetzt Sensor – und die von der Chromatographie losgelöste Analytik in fließenden Systemen müssen wiederum in einem Verbundsystem zusammenfinden, um optimal eingesetzt werden zu können. Ein Beispiel dafür zeigt Fig. 5. Beim gegenwärtigen Stand der Technik hat die FIA die besten Voraussetzungen: Die chromatographische Säule wird hier durch einen chemischen Reaktor oder ein Manifold ersetzt, die nasschemische Umsetzungen ermöglichen und somit auch Probevorbereitungsprozesse in das FIA-System integrieren können. Leider steht aber die für eine anspruchsvolle FIA notwendige Hardware noch nicht zur Verfügung, und wer sich erfolgreich mit der Sensorentwicklung herumschlagen will, muss entspre-

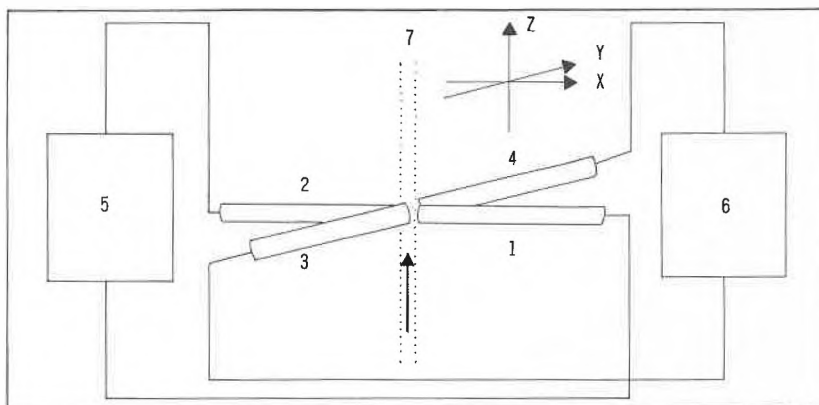


Fig. 5. Fiberoptischer Detektor FOCUS, entwickelt für SFC mit vielfältigem Einsatz in HPLC, FIA etc. (Dr. K Anton, Ciba-Geigy AG, Basel). Der Detektor beruht auf dem On-line-Nachweis (Absorption und/oder Fluoreszenz) in der chromatographischen Kapillare selbst, die wegen der Eigenschaften des mobilen Mediums fokussierend wirkt und daher geringste Intensitätsverluste aufweist. 1: zuführender Lichtleiter; 2: wegführender Lichtleiter (Absorption); 3, 4: Emissions-Lichtleiter (Fluoreszenz); 5: Absorptions-Spektrophotometer; 6: Fluoreszenzdetektor; 7: Detektorkapillare (chromatographische Kapillare).

chende FIA-Systeme selber bauen oder aus käuflichen Komponenten zusammenbauen.

Heute werden noch vorwiegend *physikalische Sensoren* eingesetzt. Sie messen vor allem Temperaturen, Drücke, Durchflüsse und Distanzen. Sie sind bereits zu Massenprodukten geworden und haben zum Beispiel in der Automobilindustrie breite Anwendung gefunden.

Uns interessieren hingegen mehr die analytisch brauchbaren *chemischen Sensoren* sowie die *Biosensoren* als Spezialfall der chemischen Sensoren. Ihr Markt ist noch keineswegs erschlossen und verspricht ansehnliche Umsätze in der näheren Zukunft. Auch den chemischen Sensoren liegt gewöhnlich ein physikalisches Messprinzip zugrunde (Messungen von Temperatur, elektrischer Leitfähigkeit, Lichtabsorption, mechanischen Schwingungen etc.), Veränderungen an ihren Oberflächen führen aber zu chemischen Aussagen, zum Beispiel über die Konzentration einzelner Spezies oder über biologische Aktivitäten. Die Funktion des chemischen Sensors besteht somit in der Transformation einer chemischen Information in ein ableitbares, beispielsweise elektrisches Signal. Dazu muss er eine chemisch oder biologisch selektive empfindliche Schicht aufweisen, die den direkten oder mittelbaren Kontakt zum Messgut herstellt, was meist durch das Anbringen eines chemisch oder biologisch ansprechbaren Systems auf der Oberfläche des physikalischen Sensors erreicht wird. Bei der Herstellung von chemischen Sensoren ist diese *Immobilisierung* von chemischen (z. B. Liganden) oder biologischen Komponenten (Enzyme, Antikörper, Zellen etc.) der wesentliche Schritt. Solche Oberflächenbehandlungen kennen wir aber schon aus der Chromatographie, wo die Kapillarwände mit immobilisierten Trennflüssigkeiten bedeckt werden oder Substanzen an der Oberfläche von Packungsmaterialien gebunden werden. Wiederum kann die relativ junge Sensortechnologie auf vielerlei Erfahrungen der Chromatographie aufbauen.

Chemische Sensoren und Biosensoren werden mit wenigen Ausnahmen (z. B. Glucosesensor) kaum jemals Massenprodukte, wie es die physikalischen Sensoren sind, aber ihr Einsatz in der Biotechnologie und Verfahrenstechnik, um nur zwei Beispiele zu nennen, kann für den wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Erfolg ausschlaggebend werden.

Nun möchte man chemische Sensoren und Biosensoren für den direkten Einsatz im Messgut zur Verfügung haben, um Analysen rasch, empfindlich und selektiv durchzuführen. Da sich aber hierbei die Randbedingungen stark ändern können, und es auf die Reproduzierbarkeit der Messung und die Lebensdauer des Sensors ankommt, müssen Kompromisse eingegangen werden, um simultan die Probleme zu lösen, welche die konventionelle Analytik durch die vom Nachweis abgesonderten, aber zeitaufwendigen Probenahmen,

Proben Transporte, Probenvorbereitungen und Trennverfahren zu bewältigen sucht.

Mit andern Worten: Der chemische Sensor ist nur so gut wie die damit verwendete Messtechnik. Ergo sollte die Entwicklung der chemischen Sensoren Hand in Hand mit der Entwicklung der entsprechenden Messtechnik vorgehen. Zusammen bilden Sensor und Messtechnik ein Sensorsystem, in dem der eigentliche Messfühler (Sensor) nur eine austauschbare Komponente ist. Eine gute Grundlage für ein derartiges Gesamtsystem ist die Analytik in fließenden Systemen. Deshalb glaube ich, dass die FIA die Bedeutung erlangen wird, die ihr in Fig. 2 zugemessen wurde.

Das FIA-Konzept stellt somit eine zum betrieblichen Einsatz von Sensoren wichtige Messtechnik dar, die für den Erfolg oder Misserfolg der Sensoren in der Industrie entscheidend sein kann. Solcherart wird der Detektor zum eigentlichen Sensor und das fließende System die Matrix, in der einerseits die Probenvorbereitungsschritte in dynamischer Weise vollzogen werden können und andererseits der Sensor aber auch gleichzeitig misst.

Beispiele der Kombination chemischer Sensor/Messtechnik wurden schon vorgestellt (vgl. *Chimia* 41 (1987) 202, 300, 432; 42 (1988) 183, 234, 344, 384). Eine wichtige Klasse von Sensoren entstand durch die Weiterentwicklung von Detektoren, wie sie in der Gaschromatographie üblich sind. Unabhängig von der Chromatographie wurden aber auch andere Gassensoren entwickelt, z. B. der Wasserstoff- und der Methansensor.

In den letzten Jahren ist bereits eine Reihe von optischen Sensoren, sogenannte Optoden oder Optroden, kommerzialisiert worden. Andere Sensoren basieren auf

dem Prinzip der ATR-Spektroskopie («Attenuated Total Reflectance»), also auf der Totalreflexion des Lichts an Grenzflächen von Stoffen unterschiedlicher optischer Dichte, und man versucht, neben den bekanntesten Anwendungen im IR-Bereich die VIS- und UV-Spektralbereiche zu erschliessen. Die neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet der Faseroptik und der damit verbundene Effekt der «Evanescence Waves» unterstützen diese Anstrengungen. In der Schweiz wird das Gebiet vor allem von Prof. *Werner Lukosz* an der ETH Zürich bearbeitet.

Auch auf dem Prinzip der Schallwellenübertragung (akustische Wellen, Phononeneffekte) wurden Sensoren konzipiert. Sie enthalten Piezokristalle oder «Surface Acoustic Wave» (SAW)-Detektoren, deren Oszillationen durch Oberflächenanlagerungen verändert werden, woraus quasi massenspezifische Informationen erhältlich sind. Ein Pionier auf diesem Gebiet ist Prof. *Simon Middelhoeck* an der Technischen Universität Delft.

Empfindliche Temperaturmessungen und Immobilisierung chemisch oder biologisch aktiver Substanzen (z. B. Enzyme) führen zu Thermistoren, deren Signale nicht nur eine allgemeine physikalische, sondern auch spezifisch chemische Aussagen ermöglichen. Solche Systeme werden von Prof. *Klaus Mosbach* an der Universität Lund untersucht.

Die Schweiz ist vor allem durch die Forschungsarbeiten von Prof. *Wilhelm Simon* an der ETH Zürich zu einem Entwicklungszentrum für *ionenselektive Elektroden* (ISE) geworden, aber auch die Industrie beschäftigt sich vielfältig mit der Sensortechnologie. Auf der Basis von Halbleiterstrukturen werden «Field Effect Transi-

stors» (FET) in den Varianten CHEM-FET, ISFET, MOSFET etc. gebaut. Richtungsweisende Beiträge kommen von Prof. *Nico F. de Rooij* an der Université de Neuchâtel.

Verlockend ist es, die Spezifität und Empfindlichkeit biologischer Systeme, insbesondere von Biokatalysatoren (Enzymen) auszunützen. So werden noch und noch Enzymelektroden und BIOFETs entwickelt. Kommerzielle Enzymelektroden gibt es zur Bestimmung von Glucose, Aminosäuren, Penicillin, Kreatinin, L-Cystein, Insulin etc., aber auch einfacher Moleküle wie Acetaldehyd und Nitrat. Den Anwendungsmöglichkeiten solcher Biosensoren scheinen kaum Grenzen gesetzt zu sein, und dem Ideenreichtum für neue Projekte nichtsdestoweniger. Herausragend sind die Arbeiten von Prof. *George G. Guilbault* an der University of New Orleans und von Prof. *Isao Karube* am Tokyo Institute of Technology (vgl. *Chimia* 42 (1988) 267 und 306).

Lebende Zellen tragen eine relativ grosse elektrische Ladung und unterscheiden sich somit von toter Materie. Im Kontakt mit Platinelektroden erzeugen lebende Zellen einen messbaren elektrischen Strom, wenn sie bestimmten chemischen Einwirkungen ausgesetzt sind. Gelingt es, mittels Biosensoren in Fermentationsbrühen den Nährstoffverbrauch oder das Verhalten der Biomasse oder die Bildung erwünschter Produkte zu kontrollieren, so kann dem Biotechnologen ein sehr wertvolles Hilfsmittel an die Hand gegeben werden.

Die Sensortechnologie wird auf mehreren Gebieten bald eine ähnliche Bedeutung erlangen wie die Chromatographie im heutigen Laboratorium des Analytikers.

#### Reports from Conferences:

## From Biological Activity to Structure



### A Seminar on Chemistry of Biologically Active Compounds and Modern Analytical Methods

Im Grenzbereich der klassischen Disziplinen Physik, Chemie und Biologie hat sich ein interdisziplinärer Zweig der Analytik etabliert, der für das molekulare Verständnis bio-organischer Vorgänge äusserst interessante Aufschlüsse zu liefern vermag. In den letzten Jahren entwickelte er sich ausserordentlich dynamisch und brachte neue Methoden und Verfahren hervor, die im Handkehrum zu unentbehrlichen Forschungswerkzeugen geworden sind. Ein Verlangsamten dieser Entwicklung ist nicht abzusehen. Diesbezügliche

Leistungen der NMR-Spektroskopie sind bereits etwas bekannter als diejenigen der Massenspektrometrie. Sie bietet heute eine breite Palette neuer Anwendungsmöglichkeiten, die auch für den Synthetiker von Bedeutung sein können.

Im Rahmen der vom Schweizerischen Chemiker-Verband (SchV) organisierten Tagung «From Biological Activity to Structure» (Interlaken, 5.–7. September 1988) wurde daher versucht, ausgewählte Teilbereiche der modernen Analytik umfassend und auch für den Nichtspezialisten

verständlich darzustellen. Berücksichtigt sollte sowohl die methodische Entwicklung als auch die Anwendung vielversprechender Techniken in diversen Forschungsprojekten werden. Diese keineswegs leichte Aufgabe wurde von den vier eingeladenen Referenten mit je drei Hauptvorträgen in begeisternder Weise gemeistert:

Prof. *Richard M. Caprioli*, Medical School, Analytical Chemistry Center, University of Texas, Houston: «Analyses of Dynamic Biological Processes Using Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry (FABMS)»: 1) Basic Concepts of FABMS and Practical Considerations; 2) Continuous-Flow Fast Atom Bombardment for Following Biological Reactions; 3) Coupling Chromatographic Techniques with FABMS for the Structural Analysis of Biological Compounds.

Prof. *Howard R. Morris*, Department of Biochemistry, Imperial College of Science

and Technology, London: «Application of Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry to Molecular Biology»: 1) Strategies for Structure Elucidation: Pre-Purification/Bioassay FABMS, Fast Atom Bombardment Mapping, Biopolymer Sequencing (Peptides and Carbohydrates, Neuropeptides, Recombinant Proteins), Nucleotide Probe Generation, C-Terminal Analysis, Ragged Ends, Classical Methods; 2) Post-Translational Modification: Activation-Deactivation Processing via Glycosylation, Phosphorylation, S-S Bridge Formation, New Methods of Analysis; 3) Research Studies in Molecular Biology: From Activity to Structure and Back, Membrane and Serum, Glycoproteins, Receptors Lymphokines, Morphogens, Differentiation Inducing Factors, Structure-Activity Relationships.

Prof. H. Wolfgang Steglich, Institut für Organische Chemie, Universität Bonn: «Fungi as Guide to New Biologically Active Compounds»: 1) Some Chemical Phenomena of Mushrooms and Toadstools; 2) Antifungal Compounds from Fungi; 3) Slime Moulds, Neglected Organisms with an Interesting Chemistry.

Prof. Dudley H. Williams, University Chemical Laboratory, Cambridge (UK): «Peptide Defense Secretions (from Microorganisms to Vertebrates)»: 1) Structure Elucidation, and a Molecular Basis of Activity, of Antibiotics of the Vancomycin Group; 2) Structure Elucidation of Unusual Peptide Toxins; 3) A Novel Series of Peptide Antibiotics from a Vertebrate.

Ausserdem wurde einer beschränkten Zahl von Seminarteilnehmern ermöglicht, kürzere Vorträge zur Diskussion zu stellen. Es waren dies:

Prof. Urs Peter Fringeli, Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien und Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich: «Structure-Activity Relationships in Biomembranes Investigated by Infrared-ATR-Spectroscopy».

Dr. Erich Hochuli, F. Hoffmann-La Roche & Co AG, Basel: «Genetically Designed Affinity Chromatography Using a Novel Metal Chelate Adsorbent».

Dr. Thaiya Krishnamurthy, US Army Chemical Research, Development and Engineering Center, Aberdeen Proving Ground: «Identification of the Active Site in a Neurotoxic Snake Venom by Affinity Labelling and Tandem Mass Spectrometry Technology».

PD Dr. Joachim Vater, Institut für Biochemie und Molekulare Biologie, Technische Universität Berlin: «Lipopeptides, an Interesting Class of Microbial Secondary Metabolites».

Die Vorträge werden demnächst in einem Sammelband publiziert: U.P. Schlunegger (Ed.), *Biologically Active Molecules: Identification, Characterization, and Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin (1989).

Urs Peter Schlunegger

### Reports from Conferences:

## Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR)



Beziehungen zwischen der molekularen Struktur eines Stoffes und deren biologischen Effekten werden schon seit langem untersucht. Die Arbeitsmethodik hatte in den Anfängen viel gemeinsam mit jener der Physikalischen Organischen Chemie: Das semiepirische Vorgehen von Louis P. Hammett, bekannt als Konzept der «Linear Free Energy Changes», ist und bleibt eine der Grundlagen. Allerdings haben sich Hammett und seine Nachfolger mit den Strukturabhängigkeiten von gut definierten physikalischen Stoffeigenschaften befasst; ein Schritt zu den biologischen Eigenschaften brauchte noch etwas mehr Empirie und insbesondere auch etwas Mut. Der wesentliche Impuls kam in den 60er Jahren von Corwin Hansch vom Pomona College in Claremont, California. Er hat versucht, biologische Aktivitäten mit einem Deskriptor der Hydrophobizität – der von den Verteilungskoeffizienten abgeleiteten «Hydrophobizitätskonstante  $\pi$ » – zu korrelieren und war dabei in sehr vielen Fällen erfolgreich. Die Erweiterung auf Deskriptoren anderer Eigenschaften (Reaktivität der funktionellen Gruppen, sterische Eigenschaften etc.) lag nahe. Dazu reichten jedoch die einfachen statistischen Methoden nicht mehr, und die Entwicklung des Gebietes ging immer schneller über zur statistischen Modellierung und zu multivariaten Methoden wie Faktorenanalyse, Clustering usw. Die Möglichkeiten der Konformationsanalyse, die heute mit der PC-Software durchaus realistisch ist (sogar für einen akzeptablen Anschaffungspreis), werden selbstverständlich rege ausgenutzt. Das «Quantitative» an diesem Vorgehen wurde hoch gewichtet, und die ursprüngliche Arbeitsmethodik der QSAR scheint sich nun zu einer eigenständigen Disziplin zwischen Arzneimittelchemie, physikalisch-organischer Chemie, mathematischer Statistik und Informatik zu entwickeln.

Man erwartet von ihr erstens ein sicheres Vorgehen bei der Entwicklung neuer Arznei- und anderer biologisch aktiver Stoffe. Zweitens bietet sie interessante Möglichkeiten für Prognosen, insbesondere in der Umwelttoxikologie. Und nicht zuletzt erwarten wir – Biologen – auch gewisse Aussagen über das untersuchte biologische System, zusammen mit einer «Klassierung» der biologisch aktiven Stoffe einer gewissen Stoffgruppe.

Nun hat das Europäische QSAR-Symposium zum siebten Mal (in zweijährigen Abständen) getagt, diesmal in der Schweiz, in Interlaken (5.–9. September 1988). «Eu-

ropäisch» kann dieses Symposium immer noch heissen: 85% der etwa 220 Teilnehmer kamen aus west- und osteuropäischen Staaten, die restlichen aus den USA, aus Japan, Israel und China. Die Organisation übernahm PD Dr. J.-L. Fauchère von der ETH Zürich; als Hauptverantwortlicher wurde er im Organisationskomitee von den Vertretern der Basler Pharmaindustrie, der Université de Lausanne und der ETH Zürich unterstützt.

Das Programm – es bestand aus Vorträgen und Posters – widerspiegelte das QSAR-Gebiet mit seinen Erfolgen, Entwicklungen, offenen Fragen, Tücken, Bestrebungen und Problemen wohl sehr gut.

Eines der wichtigen Themen des Symposiums, umschrieben durch «dreidimensionale Struktur der Liganden», wurde bereits im Inauguralvortrag von Yvonne Martin von den Abbott Laboratories (USA), Autorin eines bekannten Fachbuches, vorgestellt. Das Thema zog sich durch das ganze Symposium; auch die umfangreiche Computer- und Software-Ausstellung wurde weitgehend darauf ausgerichtet. Es hat sich herausgestellt, dass die Modellierung der Molekülstruktur in QSAR noch keinen festen Boden besitzt: In den meisten Fällen kann man zwar die räumliche Struktur des Liganden darstellen, nicht jedoch die der komplementären Bindungsstelle auf einem Makromolekül. Durch die rasche Entwicklung der Klonierungstechnik kann dieses Problem bald überwunden werden: Schon heute ist die primäre Struktur einiger Rezeptoren bekannt. Gegenwärtig zielt deshalb die Computer-Modellierung auf Voraussagen, und das nicht nur der strukturellen, sondern auch z. B. der metabolischen Eigenschaften von potentiellen Pharmaka. Ob man es gerne sieht oder nicht: Die Expertensysteme (d. h. Software, die als Hilfsmittel für Fachleute entwickelt wurde und Spezialkenntnisse des Problems voraussetzt) gewinnen bei der Lösung dieser Probleme immer mehr an Bedeutung. Dies wurde in mehreren Symposiumsbeiträgen dokumentiert.

Das «klassische» Vorgehen, d. h. die Anwendung der Hansch-Gleichung und die sogenannte Korrelationsanalyse, hat jedoch unter den QSAR-Methoden immer noch einen hohen Stellenwert. Eine Sitzung wurde den dazu benötigten Deskriptoren der physiko-chemischen Eigenschaften gewidmet. Hier ist ein interessanter Trend ersichtlich: Immer mehr Parameter werden aus den strukturellen Modellvorstellungen abgeleitet und als Ergänzung

(oder sogar Ersatz) der ursprünglichen empirischen Parameter eingesetzt. Wo die Grenzen dieses Vorgehens liegen, ist fraglich. Es ist aber klar, dass z. B. die in dieser Sektion präsentierte Parametrisierung der «molekularen Form» (molecular shape) mit nur experimentellen Daten nicht hätte erreicht werden können. Das Vorgehen scheint seine Berechtigung zu haben.

Eine weitere Stütze der Struktur-Aktivitätsstudien ist die Interaktion zwischen dem Pharmakon und einem Rezeptor selbst. Auch hier übernimmt der Computer eine wichtige Rolle, nicht nur bei der Darstellung der sterischen Voraussetzungen, sondern auch bei der komplexeren Analyse der Interaktionskinetik. Das Symposium hat dazu in einer Sitzung und in mehreren Posters interessante Beiträge gebracht. Als positiv muss man betrachten, dass durch die Computer viele «wilde Modelle», die bloss auf subjektiven Vorstellungen und auf dem berühmt-berüchtigten «wishful thinking» beruhten, eliminiert wurden. Das Negative dazu: Die experimentelle und auch thermodynamische Basis treten immer mehr in den Hintergrund. Die Dynamik des eigentlichen biologischen Systems (Konformationsänderungen des Rezeptors infolge der Interaktion, Signaltransduktion, Aktivierung der «Second messenger»-Systeme, Transformation des Effektors usw.) wird in den QSAR-Studien noch kaum berücksichtigt.

Im allgemeinen wurden bei diesem Symposium die Pharmaka nicht nach ihrer generischen Zugehörigkeit besprochen. Biologisch aktive Peptide bildeten hier eine Ausnahme, weil sich diese Gruppe von den anderen wesentlich unterscheidet, vor allem durch die Flexibilität ihrer Moleküle. Auch hier war jedoch das Durchdringen ähnlicher methodischer Vorgehen wie bei anderen Stoffgruppen ersichtlich. Präsentiert wurden Beiträge, die sowohl topologische Analysen als auch Korrelationsanalysen als Mittel benützt hatten. Die letzte Sektion war der Entwicklung neuer QSAR-Methodik gewidmet und weiter einigen wenig konventionellen Gebieten, auf denen QSAR benützt werden kann: Riechstoffe und Umwelttoxikologie.

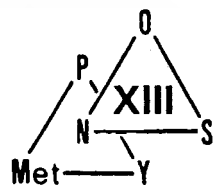
*Corwin Hansch*, der eigentliche Vater des Gebietes, feierte dieses Jahr seinen 70. Geburtstag. Die Organisatoren haben dies als Anlass zur Veranstaltung einer «Hansch-Session» genommen. Sie bestand aus vier Vorträgen: einem amerikanischen und einem europäischen Blick auf QSAR, präsentiert von *C. Unger* (Syntex Research, Palo Alto, CA) und *J. C. Dearden* (Liverpool Polytechnic, England), dem Vortrag des Schweizer *K. Müller* (Hoffmann-La Roche, Basel: «Structural databases and computer modelling in pharmaceutical research»), und einem Vortrag von *Hansch* selbst. Der feierliche Rahmen passte sehr gut zum wissenschaftlichen

Wert der Sitzung: Die Beiträge waren auf einem sehr hohen Niveau und wurden auch mit regem Interesse aufgenommen.

Die Organisation durch den Hauptverantwortlichen und allen, die daran beteiligt waren, wurde allgemein gelobt. Es hat sich erneut gezeigt, dass Interlaken mit seinem Kongresszentrum (CCCI) ein sehr günstiger Ort für solche Treffen ist. Es stellt sich jedoch die Frage, ob diese QSAR-Symposien tatsächlich im kurzen zweijährigen Rhythmus abgehalten werden sollen. Dazu kommt, dass auch die Amerikaner ein ähnliches, zeitlich alternierendes QSAR-Symposium durchführen; das nächste soll von *W. Dunn* (University of Illinois) im Jahre 1989 in Chicago veranstaltet werden. Es ist zu befürchten, dass zu häufige Veranstaltungen dieser Art zu Ermüdungserscheinungen (wie z. B. Wiederholungen der Themen) beim «harten Kern» der Teilnehmer führen können. Einen befriedigenden Modus für die Zukunft sollten sich die Organisatoren aus den beiden Kontinenten noch einfallen lassen.

Die Beiträge des Interlakener Symposiums werden in Buchform – *J.-L. Fauchère* (Ed.): *Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR) in Drug Design* – demnächst durch *Alan R. Liss Inc.*, New York, publiziert.

Vladimir Pliska



Reports from Conferences:

## Heterocyclic Chemistry

From 26th to 28th September 1988 the XIIIth European Colloquium on Heterocyclic Chemistry was held in Fribourg (Switzerland). The origin of the European Colloquium traces back to 1974, when Professor *A. Maquestiau* organized for the first time a «Colloque de Chimie Hétérocyclique» at Mons (Belgium). The enormous success of this meeting encouraged the organizers, and particularly Professor *R. Jacquier* (Université de Montpellier) to hold a series of annual meetings in different places of the French speech area. The Colloquium, to which in the early years mainly French and Belgian chemists working in the large field of heterocyclic chemistry participated, grew gradually to European dimensions, as indicated by the nationality of both lecturers and participants. Therefore, for the first time in 1984 a place outside of the French speech area, namely Kaiserslautern in the Federal Republic of Germany, was elected as the meeting place for the 10th European Colloquium. As in 1987, the eleventh International Congress of Heterocyclic Chemistry was held in Heidelberg, the scientific committee of the

European Colloquium considered convenient to slow down the yearly sequence, particularly taking into account that the European Colloquium has obtained meanwhile an international character beyond the frontiers of Europe.

For the first time since the origin of the European Colloquium, a Swiss University has been chosen as the meeting place for more than 320 participants hailing from 25 different countries who attended the lectures given by 13 invited speakers.

The vast extension of the field of heterocyclic chemistry nowadays may justify the question whether the title of the symposium meets the necessity of chemists working in university or industry laboratories of keeping abreast of the progress on their speciality.

Actually, what are heterocyclic compounds? From the semantic point of view the definition allows to include not only all cyclic organic compounds in which one or more heteroatoms are bound covalently to carbon atoms as members of a ring (i. e. epoxides, dioxolanes, macrolides, etc.) but also non-cyclic compounds with strong in-

tramolecular hydrogen bonds (like acetylacetone, alizarine, etc.) as well as all metal chelates of both cyclic and non-cyclic ligands. Even though the definition of heterocyclic compounds is arbitrarily restricted to unsaturated systems only and, particularly to «heteroaromatic» ones, the number of different types of compounds is so large, that any attempt to review them is condemned to disregard much more than it can take into consideration. On the other hand, a great number of heterocyclic compounds are useful intermediates or reagents in synthetic organic methodology, even though the employed substrates and the target products are not heterocyclic in the conventional sense.

Thus, the purpose of the Colloquium was to present an anthology of topics which, in broad connection with heterocyclic chemistry, might be of interest to a large number of chemists beyond the limits of their specialities.

Beginning the Colloquium, *Albert Eschenmoser*, from the ETH Zürich, presented a brilliant talk on the origin of apparently complex organic molecules, like corrinoids, which were probably formed under prebiotic conditions in an amazing straightforward manner. A decisive role in the prebiotic synthesis of a great number of basic molecules of living organisms seems to be played by the  $\alpha$ -

aminonitriles, whose particular reactivity under anaerobic conditions opens up new insights into the mechanisms of chemical evolution. In the second part of his talk, *Eschenmoser* showed on the basis of conformational analysis, that D-2-deoxyribose predetermines the helical shape of nucleic acid molecules, which is subsequently stabilized by base-pairing. Hexoses, although more straightforward accessible under prebiotic conditions, do not meet the requirements for the formation of a helical backbone.

*José Barluenga*, from the University of Oviedo (Spain), demonstrated the applicability of 1- and 2-azabutadienes in the synthesis of five-, six-, and eight-membered heterocycles. Particularly, both neutral and electron-deficient 2-azabutadienes react rapidly, in a [4 + 2]-fashion, with several dienophiles yielding the corresponding cycloadducts. In the scope of this work, the synthesis of 2-amino-1,3-butadienes and their ability to act as dienes in Diels-Alder reactions has been also explored.

*Mikael Begtrup*, from the Technical University of Denmark at Lyngby, reported on newly developed methods for introduction of substituents at nitrogen and carbon atoms of five-membered aza-heteroaromatics in view to mono- and regio-selectivity. The methods involve application of activation and of assistant groups for direction and protection. Activation can be achieved in the most cases by the use of quaternary azolium ions and azol-*N*-oxides as reactive intermediates.

*Edward C. Taylor*, from the Princeton University, stressed the synthetic versatility of the intramolecular Diels-Alder reaction applied to 1,2,4-triazines as the azadiene component. These reactions are characteristic of what has been termed the inverse electron demand Diels-Alder reaction where incorporation of electronegative nitrogen atoms into the azadiene system lowers the frontier orbital energy of the diene to such an extent that the normal pattern of Diels-Alder reactivity is reversed, and the diene now undergoes cycloaddition more readily with electron-rich dienophiles. Thus, manifold structures of the furo-, thieno- and pyrrolo-pyridine and -pyrimidine types are readily accessible by this methodology.

A masterpiece of high-performance research work at the chemical industry was presented by *Abul Iqbal* from Ciba-Geigy AG in Marly. He discussed in detail the various synthetic routes of access, mechanistic aspects of formation, and chemical reactivity of 1,4-diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole (DPP) derivatives, a novel class of heterocyclic pigments which since its rediscovery in 1983 has promptly got a prominent position among commercially established classes of artificial pigments.

The second day of the Colloquium was opened by *T. Ross Kelly*, from Boston College, Chestnut Hill MA (USA), with a contribution to the design and synthesis

of artificial enzymes. In the light of two examples (a heteroatom-containing macrocycle as host for uric acid and a model compound for catalysis of amide-bond formation) *Kelly's* talk provided evidence of the imaginative and laborious work necessary in order to approach biocatalysis by tailored synthetic molecules.

The next speaker, *David N. Reinhoudt*, from the University of Twente in the Netherlands, showed that macroheterocyclic molecules can be used to organize the binding sites required for selective molecular recognition and/or molecular catalysis. *Reinhoudt's* talk met in suggestive way the increasing interest in the selective complexation of neutral molecules. Based on X-ray analysis of solid complexes and NMR spectroscopy in solution it can be shown that hydrogen bonding of host to guest and/or vice versa determines the structure, and very likely also the stability of complexes between neutral molecules. Novel synthetic methodology has been designed in order to enhance the thermodynamic stability of such complexes either introducing intraannular acidic groups in the molecular cavity or using metallamacrocyclic hosts in which a «soft» cavity is combined with a «hard» macrocyclic moiety.

With a harmonic combination of eloquence and colourful – nearly artistic – molecular designs the auditory was introduced by *Klaus Müller*, from Hoffmann-La Roche & Co AG in Basel, into the use of two complementary novel force field methods, namely RIMG (Roche Interactive Molecular Graphics) and MOLOC (MOdeling on LOW-Cost terminals), for computer-assisted molecular modeling of complex heterocyclic structures. The accuracy of these methods was illustrated by the conformational analysis of several natural compounds and macrolactams.

*Jean-Pierre Sauvage*, from the Université Louis Pasteur in Strasbourg, described an ingenious approach to the synthesis of catenands via template synthesis of the corresponding metal chelates (so-called catenates)<sup>[1]</sup>. Thus, different examples of interlocking of molecular threads using the complexing properties of 1,10-phenanthroline derivatives incorporated in a crown-ether ring were given, and their physical properties discussed.

A different type of macropolycyclic compounds was presented by *J. Fraser Stoddart*, from the University of Sheffield. The new compounds are accessible by a series of repetitive highly diastereoselective Diels-Alder reactions of furanoid intermediates, which finally leads to the closure of a macrocycle composed of twelve fused hexagonal rings. Such kind of compounds are potential precursors of a whole new series of exotic hydrocarbons such as [12]collarene, [12]cyclacene, and [12]beltene whose names are illustrative of the shapes of the corresponding molecules.

The last session of the Colloquium was dedicated to the methodology of enantio-

selective reactions both from the point of view of the synthesis of heterocyclic natural products and of the use of optical active heterocyclic reagents, in general. *Ottorino De Lucchi*, from the Università di Sassari in Italy, pointed out the usefulness of the self-induced asymmetric oxidation of sulfides as a way to prepare optically active reagents.

Then, *Dieter Enders*, from the Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (FRG), reported on the large-scale preparation of a variety of enantiomerically pure chiral auxiliaries derived from (*S*)-proline and bearing bulky side-chains at the pyrrolidine moiety. In the closing lecture, *Ekkehard Winterfeldt*, from the Universität Hannover (FRG), presented with his habitual sprightly temperament the synthesis of different piperidine alkaloids isolated from the South-American frog *Histrionicus dendrobates*. Steric control of the key step of these syntheses allows to obtain both spiroperidine derivatives of the histrionicotoxine type as well as perhydroquinoline structures which are characteristic for the pumiliotoxines.

The Colloquium<sup>[2]</sup> was further enlivened by poster sessions in which 133 contributions from the participants were exhibited in the halls of the Chemistry building.

The diversity of topics presented in the XIIIth European Colloquium on Heterocyclic Chemistry, including bioorganic chemistry, advances in methodology of synthetic heterocyclic chemistry, biomimetic strategies, molecular design, and imaginative unnatural product synthesis left no participant with the impression that heterocyclic chemistry is a discipline confined to the limits of its own definition. Actually, the question: «What is *not* a heterocyclic compound?» is much more easy to answer than in its affirmative mood.

*Albert Gossauer*

[1] Confer C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* 87 (1987) 795–810.

[2] For the most part, the papers of the lectures given at the XIIIth European Colloquium on Heterocyclic Chemistry are collected in *Bull. Soc. Chim. Belg.* 97 (1988) 545–722.

## Errata sunt corrigenda

Oft scheut die Forschung weder Kosten noch Mühe, sich exotischer Reagentien zu bedienen; bei der Erzeugung von «nacktem» Cr<sup>9</sup> (C. Schulze, H. Schwarz, *Chimia* 42 (1988) 297) haben wir uns jedoch mit dem Cr<sup>III</sup>-Salz des Acetylacetons, [Cr(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], begnügt und nicht, wie irrtümlich geschrieben, die bisher unbekannte Cr<sup>9</sup>-Verbindung [Cr(CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] verwendet. Massenspektrometrie, obwohl zu mancher Überraschung fähig, kann (noch) nicht alles.

*Helmut Schwarz, Christian Schulze*

# Chemical Reaction Engineering – *quo vadis?*

At the Tenth International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE 10) in Basel, Switzerland, on August 30, 1988 an «Educational Panel Discussion» on Chemical Reaction Engineering has been taken place<sup>[1, 2]</sup>. More than two hundred delegates of the Symposium discussed with the panel the present and future state of this part of Chemical Engineering, especially problems of education of Chemical Reaction Engineers at universities and their use in industry.

## The panel:

Prof. John Bridgewater	Chemical Engineering Department, University of Birmingham (Great Britain)
Prof. Milorad P. Dudukovic	Department of Chemical Engineering, Washington University in St. Louis (USA)
Prof. Hanns Hofmann	Institute for Technical Chemistry I, University of Erlangen-Nürnberg (Federal Republic of Germany)
Prof. Dirk Thoenes	Laboratory for Physical Technology, Technical University of Eindhoven (Netherlands)
Prof. Jacques Villiermaux	Laboratory of Chemical Engineering Science, National Centre for Scientific Research, Nancy (France)
Prof. Werner Richarz*	Department of Chemical Engineering and Industrial Chemistry, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich (Switzerland)

## Current Status of CRE

First Dudukovic gave a short review of his perceptions of the current status of chemical reaction engineering (CRE). According to him «CRE is the discipline that quantifies the interaction between reaction kinetics and transport phenomena in various reactor types». Applied in a systematic manner the domain of the discipline is practically limitless and should play a role wherever and whatever raw materials we convert into useful end products. The goal of this systematic approach is to decouple the reactor-scale flow field effects on the concentration and temperature distributions on the one hand, and the micro-scale kinetics of the reactions on the other hand.

The flow field effects – the transport phenomena – are described by differential or algebraic equations in a macroscopic model. The apparent microscale process rates are the result of an interaction of microscale transport processes and the true reaction kinetics. An effectiveness factor is often used to describe them.

In this manner we teach students that reactor performance is a function of input and operating variables, kinetics, transport rates, and mixing patterns. And we make them believe, that this systematic approach is what they should follow. Moreover, we stress that reactor performance is important for the success of the whole process, in spite of the fact that in many processes the capital or operating cost of the reactor will be small. But, however the reactor operates, it inevitably affects the downstream processing of its products. Even when we are mostly very successful with this systematic approach, there is a large gap between the academic preachings

of CRE and industrial practice. Despite the fact that CRE is applied in the petrochemical industry to a reasonable extent, quite often the type of reactor is chosen by a chemist who developed the catalyst and figured out the process chemistry. Reaction engineers have either to struggle for the correction of a wrong choice or they try to scale-up the reactor, hopefully eliminating all unpleasant surprises by using tracer methods to study flow patterns in cold models. Comparatively, the reactor design is often very primitive in many other industries where managers seem to have a remarkable talent for separating chemists and reactor design experts. This situation is best illustrated by the cover of *Octave Levenspiel's* «CRE Omnibook»<sup>[3]</sup>: The reaction engineer is just asked what the best paddle and the best kettle would be without even knowing the recipe.



Dudukovic summarized the present status of CRE by saying that everybody agrees on the existence of a gap between the academic approach and industrial practice and that it should be closed. Nevertheless, CRE is considered to be a mature discipline because of its well developed methodology.

## New Perspectives of CRE

Now to the future: Where do we go from here? In what areas can further significant advances be made? In which direction will CRE research move? Where will be a major industrial impact? What should we teach our students?

Some take the short-sighted view that we all will work with super chips and super bugs and forget about the traditional process industries. A more balanced point of view would envisage: We will hopefully still build large plants and reactors as well as be working in new technologies such as plasma reactors and, according to many, reaction engineering concepts will be found useful in treating global environmental problems. Many of the new areas where modern CRE principles can be applied are mentioned in the Amundson's report<sup>[4]</sup>. The search for new applications of CRE was initiated as a result of the fact that during 1981–1985 many graduates in the USA did not easily find jobs. In re-

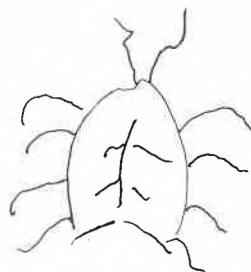
\*Correspondence concerning this conference report should be addressed to:

Prof. Dr. W. Richarz  
Technisch-chemisches Laboratorium  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich  
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 6  
CH-8092 Zürich

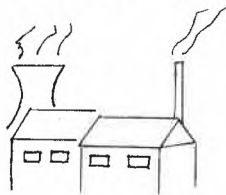
§



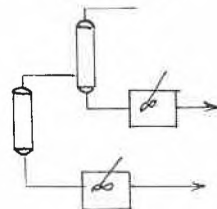
Super Chip



Super Bug



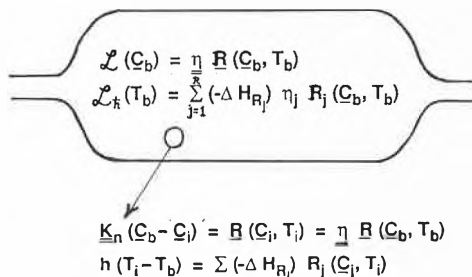
Smoke Stack Industry



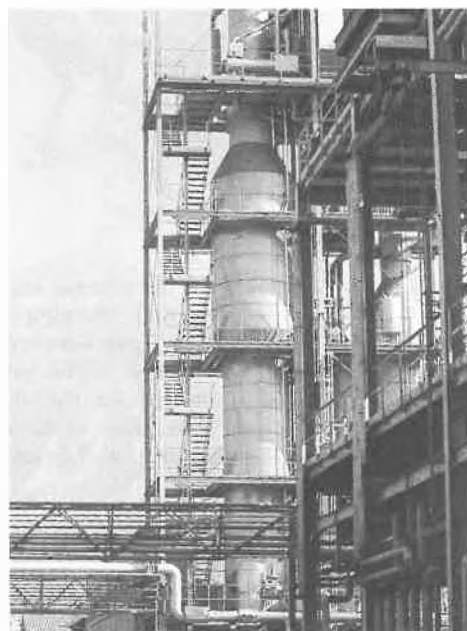
Process Industry

WHAT IS CHEMICAL REACTION ENGINEERING ?

REACTION ENGINEERING QUANTIFIES THE INTERACTIONS BETWEEN REACTION KINETICS (CHEMICAL, PHOTOCHEMICAL, ELECTROCHEMICAL, BIOCHEMICAL, BIOLOGICAL ETC.) AND TRANSPORT PHENOMENA (MOMENTUM, MASS AND HEAT TRANSFER) IN VARIOUS REACTOR TYPES.

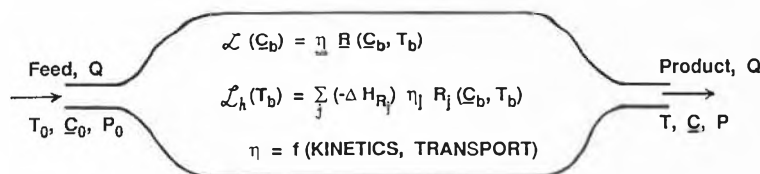


- Where Are The § ?
- Where Is ChE Future Employment?



REACTOR PERFORMANCE = f ( INPUT AND OPERATING VARIABLES ; RATES ; MIXING PATTERN )

- CONVERSION
- SELECTIVITY
- PRODUCTION RATE
- FLOW RATES
- INLET CONC. & TEMP.
- HEAT REMOVAL
- KINETICS
- TRANSPORT
- MACRO
- MICRO



REACTOR PERFORMANCE DETERMINES THE NUMBER OF SEPARATION UNITS AND THEIR LOAD AND HENCE PROFOUNDLY AFFECTS PROCESS ECONOMICS AND PROFITABILITY.

sponse to the perceived energy crisis, the USA had overproduced chemical engineering (CE) graduates (from 3100 B.Sc. degrees in 1976 up to 7500 in 1984) and, in absence of the synfuel industry, traditional and new technologies were unable to absorb such an increase. Supply and demand is today better balanced but the question is still very much alive whether we need to expand into new fields away from our petrochemical base.

CRE with its unique methodology today illuminates many new application areas and it is clearly a mature discipline. However, when entering new fields of application and in preparing for the future, should we study deeper the details of transport, mixing and flow, or, return to the grand adventure of process synthesis as called for by Prof. Levenspiel<sup>[5]</sup>? Should we teach

THERE IS A WIDE GAP BETWEEN ACADEMIC APPROACH TO AND INDUSTRIAL PRACTICE OF REACTION ENGINEERING.

ACADEMIC

COMPLEX MODELS — SIMPLE SYSTEMS, SMALL SCALE

INDUSTRIAL

SIMPLE MODELS — COMPLEX SYSTEMS, LARGE SCALE

SCALE - UP STILL THE KEY ISSUE

PRATER'S PRINCIPLE OF OPTIMUM SLOPPINESS FOLLOWED IN INDUSTRY

more science to reaction engineers and if so in what fields? And in a four years curriculum? Or should we better teach CRE concepts to the scientists? Or even to managers who have to learn to effectively couple scientists and chemical engineers by team work on new process development?

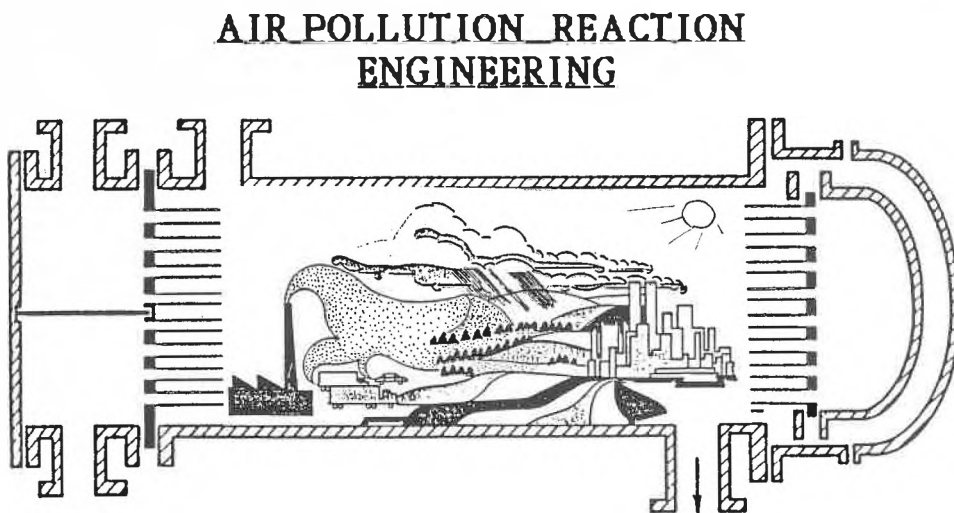
*Dudukovic* posed many questions. Some of them were later discussed by the floor. But before that the rest of the panel tried to comment:

*Bridgewater* explained in more details the situation in the UK. Many British companies are concerned with how they will get their qualified manpower and fear a shortage of well educated reaction engineers. The Institution of Chemical Engineers accredited the courses in about 20 university chemical engineering departments and recommended a rigid recipe how to produce good chemical engineers. Today one tries to allow more flexibility and thereby to help the university graduates to move into physics, materials science and other areas, e. g. information technology and transformation processes for the fine chemicals industry or even biocengineering.

Another question to industry is how to teach effectively design projects and include safety elements without consuming too much time and with a restricted syllabus. *Hofmann* feels there is a new transition period in CRE. Some people in industry believe that we do not need to know more details about CRE, because we have well established methods, which allow us to build and operate reactors successfully. But if we know more refined processes and deal with complex reaction systems, we suddenly realize that our knowledge is not deep enough. So we have to implement more details about fluid mechanics. In multiphase reactions a continuum description as proposed in a plenary lecture may not be the best description of the actual situation. The often mentioned gap between university and industry gets smaller and smaller as people with a good education in CRE practice in industry, and return from there to teaching. In Germany there is a great demand for people having an education in CRE which doubtless forms an important integral part of the future education of chemical engineers.

*Thoenes* strengthened the idea that apart from a limited number of specialists, industrial practice also requires people who understand principles of other areas in science: Chemists have to know the basics of chemical engineering and of materials science, just as chemical engineers should know the basics of chemistry and of materials science. Generally this has been attained more at the chemical engineering schools than at the traditional universities which have underestimated the importance of an inclusion of chemical engineering principles and materials science in the education of chemists.

*Villiermaux* asks if our CRE paradigms are still appropriate and if we should con-



### DEFINITIVE TREND

INCREASED SCIENTIFIC CONTENT OF THE REACTION ENGINEERING APPROACH

GENERIC RESEARCH  $\begin{cases} \rightarrow \text{PROCESS RESEARCH} \\ \rightarrow \text{PRODUCT RESEARCH} \end{cases}$

GROWTH OF REACTION ENGINEERING AND EXPANSION INTO NEW AREAS.

### APPLICATION AREAS FOR MODERN REACTION ENGINEERING:

- BIOTECHNOLOGY (PHARMACEUTICALS, AGRICULTURAL)
- BIOMEDICINE (DEVICES, ARTIFICIAL ORGANS)
- CERAMICS (HIGH-PERFORMANCE MATERIALS)
- CHEMICALS: SPECIALTIES AND COMMODITY
- COMPOSITES (THERMOSETS, THERMOPLASTIC)
- FOOD (BAKING, PROCESSING)
- FUEL (PETROLEUM, SYNTHETIC FUELS)
- ENVIRONMENTAL CONTROL (PLANT LEVEL AND GLOBAL)
- MATERIALS (SEMICONDUCTOR, ETC)
- METALLURGY
- POLYMERS
- SAFETY

tinue to teach them or suppress some of them and add a few new items. When looking at the frontiers of our profession, we can distinguish two different approaches. Firstly, the basic use of Navier-Stokes equations by mechanical engineers to describe the interaction of fluid mechanics and chemical reactions. Secondly, the CRE approach which is more a systems approach. Control engineers use often the

black box method instead of applying our models for chemical reactions. Present day physics deals with flow in disordered media, percolation problems, strange attractors, and also fractals. Since many years chemical engineers have dealt with similar or the same problems but on a much simpler basis. There exists a strong interest from other disciplines for our methods in France. The universality of CRE concepts

would allow us to extend the «reactor» concept into various industries (steel, metals, cement, glass, refractories, paper, food, biotechnology) where furnaces, kilns, burners, cookers, fermenters etc. are all equivalent to chemical reactors. This requires an adaption of reaction engineering to the different disciplines. In the «French group for process technology» (groupe français de génie des procédés) people coming from different industries are interested in this kind of approach. We have to present CRE methods to organic chemists in a different way. They are not interested in equations and mathematical models but in simple qualitative rules for control of the selectivity and for scaling up from batch (and bench scale) systems to flow systems (or production scale). These types of courses, which are given in French industry, are quite different from what you can teach to students knowing mathematics and all the detailed models.

Summarizing it can be said that our profession is undergoing what can be described as a transition from the old bulk chemistry application of CRE into the «fine chemicals» area. That means that chemists as scientists, mechanical engineers, physicists, biologists, and control engineers should have an idea what CRE principles are and what they can do. We need more generalists; our specialists need a more generalist background. This can be attained not only at the universities, but also in a process of continuous education in industry.

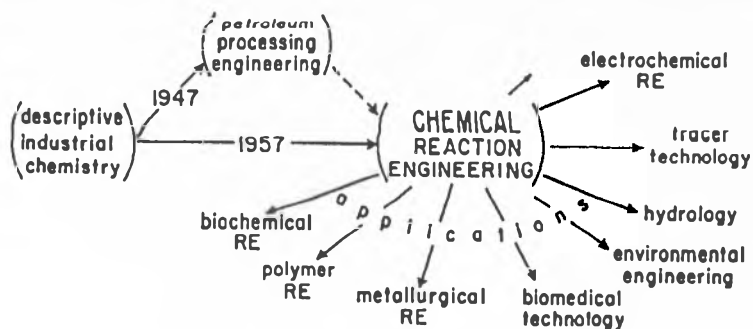
Besides some small points and special wishes in the general discussion three groups of problems came up again and again concerning

- the education of chemical engineers (undergraduates and graduates);
- the gap between the application of CRE principles at the universities and in industry;
- the lack of experimental practice.

#### To Item a)

Most discussion speakers believed that in the curriculum of the CE the position of science (especially of chemistry) should be strengthened. The corresponding situation in Europe is decidedly better because chemical engineers mostly have a basic education in chemistry. It would also be very good if in the education of chemists some account of CE or at least CRE principles could find a place. This could help to improve cooperation in a working team. Importantly the application of those principles from the «other side» should be stressed which can be used to solve simple problems (e. g. how to solve CE problems better by knowledge of basic chemistry and physics).

New disciplines, however, can only be inserted in the graduate program (e. g. materials science) because the undergraduate program is already heavily loaded and revolutionary changes are believed to be a major mistake. Since many



students in the USA leave universities with a B.Sc. the idea of a continuous education becomes more and more important.

#### To Item b)

It was stated that there is a discrepancy between tackling simple problems (because the physical situation is well-known and all basic information is available) in academia and industrial applications of primitive models to complex situations (lack of information) with an often astonishing success. On the one hand this can be a consequence of the lack of understanding of industrial problems by the professors (we teach them the reaction  $A + B \rightarrow R + S$ ) or on the other hand it is an expression of doubt on the part of managers or industrial chemists in the ability of their chemical engineers. An early formation of interdisciplinary teams is the best solution for the second case. The first can be overcome

#### CRE – QUO VADIS?

- Polish Old Gloss?
- Develop New Tricks?
- Return to The Grand Adventure?
- Teach More Science to CREs?
- Teach CRE to Scientists?
- Teach CRE to Management?

by consulting practice for the professors in industry or even periodical stages for all teachers in industrial plants.

#### To Item c)

In the discussion an uneasy feeling could be gleamed that the big adventure of experimenting is being more and more abandoned in chemical engineering curricula. We educate enough theoreticians but good experimentalists are worth their weight in gold. Students no longer have much experimental skill and have not learned to listen to nature. It is not bad to have models and use computers to get a feeling for the influence of the change of parameters but the best model is the real process itself and one can learn a lot from it for its further devel-

opment. Theory should be complemented by practice and many theoretical papers with purely mathematical models would gain a lot if an application to practical problems with experimental results could be shown.

#### CRE AND EDUCATION

- PARADIGMS
- USE OF MICROCOMPUTERS
- FRONTIERS
- UNIVERSALITY
- CONTINUING EDUCATION
- QUALITATIVE ASPECTS FOR CHEMISTS
- NEEDS FROM INDUSTRY USE OF CRE IN "REAL LIFE" APPLICATIONS

#### Conclusions

Finally, the result of the discussion showed that chemical engineers are only on small points unhappy with their education and discipline. They feel that presently CE is a well arranged mosaic of knowledge and methods in which some pieces must be rearranged a little, a few thrown out, and not too many filled in afresh. What we all must do with competence and good will is to spread out the application of our discipline and CRE principles in other areas of industry and perhaps even science. And last but not least: Tomorrow our processes will be designed by our students of today.

#### Addendum:

##### Remarks made by Professor Reuel Shinnar

As the last plenum lecturer of ISCRE 10<sup>(1,2)</sup>, I want to end by making some more general remarks regarding the future of chemical reaction engineering. A lot has been said in the last years about the fact that our field and profession have become mature. Now, if mature means that one has been around and already made some significant contribution, then our field is

definitely mature. But mature has recently acquired, in this context, another meaning. Namely, that there are no frontiers and few challenges left; that anyone looking for meaningful and important contributions, challenging problems, and the chance for breakthroughs, should look for another field. Here, I disagree. It is true that if one looks at the record of the chemical industry as well as at our publications in the recent past, one has to admit that the second concept of maturity is not that far off the mark. But there is no reason why this has to be so.

The chemical and energy industries are facing two tremendous challenges in the next twenty years. Conventional raw materials are becoming scarcer and we will have to adjust to new resources which are becoming more difficult to utilize. Furthermore, we will be forced to greatly reduce the impact of our activities on the environment. The chemical and energy industries have an impact on the welfare of our society that far exceeds their contribution to the national product, as they have provided essential raw materials at low cost. It is critical that we maintain our capability to continue this contribution and this provides a great challenge to our profession.

So we don't lack challenges. Nor do we lack research opportunities. My own lecture here today may serve as an encouraging sign! There is probably no field considered more mature than chemical thermodynamics. I hope I showed you that at the intersection of this field with reaction engineering, there is a wealth of research opportunities. We just have scraped the surface. However, challenges and opportunities are not enough for rejuvenation of a mature profession. There is one other essential ingredient. There is an interesting reference to rejuvenation in the bible. Psalm 103, verse 5 states, «And I shall renew your youth like that of an eagle». *Sadya Gaon* in his commentary explains: There is an eagle that every ten years flies high up into the sun until his wings start to be singed from the heat of the sun. Then he dives into the ocean, and when he emerges he has a new set of wings, and has regained the strength of his youth. This seems a strange blessing but it contains an important message. Renewal either for a nation or a profession does not come for free. It requires us to set our aims high and to risk getting our wings singed.

And here is the real problem that our profession faces: We have become a risk-

averse society. Industry shies away from new processes and designs as they involve risk. Funding agencies like NSF want to have safe proposals. They want to know exactly what I am going to do, and if I know what that is, it is not research. And last, but not least, our young faculty members have learned that redoing known problems more rigorously and more elegantly is a faster and safer way to tenure and recognition than is charting unknown territory. Unless we change that, we will never meet the challenges that confront us.

And here I have to turn to my young friends from industry and academia. Only you can change that. All I can do is tell you from my own experience that this can be highly satisfying. And therefore I wish you good luck.

- [1] J. R. Bourne, W. Regenass, W. Richarz, *Chimia* 42 (1988) 205.
- [2] O. M. Kut, *Chimia* 42 (1988) 346.
- [3] O. Levenspiel: *The Chemical Reactor Omnibook*; abridged version: *The Chemical Reactor Minibook*, OSU Book Stores, Corvallis OR (1979); cf. also *Chemical Reaction Engineering, 2nd Ed.*, Wiley, New York (1972).
- [4] N. R. Amundson: *Frontiers in Chemical Reaction Engineering*, National Academy Press, Washington DC (1988).
- [5] O. Levenspiel, *Chem. Eng. Sci.* 43 (1988) 1427

#### Reports from Conferences:

## Electrochemical Energy Storage

On November 17, 1988, the 3rd Mini-symposium on Electrochemical Energy Storage was held at the Paul Scherrer Institute (PSI) in Würenlingen. The meeting was attended by over 60 participants from industry and academia.

In the morning session, Dr. P. Kesselring presented the new Federal Concept for Energy Research. Research on chemical energy storage will be divided into four main topics with the following program directors: Dr. O. Haas (electrochemistry), Dr. J. C. Courvoisier (photochemistry), Dr. A. Reller (thermochemistry), PD Dr. T. Schucan (hydrogen technology). Dr. P. Kesselring will be responsible for the coordination of the four projects.

Dr. O. Haas presented the guidelines for fundamental and applied research on electrochemical energy storage. Major efforts should concentrate on the development and optimization of rechargeable batteries, fuel cells, and electrolyzers for the production of storable chemicals. The research activities should concentrate on one hand on materials science in order to develop new electrode materials, electrolytes, separators, membranes, electrical contacts, and other cell components. On the other hand, physico-chemical and engineering investigations are needed to elucidate and opti-

mize electrode processes by considering thermodynamics, kinetics, and transport phenomena. New in-situ methods should be developed and applied to electrochemical reactions suitable for energy storage. Optimal electrode structures and cell components should be designed and tested. Corrosion processes have to be suppressed by appropriate additives and engineering measures. In order to work efficiently and more successfully on these various topics, interdisciplinary collaboration between industry, universities, and federal research institutes is highly encouraged.

Some researchers briefly presented their projects related to electrochemical energy storage. So far it seems that the majority of investigators interested in the federal funding program come from academia. Allocation of funds will be made during the first half of 1989.

During the afternoon session, Dr. H. Tannenberger, from Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique S.A. (CSEM) in Neuchâtel, lectured on «Solid Electrolytes for High-Temperature Fuel Cells». He pointed out that the principal features of solid oxide based high-temperature fuel cells originated more than 20 years ago. However, due to the severe requirements of high current densities (up to

1 A/cm<sup>2</sup>), minimal ohmic drop ( $\leq 0.2$  V, i.e.  $R \leq 0.2 \Omega \text{cm}^2$ ), competitive costs ( $\leq 3000\text{--}4000$  sFr./kW<sub>e</sub>) and due to many material problems at temperatures around 800–1000 °C, no commercial high-temperature cells are available as yet.

In contrast to phosphoric acid or alkaline fuel cells which generally operate below 200 °C, solid oxide fuel cells may be operated directly with methane or other hydrocarbons. Consideration of a simple three-element diagram (C-H-O) at 800 °C reveals that elemental carbon is thermodynamically favored for low H- and O-concentrations in the fuel gas. Therefore, H<sub>2</sub>O or CO have to be added to CH<sub>4</sub> in order to prevent carbon deposition on the electrodes. This process corresponds to an internal reformation of CH<sub>4</sub>. Heat management involving heat transfer from the electrochemical cell to the reforming unit becomes very important in such cells.

A large part of the lecture concentrated on solid electrolytes. Metal-oxide «doped» ZrO<sub>2</sub> ceramics seems to be the only material which is seriously considered as a selective O<sup>2-</sup> ion conductor in fuel cells. At temperatures  $\geq 800$  °C, (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.92</sub>(Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.08</sub> shows ionic conductivities approaching 0.1 S/cm. Apart from high O<sup>2-</sup> conduction, successful solid electrolytes must show low O<sub>2</sub> diffusion coefficients and low cation and electronic conductivities in order to prevent shunt currents and/or mechanical rupture of the ceramic material. Solid oxide membranes can be fabricated which are thinner than 0.1 mm resulting in resist-

ances of less than  $0.1 \Omega \text{cm}^2$ . This value is generally lower than the polarization resistance at the cathode (e. g. perovskites). Anodic polarization (e. g. at Ni) seems to be relatively low.

Another major problem is the electrical contact between electrolyte and electrodes. Assuming a specific resistance of  $10^{-3} \Omega \text{cm}$  for the electrode material and an electrode thickness of 0.1 cm, a maximum current path-length of 4.5 cm is calculated for a maximum ohmic drop of  $0.1 \Omega \text{cm}^2$ . This length represents an important quantity for the design of solid oxide fuel cells.

In summary, Tannenberger stated that the electrolyte problems are «solved» and that acceptable electrodes exist for fuel oxidation and  $\text{O}_2$  reduction around  $800^\circ\text{C}$ . The main efforts should concentrate on technology such as cell design, electrode fabrication with controllable porosity, thermally and chemically stable contacts, leak-free series connectors between individual cells, and heat management.

Prof. A. Winsel, from Varta AG in Kelheim (BRD), presented an interesting lecture on «Gas Diffusion Electrodes for Electrolysis and Fuel Cells». Funded by German industry, porous Raney-metal and coal electrodes have been developed as hydrogen and oxygen electrodes since 1953.

Varta developed several types of gas diffusion electrodes. For the production of one of their most successful types, the electrocatalyst is mixed with polytetrafluoroethylene (PTFE) and extruded to form sheets. Electric contacts are made by pressing the electrode sheet into a metallic mesh. This electrode is then embedded between a coarse layer for gas diffusion and a finely porous barrier layer that prevents gas from bubbling into the electrolyte. Raney-Ni electrodes are used as anodes and Raney-Ag as cathodes in  $\text{H}_2/\text{O}_2$  fuel cells.

«Eloflux» fuel cells, produced and marketed by Varta AG, were discussed in more detail. In these cells, a fast electrolyte flux past the barrier layer creates a pressure gradient at the electrode/electrolyte interface. Therefore, a slow electrolyte flow is induced from the barrier layer into the electrolyte and electrogenerated  $\text{H}_2\text{O}$  and heat are transported away from the site of reaction. Varta constructs fuel cell packs yielding up to 25 kW and achieving energy densities of 200 Wh/kg (including weight of the  $\text{H}_2$  cylinder).

Despite the high technological level and favorable energy densities,  $\text{H}_2/\text{O}_2$  fuel cells have not yet been marketed successfully, mainly due to their relatively high price. Therefore, Varta is investigating further

applications of gas diffusion electrodes. Worldwide demand for Zn/air cells, used for powering hearing aids and other small electronic equipment, amounts to several tens of millions per year. At Varta AG,  $\text{O}_2$  reduction electrodes for Zn/air batteries are prepared from a Ag mesh conductive backbone covered with a compressed mixture of silver oxide, PTFE, and small amounts of  $\text{HgO}$ . Silver oxide is reduced to Ag in a second step. These gas diffusion electrodes are fairly inexpensive (ca. 300 DM/ $\text{m}^2$ ) when compared to membranes used in electrolyzers (e. g. Nafion, 1000–2000 DM/ $\text{m}^2$ ).

Further applications of gas diffusion electrodes can be envisaged for ammonia to hydrogen converters or methanol reformers. Large amounts of energy can be saved when  $\text{H}_2$ -producing cathodes, used for chlor-alkali electrolysis, are replaced by  $\text{O}_2$ -reduction electrodes. Gas evolving cells of different sizes can be used for remote-controlled pumps (e. g. in grease guns) or for dosing (e. g. time-release medicines).

Hans Desilvestro  
Stefan Müller

## HP Analytical Forum 89:

### Analytical Chemistry in Environmental Protection

Egerkingen, 1–2 February 1989

#### Programme

Wednesday, February 1

#### Opening Address

Dr. H. Kirsten, Hewlett-Packard (Schweiz) AG  
Welcome Message  
Hewlett-Packard Management

#### Morning Session:

Environmental Protection – Status Quo  
Chairman Prof. Dr. J. T. Clerc, Universität Bern  
«Selective Distribution and its Biological Significance»  
Prof. Dr. E. Fink, RCC, Itingen  
«Analytische Umwelt-Überwachung: Vision oder Illusion?»  
Dr. U. Klemm, Chemiebeauftragter des Kantons Aargau  
«On the Present State of Sampling of Trace Substances in Ambient Air»  
Prof. Dr. D. Klockow, Universität Dortmund

#### Afternoon Session: Analytical Aspects

Chairman Dr. F. Ernie, Sandoz AG, Basel  
«Umweltanalytik – eine Herausforderung?»  
A. Meile, Sandoz AG, Basel  
«Pure Food in a Contaminated Environment: The Role of the Analyst»  
Dr. R. Battaglia, Migros GB, Zürich  
«Radiometry in Food: Some Analytical Aspects»  
Dr. M. Poretti, Nestec SA, Vevey  
«Zone-Electrophoretic Sample Treatment for Liquid Chromatography»  
Dr. P. Hupe, Hewlett-Packard, Waldbronn

Thursday, February 2

#### Morning Session: Practice

Chairman Dr. W. Vogel, RCC, Itingen  
«A Challenge to Analytical Chemists – Municipal Incineration and Dioxins?»  
Prof. Dr. F. W. Karasek, University of Waterloo, Canada  
«Emissions- und Immissionsmessungen von Luftschadstoffen»  
Dr. C. Leuenberger, Gesundheitsinspektorat der Stadt Zürich  
«Massenspektrometer: Anwendungen in der Abfallbeseitigung»  
M. Gandolla, Consorzio Eliminazione Rifiuti (CER), Bioggio  
«Analyse et Quantification par Chromatographie Phase Gazeuse de Polluants Organiques Complexes dans les Echantillons de l'Environnement»  
Prof. J. Taradellas, EPF Lausanne

#### Afternoon Session: The Future

Chairman Prof. Dr. H. M. Widmer, Ciba-Geigy AG, Basel  
«Erste Erfahrungen mit dem «Praktikum in chemischer Umweltanalytik» an der Universität Zürich»  
PD Dr. P. Rüedi, Universität Zürich  
«Hewlett-Packard's Analytical Instrumentation in the Analysis of the USA Environment: Past, Present, and Future»  
Dr. J. Michnowicz, Hewlett-Packard, Palo Alto CA  
«Roundtable-Discussion»

Information and/or Registration (before January 15, 1989):

● Claire Heimgartner  
Hewlett-Packard (Schweiz) AG  
Allmend 2, CH-8967 Widen  
Tel.: (057) 312364

## Staatliche Förderung der Forschung in der Schweiz?

Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) begrüsst die an den Universitäten und Technischen Hochschulen betriebene Grundlagenforschung und die Heranbildung eines qualitativ hochstehenden Akademikernachwuchses, lehnt aber aus ordnungspolitischen Gründen die finanzielle Beteiligung des Staates an industriellen Forschungsprojekten ab.

Im Zusammenhang mit den laufenden Diskussionen betreffend das «Computer Integrated Manufacturing» (CIM) ergriff der Vorstand der SGCI die Gelegenheit, seine Haltung zu Fragen der Forschungsfinanzierung einer erneuten Prüfung zu unterziehen.

Die schweizerische chemische Industrie hat bezüglich der Frage, inwieweit der Staat an die Forschungskosten der Industrie Beiträge zu leisten habe oder als Staat selbst Forschung betreiben soll, seit jeher eine äusserst zurückhaltende Stellung eingenommen. Besonders die direkte Finanzierung von marktorientierten, industriellen Forschungsprojekten durch den Staat wird aus ordnungspolitischen Gründen klar abgelehnt, würde dies doch eine Vorstufe für eine Politik bedeuten, in der der Staat die Forschungsrichtung festlegt. Die direkte Subventionierung von F+E-Projekten einzelner Firmen wirkt überdies wettbewerbsverzerrend.

Wenn auch gelegentlich Unternehmungen – zum Teil aus verständlichen Gründen – dazu neigen, den diesbezüglichen Schalmeienklängen des Staates Gehör zu schenken, würde dies doch auf eine ökonomisch wenig sinnvolle Umverteilung von Geldern hinauslaufen, was der für unser Wirtschaftssystem typischen unternehmerischen Eigeninitiative wenig dienlich ist. Die angewandte Forschung ist vielmehr das ureigenste Tätigkeitsgebiet des privaten Unternehmers, wo seine Innovationskraft zum Wohle der gesamten Wirtschaft voll zum Tragen kommen sollte.

Neben der Grundlagenforschung, die unbestrittenermassen als Teil des Blockes «Lehre und Forschung» auch an den Hochschulen betrieben wird, sieht die schweizerische chemische Industrie die Aufgabe des Staates darin, durch Bereitstellen der benötigten Ausbildungsplätze an Universitäten und Technischen Hochschulen für einen akademischen Nachwuchs zu

sorgen, der den Anforderungen, wie sie in der Industrie und in der Gesellschaft gestellt werden, genügt. Auf diese Art sind die Aufgaben zwischen Staat und Industrie klar abgegrenzt, ohne dass Reibungsverluste durch Kompetenzüberschneidungen zu befürchten sind. Ein solcherart klar definiertes Umfeld ist Voraussetzung für das Gedeihen eines äusserst forschungsintensiven, dafür aber auch innovationsträchtigen Industriezweiges, wie ihn die Chemie darstellt.

(Infochemie 11/88)

## Personalia

### Ehrungen

**Werner Arber**, Dr. ès. sc. biol., Prof. für Molekular-Mikrobiologie an der Universität Basel, zurzeit deren Prorektor, Träger des Nobel-Preises für Medizin und Physiologie 1978 sowie vieler anderer Auszeichnungen, wurde anlässlich der Feier zum 450-jährigen Bestehen der Universität Strassburg von der naturwissenschaftlichen Universität Louis Pasteur der Titel eines Doctor honoris causa verliehen, nicht zuletzt für seine Verdienste um die Zusammenarbeit der Universitäten am Oberrhein, die erst kürzlich durch die Gründung eines gemeinsamen Biotechnologie-Studiengangs vertieft wurde.

**Alex N. Eberle**, Dr. sc. nat., Privatdozent für Biochemie/Endokrinologie an der Universität Basel, erhielt am 20. Europäischen Peptid-Symposium in Tübingen den erstmals verliehenen «Leonidas Zervas Award» für seine Leistungen in der Peptid- und Eiweissforschung.

**Hans von Känel**, Dr. sc. nat., Oberassistent und Leiter einer Forschungsgruppe am Laboratorium für Festkörperphysik der ETH Zürich, wurde für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Molekularstrahl-Epitaxie und der Photoelektrolyse von Wasser mittels beleuchteter Halbleiterelektroden (vgl. *Chimia* 42 (1988) 130) mit dem Latsis-Preis ETHZ 1988 ausgezeichnet.

### Geburtstage

**Hans Haeblerli**, Chemiker HTL, Münchenstein, Mitglied des SchV, feiert am 01.02.89 den 75. Geburtstag.

**Louis Frossard**, Dr. ès. sci., Basel, Mitglied des SchV, feiert am 18.01.89 den 65. Geburtstag.

**Hans Keller**, Dr. sc. techn., Neuhausen, Mitglied des SchV, feiert am 24.02.89 den 65. Geburtstag.

**Hans A. Krässig**, Dr. rer. nat., Prof., A-4863 Seewalchen, Mitglied des SchV, feiert am 09.02.89 den 70. Geburtstag.

**Hans H. Kuhn**, Dr. sc. techn., Spartenburg SC 29301, Mitglied des SchV, feiert am 12.01.89 den 65. Geburtstag.

**Roger Lacroix**, Dr. ès. sci., Prof. für Physikalische Chemie an der Université de Genève, feiert am 24.01.89 den 65. Geburtstag.

**Rudolf Loss**, Chemiker HTL, Ittigen, Mitglied des SchV, feiert am 07.02.89 den 60. Geburtstag.

**Mihailo Lj. Mihailovic**, Dr. sc. nat., Prof. für Organische Chemie an der Universität YU-11000 Belgrad, Mitglied des SchV, feiert am 22.01.89 den 65. Geburtstag.

**Max Scheuble**, Dr. sc. techn., Direktor De Trey Dentsply AG, Zürich, Mitglied des SchV, feiert am 12.02.89 den 65. Geburtstag.

**Ulrich Schobiger**, Dr. Ing. Agr., Sektionschef FAW Wädenswil, Mitglied des SchV, feiert am 24.01.89 den 60. Geburtstag.

**Hans-Rudolf Schweizer**, Dr. Ing. Chem., Technischer Experte Ciba-Geigy AG, Basel, Mitglied des SchV, feiert am 23.02.89 den 60. Geburtstag.

**Robert Trefzer**, Chemiker HTL, Riehen, Mitglied des SchV, feiert am 09.02.89 den 65. Geburtstag.

# Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

## GC/MS für Leistungsbewusste: «QMD 1000»

Das neue Quadrupol-Massenspektrometer in Tischgeräteausrüstung QMD 1000 bietet die Leistungsdaten eines Forschungsgeräts zu erschwinglichem Preis. Es wurde für anspruchsvolle Anwendungen z. B. im Bereich der Umweltanalytik, der Toxikologie und der Biomedizin entwickelt.

Der grosse Durchmesser des Massenfilters ermöglicht eine Empfindlichkeit und Stabilität, wie sie von keinem anderen Tischgerät erreicht wird. Eine Voraussetzung für diese Hochleistungseigenschaften bietet auch das spezielle Vorfilter, welches das Hauptfilter vor Kontamination schützt und häufige Reinigung überflüssig macht. Für hohe Verstärkung hat QMD 1000 einen geschlossenen Photomultiplier («Dynolite»-Detektor), der so vor externen Vakuumschwankungen geschützt ist. Neuartig ist die Verwendung von oberflächen-beschichtetem Aluminiumguss als Gehäusematerial für das Vakuumsystem: Robuster als Glas, verbindet Aluminium die Vorteile von rostfreiem Stahl mit denen einer schweissnahtlosen Bauweise. Die verfügbaren Konfigurationen beinhalten Einzelevakuierung mit Turbomolekularpumpe und für Systeme mit chemischer Ionisation differentiell gepumpte Quelle und Analysator.

QMD 1000 verwendet 32-Bit-Mikroprozessor-Technologie, die auf dem «Transputer» beruht, dem Bau-

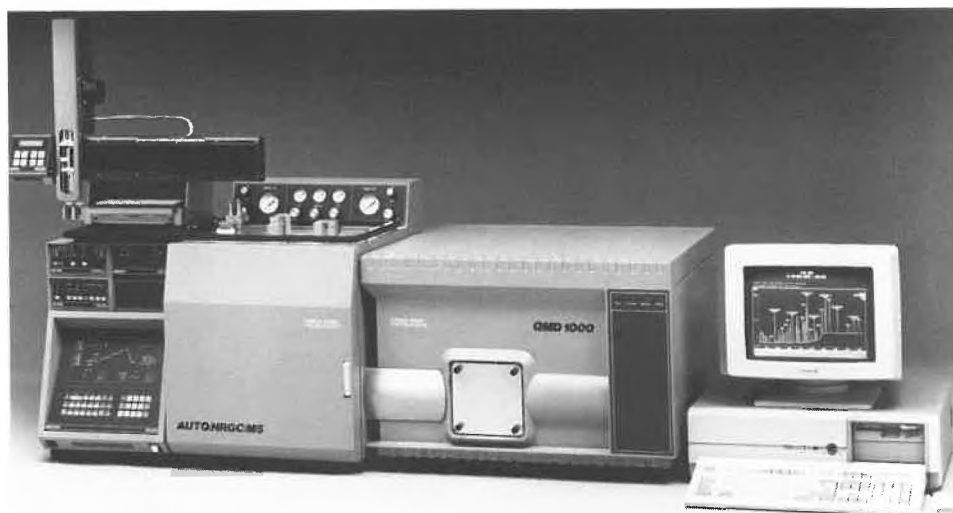
stein einer neuen Generation von Hochleistungscomputern, welcher eine ausserordentlich hohe Rechnerleistung (10 MIPS) mit Netzwerkfähigkeit und Parallelverarbeitung vereint.

Das LAB-BASE-Datensystem erleichtert den Zugang zu Datenverarbeitung und Laborautomation, es ermöglicht die komplette Kontrolle aller GC/MS-Funktionen, vom Kalibrieren über die Datenerfassung bis zu allen Varianten der Datenverarbeitung. Zur Standardausrüstung gehören auch die komplette NBS-Massenspektren-Bibliothek, Quantifizierungs-Software, gezielte Komponentensuche und -analyse sowie die Darstellung chemischer Strukturformeln. Freiwählbare «Fenster» und hochauflösende Farbgraphik werden effektiv genutzt, um einen hohen Standard bezüglich Protokollausgabe und -darstellung zu erreichen.

Das QMD-1000-Datensystem ist voll kompatibel mit der derzeit verfügbaren MS-DOS-Software. Die Programmierungsmöglichkeiten erlauben die Übernahme von andersweitig vom Benutzer entwickelten Spreadsheets, Texteditoren und Datenbanken in den von LAB-BASE kontrollierten Programmablauf.

► Brechbühler AG, Steinwiesenstrasse 3, CH-8952 Schlieren, Tel.: (01) 730 48 25; Brechbühler SA, Chemin du Pont-du-Centenaire 110, CH-1228 Plan-les-Quates, Tel. (022) 71 44 80.

Leserdienst 51



## Olympus Optical (Schweiz) AG: Ausweitung der Geschäftsbereiche

Die Olympus Optical Co. (Europa) GmbH, Europa-Zentrale des weltweit tätigen Olympus-Konzerns, ist mit ihrem bisherigen Generalvertreter für medizinisch-technische Produkte und Büroautomation, der Firma Weidmann + Sohn (Zollikon), übereingekommen, dass diese beiden Geschäftsbereiche ab 1. Oktober 1988 neu ihrer eigenen Tochtergesellschaft Olympus Optical (Schweiz) AG angegliedert werden, um künftigen Herausforderungen optimal begegnen zu können.

Olympus Optical (Schweiz) AG wurde erst im Sommer 1985 gegründet und war bisher in ihren Aktivitäten auf den Vertrieb von Photokameras und Kamerazubehör beschränkt. Jedoch überaus erfolgreich, ist es Olympus nach der Übernahme der vormals privaten Vertretung innerhalb dieser drei Jahre gelungen, mit ihren innovativen Qualitätsprodukten von der 9. Position zum Marktleader für Kompaktkameras in der Schweiz zu avancieren mit einem Marktanteil von 20%.

Durch diese Übernahme wird das Angebot von Olympus Optical (Schweiz) AG nun um die folgenden Produktpartien erweitert: medizinische Endoskope, industrielle Endoskope, Mikroskope und Bürokommunikations-Systeme.

Die Inhaber der bisherigen Generalvertretung, **Alex** und **Georg Weidmann**, treten in den Verwaltungsrat der Olympus Optical (Schweiz) AG ein und bringen so ihr in langjähriger, erfolgreicher Arbeit erworbenes Know-how nutzbringend in die Unternehmung ein. Mit einem aktuellen Mitarbeiterbestand von 51 Beschäftigten rechnet Olympus mit einem Jahresumsatz von gut 30 Millionen Franken in der Schweiz für das laufende Geschäftsjahr.

► Olympus Optical (Schweiz) AG, Geschäftsbereich Foto/Kamera: Max Unternährer, Meierwiesenstrasse 52-58, CH-8064 Zürich, Tel.: (01) 62 28 92; Geschäftsbereich Mikroskopie, medizinische und industrielle Endoskope, Bürokommunikation: Franz Nanzer, Gustav-Maurer-Strasse 9, CH-8702 Zollikon, Tel.: (01) 391 52 62.

Leserdienst 52

## Filtron Technology und Heraeus Sepatech schliessen Kooperationsvertrag

Eine enge Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Labor-Separationstechnik haben die Filtron Technology Corp. in Clinton, MA (USA), und die Heraeus Sepatech GmbH in Osterode (BRD) vereinbart. Der Ko-

operationsvertrag soll das Know-how der beiden Unternehmen – Zentrifugations- und Ultrafiltrations-Technologie – synergistisch nutzen und vornehmlich für den wachstumsorientierten Biotechnologie-Markt verfügbar machen.

Zusammen mit der Filtron GmbH, Karlstein, wird Heraeus Sepatech ab sofort das gesamte Filtron-Programm für die Labor-Ultrafiltration auf dem deutschen Markt vertreiben. Darüber hinaus haben die Kooperationspartner bereits mit der gemeinsamen Entwicklung von Produkten für den weltweiten Vertrieb begonnen.

Ein erstes Ergebnis der Kooperation, ein kontinuierliches Zellernte-System, stellte Heraeus Sepatech auf der Biotechnica in Hannover vor. Das System kombiniert eine Durchlauf-Zentrifugationseinheit (Heraeus Sepatech) mit einer simultan betriebenen Ultrafiltrationseinheit (Filtron) und ermöglicht die Abscheidung von Bakterienzellen und die gleichzeitige Konzentrierung von produziertem Exoenzym in einem Arbeitsgang. Für die Zellernte im Labormaßstab bedeutet das eine erhebliche Zeitersparnis, höhere Effizienz und vereinfachte Handhabung.

Heraeus Sepatech, ein Unternehmen des Hanauer Technologie-Konzerns Heraeus, gilt als Europas größter Zentrifugen-Hersteller und beschäftigt in Osterode/Harz ca. 250 Mitarbeiter in einem international orientierten Geschäft mit ca. 70% Exportanteil. Filtron ist ein junges Unternehmen und einer der führenden Spezialisten auf dem Gebiet der Ultrafiltrations-Membrantechnologie.

► Heraeus Sepatech GmbH, Postfach 1220, D-3360 Osterode am Harz, Tel.: (06181) 35 52 11.

Leserdienst 53



**Zylindrische Lichttaster**

Elesta stellt als jüngstes Produkt ihrer Optosensoren-Reihe in zylindrischer Bauform den M8-Lichttaster OLS 464/465 vor. Der neue Sensor vereint höchste Leistung und minimierte Baugröße. Er ist damit prädestiniert für Einsätze im Bereich Kleinteile-Handling und Montage-Automatisierung.

Das Besondere an diesem Gerät: Über einen Steuereingang kann die Tastweite auf 75 oder 150 mm fest eingestellt werden. Wird beispielsweise vom Prozessrechner eine Steuerspannung zwischen 0 und 6 V zur Verfügung gestellt, kann die Tastweite zwischen 0 und 150 mm über die gleiche Steuerleitung frei programmiert werden. Es ist für die Anwendung sehr wichtig, dass trotz kleinster Bauweise ein Schaltverstärker integriert ist.

Produkteigenschaften in Stichworten: Reichweite 75/150 mm, umschaltbar bzw. frei programmierbar; Speisespannung 10...30 VDC; Schaltfrequenz 500 Hz; Transistor-Ausgang npn pder pnp, belastbar bis 100 mA; Schutzklasse IP 65; Gehäuse Metall (Gewindeform/M8), Länge 64 mm; generell «burn-in» geprüft.

► Elesta AG Elektronik, CH-7310 Bad Ragaz, Tel.: (085) 90202.

Leserdienst 54

**Neuartige Kalibrieranlage für Temperatursensoren – Automatische Ansteuerung von bis zu 20 Prüftemperaturstufen**

Temperatursensoren und -systeme zeigen im praktischen Einsatz eine erhebliche Alterungsdrift. Daher ist die regelmäßige Nachkalibrierung der Sensoren zur Sicherung einer genauen Temperaturerfassung notwendig. Für die Eichung und Nachkalibrierung elektrischer Temperatursensoren wie Thermoelemente und Widerstandsthermometer bietet Heraeus jetzt eine automatische Kalibrieranlage an. Das neue Kalibriersystem TPK-S1 besitzt eine Steuer- und Auswerteeinheit, mit der bis zu 20 Prüftemperaturen angesteuert werden können.

Die Anlage ermöglicht den vollautomatischen Ablauf der Kalibration. Bei kleinen Durchmesser haben bis zu 30 Thermoelemente oder bis zu 15 Widerstandsthermometer und die Referenzelemente im Kalibrierofen Platz. Nach Bestückung und Eingabe der Prüfparameter läuft das Prüfprogramm selbständig ab, ohne dass eine laufende Überwachung notwendig ist. Eine bildschirmgesteuerte Benutzerführung, die Möglichkeit der Datenarchivierung von Prüfprogrammen auf Diskette sowie die hohe Betriebssicherheit sind weitere Merkmale des neuen Kalibriersystems.

Heraeus, das in seinem Produktbereich Temperatur-Messtechnik eine offizielle

Kalibrierstelle des «Deutschen Kalibrierdienstes» (DKD) eingerichtet hat, befinden sich in der Werteeinheit auch den Kalibrierofen, Rechner sowie Software und die erforderlichen Referenzthermometer.

Die Kalibrieranlage ist besonders für den Einsatz in Kontroll- und Kalibrierlaboratorien bei Bundesprüfstellen, Eichämtern und technischen Überwachungsvereinen konzipiert worden, ebenso wie für die Nutzung in wissenschaftlichen Laboratorien und in der Qualitätskontrolle.

► Heraeus AG, Räfelstrasse 32, CH-8045 Zürich, Tel.: (01) 461 20 55; Heraeus SA, 23, route des Jeunes, CH-1227 Carouge-Genève, Tél.: (022) 43 21 67.

Leserdienst 55

**Tragbare pH- und Leitfähigkeitsmessgeräte**

Philips Analytical stellt zwei neue portable, batteriegespeiste Geräte vor, die den bestehenden Bereich der

pH-, ISE- und Leitfähigkeits-Messinstrumente abrundete und deshalb sehr einfach zu bedienen. Sowohl für Feld- wie auch für Labormessungen sind sie eine kostengünstige Alternative.

Das pH-Meter PW 9424 für pH-, mV- und Temperaturmessungen empfiehlt sich durch automatische Kalibrierung, Eichpuffererkennung und Temperaturkompensation; Eichkurven bleiben auch nach dem Ausschalten des Geräts gespeichert.

Das PW 9529 offeriert Vielseitigkeit für Leitfähigkeitsmessungen aller Art. Automatische Temperaturkompensation mit eingebautem Fühler und Anpassung des Temperaturkoeffizienten bis 2,5% K<sup>-1</sup> ergeben optimale Genauigkeit über den gesamten Bereich.

Beide Geräte haben ein durch eine Membran geschütztes Bedienfeld. Sie werden komplett mit Elektroden, Zellen, Eichpuffern und Eichlösungen in einer praktischen Tragtasche geliefert.

► Philips AG, Allmendstrasse 140, CH-8027 Zürich, Tel.: (01) 488 22 11.

Leserdienst 56



**Durchflussmesser**

**VORTY-E**  
**DN 15 – 200**

- piezoelektrischer Abgriff
- keine beweglichen Teile
- hohe Genauigkeit
- Einbau wie Messblende zwischen Flanschen
- Einbaulänge 65 mm

Wir senden Ihnen gerne detaillierte Unterlagen

**ZIMMERLI MESSTECHNIK AG**  
Schlossgasse 10 4125 Riehen  
f 061 - 67 54 54  
Telex 965 135      Telefax 061 / 67 35 62

Leserdienst Nr. 9

## Contents

## Inhaltsverzeichnis

## Chimia 42 (1988)

## Sommaire

- (E) Editorial  
 (R) Review  
 (C) Communication  
 (K) Kolumne  
 (I) Information  
 (B) Books

- Albert, B., Neumann, P., Hoffmann, G.  
 Indazole: Photoleitfähigkeit und Oxidations-  
 potenziale (C) 137
- Allmendinger, T., Hasler, P., Richarz, W.  
 Methanol als potentieller Energieträger insbe-  
 sondere für Brennstoffzellen (R) 187
- Augustynski, J.  
 Réduction Electrochimique du Bioxyde de  
 Carbone en Solution Aqueuse (R) 172
- Bachmann, A.  
 Topical Commentary: Dekontamination von  
 mit anthropogenen Stoffen verunreinigtem  
 Grundwasser und Boden (Altlastensanierung) (E) 158
- Bachmann, M. R.  
 Lebensmitteltechnologie im Kreuzfeuer der  
 Meinungen (R) 5
- Benner, S. A.  
 Reports from Conferences: Redesigning the  
 Molecules of Life (I) 309
- Bourne, J. R., Regenass, W., Richarz, W.  
 ISCRE 10 in Basel: What's going on in  
 Chemical Reaction Engineering? (E) 205
- Braun, A. M., Skolnick, D. G.  
 Organic Chemistry and the Potentials of the  
 Bulk-Reduction of CO<sub>2</sub> (C) 104
- Bremi, U.  
 Die Schweiz und Europa: Lernen am Beispiel (R) 317
- Calzaferri, G., Baumann, J., Beer, R.  
 Interaction of Carbon Dioxide with Silver  
 Zeolites (C) 100
- Calzaferri, G., Beer, R., Spahni, W.  
 Photochemical Experiments with Ag/AgCl  
 Electrodes (C) 134
- Chemical Abstracts Service (CAS)  
 More Topics in CAS BioTech Updates –  
 New Current-Awareness File –  
 New Patent Services (I) 150  
 Chemical Reaction Search Service –  
 Biopolymer Sequence Searches (I) 201
- Comité Suisse de la Chimie (CSC)  
 Bericht über die FECS-Jahresversammlung  
 1987 (I) 151  
 Mitteilungen (I) 198, 314, 349
- Comninellis, C., Rolewicz, J., Plattner, E.,  
 Hinden, J.  
 Récent Développement d'Electrodes du Type  
 Métal Support-Dépôt Catalytique (C) 75
- Cosandey, M.  
 Mitteilungen des Comité Suisse de la Chimie  
 (CSC): IUPAC Committee on the Teaching  
 of Chemistry (I) 349
- Darms, R.  
 Mitteilungen des Comité Suisse de la Chimie  
 (CSC): Bericht über die FECS-Jahres-  
 versammlung 1987 (I) 151
- Daub, J., Hahn, R., Salbeck, J.  
 Strukturänderungen sterisch und elektronisch  
 aktivierter Ketenderivate bei der elektro-  
 chemischen und chemischen Oxidation (C) 107
- Dehnicke, K., Adel, J., El-Kholi, A., Willing, W.,  
 Müller, U.  
 Se<sub>4</sub>N<sub>4</sub> als präparatives Reagens: Synthese von  
 Chlorselenonitren-Komplexen des Wolframs (C) 70
- Dehnicke, K., Adel, J.  
 Synthese des Chlorselenonitren-Molybdän-  
 komplexes [Cl<sub>4</sub>Mo=N=SeCl]<sub>2</sub> (C) 413
- Dennemont, J., Landry, J.-C., Jaccard, J.  
 Laser Microprobe Mass Analysis (LAMMA)  
 as a Method for the Identification of  
 Inorganic Substances (R) 405
- Desilvestro, H.  
 Establishment of a European Working Party  
 on Electrochemistry (I) 277
- Desilvestro, H., Müller, S.  
 Reports from Conferences: Electrochemical  
 Energy Storage (I) 428
- Eschenmoser, A.  
 Professor Duilio Arigoni zum 60. Geburtstag (I) 390
- Fayet, P.  
 Reactions of Metal Cluster Ions (R) 400
- Flückiger, W.  
 Stickstoff und Stickstoffverbindungen in der  
 Luft und ihre ökophysiologische Bedeutung (R) 41
- Ford, R. C.  
 Topical Commentary: Photosynthesis  
 Returns to Chemistry (on 1988's Nobel Prize  
 in Chemistry) (E) 354
- Frei, R. W., de Jong, G. J.  
 Reports from Conferences: Handling of  
 Environmental and Biological Samples in  
 Chromatography (I) 310
- Früh, P.  
 Reports from Conferences: Reaction Calori-  
 metry – What is it Used for? (I) 387
- Geisser, P.  
 Zum Rücktritt von Generaldirektor Dr. Ar-  
 thur Müller (I) 313
- Gossauer, A., Abou-Hadeed, K., Nesvadba, P.  
 Bilindionostibenoparacyclophanes Mimic the  
 Spectroscopic Properties of Photoreceptors  
 for Bacterial Oxygenic Photosynthesis (R) 282

- Gossauer, A.  
Reports from Conferences: Heterocyclic Chemistry (I) 422
- Guilbault, G. G., Loung, J. H.  
Biosensors – Current Status and Future Possibilities (K) 267
- Haas, A., Rieland, M.  
Neue, einfachere Synthese von Thiazylfluorid (C) 67
- Haas, A., Spehr, M.  
Synthese neuer perfluorierter Selenocarbonylverbindungen und 1,3-Diselenetane (C) 265
- Haas, A., Kasprowski, J.  
Herstellung und Charakterisierung der «Cyclothiadi(selenazenium)»-Kationen  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]_2^{2+}$ ,  $[\text{XSe}_2\text{N}_2\text{S}]^{\oplus}$  und  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]_2^{2\oplus}$  (C) 343
- Haas, O.  
Elektrokatalyse mit Redox-Polymerbeschichteten Elektroden (C) 106
- Haerdi, W., Descombes, A. A.  
Préconcentration sur Silice Chélatante Chargée en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  – Possibilités d'Application à l'Analyse du Catéchol et de ses Dérivés (C) 301
- Heimgartner, H., Schläpfer-Dähler, M., Prewo, R., Bieri, J. H., Germain, G.  
Bildung eines Azacyclols durch transanulare Ringkontraktion (C) 25
- Hertz, J., Bucher, P., Furrer, G., Keller, L., Daniel, O., Thöni, L.  
Chemische Untersuchungen der atmosphärischen Deposition (diskutiert anhand von Messungen im Kanton Zürich) (R) 57
- Hollenstein, E.  
Reports from Seminars: Elektronische Waagen in explosionsgefährdeten Zonen von Betrieb und Laboratorium (I) 388
- Houriet, R.  
GACHI = Groupe d'Analyse Chimique Interdisciplinaire (I) 398
- Jørgensen, C. K.  
Closed-Shell and Chemical Bonding Effects are Almost Negligible in Two-Digit Z Elements (C) 21
- Jørgensen, C. K., Reisfeld, R., Eyal, M., Jacoboni, C.  
Energy Levels and Luminescence of Dysprosium(III) in a Fluoride Glass With and Without Manganese(II) (C) 145
- Krauer, A.  
Topical Commentary: Chemie und Umwelt – ohne Kommunikation keine Akzeptanz (E) 1
- Kräutler, B.  
Corrins and the Acetyl-CoA Path of Autotrophic Fixation of Carbon Dioxide in Bacteria (R) 91
- Krings, P., Vogt, G. H.  
Waschmittelentwicklung in den 80er Jahren (R) 245
- Künzi, H.  
Luftreinhalte: Massgabe LRV und Massnahmen der Chemischen Industrie (E) 396
- Kut, O. M.  
Reports from Conferences: Chemical Reaction Engineering (ISCRE 10, Basel 1988) (I) 346
- Leuenberger, A. F.  
Topical Commentary: Chemie und Umwelt – Wissen schafft Sicherheit (E) 39
- Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen (I) 35, 81, 120, 151, 202, 239, 278, 314, 350, 392, 430
- Mainzer, K.  
Symmetries in Nature (R) 161
- Maritz, F., Meister, H. U., Marti, E.  
Emissionen von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) aus einer Sondermüllverbrennungsanlage (C) 304
- Masamune, S.  
Symposium «Stereoselectivity in Organic Synthesis»: Asymmetric Synthesis and its Applications: Towards the Synthesis of Bryostatin 1 (R) 210
- Minder, R., Wolf, M., Leidner, J.-R.  
The Sun as Source of Radiation (R) 124
- Müllen, K., Wagner, M., Wohlfarth, W.  
Anthracen- und Anthrachinon-Oligomere mit *ortho*-Cyclophanverknüpfung durch wiederholte Diels-Alder-Reaktion von 1,2,5,6-Tetra-*exo*-methylencyclooctan (C) 377
- Müller, A., Krickemeyer, E., Sprafke, A., Schladerbeck, N. H., Bögge, H.  
Neue Beispiele zur Strukturchemie von ein- und mehrkernigen  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{V}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ,  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Komplexen mit schwefelhaltigen Liganden – Bildung von  $\text{S}_3\text{N}^{\oplus}$  aus  $\text{NH}_3$  und  $\text{S}_x^{\oplus}$  (C) 68
- Müller, A., Döring, J., Bögge, H., Krickemeyer, E.  
 $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{H}_3(\text{V}^{\text{V}}\text{O}_4)]^{6\oplus}$  und  $[\text{V}_{12}\text{V}_6^{\text{V}}\text{O}_{42}(\text{SO}_4)]^{8\oplus}$ , zwei neuartige «Heteropolyanionen» gleicher Cluster-Struktur mit stark unterschiedlicher Elektronenpopulation (C) 300
- Müller, P., Bernardinelli, G., Godoy-Nguyen Thi, H. C.  
The Structure of 2,5-Diphenyl-1*H*-cyclopropabenzene (C) 261
- Müller, P., Pautex, N., Hagemann, H.  
Stereospecific and Unspecific Pathways for Aromatization of 1,4-Cyclohexadiens (C) 414
- Neier, R.  
Reports from Conferences: Photochemistry (Como 1987) (I) 32
- Neuenschwander, M., Stämpfli, U.  
Versuche zur Synthese von Triäfulvenen aus 1-Brom-2,2-dichlor-3-methylcyclopropan (C) 378
- Noyori, R.  
Symposium «Stereoselectivity in Organic Synthesis»: Homogeneous Asymmetric Hydrogenation (R) 215
- Oppenländer, T.  
A Comprehensive Photochemical and Photo-physical Assay Exploring the Photoreactivity of Drugs (R) 331
- Oppolzer, W.  
Symposium «Stereoselectivity in Organic Synthesis»: Metal-Directed Stereoselective Functionalizations and Cyclizations of Alkenes in Organic Synthesis (R) 212
- Pelletier, M., Kordorouba, V.  
Chromatographie Ionique avec Colonne de Suppression: Comportement et Dosage du Sulfite (C) 381
- Personalial (I) 34, 79, 119, 150, 201, 239, 278, 313, 349, 389, 430
- Pfander, H.  
Jahresbericht 1987 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SchV) (I) 80
- Pindur, U., Erfanian-Abdoust, H.  
Constitution and Stereochemistry of the Diels-Alder Products from the Reaction of 1-Methylpyrano[3,4-*b*]indol-3-one with Cyclic Dienophiles (C) 180

- Plattner, E., Comminellis, C.  
Electrochemical Waste Water Treatment (C) 250
- Pliska, V.  
Reports from Conferences: Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR) (I) 421
- Port, U.  
Protokoll der 69. Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SChV) (I) 275
- Praefcke, K., Kohne, B., Mann, G.  
Perhydropyren, ein beim Phasenübergang hüpfender Kohlenwasserstoff (C) 139
- Quinkert, G.  
Symposium «Stereoselectivity in Organic Synthesis»: Stereoselectivity in Natural Product Synthesis (R) 207
- Reports from Conferences (I) 32, 271, 309, 310, 346, 387, 388, 420, 421, 422, 424, 428
- Rehder, D., Duch, A., Hoch, M.  
Tetracarbonyl ( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)vanadium Complexes with  $R_3E$  Substituents (E = Si, Ge, Sn) at the Cp-Ring (C) 179
- Reller, A.  
Carbon Dioxide as Mediating Compound Between Organic and Inorganic Matter (R) 87
- Richarz, W.  
Chemical Reaction Engineering – *quo vadis?* (I) 424
- Richarz, W., Stammach, M. R., Hagenbucher, R., Kraaz, B.  
Pyrolysis of Sewage Sludge and Plastics in a Fluidized Bed Reactor (R) 252
- Rüchardt, C., Fritzsche, K., Beckhaus, H.-D.  
Thermal Decomposition of Vicinal Dinitroalkanes (C) 106
- Rüchardt, C., Wirth, T.  
Neue Methoden zur reduktiven Desaminierung primärer aliphatischer Amine (C) 230
- Schlunegger, U. P.  
Reports from Conferences: From Biological Activity to Structure (I) 420
- Schneider, W.  
Iron Hydrolysis and the Biochemistry of Iron – The Interplay of Hydroxide and Biogenic Ligands (R) 9
- Schumacher, E., Blatter, F., Frey, M., Heiz, U., Röthlisberger, U., Schär, M., Vayloyan, A., Yerezian, C.  
Metal Clusters: Between Atom and Bulk (R) 357
- Schwarz, H., van Baar, B. L. M., Terlouw, J. K., Akkök, S., Zummack, W., Weiske, T.  
The Unimolecular Dissociation of  $(CH_3)_2C^+CH_2COOH$  in the Gas Phase: An Acid-Ester Type Rearrangement Involving the Formation of the Proton-Bound Acetone-Ketene Ion  $[(CH_3)_2C=O \cdots H \cdots CH_2=C=O]^+$  (C) 226
- Schwarz, H., Steinrück, N.  
On the Bare  $Fe^0$  Mediated Generation of Ethylene and Propene from Gaseous 4,5-Nonadiene (C) 263
- Schwarz, H., Schulze, C.  
Which Electronic State Is Involved in the Activation of CH- and CC-Bonds of 4-Octyne by Bare Chromium Ions? (C) 297, 423
- Schweizerische Akademie der Technischen Wissenschaften (SATW)  
SATW-Symposium: Biotechnologie – eine neue Herausforderung an den Ingenieur (I) 201  
SATW-Stipendien: Forschen im Ausland, zum Beispiel in Japan? (I) 389
- Schweizerische Chemische Gesellschaft (SCG)  
Symposium «Stereoselectivity in Organic Synthesis»:  
SCG-Frühjahrsversammlung 1988 in Genf (I) 207  
SCG-Herbstversammlung 1988 in Bern (I) 277  
Mitteilungen (I) 34
- Schweizerischer Chemiker-Verband (SChV)  
Jahresbericht 1987 (I) 80  
Protokoll der 69. Generalversammlung (I) 275  
Mitteilungen (I) 80, 119, 201, 239, 244, 275, 314
- Schweizerische Gesellschaft für Photochemie und Photophysik (EPA-CH)  
Mitteilungen (I) 312
- Schweizerische Vereinigung dipl. Chemiker HTL (SVCT)  
Mitteilungen (I) 312
- Seebach, D.  
Revolution der Publikationstechnik aus der Sicht eines Konsumenten (E) 122
- Seebach, D., Beck, A. K.  
Large-Scale Preparation of (*S*)- $\alpha$ -Methylmethionine (C) 142
- Seebach, D., Stucky, G., Renaud, P.  
Chirale Synthesebausteine aus Aminosäuren über einen elektrochemischen Schlüsselschritt: Herstellung von (*R*)-2-*tert*-Butyl-3-methoxycarbonyl-1,3-oxazolinen aus (*S*)-Serin und (*S*)-Threonin (C) 176
- Smith, K.  
Reports from Conferences: Stereochemistry (Bürgenstock 1988) (I) 271
- Speiser, A. P.  
Topical Commentary: Frauen im Ingenieurberuf (E) 316
- Stauffer, H. P.  
Dr. phil. nat. Matthias Brönnimann zum 60. Geburtstag (I) 278
- Stucki, S.  
Fuel Cell Technology (R) 94
- Stumm, W.  
Professor Walter Schneider zum 60. Geburtstag (I) 80
- Sulzberger, B., Siffer, C., Stumm, W.  
Oberflächen-Koordinationschemie und Redox-Prozesse: Zur Auflösung von Eisen(III)-oxiden unter Lichteinfluss (C) 257
- Suppan, P.  
The Effect of Light Intensity on the Efficiency of Photochemical Energy Conversion through Electron Transfer (R) 128
- Suppan, P., van Haelst, L., Haselbach, E.  
The Mechanism of the Photodissociation of 1-(Chloromethyl)naphthalene in Solution (C) 231
- Suppan, P.  
Medium Effects in Photoinduced Electron Transfer Reactions (R) 320
- Suter, P.  
Topical Commentary: Long-Term Considerations on the Role of Chemistry in Energy Research (E) 85
- Terlouw, J. K., van Baar, B. L. M., Akkök, S., Zummack, W., Weiske, T., Schwarz, H.  
The Unimolecular Dissociation of  $(CH_3)_2C^+CH_2COOH$  in the Gas Phase: An Acid-Ester Type Rearrangement Involving the Formation of the Proton-Bound Acetone-Ketene Ion  $[(CH_3)_2C=O \cdots H \cdots CH_2=C=O]^+$  (C) 226

- Ugi, I., Wochner, M., Brandt, J., von Scholley, A.  
Chemical Similarity, Chemical Distance, and  
its Exact Determination (R) 217
- Ursprung, H.  
Topical Commentary: Mehr unternehme-  
rische Verantwortung für die ETH (E) 280
- Vogel, P., Lettieri, A., Carrupt, P.-A.  
Synthesis and Circular Dichroism of 5- and  
6-Halogenobicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ones;  
Tests for the Dekkers' Quantitative Chirality  
Rule (C) 27
- von Känel, H., Cotting, T., Müller, E., Hauger, R.,  
Leicht, G., Lévy, F.  
Photoelectrochemical Investigation of  
Solar Cell Materials (R) 130
- Westheimer, F. H.  
Symposium «Stereoselectivity in Organic Syn-  
thesis»: Bio-Organic Chemistry in Retrospect (R) 209
- Widmer, H. M.  
Eine vielversprechende Kopplungstechnik:  
LC/MS (K) 29
- Kein sanftes Ruhekissen: Das Gute Ana-  
lytische Gewissen (K) 71  
PITTCOON '88 mit Südstaaten-Charme (K) 109
- Moderne Einsatzgebiete der Analytik:  
1. Biotechnologie (K) 183  
2. Arbeitshygiene (K) 234  
3. Umweltschutz (K) 344  
4. Betriebssicherheit (K) 381
- First Swiss-Japanese Joint Meeting on Bio-  
process Development (K) 306  
Instrumentalanalytik per Chromatographie  
ad Sensortechnologie (K) 416
- Wolf, G.  
Topical Commentary: Die Schweiz braucht  
den «Biotechnologen HTL» (E) 242
- Zahn, H.  
Intermediatfilamente im Cytoskelett und  
Struktur der Wolle (R) 289
- Zare, R. N., Zenobi, R. Hahn, J. H.  
Zweistufige Laser-Massenspektrometrie für  
die direkte Analytik von Gemischen (K) 147

## Authors

## Autorenregister

## Chimia 42 (1988)

## Auteurs

Abou-Hadeed, K.	282	Geisser, P.	313	Masamune, S.	210	Siffert, C.	257
Adel, J.	70, 413	Germain, G.	25	Meister, H. U.	304	Skolnick, D. G.	104
Akkök, S.	226	Godoy-Nguyen Thi, H. C.	261	Minder, R.	124	Smith, K.	271
Albert, B.	137	Gossauer, A.	282, 422	Müllen, K.	377	Spahn, W.	134
Allmendinger, T.	187	Guilbault, G. G.	267	Müller, A.	68, 300	Spehr, M.	265
Augustynski, J.	172	Haas, A.	67, 265, 343	Müller, E.	130	Speiser, A. P.	316
Bachmann, A.	158	Haas, O.	106	Müller, P.	261, 414	Sprafke, A.	68
Bachmann, M. R.	5	Haerdi, W.	301	Müller, S.	428	Stammbach, M. R.	252
Baumann, J.	100	Hagemann, H.	414	Müller, U.	70	Stämpfli, U.	379
Beck, A. K.	142	Hagenbucher, R.	252	Neier, R.	32	Stauffer, H. P.	278
Beckhaus, H.-D.	106	Hahn, J. H.	147	Nesvadba, P.	282	Steinrück, N.	263
Beer, R.	100, 134	Hahn, R.	107	Neuenschwander, M.	379	Stucki, S.	94
Benner, S. A.	309	Haselbach, E.	231	Neumann, P.	137	Stucky, G.	176
Bernardinelli, G.	261	Hasler, P.	187	Noyori, R.	215	Stumm, W.	80, 257
Bieri, J. H.	25	Hauger, R.	130	Oppenländer, T.	331	Sulzberger, B.	257
Blatter, F.	357	Heimgartner, H.	25	Oppolzer, W.	212	Suppan, P.	128, 231, 320
Bögge, H.	68, 300	Heiz, U.	357	Pautex, N.	414	Suter, P.	85
Bourne, J. R.	205	Hertz, J.	57	Pelletier, M.	381	Terlouw, J. K.	226
Brandt, J.	217	Hinden, J.	75	Pfander, H.	80	Thöni, L.	57
Braun, A. M.	104	Hoch, M.	179	Pindur, U.	180	Ugi, I.	217
Bremi, U.	317	Hoffmann, G.	137	Plattner, E.	75, 250	Ursprung, H.	280
Bucher, P.	57	Hollenstein, E.	388	Pliska, V.	421	van Baar, B. L. M.	226
Calzaferri, G.	100, 134	Houriet, R.	398	Port, U.	275	van Haelst, L.	231
Carrupt, P.-A.	27	Jaccard, J.	405	Praefcke, K.	139	Vayloyan, A.	357
Comninellis, C.	57, 250	Jacoboni, C.	145	Prewo, R.	25	Vogel, P.	27
Cosandey, M.	349	Jørgensen, C. K.	21, 145	Quinkert, G.	207	Vogt, G. H.	245
Cotting, T.	130	Kasprowski, J.	343	Regenass, W.	205	von Känel, H.	130
Daniel, O.	57	Keller, L.	57	Rehder, D.	179	von Scholley, A.	217
Darms, R.	151	Kohne, B.	139	Reisfeld, R.	145	Wagner, M.	377
Daub, J.	107	Kordrouba, V.	381	Reller, A.	87	Weiske, T.	226
Dehnicke, K.	70, 413	Kraaz, B.	252	Renaud, P.	176	Westheimer, F. H.	209
de Jong, G. J.	310	Krauer, A.	1	Richarz, W.	187, 205, 252, 424	Widmer, H. M.	71, 109, 183, 234, 306, 344, 384, 416
Dennemont, J.	405	Kräutler, B.	91	Rieland, M.	67	Willing, W.	70
Descombes, A. A.	301	Krickemeyer, E.	68, 300	Rolewicz, J.	75	Wirth, T.	230
Desilvestro, H.	277, 428	Krings, P.	245	Röthlisberger, U.	357	Wochner, M.	217
Döring, J.	300	Künzi, H.	396	Rüchardt, C.	106, 230	Wolf, G.	242
Duch, A.	179	Kut, O. M.	346	Salbeck, J.	107	Wolf, M.	124
El-Kholi, A.	70	Landry, J.-C.	405	Schär, M.	357	Wohlfarth, W.	377
Erfanian-Abdoust, H.	180	Leicht, G.	130	Schladerbeck, N. H.	68	Yeretzian, C.	357
Eschenmoser, A.	390	Leidner, J.-R.	124	Schläpfer-Dähler, M.	25	Zahn, H.	289
Eyal, M.	145	Lettieri, A.	27	Schlunegger, U. P.	420	Zare, R. N.	147
Fayet, P.	400	Leuenberger, A. F.	39	Schneider, W.	9	Zenobi, R.	147
Flückiger, W.	41	Lévy, F.	130	Schulze, C.	297, 423	Zummack, W.	226
Ford, R. C.	354	Luong, J. H.	267	Schumacher, E.	357		
Frei, R. W.	310	Mainzer, K.	161	Schwarz, H.	226, 263, 297, 423		
Frey, M.	357	Mann, G.	139	Seebach, D.	122, 142, 176		
Fritzsche, K.	106	Maritz, F.	304				
Früh, P.	387	Marti, E.	304				
Furrer, G.	57						

## Subject Index

## Sachverzeichnis

Chimia 42 (1988)

## Table des matières

Acetyl-CoA Path of Autotrophic Fixation of Carbon Dioxide in Bacteria, Corrins and the –	91	Betriebssicherheit	
Activation of CH- and CC-Bonds of 4-Octyne by Bare Chromium Ions?, Which Electronic State is Involved in the –	297	Moderne Einsatzgebiete der Analytik	384
Altlastensanierung		Bilindionostilbenoparacyclophanes Mimic the Spectroscopic Properties of Photoreceptors for Bacterial Oxygenic Photosynthesis	282
Dekontamination von mit anthropogenen Stoffen verunreinigtem Grundwasser und Boden	158	Biochemistry	
Amino Acid		Iron Hydrolysis and the Biochemistry of Iron – The Interplay of Hydroxide and Biogenic Ligands	9
Large-Scale Preparation of ( <i>S</i> )- $\alpha$ -Methylmethionine from the Parent Amino Acid	142	Bio-Organic Chemistry in Retrospect	209
Chirale Synthesebausteine aus Aminosäuren über einen elektrochemischen Schlüsselschritt: Herstellung von ( <i>R</i> )-2- <i>tert</i> -Butyl-3-methoxycarbonyl-1,3-oxazolinen aus ( <i>S</i> )-Serin und ( <i>S</i> )-Threonin	176	Redesigning the Molecules of Life	309
Analysis of Non-Volatile Compounds		Biological Activity	
GACHI: Groupe d'Analyse Chimique Interdisciplinaire	398	Reports from Conferences: From Biological Activity to Structure	420
Laser Microprobe Mass Analysis (LAMMA) as a Method for the Identification of Inorganic Substances	405	Bioprocess Development, First Swiss-Japanese Joint Meeting on –	306
Analytik		Biosensors – Current Status and Future Possibilities	267
Eine vielversprechende Kopplungstechnik: LC/MS	29	Biotechnologie	
Kein sanftes Ruhekissen: das Gute Analytische Gewissen	71	Moderne Einsatzgebiete der Analytik	183
PITTCON '88 mit Südstaaten-Charme	109	Die Schweiz braucht den «Biotechnologen HTL»	242
Zweistufige Laser-Massenspektrometrie für die direkte Analytik von Gemischen	147	Brönnimann, Dr. phil. nat. Matthias zum 60. Geburtstag	278
Moderne Einsatzgebiete der Analytik:		Carbon Dioxide	
1. Biotechnologie	183	Carbon Dioxide as Mediating Compound Between Organic and Inorganic Matter	87
2. Arbeitshygiene	234	Corrins and the Acetyl-CoA Path of Autotrophic Fixation of Carbon Dioxide in Bacteria	91
3. Umweltschutz	344	Interaction of Carbon Dioxide with Silver Zeolites	100
4. Betriebssicherheit	384	Organic Chemistry and the Potentials of the Bulk-Reduction of CO <sub>2</sub>	104
Biosensors – Current Status and Future Possibilities	267	Réduction Electrochimique du Bioxyde de Carbone en Solution Aqueuse	172
First Swiss-Japanese Joint Meeting on Bioprocess Development	306	CAS – Chemical Abstracts Service, News from – More Topics Covered in CAS BioTech Updates Series	150
Instrumentalanalytik per Chromatographie ad Sensortechnologie	416	New Current-Awareness File	150
Reports from Conferences: From Biological Activity to Structure	420	New Patent Services	150
Anthracen- und Anthrachinon-Oligomere mit <i>ortho</i> -Cyclophanverknüpfung durch wiederholte Diels-Alder-Reaktion von 1,2,5,6-Tetra- <i>exo</i> -methylencyclooctan	377	Chemical Reaction Search Service	201
Arbeitshygiene		Biopolymer Sequence Searches	201
Moderne Einsatzgebiete der Analytik	234	Catalytic Activity	
Aromatization		Reactions of Metal Cluster Ions	400
Stereospecific and Unspecific Pathways for Aromatization of 1,4-Cyclohexadienes	414	Catalytic Properties	
Arigoni, Professor Duilio zum 60. Geburtstag	390	Metal Clusters: Between Atom and Bulk	357
Asymmetric Catalysis		Catecholamines	
Homogeneous Asymmetric Hydrogenation	215	Préconcentration sur Silice Chélatante Chargée en Fe <sup>III</sup> – Possibilités d'Application à l'Analyse du Catéchol et de ses Dérivés	301
Asymmetric Synthesis and Its Applications: Towards the Synthesis of Bryostatine 1	210	Chemical Bonding Effects are Almost Negligible in Two-Digit Z Elements, Closed-Shell and –	21
Azacyclol		Chemical Similarity, Chemical Distance, and its Exact Determination	217
Bildung eines Azacyclols durch transannuläre Ringkontraktion	25	Chirality Rule, Synthesis and Circular Dichroism of 5- and 6-Halogenobicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ones; Tests for the Dekkers' Quantitative –	27
		1-(Chloromethyl)naphthalene in Solution, The Mechanism of the Photodissociation of –	231
		Chromatography	
		Préconcentration sur Silice Chélatante Chargée en	

Fe <sup>III</sup> – Possibilités d'Application à l'Analyse du Catéchol et de ses Dérivés	301	Reports from Conferences: Electrochemical Energy Storage	428
Handling of Environmental and Biological Samples in Chromatography	310	Electrodes du Type Métal Support-Dépôt Catalytique, Récent Développement d' –	75
Chromatographie Ionique avec Colonne de Suppression: Comportement et Dosage du Sulfite	381	Electron Transfer	
Instrumentalanalytik per Chromatographie ad Sensortechnologie	416	The Effect of Light Intensity on the Efficiency of Photochemical Energy Conversion through Electron Transfer	128
Circular Dichroism of 5- and 6-Halogenobicyclo [2.2.1]-hept-5-en-2-ones; Tests for the Dekkers' Quantitative Chirality Rule, Synthesis and –	27	Medium Effects in Photoinduced Electron Transfer Reactions	320
Corrins and the Acetyl-CoA Path of Autotrophic Fixation of Carbon Dioxide in Bacteria	91	Photosynthesis Returns to Chemistry	354
CRE – Chemical Reaction Engineering		Elektrokatalyse mit Redox-Polymerbeschichteten Elektroden	106
ISCRE 10, Basel 1988	346	Elektrophotographie	
1,4-Cyclohexadienes, Stereospecific and Unspecific Pathways for Aromatization	414	Indazole: Photoleitfähigkeit und Oxidationspotentiale	137
Cyclopropan, Versuche zur Synthese von Triafulvenen aus 1-Brom-2,2-dichlor-3-methyl- –	379	Elements, Closed-Shell and Chemical Bonding Effects are Almost Negligible in Two-Digit Z –	21
Dekontamination von mit anthropogenen Stoffen verunreinigtem Grundwasser und Boden (Altlastensanierung)	158	Energy Research	
Deposition, Chemische Untersuchungen der atmosphärischen –	57	Long-Term Considerations on the Role of Chemistry in Energy Research	85
Desaminierung primärer aliphatischer Amine, Neue Methode zur reduktiven –	230	Carbon Dioxide as Mediating Compound Between Organic and Inorganic Matter	87
Desktop Publishing		Fuel Cell Technology	94
Revolution der Publikationstechnik aus der Sicht eines Konsumenten	122	The Sun as Source of Radiation	124
Dinitroalkanes, Thermal Decomposition of Vicinal – Dioxine	106	The Effect of Light Intensity on the Efficiency of Photochemical Energy Conversion through Electron Transfer	128
Emissionen von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) aus einer Sondermüllverbrennungsanlage	304	Methanol als potentieller Energieträger insbesondere für Brennstoffzellen	187
2,5-Diphenyl-1H-cyclopropabenzene, The Structure of –	261	Reports from Conferences: Electrochemical Energy Storage	428
Drugs, A Comprehensive Photochemical and Photo-physical Assay Exploring the Photoreactivity of –	331	Enones	
Education		Synthesis and Circular Dichroism of 5- and 6-Halogenobicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ones; Tests for the Dekkers' Quantitative Chirality Rule	27
Empfehlungen zur Einführung der Informatik in den Studienplan des Chemikers	198	ETH, Mehr unternehmerische Verantwortung für die – Europa	280
Die Schweiz braucht den «Biotechnologen HTL»	242	Die Schweiz und Europa: Lernen am Beispiel	317
Mehr unternehmerische Verantwortung für die ETH Frauen im Ingenieurberuf	280	Explosionsschutz	
Frauen im Ingenieurberuf	316	Elektronische Waagen in explosionsgefährdeten Zonen von Betrieb und Laboratorium	388
Eisen(III)-oxiden unter Lichteinfluss, Oberflächen-Koordinationschemie und Redox-Prozesse: Zur Auflösung von –	257	Ferritin	
Electrochemistry		Iron Hydrolysis and the Biochemistry of Iron – The Interplay of Hydroxide and Biogenic Ligands	9
Fuel Cell Technology	94	Flüssigchromatographie	
Interaction of Carbon Dioxide with Silver Zeolites	100	Eine vielversprechende Kopplungstechnik: LC/MS	29
Organic Chemistry and the Potentials of the Bulk-Reduction of CO <sub>2</sub>	104	Frauen im Ingenieurberuf	316
Strukturänderungen sterisch und elektronisch aktivierter Ketenderivate bei der elektrochemischen und chemischen Oxidation	107	Fuel Cell	
The Sun as Source of Radiation	124	Fuel Cell Technology	94
Photochemical Experiments with Ag/AgCl Electrodes	134	Methanol als potentieller Energieträger insbesondere für Brennstoffzellen	187
Réduction Electrochimique du Bioxyde de Carbone en Solution Aqueuse	172	Fulvene	
Chirale Synthesebausteine aus Aminosäuren über einen elektrochemischen Schlüsselschritt: Herstellung von (R)-2-tert-Butyl-3-methoxycarbonyl-1,3-oxazolinen aus (S)-Serin und (S)-Threonin	176	Versuche zur Synthese von Triafulvenen aus 1-Brom-2,2-dichlor-3-methyl-cyclopropan	379
Electrochemical Waste Water Treatment	250	GACHI: Groupe d'Analyse Chimique Interdisciplinaire	398
Oberflächen-Koordinationschemie und Redox-Prozesse. Zur Auflösung von Eisen(III)-oxiden unter Lichteinfluss	257	GAP – Good Analytical Practice	
[V <sup>IV</sup> O <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (VO <sub>4</sub> )] <sup>6-</sup> und [V <sup>IV</sup> O <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )] <sup>8-</sup> , zwei neuartige «Heteropolyanionen» gleicher Cluster-Struktur mit stark unterschiedlicher Elektronenpopulation	300	Kein sanftes Ruhkissen: das Gute Analytische Gewissen	71
		Gas Phase Reactions	
		The Unimolecular Dissociation of (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> COOH in the Gas Phase: An Acid-Ester Type Rearrangement Involving the Formation of the Proton-Bound Acetone-Ketene Ion [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O ··· H ··· CH <sub>2</sub> =C=O] <sup>+</sup>	226
		On the Bare Fe <sup>+</sup> Mediated Generation of Ethylene and Propene from Gaseous 4,5-Nonadiene	263
		Which Electronic State is Involved in the Activation	

of CH- and CC-Bonds of 4-Octyne by Bare Chromium Ions?	297, 423	Mass Spectrometry	
GLP – Good Laboratory Practice		Eine vielversprechende Kopplungstechnik: LC/MS	29
Kein sanftes Ruhekissen: Das Gute Analytische Gewissen	71	Zweistufige Laser-Massenspektrometrie für die direkte Analytik von Gemischen	147
GMP – Good Manufacturing Practice		The Unimolecular Dissociation of $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\ominus}\text{CH}_2\text{COOH}$ in the Gas Phase: An Acid-Ester Type Rearrangement Involving the Formation of the Proton-Bound Acetone-Ketene Ion $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\cdots\text{H}\cdots\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}]^{\ominus}$	226
Kein sanftes Ruhekissen: Das Gute Analytische Gewissen	71	On the Bare $\text{Fe}^{\oplus}$ Mediated Generation of Ethylene and Propene from Gaseous 4,5-Nonadiene Which Electronic State is Involved in the Activation of CH- and CC-Bonds of 4-Octyne by Bare Chromium Ions?	297, 423
Heterocycles		Metal Clusters	
Bildung eines Azacyclols durch transannuläre Ringkontraktion	25	Between Atom and Bulk	357
Constitution and Stereochemistry of the Diels-Alder Products from the Reaction of 1-Methyl-pyrano-[3,4- <i>b</i> ]indol-3-one with Cyclic Dienophiles	180	Reaction of Metal Cluster Ions	400
Synthese neuer perfluorierter Selenocarbonylverbindungen und 1,3-Diselenetane	265	Methanol als potentieller Energieträger insbesondere für Brennstoffzellen	187
Reports from Conferences: Heterocyclic Chemistry	422	Membrane Proteins	
Indazole: Photoleitfähigkeit und Oxidationspotentiale	137	Photosynthesis Returns to Chemistry	354
Informatik in den Studienplan des Chemikers, Empfehlungen zur Einführung der –	198	Müller, Generaldirektor Dr. Arthur zum Rücktritt von –	313
Ingenieurberuf, Frauen im –	316	Natural Product Synthesis, Stereoselectivity in –	207
Intermediatfilamente im Cytoskelett und Struktur der Wolle	289	Nobel Prize in Chemistry 1988	
Iron Hydrolysis and the Biochemistry of Iron – The Interplay of Hydroxide and Biogenic Ligands	9	Photosynthesis Returns to Chemistry	354
Katalyse		Oligomere mit <i>ortho</i> -Cyclophanverknüpfung durch wiederholte Diels-Alder-Reaktion von 1,2,5,6-Tetra- <i>exo</i> -methylencyclooctan, Anthracen- und Anthrachinon- –	377
Récent Développement d'Electrodes du Type Métal Support-Dépôt Catalytique	75	Organic Synthesis, Symposium Stereoselectivity in –	207
Homogeneous Asymmetric Hydrogenation	215	Ozon	
Ketene		Stickstoff und Stickstoffverbindungen in der Luft und ihre ökophysiologische Bedeutung	41
Strukturänderungen sterisch und elektronisch aktivierter Ketenderivate bei der elektrochemischen Oxidation	107	Perhydropyren, ein beim Phasenübergang hüpfender Kohlenwasserstoff	139
Kommunikation		Personalia 34, 79, 119, 150, 201, 239, 278, 313, 349, 389, 430	430
Chemie und Umwelt – ohne Kommunikation keine Akzeptanz	1	Phasenübergang, Perhydropyren, ein beim – hüpfender Kohlenwasserstoff	139
Komplexe		Philosophy of Science	
Neue Beispiele zur Strukturchemie von ein- und mehrkernigen $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -, $\text{V}^{\text{IV}}$ -, $\text{Cu}^{\text{I}}$ -, $\text{Au}^{\text{I}}$ -Komplexen mit schwefelhaltigen Liganden – Bildung von $\text{S}_3\text{N}^{\ominus}$ aus $\text{NH}_3$ und $\text{S}_x^{2\ominus}$	68	Symmetries in Nature	161
$\text{Se}_4\text{N}_4$ als präparatives Reagens: Synthese von Chlorselenonitren-Komplexen des Wolframs	70	Photochemical and Photophysical Assay Exploring the Photoreactivity of Drugs, A Comprehensive –	331
Tetracarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)vanadium Complexes with $\text{R}_3\text{E}$ Substituents (E = Si, Ge, Sn) at the Cp-Ring	179	Photochemistry	
On the Bare $\text{Fe}^{\oplus}$ Mediated Generation of Ethylene and Propene from Gaseous 4,5-Nonadiene	263	Reports from Conferences: Photochemistry (Como 1987)	32
$[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{H}_9(\text{V}^{\text{VO}_4})]^{6\ominus}$ und $[\text{V}_{12}\text{V}_6\text{O}_{42}(\text{SO}_4)]^{8\ominus}$ , zwei neuartige «Heteropolyanionen» gleicher Cluster-Struktur mit stark unterschiedlicher Elektronenpopulation	300	Interaction of Carbon Dioxide with Silver Zeolites	100
Synthese des Chlorselenonitren-Molybdänkomplexes $[\text{Cl}_4\text{Mo}=\text{N}=\text{SeCl}]_2$	413	Organic Chemistry and the Potentials of the Bulk-Reduction of $\text{CO}_2$	104
Laser		The Sun as Source of Radiation	124
Energy Levels and Luminescence of Dysprosium(III) in a Fluoride Glass With and Without Manganese(II)	145	The Effect of Light Intensity on the Efficiency of Photochemical Energy Conversion through Electron Transfer	128
Zweistufige Laser-Massenspektrometrie für die direkte Analytik von Gemischen	147	Photoelectrochemical Investigation of Solar Cell Materials	130
Lebensmitteltechnologie im Kreuzfeuer der Meinungen	5	Photochemical Experiments with Ag/AgCl Electrodes	134
Luft		Energy Levels and Luminescence of Dysprosium(III) in a Fluoride Glass With and Without Manganese(II)	145
Stickstoffverbindungen in der Luft und ihre ökophysiologische Bedeutung	41	Oberflächen-Koordinationschemie und Redox-Prozesse: Zur Auflösung von Eisen(III)-oxiden unter Lichteinfluss	257
Luftreinhaltung: Massgabe LRV und Massnahmen der chemischen Industrie	396	Bilindionostilbenoparacyclophanes Mimic the Spectroscopic Properties of Photoreceptors for Bacterial Oxygenic Photosynthesis	282
Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen		Medium Effects in Photoinduced Electron Transfer Reactions	320
35, 81, 120, 151, 202, 239, 278, 314, 350, 392, 430		Photodissociation of 1-(Chloromethyl)naphthalene in Solution, The Mechanism of the –	231
		PITTCO '88 mit Südstaaten-Charme	109

Plastics in a Fluidized Bed Reactor, Pyrolysis of Sewage Sludge and –	252	Constitution and Stereochemistry of the Diels-Alder Products from the Reaction of 1-Methylpyrano-[3,4- <i>b</i> ]indol-3-one with Cyclic Dienophiles	180
PMCD – Principle of Minimal Chemical Distance		Symposium «Stereoselectivity in Organic Synthesis»	207
Chemical Similarity, Chemical Distance, and its Exact Determination	217	Stereoselectivity in Natural Product Synthesis	207
Polymere		Bio-Organic Chemistry in Retrospect	209
Elektrokatalyse mit Redox-Polymerbeschichteten Elektroden	106	Asymmetric Synthesis and its Applications: Towards the Synthesis of Bryostatin 1	210
Publikationstechnik aus der Sicht eines Konsumenten, Revolution der –	122	Metal-Directed Stereoselective Functionalizations and Cyclizations of Alkenes in Organic Synthesis	212
Pyrolysis of Sewage Sludge and Plastics in a Fluidized Bed Reactor	252	Homogeneous Asymmetric Hydrogenation	215
Qualitätskontrolle		Stereochemistry Bürgenstock 1988 (EUCHEM)	271
Kein sanftes Ruhekissen: das Gute Analytische Gewissen	71	Stickstoff-Verbindungen	
Reaction Calorimetry – What is it Used for?	387	Stickstoff und Stickstoffverbindungen in der Luft und ihre ökophysiologische Bedeutung	41
Reports from Conferences		Neue, einfachere Synthese von Thiazylfluorid	67
Photochemistry (Como 1987)	32	Neue Beispiele zur Strukturchemie von ein- und mehrkernigen Ti <sup>IV</sup> -, V <sup>IV</sup> -, Cu <sup>I</sup> -, Au <sup>I</sup> -Komplexen mit schwefelhaltigen Liganden – Bildung von S <sub>3</sub> N <sup>⊕</sup> aus NH <sub>3</sub> und S <sub>8</sub> <sup>2⊕</sup>	68
PITTCON '88 mit Südstaaten-Charme	109	Thermal Decomposition of Vicinal Dinitroalkanes	106
Stereochemistry (Bürgenstock 1988)	271	Indazole: Photoleitfähigkeit und Oxidationspotentiale	137
First Swiss-Japanese Joint Meeting on Bioprocess Development	306	Constitution and Stereochemistry of the Diels-Alder Products from the Reaction of 1-Methylpyrano-[3,4- <i>b</i> ]indol-3-one with Cyclic Dienophiles	180
Redesigning the Molecules of Life	309	Neue Methode zur reduktiven Desaminierung primärer aliphatischer Amine	230
Handling of Environmental and Biological Samples in Chromatography	310	Herstellung und Charakterisierung der «Cyclothiadi-(selenazenium)»-Kationen [Se <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S] <sub>2</sub> <sup>2⊕</sup> , [XSe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S] <sup>⊕</sup> und [Se <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S] <sup>2⊕</sup>	343
Chemical Reaction Engineering (ISCRE 10, Basel 1988)	346	Structure-Activity	
Chemical Reaction Engineering – <i>quo vadis?</i>	424	Reports from Conferences: Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR)	421
Reaction Calorimetry – What is it Used for?	387	Sulfite, Chromatographie Ionique avec Colonne de Suppression: Comportement et Dosage du –	381
Electrochemical Energy Storage	428	Symmetries in Nature	161
From Biological Activity to Structure	420	Technologie	
Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR)	421	Lebensmitteltechnologie im Kreuzfeuer der Meinungen	5
Hereocyclic Chemistry	422	Chemical Reaction Engineering (CRE)	205
Elektronische Waagen in explosionsgefährdeten Zonen von Betrieb und Laboratorium	388	Thiazylfluorid, Neue, einfachere Synthese von –	67
Schneider, Professor Walter zum 60. Geburtstag	80	Umwelt	
Schwefel-Verbindungen		Chemie und Umwelt – ohne Kommunikation keine Akzeptanz	1
Neue Beispiele zur Strukturchemie von ein- und mehrkernigen Ti <sup>IV</sup> -, V <sup>IV</sup> -, Cu <sup>I</sup> -, Au <sup>I</sup> -Komplexen mit schwefelhaltigen Liganden – Bildung von S <sub>3</sub> N <sup>⊕</sup> aus NH <sub>3</sub> und S <sub>8</sub> <sup>2⊕</sup>	68	Chemie und Umwelt – Wissen schafft Sicherheit	39
Selen-Verbindungen		Chemische Untersuchungen der atmosphärischen Deposition	57
Se <sub>4</sub> N <sub>4</sub> als präparatives Reagens: Synthese von Chlorselenonitren-Komplexen des Wolframs	70	Dekontamination von mit anthropogenen Stoffen verunreinigtem Grundwasser und Boden	158
Synthese des Chlorselenonitren-Molybdänkomplexes [Cl <sub>4</sub> Mo=N=SeCl] <sub>2</sub>	413	Electrochemical Waste Water Treatment	250
Synthese neuer perfluorierter Selenocarbonylverbindungen und 1,3-Diselenetane	265	Pyrolysis of Sewage Sludge and Plastics in a Fluidized Bed Reactor	252
Herstellung und Charakterisierung der «Cyclothiadi-(selenazenium)»-Kationen [Se <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S] <sub>2</sub> <sup>2⊕</sup> , [XSe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S] <sup>⊕</sup> und [Se <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S] <sup>2⊕</sup>	343	Emissionen von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) aus einer Sondermüllverbrennungsanlage	304
Semiconductors		Handling of Environmental and Biological Samples in Chromatography	310
Photoelectrochemical Investigation of Solar Cell Materials	130	Moderne Einsatzgebiete der Analytik: 3. Umweltschutz	344
Sensortechnologie, Instrumentalanalytik per Chromatographie ad –	416	Luftreinhaltung: Massgabe LRV und Massnahmen der Chemischen Industrie	396
Sewage Sludge and Plastics in a Fluidized Bed Reactor, Pyrolysis of –	252	Vanadium-Verbindungen	
Sicherheit, Chemie und Umwelt – Wissen schafft –	39	Tetracarbonyl(η <sup>5</sup> -cyclopentadienyl)-vanadium Complexes with R <sub>3</sub> E Substituents (E = Si, Ge, Sn) at the Cp-Ring	179
Solar Cell Materials, Photoelectrochemical Investigation of –	130	[V <sub>18</sub> O <sub>42</sub> H <sub>6</sub> (V <sup>V</sup> O <sub>4</sub> )] <sup>6⊕</sup> und [V <sub>12</sub> V <sub>6</sub> O <sub>42</sub> (SO <sub>4</sub> )] <sup>8⊕</sup> , zwei neuartige «Heteropolyanionen» gleicher Cluster-Struktur mit stark unterschiedlicher Elektronenpopulation	300
Sondermüllverbrennungsanlage, Emissionen von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) aus einer –	304		
Stereochemistry			
Large-Scale Preparation of ( <i>S</i> )-α-Methylmethionine from the Parent Amino Acid	142		

Waagen, elektronische –, in explosionsgefährdeten Zonen von Betrieb und Laboratorium	388	Wolle, Intermediatfilamente im Cytoskelett und Struktur der –	289
Waschmittelenwicklung in den 80er Jahren	245	Zeolites	
Waste Water Treatment, Electrochemical –	250	Interaction of Carbon Dioxide with Silver Zeolites	100
Wirtschaft		Photochemical Experiments with Ag/AgCl Electrodes	134
Die Schweiz und Europa: Lernen am Beispiel	317	Waschmittelenwicklung in den 80er Jahren	245