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)

UNIVERSITÉ DE FRIBOURG (Suisse)
Bibliothèque de Chimie

VOL. 43 (1989)

Verantwortlicher Redaktor/Editor:
O. Smrekar
Postfach 124
CH–4010 Basel
Telephon: (061) 711 60 62

Gesamtherstellung, Druck und Vertrieb/
Complete Production, Printing, and Mailing:
Birkhäuser AG, Graphische Unternehmen
Postfach 124, CH–4010 Basel
Telephon: (061) 711 60 60
Telefax: (061) 711 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 1989/Annual Subscription 1989:
Schweiz/Switzerland sFr. 140.–
Ausland/Foreign Countries sFr. 152.–
Luftpostzuschlag sFr. 60.–

Einzelheft/Single Issue:
Schweiz/Switzerland sFr. 18.–
Ausland/Foreign Countries sFr. 23.–

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

Analytische Chemie und Anwendung des Computers in der Chemie: **J. T. Clerc,** Bern; **W. Simon,** Zürich

Anorganische Chemie: **F. A. Cotton,** College Station (USA); **C. K. Jørgensen,** Genève; **A. Müller,** Bielefeld (BRD); **E. Schumacher,** Bern

Biochemie: **P. Walter,** Basel

Biotechnologie: **H. G. Leuenberger,** Basel; **H. H. Peter,** Basel; **U. von Stockar,** Lausanne

Chemieingenieurwesen: Apparate und Verfahrenstechnik: **P. Jakober,** Burgdorf; **W. Regenass,** Basel; **W. Richarz,** Zürich; **F. Widmer,** Zürich; **H. B. Winzeler,** Winterthur

Elektro- und Radiochemie: **P. Lerch,** Lausanne

Feinchemikalien: **W. Graf,** Visp

Kristallographie: **H. B. Bürgi,** Bern

Medizinische Chemie: **K. Bernauer,** Basel

Materialwissenschaften: **P. Junod,** Marly; **D. Landolt,** Lausanne

Organische Chemie: **D. Bellus,** Basel; **P. Müller,** Genève; **D. Seebach,** Zürich; **P. Vogel,** Lausanne

Physikalische Chemie und Spektroskopie: **R. R. Ernst,** Zürich; **T. Gäumann,** Lausanne; **E. Haselbach,** Fribourg; **W. von Philipsborn,** Zürich; **J. Wirz,** Basel

Polymerchemie: **H. Ringsdorf,** Mainz (BRD)

Technische Chemie: **H. G. Bührer,** Winterthur; **D. Jahn,** Muttenz

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

CHIMIA *43* (1989) Nr. 12 (Dezember)

Contents
Inhaltsverzeichnis **Chimia *43* (1989)**
Sommaire

(E) Editorial
(R) Review
(C) Communication
(K) Kolumne
(I) Information

Augustynski, J.
Commentaire: Pourquoi les Expériences de «Fusion Froide» de Deutérium Sont-elles Si Difficiles à Reproduire? *(C)* 99

Augustynski, J., Ulmann, M., Liu, J.
Electrochemical Measurements on Palladium Cathodes in LiOD/D_2O Solutions related to the Cold Fusion Experiments *(C)* 355

Balikungeri, A.
Acid-Base Properties of 2-Morpholinoethanesulfonic Acid (MES), Complexation Reaction of Cu^{II}-MES, and Interaction of Hydrous Manganese Oxide Surface with Cu^{II} in MES Buffer *(C)* 13

Becker, M., Sizmann, R.
Final Report on the Charmey Workshop, Part II: Outcome of Brainstorming Sessions: Fuels and Chemicals *(R)* 210

Bolton, J.R.
Final Report on the Charmey Workshop, Part III: Outcome of Group Discussions: Economics of Solar Energy Conversion Using a Product-Value Analysis *(R)* 226

Brown Jr., G.E., Parks, G.A., Chisholm-Brause, C.J.
In-Situ X-Ray Absorption Spectroscopic Studies of Ions at Oxide-Water Interfaces *(R)* 248

Bührer, H.G.
Stellenmarkt für Chemiker *(I)* 23

Bührer, H.G.
Reports from Conferences: International Conference on Chemical Education *(I)* 361

Bürge, T.A.
Was macht moderne Baustoffchemie mit Beton? *(R)* 118

Bützer, P.
Sicherheitstechnik und Störfallverordnung: Konzentrierte oder verteilte Risiken? *(C)* 180

Calzaferri, G., Courvoisier, J.-C., Crawford Jr., B.
Final Report on the Charmey Workshop, Part III: Outcome of Group Discussions: Direct Transformation of Solar Energy into Mechanical Movement *(R)* 229

Cech, T.R.
Paul Karrer Centennial Symposium: Quintessenz der Festvorträge: Catalytic Activity of Ribonucleic Acids *(R)* 161

Comité Suisse de la Chimie (CSC)
Mitteilungen *(I)* 26, 34, 144, 404

Cotton, F.A., Matusz, M.
A Cationic Compound of $Ru_2^{5\oplus}$ Containing a Coordinated $PF_4O^{\ominus}$ Ion *(C)* 167

Courvoisier, J.-C., Hubbard, H.M.
Final Report on the Charmey Workshop, Part II: Outcome of Brainstorming Sessions: Electricity Generation *(R)* 209

Daey Ouwens, C.
Final Report on the Charmey Workshop, Part III: Outcome of Group Discussions: Solar Thermionic Energy Convertors *(R)* 232

Daub, J., Salbeck, J., Kunkely, H., Langhals, H., Saalfrank, R.W.
Elektronentransfer(ET)-Verhalten von Fluoreszenzfarbstoffen – untersucht am Beispiel von Perylenbisdicarboximiden und einem Dioxaindenoindendion mit Cyclovoltammetrie und mit UV/VIS-Spektroelektrochemie *(C)* 6

Duke, C.B., Schriber, G.
Final Report on the Charmey Workshop, Part II: Outcome of Brainstorming Sessions: Materials and Processes *(R)* 212

Duthaler, R.O.
Reports from Conferences: 5th International Seminar on Modern Synthetic Methods *(I)* 278

Dyne, P.J.
Final Report on the Charmey Workshop, Part III: Outcome of Group Discussions: Systems for the Implementation of Renewable Energies *(R)* 227

El-Sayed, M.A.
Final Report on the Charmey Workshop, Part III: Outcome of Group Discussions: Photochemistry *(R)* 217

Eschenmoser, A.
Paul Karrer Centennial Symposium: Einführungsrede des Präsidenten der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft *(R)* 153

Fersht, A.R.
Paul Karrer Centennial Symposium: Quintessenz der Festvorträge: Factors Responsible for Enzyme Catalysis and Stability *(R)* 161

Fiechter, A.
Report on Biotechnology in Switzerland *(I)* 325

Frei, B., Oppenländer, T.
Reports from Conferences: Light and Pharmaceutical Chemistry *(I)* 360

Garribba, S.
Long-Range R&D Opportunities for Renewable Energy – Foreword *(R)* 194

Gauckler, L.J.
Topical Commentary: Keramik – eine Werkstoffklasse der Zukunft? *(E)* 290

Gil Saraiva, J.A., Chappell, M.S., Ingebretsen, F., Larsen, H., Loevseth, J.
Final Report on the Charmey Workshop, Part III: Outcome of Group Discussions: Wind Energy *(R)* 223

Giovanoli, R., Faller, M.
Oxidhydroxide von Mangan (IV) mit Schichtengitter: Einbau von Co, Ni, Cu in Lithiophorit *(C)* 11

Giovanoli, R., Faller, M.
Herstellung und Reaktion von Gliedern der Hollandit-Gruppe $M_xMn_8O_{16}$ (M = K, Rb, Cs, Ca, Sr, Pb; x = 1 und M = Na; x = 1.9) *(C)* 54

Gómez Camacho, C.
Final Report on the Charmey Workshop, Part V: Appendix: Some Basic Reasons for Developing Renewable Energies *(R)* 239

Graf, W.
Jahresbericht 1988 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes *(I)* 70

Editorial *(E)* 330, 370

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (I) 364

Gruntz, U.
Statistische Daten über das Chemiestudium in der Schweiz (I) 144

Haas, A., Lieb, M., Steffens, B.
Einfache Herstellung von 5-Trifluormethyl-thio-2′-desoxyuridin (C) 98

Haas, A., Pohl, R.
Synthese von Bis(sulfinylamido)tellur OSN-Te-NSO (C) 261

Heimgartner, H., Kräutler, B., Paul, H.
Reports from Conferences: Organic Free Radicals (I) 30

Hochuli, E.
Report on the First Conference on Advances in Purification of Recombinant Proteins (I) 184

Hoffmann, W.
Reaction Calorimetry in Safety – The Nitration of a 2,6-Disubstituted Benzonitrile (R) 62

Hofmann, H.
Verfahren zur Herstellung kommerzieller Pulver für die Ingenieur-Keramik (R) 304

Hubbard, H.M.
Final Report on the Charmey Workshop, Part I: General Introduction: Scientific and Technical Challenges in Electricity Generation (R) 197

IEA-Workshop, Charmey 1988
List of Participants (I) 242

Indergaard, M., Johansson, A., Crawford Jr., B.
Final Report on the Charmey Workshop, Part III: Outcome of Group Discussions: Biomass Technologies (R) 230

Jørgensen, C.K.
Scenarios for Nuclear Fusion in Palladium-Deuterium Alloys at Ambient Temperature (C) 142

Jørgensen, K., Reisfeld, R., Brusilovsky, D., Eyal, M.
Luminescence of Tris(2,2′-bipyridine)ruthenium(II) Incorporated at Moderate Temperature in Sol-Gel Glasses and Various Low-Melting Glasses (C) 385

Kesselring, P.
Final Report on the Charmey Workshop, Part I: General Introduction: Objectives, Goals, and Some Experiences (R) 195
Renewables in Want of Materials and Processes (R) 207
Final Report on the Charmey Workshop, Part IV: General Results, Conclusions, and Proposals (R) 233

Kinoshita, K., Scherer, G.G.
Reports from Conferences: Electrochemical Energy Conversion and Storage (I) 243

Klotz, S.
Reports from Conferences: Science Without Frontiers (I) 186

Knierzinger, A., Walther, W., Weber, B., Netscher, T.
A Practical Method for the Stereochemical Analysis of Acyclic Terpenoid Carbonyl Compounds (C) 163

Lauk, U., Dürst, D., Valeri, F.
Synthese von partiell hydrierten 2-Phenyl-naphthalinen mit nematischer Mesophase (C) 382

Leisinger, K.M.
Gentechnologie für Entwicklungsländer – Chancen und Risiken (R) 77

Luisi, P.L., Hochköppler, A., Pfammatter, N.
Activity of Yeast Cells Solubilized in a Water-in-Oil Microemulsion (C) 348

Lys, H.-P.
Reaktive Bindemittel-Systeme im Bautenschutz (R) 123

Mannschreck, A., Zinner, H., Pustet, N.
The Significance of the HPLC Time Scale: An Example of Interconvertible Enantiomers (C) 165

McEvoy, A.J., Meissner, D., Nozik, A.J., Ries, H., El-Sayed, M.A.
Final Report on the Charmey Workshop, Part III: Outcome of Group Discussions: Thermo-Photochemistry (R) 220

Merian, E., Widmer, H.M.
In memoriam Professor Roland W. Frei (I) 22

Müller, A., Wienböker, U., Penk, M.
Selenometallato-Komplexe $[(Ph_3P)_3Au_2WSe_4]\cdot$ DMF (mit 4fach koordiniertem Au^I), $(Me_4N)_3[Cu_3Cl_4MoOSe_3]$ und $[(Ph_3P)_3Cu_3ClMoSe_4]$ und strukturelle Unterschiede gegenüber Thiometallato-Komplexen (C) 50

Müller, A., Krickemeyer, E., Bögge, H., Penk, M.
Heterometall-Schwefel-Halogenokomplexe: $[Cu_4(ReS_4)X_6]^{3\ominus}$ (X = Br, I) mit einer Boot-Struktur (C) 319

Nüesch, J.
Topical Commentary: Biotechnologie, Gentechnologie und Gesellschaft (E) 75

Oeschger, H.
Topical Commentary: Der «Treibhauseffekt» ausgangs der achtziger Jahre (E) 331

Oesterhelt, D.
Paul Karrer Centennial Symposium: Quintessenz der Festvorträge: Die Photoisomerisierung des Retinals als Basis seiner biologischen Funktion (R) 161

Petitjean, C., Blaser, J.-P., Haas, O., Barbero, C., Bertl, W., Lou, K., Mathias, M.; Baumann, P., Daniel, H., Hartmann, J., Hechtl, E.; Ackerbauer, P., Kammel, P., Scrinzi, A., Zmeskal, H.; Kozlowski, T.; Kipfer, R., Baur, H., Signer, P., Wieler, R.
Experimental Investigation of Cold Fusion Phenomena in Palladium (C) 262

Pfaltz, A.
Reports from Conferences: 25th EUCHEM Conference on Stereochemistry Bürgenstock (I) 279

Praefcke, K., Kohne, B., Stephan, W., Marquardt, P.
Scyllitol-hexahexylether, erstes vollgesättigtes Discogen (C) 380

Press, F.
What I Would Advise a Head of State about Global Change (R) 33

Qvale, B., Mehlum, E.
Final Report on the Charmey Workshop, Part III: Outcome of Group Discussions: Energy from Ocean (R) 225

Reiser, J., Käppeli, O.
Professor Armin Fiechter zum 65. Geburtstag (I) 325

Reisfeld, R., Zusman, R., Eisen, M.
Photodecomposition of Rhodamine 6G in Chlorinated Solvents (C) 52

Reller, A., Edwards, D.K., Gómez Camacho, C., Roesky, H.W., Witschel, W.
Final Report on the Charmey Workshop, Part III: Outcome of Group Discussions: Solar Thermal Chemistry (R) 218

Rieger, W.
Konstruieren mit Keramik – ein Problem? (R) 309

Ring, T.A., Gallagher, D.

Sol-Gel Processing of Ceramic Films (R) 298

Roduner, E.
Anwendungen des positiven Myons als Sonde in der Radikalchemie am Beispiel des Cyclohexadienyl-Radikals (R) 86

Schaafsma, T.J., Bolton, J.R., Calzaferri, G., Goetzberger, A., Wrixon, G.T.
Final Report on the Charmey Workshop, Part III: Outcome of Group Discussions: Long-Range Photovoltaic R&D Concepts (R) 215

Schaefer III, H.F.
Topical Commentary: The Third Age of Quantum Chemistry (E) 1

Scheffold, R.
Synthese: Jugendstil oder Postmoderne? (E) 37

Schriber, G.
Final Report on the Charmey Workshop, Part I: General Introduction: History (R) 195

Schwarz, H., Schröder, D.
Experimental Determination of Primary and Secondary Deuterium Isotope Effects in the Fe^{I}-Mediated CH/CC Bond Activation of [Fe(4-Heptanone)]$^{\oplus}$ Complexes in the Gas Phase (C) 317

Schwarz, H., Eller, K.
Gas-Phase Organometallic Chemistry: The Challenge and Prospect of Specifically Modelling the Course of a Reaction (R) 371

Schweizerische Akademie der Technischen Wissenschaften (SATW)
Mitteilungen (I) 115

Schweizerische Chemische Gesellschaft (SCG)
Mitteilungen (I) 35, 286

Schweizerischer Chemiker-Verband (SChV)
Mitteilungen (I) 35, 70, 145, 246, 285

Seebach, D., Egli, M., Polt, R.
Diastereoselective Cyclization of a Glycyl-alanine Azomethine to an Imidazolidinone: Determination of the Product Configuration by X-Ray Analysis (C) 4

Seebach, D., Betschart, C.
Anwendungen niedervalenter Titan-Reagentien in der Organischen Synthese (R) 39

Seebach, D., Jeanguenat, A., Schmidt, J., Maetzke, T.
Chirale Synthesebausteine aus Aminosäuren: Dihydrothiazol-Derivate (Δ^4-Thiazoline) aus Cystein (C) 314

Seebach, D., Haag, T., Arslan, T.
Preparative β-Ketoester Reductions and Ester Hydrolyses by Yeast, Using Free Cells in Organic Media (C) 351

Séquin, U.
Reports from Conferences: Organische und Bio-organische Chemie (I) 31

Séquin, U., Walter, A.
Surface Lipids Isolated from the Leaves of *Boscia Salicifolia* Oliv. (C) 353

Simon, W., Périsset, P.M.J., Hauser, P.C., Tan, S.S.S., Seiler, K., Morf, W.E.
An Ion-Selective Photodiode (ISPD) (C) 10

Simon, W., Tan, S.S.S., Hauser, P.C., Chaniotakis, N.A., Suter, G.
Anion-Selective Optical Sensors Based on a Coextraction of Anion-Proton Pairs into a Solvent-Polymeric Membrane (C) 257

Simon, W., Gehrig, P., Rusterholz, B.
Very Lipophilic $Ca^{2\oplus}$-Selective Ionphore for Chemical Sensors of High Lifetime (C) 377

Sizmann, R.
Final Report on the Charmey Workshop, Part I: General Introduction: Solar Driven Chemistry (R) 202

Spichiger-Keller, U., Morf, W.E., Pretsch, E.
Professor Wilhelm Simon zum 60. Geburtstag (I) 284

Sposito, G.
Surface Reactions in Natural Aqueous Colloidal Systems (R) 169

Staehelin, J., Dütsch, H.U.
Zeigen die schweizerischen Messungen eine Gefährdung des Ozon-Schirms? (R) 338

Tributsch, H.
Final Report on Charmey Workshop, Part V: Appendix: Feasibility of Toxical Chemical Waste Processing in Large-Scale Solar Installations (R) 236

von Zelewsky, A.
Grundlagen zur Erarbeitung eines Konzepts für das Doktorat in Chemie – Zwischenbericht der Arbeitsgruppe des Comité Suisse de la Chimie (CSC) (I) 26

von Zelewsky, A., Darms, R.
Mitteilungen des Comité Suisse de la Chimie (CSC), Jahresbericht 1988 (I) 34, 404

Weissmann, C.
Paul Karrer Centennial Symposium: Quintessenz der Festvorträge: Molekulare Ökologie (R) 161

Wetzel, H.
Final Report on the Charmey Workshop, Part III: Outcome of Group Discussions: Use of Parametric Mechanisms for Energy Conversion (R) 230

Widmer, H.M.
Introduced in Basel: «AED», the Plasma Atomic-Emission Detector from Hewlett-Packard (K) 18

Widmer, H.M., Merian, E.
In memoriam Professor Roland W. Frei (I) 22

Widmer, H.M.
Prozesstaugliche optische Sensoren: Die FIPPS-Familie (K) 57
40th Anniversary: PITTCON '89 in Atlanta (K) 100
Neochromatographic Technologies: 1. Capillary Electrophoresis (K) 134
Kapillarchromatographie in Riva del Garda – anche un anniversario (K) 177

Widmer, H.M., Morrissey, M.A.
Neochromatographic Technologies: 2. Ion Mobility Spectrometry (K) 268

Widmer, H.M., Koch-Kellner, L.
Neochromatographic Technologies: 3. Field-Flow Fractionation (Part I) (K) 320
Field-Flow Fractionation (Part II) (K) 388

Widmer, H.M.
Drei Geburtstagsfeiern und ihre Botschaft für die Analytische Chemie (K) 357

Wittmann, F.H.
Topical Commentary: Haben die Chemiker die Werkstoffe des Bauwesens vernachlässigt? (E) 116

Wynberg, H.
Topical Commentary: Autocatalysis – the Next Generation of Asymmetric Syntheses? (E) 150

Zabel, L.
Polyurethane als Elastomere in der Fuge- und Fügetechnik (R) 128

Zimmermann, W.
The Lignin Biopolymer: Products and Potential Applications of Lignin Biodegrading Systems (R) 396

Subject Index
Sachverzeichnis Chimia *43* (1989)
Table des matières

Analytik
Introduced in Basel: «AED», the Plasma Atomic-Emission Detector from Hewlett-Packard 18
Prozesstaugliche optische Sensoren: Die FIPPS-Familie 57
40th Anniversary: PITTCON '89 in Atlanta 100
Neochromatographic Technologies:
1. Capillary Electrophoresis 134
2. Ion Mobility Spectrometry 268
3. Field-Flow Fractionation (Part 1) 320
4. Field-Flow Fractionation (Part 2) 388
Kapillarchromatographie in Riva del Garda – anche un anniversario 177
Drei Geburtstagsfeiern und ihre Botschaft für die Analytische Chemie 357
Atomic-Emission Detector from Hewlett-Packard, Introduced in Basel: «AED», the Plasma – 18
Autocatalysis – the Next Generation of Asymmetric Syntheses? 150
Baustoffchemie
Haben die Chemiker die Werkstoffe des Bauwesens vernachlässigt? 116
Was macht moderne Baustoffchemie mit Beton? 118
Reaktive Bindemittel-Systeme im Bautenschutz 123
Polyurethane als Elastomere in der Fuge- und Fügetechnik 128
Beton?, Was macht moderne Baustoffchemie mit – 118
Bindemittel-Systeme im Bautenschutz, Reaktive – 123
Biomass Technologies 230
Biotechnologie
Biotechnologie, Gentechnologie und Gesellschaft 75
Report on Biotechnology in Switzerland 325
Bürgenstock, 25th EUCHEM Conference on Stereochemistry – 279
Capillary Electrophoresis, Neochromatographic Technologies: – 134
Chemie, Organische und Bio-organische – 31
«Cold Fusion»
Commentaire: Pourquoi les Expériences de «Fusion Froide» de Deutérium Sont-elles Si Difficiles à Reproduire? 99
Scenarios for Nuclear Fusion in Palladium-Deuterium Alloys at Ambient Temperature 142
Experimental Investigation of «Cold Fusion» Phenomena in Palladium 262
Electrochemical Measurements on Palladium Cathodes in $LiOD/D_2O$ Solutions related to the «Cold Fusion Experiments» 355
Colloidal Systems, Surface Reactions in Natural Aqueous – 169
Colloide
Sol-Gel Processing of Ceramic Films 298
Cystein, Chirale Synthesebausteine aus Aminosäuren: Dihydrothiazol-Derivate (Δ^4-Thiazoline) aus – 314
Diastereoselective Cyclization of a Glycyl-alanin Azomethine to an Imidazolidinone: Determination of the Product Configuration by X-Ray Analysis 4
Direct Transformation of Solar Energy into Mechanical Movement 229
Education
Grundlagen zur Erarbeitung eines Konzepts für das Doktorat in Chemie 26
Statistische Daten über das Chemiestudium in der Schweiz 144
International Conference on Chemical Education 361
Electrochemistry
Commentaire: Pourquoi les Expériences de «Fusion Froide» de Deutérium Sont-elles Si Difficiles à Reproduire? 99
Electrochemical Energy Conversion and Storage 243
Experimental Investigation of «Cold Fusion» Phenomena in Palladium 262
Electrochemical Measurements on Palladium Cathodes in $LiOD/D_2O$ Solutions related to the «Cold Fusion Experiments» 355
Electricity Generation
Scientific and Technical Challenges in Electricity Generation 197
Electricity Generation 209
Elektronentransfer(ET)-Verhalten von Fluoreszenzfarbstoffen – untersucht am Beispiel von Perylenbisdicarboximiden und einem Dioxaindenoindendion mit Cyclovoltammetrie und mit UV/VIS-Spektroelektrochemie 6
Energy Conversion
Use of Parametric Mechanisms for Energy Conversion 230
Electrochemical Energy Conversion and Storage 243
Energy from the Ocean 225
EXAFS Spectroscopy
In-Situ X-Ray Absorption Spectroscopic Studies of Ions at Oxide-Water Interfaces 248
Fiechter zum 65. Geburtstag, Professor Armin – 325
Field-Flow Fractionation
(Part 1) 320
(Part 2) 388
Fluoreszenzfarbstoffe – untersucht am Beispiel von Perylenbisdicarboximiden und einem Dioxaindenoindendion mit Cyclovoltammetrie und mit UV/VIS-Spektroelektrochemie 6
Flüssigkristalle
Scyllitol-hexahexylether, erstes vollgesättigtes Discogen 380
Synthese von partiell hydrierten 2-Phenylnaphthalinen mit nematischer Mesophase 382
Formulierungstechnik 283
Frei, Professor Roland – In memoriam 22
Fuels and Chemicals 210
Gas Chromatography (GC)
Introduced in Basel: «AED», the Plasma Atomic-Emission Detector from Hewlett-Packard 18
Gas Phase Reaction
Experimental Determination of Primary and Secondary Deuterium Isotope Effects in the Fe^1-Mediated CH/CC Bond Activation of $[Fe(4\text{-Heptanone})]^{\oplus}$ Complexes in the Gas Phase 317
Gas-Phase Organometallic Chemistry: The Challenge and Prospect of Specifically Modelling the Course of a Reaction 371
Gentechnologie
Biotechnologie, Gentechnologie und Gesellschaft 75
Gentechnologie für Entwicklungsländer – Chancen und Risiken 77
Report on the First Conference on Advances in Purification of Recombinant Proteins 184

Authors
Autorenregister Chimia *43* (1989)
Auteurs

Ackerbauer, P. 262
Arslan, T. 351
Augustynski, J. 99, 355

Balikungeri, A. 13
Barbero, C. 262
Baumann, P. 262
Baur, H. 262
Becker, M. 210
Bertl, W. 262
Betschart, C. 39
Blaser, J.-P. 262
Bögge, H. 319
Bolton, J.R. 215, 226
Brown Jr., G.E. 248
Brusilovsky, D. 385
Bührer, H.G. 23, 361
Bürge, T.A. 118
Bützer, P. 180

Calzaferri, G. 215, 229
Cech, T.R. 161
Chaniotakis, N.A. 257
Chappell, M.S. 223
Chisholm-Brause, C.J. 248
Cotton, F.A. 167
Courvoisier, J.C. 209, 229
Crawford Jr., B. 229, 230

Daey Ouwens, C. 232
Daniel, H. 262
Darms, R. 34
Daub, J. 6
Duke, C.B. 212
Dürst, D. 382
Duthaler, R.O. 278
Dütsch, U. 338
Dyne, P.J. 227

Edwards, D.K. 218
Egli, M. 4
Eisen, M. 52
Eller, K. 371
El-Sayed, M.A. 217, 220
Eschenmoser, A. 153
Eyal, M. 385

Faller, M. 11, 54
Fersht, A.R. 161
Fiechter, A. 325
Frei, B. 360

Gallagher, D. 298
Garribba, S. 194
Gauckler, L.J. 290
Gehrig, P. 377
Gil Saraiva, J.A. 223
Giovanoli, R. 11, 54
Goetzberger, A. 215
Gómez Camacho, C. 218, 239
Graf, W. 70, 330, 364, 370
Gruntz, U. 144

Haag, T. 351
Haas, A. 98, 261
Haas, O. 262
Hartmann, J. 262
Hauser, P.C. 10, 257
Hechtl, E. 262
Heimgartner, H. 30
Hochköppler, A. 348
Hochuli, E. 184
Hoffmann, W. 62
Hofmann, H. 304
Hubbard, H.M. 197, 209

Indergaard, M. 230
Ingebretsen, F. 223

Jeanguenat, A. 314
Johannson, A. 230
Jørgensen, C.K. 142, 385

Kammel, P. 262
Käppeli, O. 325
Kesselring, P. 195, 207, 233
Kinoshita, K. 243
Kipfer, R. 262
Klotz, S. 186
Knierzinger, A. 163
Koch-Kellner, L. 320, 388
Kohne, B. 380
Kozlowski, T. 262
Kräutler, B. 30
Krickemeyer, E. 319
Kunkely, H. 6

Langhals, H. 6
Larsen, H. 223
Lauk, U. 382
Leisinger, K.M. 77
Lieb, M. 98
Liu, J. 335
Loevseth, J. 223
Lou, K. 262
Luisi, P.L. 348
Lys, H.-P. 123

Maetzke, T. 314
Mannschreck, A. 165
Marquardt, P. 380
Mathias, M. 262
Matusz, M. 167
McEvoy, A.J. 220
Mehlum, E. 225
Meissner, D. 220
Merian, E. 22
Morf, W.E. 10, 284
Morrissey, M.A. 268
Müller, A. 50, 319

Netscher, T. 163
Nozik, A.J. 280
Nüesch, J. 75

Oeschger, H. 331
Oesterhelt, D. 161
Oppenländer, T. 360

Parks, G.A. 248
Paul, H. 30
Penk, M. 50, 319
Périsset, P.M.J. 10
Petitjean, C. 262
Pfaltz, A. 279
Pfammatter, N. 348
Pohl, R. 261
Polt, R. 4
Praefcke, K. 380
Press, F. 336
Pretsch, E. 284
Pustet, N. 165

Qvale, B. 225

Ramos, Tombo, G. 278
Reiser, J. 325
Reisfeld, R. 52, 385
Reller, A. 218
Rieger, W. 309
Ries, H. 220
Ring, T.A. 298
Roduner, E. 86
Roesky, H.W. 218
Rusterholz, B. 377

Saalfrank, R.W. 6
Salbeck, J. 6
Schaafsma, T.J. 215
Schaefer III, H.F. 1
Scheffold, R. 37
Scherer, G.G. 243
Schmidt, J. 314
Schriber, G. 195, 212
Schröder, D. 317
Schwarz, H. 317, 371
Scrinzi, A. 262
Seebach, D. 4, 39, 314, 351
Seiler, K. 10
Séqin, U. 31, 353
Signer, P. 262
Simon, W. 10, 257, 377
Sizmann, R. 202, 210
Spichiger-Keller, U. 284
Sposito, G. 169
Staehelin, J. 338
Steffens, B. 98
Stephan, W. 380
Suter, G. 257

Tan, S.S.S. 10, 257
Togni, A. 278
Tributsch, H. 236

Ulmann, M. 355

Valeri, F. 382
von Zelewsky, A. 26, 34

Walter, A. 353
Walther, W. 163
Weber, B. 163
Weissmann, C. 161
Wetzel, H. 230
Widmer, H.M. 18, 22, 57, 100, 134, 177, 268, 320, 357, 388
Wieler, R. 262
Wienböker, U. 50
Witschel, W. 218
Wittmann, F.H. 116
Wrixon, G.T. 215
Wynberg, H. 150

Zabel, L. 128
Zinner, H. 165
Zimmermann, W. 396
Zmeskal, H. 262
Zusman, R. 52

Guidelines for Authors A 28
Heterocycles
Diastereoselective Cyclization of a Glycyl-alanine Azomethine to an Imidazolidinone: Determination of the Product Configuration by X-Ray Analysis 4
Elektronentransfer(ET)-Verhalten von Fluoreszenzfarbstoffen – untersucht am Beispiel von Perylenbisdicarboximiden und einem Dioxaindenoindendion mit Cyclovoltammetrie und mit UV/VIS-Spektroelektrochemie 6
Chirale Synthesebausteine aus Aminosäuren: Dihydrothiazol-Derivate (Δ^4-Thiazoline) aus Cystein 314
High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)
The Significance of the HPLC Time Scale: An Example of Interconvertible Enantiomers 165
Hollandit-Gruppe $M_xMn_8O_{16}$ (M = K,Rb,Cs,Ca,Sr,Pb; x = 1 und M = Na; x = 1.9), Herstellung und Reaktion von Gliedern der – 54
IEA-Workshop, Charmey 1988: List of Participants 242
Instructions aux Auteurs A 20
Ion Mobility Spectrometry, Neochromatographic Technologies: – 268
Ion-Selective Photodiode (ISPD), An – 10
Isotope Effects in the Fe^I-Mediated CH/CC Bond Activation of [Fe(4-Heptanone)]$^{\oplus}$ Complexes in the Gas Phase, Experimental Determination of Primary and Secondary Deuterium – 317
IUPAC Analytical Chemistry Division:
Commission on Environmental Analytical Chemistry 68
Karrer, Paul, Centennial Symposium
Einführungsrede des Präsidenten der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft 153
Molekulare Ökologie 161
Catalytic Acitivity of Ribonucleic Acids 161
Factors Responsible for Enzyme Catalysis and Stability 161
Die Photoisomerisierung des Retinals als Basis seiner biologischen Funktion 161
Paul-Karrer-Medaille 1989: Duilio Arigoni 162
Alfred-Werner-Preis 1989: Andreas Pfaltz 162
SCG-Ehrenmitglieder: Otto Isler, Rudolf Zahradnik 162
Keramik
Keramik – eine Werkstoffklasse der Zukunft? 290
Sol-Gel Processing of Ceramic Films 298
Verfahren zur Herstellung kommerzieller Pulver für die Ingenieur-Keramik 304
Konstruieren mit Keramik – ein Problem? 309
β-Ketoester Reductions and Ester Hydrolyses by Yeast, Using Free Cells in Organic Media, Preparative – 351
Klima
Der «Treibhauseffekt» ausgangs der achtziger Jahre 331
Komplexe
Selenometallato-Komplexe $[(Ph_3P)_3\,Au_2WSe_4] \cdot DMF$ (mit 4fach koordiniertem Au^I), $(Me_4N)_3$ $[Cu_3Cl_4MoOSe_3]$ und $[(Ph_3P)_3Cu_3Cl_4MoOSe_3]$ und strukturelle Unterschiede gegenüber Thiometallato-Komplexen 50
A Cationic Compound of $Ru_2^{5\oplus}$ Containing a Coordinated $PF_4O^{\ominus}$ Ion 167
Heterometall-Schwefel-Halogeno-komplexe: $[Cu_4(ReS_4)X_6]^{3\ominus}$ (X = Br,I) mit einer Boot-Struktur 319
Lignin
The Lignin Biopolymer: Products and Potential Applications of Lignin Biodegrading Systems 396
The Lignin Biopolymer: Products and Potential Applications of Lignin Biodegrading Systems 396
Lithiophorit, Oxidhydroxide von Mangan(IV) mit Schichtengitter: Einbau von Co, Ni, Cu in – 11
Makromolecular Chemistry
Reports from Conferences: Science Without Frontiers 186
Mangan-Verbindungen
Oxidhydroxide von Mangan(IV) mit Schichtengitter: Einbau von Co, Ni, Cu in Lithiophorit 11
Acid-Base Properies of 2-Morpholinoethanesulfonic Acid (MES), Complexation Reaction of Cu^{II}-MES, and Interaction of Hydrous Manganese Oxide Surface with Cu^{II} in MES Buffer 13
Herstellung und Reaktion von Gliedern der Hollandit-Gruppe $M_xMn_8O_{16}$ (M = K,Rb,Cs,Ca,Sr,Pb; x = 1 und M = Na; x = 1.9) 54
Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen 35, 71, 146, 189, 246, 286, 326, 365, 405
Mass Spectrometry
Experimental Determination of Primary and Secondary Deuterium Isotope Effects in the Fe^I-Mediated CH/CC Bond Activation of [Fe(4-Heptanone)]$^{\oplus}$ Complexes in the Gas Phase 317
Gas-Phase Organometallic Chemistry: The Challenge and Prospect of Specifically Modelling the Course of a Reaction 371
Materials and Processes, Renewable in Want of – 207
Materials and Processes 212
Microemulsion, Activity of Yeast Cells Solubilized in a Water-in-Oil – 348
2-Morpholinoethanesulfonic Acid (MES), Complexation Reaktion of Cu^{II}-MES, and Interaction of Hydrous Manganese Oxide Surface with Cu^{II} in MES Buffer, Acid-Base Properties of – 13
Myon-Spin-Rotation (μSR)
Anwendungen des positiven Myons als Sonde in der Radikalchemie am Beispiel des Cyclohexadienyl-Radikals 86
Nucleoside
Einfache Herstellung von 5-Trifluormetylthio-2′-desoxyuridin 98
Organometallic Chemistry
Gas-Phase Organometallic Chemistry: The Challenge and Prospect of Specifically Modelling the Course of a Reaction 371
Oxide-Water Interfaces, In-Situ X-Ray Absorption Spectroscopic Studies of Ions at – 248
Ozon-Schicht?, Zeigen die schweizerischen Messungen eine Gefährdung der – 338
Personalia 34, 70, 115, 145, 189, 246, 326, 365, 404
$PF_4O^{\ominus}$ Ion, A Cationic Compound of $Ru_2^{5\oplus}$ Containing a Coordinated – 167
Pharmaceutical Chemistry, Light and – 360
Photochemistry
Photochemistry 217
Light and Pharmaceutical Chemistry 360
Luminescence of Tris(2,2′-bipyridine)ruthenium (II) Incorporated at Moderate Temperature in Sol-Gel Glasses and Various Low-Melting Glasses 385
Photodecomposition of Rhodamine 6G in Chlorinated Solvents 52
Photovoltaic R&D Concepts, Long-Range – 215
Phytochemistry
Surface Lipids Isolated from the Leaves of *Boscia salicifolia* Oliv. 353
PITTCON '89 in Atlanta, 40th Anniversary: – 100
Polyurethane als Elastomere in der Fuge- und Fügetechnik 128
Pulver für die Ingenieur-Keramik, Verfahren zur Herstellung kommerzieller – 304
Quantum Chemistry
The Third Age of Quantum Chemistry 1
Scenarios for Nuclear Fusion in Palladium-Deuterium Alloys at Ambient Temperature 142
Radicals, Organic Free – 30
Radikalchemie am Beispiel des Cyclohexadienyl-Radikals, Anwendungen des positiven Myons als Sonde in der – 86
Reaction Calorimetry in Safety – The Nitration of a 2,6-Disubstituted Benzonitrile 62

Recombinant Proteins, Report on the First Conference on Advances in Purification of – 184
Renewable Energy
Long-Range R&D Opportunities for Renewable Energy – Foreword 194
Scientific and Technical Challenges in Electricity Generation 197
Solar Driven Chemistry 202
Renewables in Want of Materials and Processes 207
Electricity Generation 20
Fuels and Chemicals 210
Materials and Processes 212
Long-Range Photovoltaic R&D Concepts 215
Photochemistry 217
Solar Thermal Chemistry 218
Thermo-Photochemistry 220
Wind Energy 223
Energy from the Ocean 225
Economics of Solar Energy Conversion Using a Product-Value Analysis 226
Systems for the Implementation of Renewable Energies 227
Direct Transformation of Solar Energy into Mechanical Movement 229
Use of Parametric Mechanisms for Energy Conversion 230
Biomass Technologies 230
Solar Thermionic Energy Convertors 232
Feasibility of Toxical Chemical Waste Processing in Large-Scale Solar Installations 236
Some Basic Reasons for Developing Renewable Energies 239
Reports from Conferences
Organic Free Radicals 30
Organische und Bio-organische Chemie 31
Report on the First Conference on Advances in Purification of Recombinant Proteins 184
Science Without Frontiers 186
Electrochemical Energy Conversion and Storage 243
5th International Seminar on Modern Synthetic Methods 278
25th EUCHEM Conference on Stereochemistry Bürgenstock 279
Light and Pharmaceutical Chemistry 360
International Conference on Chemical Education 361
Rhenium-Verbindungen
Heterometall-Schwefel-Halogenkomplexe: $[Cu_4(ReS_4)X_6]^{3\ominus}$ (X = Br, I) mit einer Boot-Struktur 319
Rhodamine 6G in Chlorinated Solvents, Photodecomposition of – 52
Richtlinien für Autoren A 8
Ruthenium-Komplexe
A Cationic Compound of $Ru_2^{5\oplus}$ Containing a Coordinated $PF_4O^{\ominus}$ Ion 167
Safety – The Nitration of a 2,6-Disubstituted Benzonitrile, Reaction Calorimetry in – 62
Schwefel-Verbindungen
Selenometallato-Komplexe $[(Ph_3P)_3\,Au_2WSe_4] \cdot DMF$ (mit 4fach koordiniertem Au^I), $(Me_4N)_3$ $[Cu_3Cl_4MoOSe_3]$ und $[(Ph_3P)_3Cu_3ClMoSe_4]$ und strukturelle Unterschiede gegenüber Thiometallato-Komplexen 50
Synthese von Bis(sulfinylamido)tellur OSN-Te-NSO 261
Sensor, Chemical
An Ion-Selective Photodiode (ISPD) 10
Very Lipophilic $Ca^{2\oplus}$-Selective Ionophore for Chemical Sensors of High Lifetime 377
Sensor, Optical
Prozesstaugliche optische Sensoren: Die FIPPS-Familie 57
Anion-Selective Optical Sensors Based on a Coextraction of Anion-Proton Pairs into a Solvent-Polymeric Membrane 257
Sicherheitstechnik und Störfallverordnung: Konzentrierte oder verteilte Risiken? 180
Simon, Professor Wilhelm – zum 60. Geburtstag 284
Solar Energy Conversion Using a Product-Value Analysis, Economics of – 226
Solar Driven Chemistry 202
Solar Thermal Chemistry 218
Stellenmarkt für Chemiker 23
Stereochemical Analysis of Acyclic Terpenoid Carbonyl Compounds, A Practical Method for the – 163
Stereochemical Analysis
The Significance of the HPLC Time Scale: An Example of Interconvertible Enantiomers 165
Surface Lipids Isolated from the Leaves of *Boscia salicifolia* Oliv. 353
Surface Reactions in Natural Aqueous Colloidal Systems 169
Synthese
Synthese: Jugendstil oder Postmoderne? 37
Anwendungen niedervalenter Titan-Reagentien in der Organischen Synthese 39
Autocatalysis – the Next Generation of Asymmetric Syntheses? 150
5th International Seminar on Modern Synthetic Methods 278
Systems for the Implementation of Renewable Energies 227
Tellur-Verbindungen
Synthese von Bis(sulfinylamido)tellur OSN-Te-NSO 261
Terpenoid Carbonyl Compounds, A Practical Method for the Stereochemical Analysis of Acyclic – 163
Thermionic Energy Converors, Solar – 232
Thermo-Photochemistry 220
Titan-Reagentien in der Organischen Synthese, Anwendungen niedervalenter – 39
Toxical Chemical Waste Processing in Large-Scale Solar Installations, Feasibility of – 236
«Treibhauseffekt» ausgangs der achtziger Jahre, Der – 331
5-Trifluormethylthio-2′-desoxyuridin, Einfache Herstellung von – 99
Umwelt
Commission on Environmental Analytical Chemistry 68
Der «Treibhauseffekt» ausgangs der achtziger Jahre 331
What I Would Advise a Head of State about Global Change 336
Zeigen die schweizerischen Messungen eine Gefährdung der Ozon-Schicht? 338
Werkstoffe
Haben die Chemiker die Werkstoffe des Bauwesens vernachlässigt? 116
Was macht moderne Baustoffchemie mit Beton? 118
Keramik – eine Werkstoffklasse der Zukunft? 290
Konstruieren mit Keramik – ein Problem? 309
Wind Energy 223
Wettbewerbsfähigkeit der Schweizer Chemie im Blick auf den EG-Binnenmarkt, Die – 69
Yeast Cells
Activity of Yeast Cells Solubilized in a Water-in-Oil Microemulsion 348
Preparative β-Ketoester Reductions and Ester Hydrolyses by Yeast, Using Free Cells in Organic Media 351
X-Ray Absorption Spectroscopic Studies of Ions at Oxide-Water Interfaces, In-Situ – 248

CHIMIA 43 (1989) Nr. 1–2 (Januar–Februar)

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),
der Schweizerischen Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie (SGIM),
der Schweizerischen Gesellschaft für Photochemie und Photophysik (SGPP),
der Schweizerischen Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie (STK)

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 1989/Annual Subscription 1989:
Schweiz/Switzerland sFr. 140.–
Ausland/Foreign Countries sFr. 152.–
Luftpostzuschlag sFr. 60.–

Einzelheft/Single Issue:
Schweiz/Switzerland sFr. 18.–
Ausland/Foreign Countries sFr. 23.–

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

Zum Bild auf der ersten Seite des Umschlags:

Ständige Veränderungen der Betriebszustände und eine Vielzahl von einzelnen Verfahrensschritten kennzeichnen die Anforderungen an die Automatisierung biotechnischer Prozesse in der pharmazeutischen Industrie. Besondere Bedingungen gelten dabei für ein aufgabengerechtes Bedienungs- und Beobachtungskonzept.
Siemens bietet mit dem Prozessleitsystem TELEPERM® M mit dem Softwarepaket BATCH TM gerade für die Prozessführung von Chargenprozessen eine optimale Lösung.
Zentrale Bedienung und Beobachtung z. B. während der personalreduzierten Nachtschicht, zentrales Erstellen von Ereignis- und Meldelisten sowie Abarbeiten von Störungs- und Alarmmeldungen, ergänzend dazu die denzentrale Bedienung in den einzelnen Prozessbereichen, kundenspezifische Firmware in dem Automatisierungssystem hinterlegt, bringen übersichtliche Anlagenfliessbilder und Menutechnik mit Klartextdialog, ermöglichen auch dem ungeschulten Betreiber, den ihm anvertrauten Prozessabschnitt sicher zu beherrschen.
Das Ergebnis: Sichere Betriebsführung und die ständige Übersicht über alle Anlagenzustände wurden für den Betreiber zur Grundlage der wirtschaftlichen Prozessführung.

► Information: Siemens AG
Automatisierunganlagen für Chemie
und Mineralölindustrie
Postfach 211262
D–7500 Karlsruhe 21

Leserdienst 1

Unsere Abteilung Analytische Forschung und Entwicklung sucht eine/n flexible/n und selbständige/n

Chemiker/in

als Leiter/in des Labors für physikochemische Analytik von Wirkstoffen

Die Tätigkeit umfasst die Entwicklung spezifischer, moderner analytischer Methoden zur Charakterisierung von Feststoffen und die analytische Bearbeitung der Quantifizierung von Kristallmodifikationen in Wirkstoffen, Hilfsstoffen und Präparaten sowie thermoanalytische Untersuchungen.

Voraussetzungen für diese anspruchsvolle Aufgabe sind eine Promotion in Chemie sowie gute Kenntnisse in moderner physikochemischer Analytik, insbesondere Röntgen und IR-Spektroskopie.

Interessenten und Interessentinnen bitten wir um eine schriftliche Bewerbung.

Sandoz AG, Personalabteilung, Ref. 8136, Postfach, 4002 Basel, Tel. 061 24 24 66 (Dr. R. Racine)

SANDOZ

Leserdienst Nr. 13

Das RHEOSET von Brookfield
Das PC-gesteuerte Viskosimeter

Das neue RHEOSET ermöglicht anspruchsvolle Viskositätsbestimmungen:

- Geschwindigkeits-, bzw. Schergefälleprogramm
- Messung bei geregelter Schubspannung
- Kontinuierliche Messung und Registrierung aller Parameter in Verbindung mit IBM-kompatiblen PC's.

HUNTER & CAPREZ
Magnolienstr. 3, 8008 Zürich
Tel. 01/47 62 17, Telefax 01/47 15 40

Leserdienst Nr. 14

INGENIEURSCHULE BEIDER BASEL (HTL)

Infolge Pensionierung des Stelleninhabers suchen wir, zur Ergänzung des Teams der hauptamtlichen Chemiedozenten, einen

DOZENTEN für CHEM. VERFAHRENSTECHNIK

Wir erwarten einen *Hochschulchemiker* (Ausbildung z. B. Chem.-Ing. ETH oder mit der entsprechenden Erfahrung) mit *Industriepraxis.*

Zu seinen Aufgaben werden gehören:
- Unterricht in Chemischer Verfahrenstechnik und Reaktionstechnik im 4. bis 6. Semester,
- Leitung der entsprechenden Laborübungen,
- Betreuung von Semester- und Diplomarbeiten,
- Mitwirkung im Leitungsteam der Abteilung.

Bewerbung mit den üblichen Unterlagen sind bis Ende März 1989 zu richten an:

H.-J. Schoch, Direktor,
Ingenieurschule beider Basel (HTL),
Gründenstrasse 40, 4132 Muttenz,
Telefon 061/61 42 42

Leserdienst Nr. 15

CHIMIA 43 (1989) Nr. 1–2 (Januar–Februar)

INHALT
SOMMAIRE
CONTENTS

EDITORIAL	1	Topical Commentary: The Third Age of Quantum Chemistry *H. F. Schaefer III**
FORSCHUNG	4	Diastereoselective Cyclization of a Glycyl-alanine Azomethine to an Imidazolidinone: Determination of the Product Configuration by X-Ray Analysis *M. Egli, R. Polt, D. Seebach**
	6	Elektronentransfer(ET)-Verhalten von Fluoreszenzfarbstoffen – untersucht am Beispiel von Perylenbisdicarboximiden und einem Dioxaindenoindendion mit Cyclovoltammetrie und mit UV/VIS-Spektroelektrochemie *J. Salbeck, H. Kunkely, H. Langhals, R. W. Saalfrank, J. Daub**
	10	An Ion-Selective Photodiode (ISPD) *P. M. J. Périsset, P. C. Hauser, S. S. S. Tan, K. Seiler, W. E. Morf, W. Simon**
	11	Oxidhydroxide von Mangan(IV) mit Schichtengitter: Einbau von Co, Ni, Cu in Lithiophorit *R. Giovanoli*, M. Faller*
	13	Acid-Base Properties of 2-Morpholinoethanesulfonic Acid (MES), Complexation Reaction of Cu^{II}-MES, and Interaction of Hydrous Manganese Oxide Surface with Cu^{II} in MES Buffer *A. Balikungeri**
KOLUMNE	18	Introduced in Basel: «AED», the Plasma Atomic-Emission Detector from Hewlett-Packard *H. M. Widmer**
	22	In memoriam Professor Roland W. Frei *E. Merian*, H. M. Widmer*
INFORMATION	23	Stellenmarkt für Chemiker *H. G. Bührer**
	26	Grundlagen zur Erarbeitung eines Konzepts für das Doktorat in Chemie *(Zwischenbericht einer CSC-Arbeitsgruppe)*
	30	*Reports from Conferences:* Organic Free Radicals
	31	*Reports from Conferences*: Organische und Bio-organische Chemie
	32	Polymer Analysis and Characterization
	33	Nationales Forschungsprogramm 24: Chemie und Physik an Oberflächen – Planungsbeschlüsse des Schweizerischen Schulrates – Preis-Ausschreibungen – Supercritical Fluid Cromatography (SFC) and Flow Injection Analysis (FIA)
	34	Personalia
	34	Mitteilungen des Comité Suisse de la Chimie (CSC): Jahresbericht 1988
	35	Mitteilungen der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (SCG)
	35	Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SChV)
CHIMIA-REPORT	35	Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

CHIMIA Richtlinien für Autoren

Die CHIMIA veröffentlicht in ihren Rubriken: Editorial, Forschung, Angewandte Forschung/Technologie, Kolumne, Information und Chimia-Report eine breitgefächerte Palette von Beiträgen aus allen Bereichen der Chemie und angrenzenden Gebieten. Publikationssprachen sind Deutsch, Französisch oder Englisch. Mitgliedschaft im Schweizerischen Chemiker-Verband, der diese Zeitschrift herausgibt, oder in einer der im Impressum zusätzlich genannten Organisationen ist *nicht* Voraussetzung für die Annahme eines Manuskripts. Es gilt das Copyright-Reglement, Honorare werden nicht gezahlt.

Für CHIMIA bestimmte *Übersichtsartikel* (*review-/accounts-type articles*, Textumfang $\lesssim$ 25 Seiten) sowie *kurze Originalmitteilungen* (*communication-type articles*, Textumfang $\lesssim$ 6 Seiten) aus Forschung oder Technologie sollen so verfasst sein, dass auch der Nicht-Spezialist diese Beiträge mit Gewinn zu lesen vermag. Dies verlangt vom Autor oft eine kluge Beschränkung der Details und anderseits didaktische Erläuterungen des behandelten Problems in grösserem Zusammenhang.

Jedes Manuskript muss mit einer Quintessenz seines Inhalts (*«Abstract»* in English!) beginnen, welche einen Anreiz zur Lektüre vermitteln kann. Der Inhalt eines Übersichtartikels sollte klar gegliedert sein (Dezimalklassifikation der Abschnitte erleichtert Querverweise); erwünscht ist auch ein wissenschaftliches Kurzporträt des Autors (Text und Photo).

Hinweise zur formalen Gestaltung der Manuskripte

Alle Manuskripte sollen auf Blättern im A4-Format einseitig mit *doppeltem Zeilenabstand* und ca. 60 Anschlägen pro Zeile geschrieben werden. Kursivschreibweise wird durch einfache, Fettschreibweise durch doppelte Unterstreichung gekennzeichnet.

1. Erste Seite

Wie die *attraktive Überschrift* sollen auch die darunter angegebenen *ungekürzten* Vor- und Zunamen der Autoren normal mit grossen und kleinen Buchstaben geschrieben werden. Nach dem Namen des Korrespondenzautors verweist ein Sternchen auf eine Fussnote für die Adressenangabe, die am Ende der gleichen Seite erscheint. Diese Fussnote enthält zusätzlich zum Namen die akademischen Titel sowie die vollständige Dienstanschrift des Korrespondenzautors. Zwei Sternchen am Ende der Überschrift weisen gegebenenfalls auf eine zweite Fussnote auf dieser Seite hin, die Serientitel und -nummern sowie das Zitat des letzten Beitrags der Serie angibt. In dieser Fussnote sollen, falls erforderlich, auch die Institutionen, Firmen und Personen, die die Arbeit förderten, genannt werden.

2. Nomenklatur, Symbole, Einheiten

Die Regeln und Empfehlungen der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), der International Union of Biochemistry (IUB) und der International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP) sollten befolgt werden. Die wichtigsten sind in den folgenden Publikationen zusammengestellt: a) IUPAC: *Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B, C, D, E, F and H*, Pergamon Press, Oxford (1979); b) IUPAC: *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford (1981); IUPAC: *How to Name an Inorganic Substance, A Guide to the Use of Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford (1981); c) IUPAC: *Compendium of Analytical Nomenclature*, Pergamon Press, Oxford (1978); d) IUPAC: *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell, Oxford (1988); e) IUB: *Biochemical Nomenclature and Related Documents*, The Biochemical Society, London (1978); f) IUPAP: *Symbole, Einheiten und Nomenklatur in der Physik*, Physik Verlag, Weinheim (1980).

3. Abkürzungen und Akronyme

Abkürzungen und Akronyme sollten sparsam, aber konsequent verwendet werden. Bei ihrer Einführung sollten sie – von den bekanntesten Ausnahmen abgesehen – auf den vollständigen Begriff folgend in Klammern gesetzt werden.

4. Gleichungen

Mathematische und chemische Gleichungen sind fortlaufend mit lateinischen Kleinbuchstaben zu kennzeichnen, d.h. mit (a), ... Griechische Buchstaben und Sonderzeichen müssen deutlich erkennbar sein (notfalls sollten sie am Rand erläutert werden, z.B. griech. klein psi); ebenso muss ersichtlich sein, ob ein Zeichen auf der Zeile steht oder hoch- oder tiefgestellt ist, ob es steil, kursiv oder halbfett sein soll.

5. Tabellen

Tabellen sollten eine erklärende Überschrift haben und nur durch drei Linien (Kopf-, Hals- und Fusslinie) unterteilt sein, Tabellen mit nur ein oder zwei Kolonnen und Kolonnen mit nur ein oder zwei Eintragungen sind zu vermeiden. Zur Kennzeichnung für Fussnoten in Tabellen sollen lateinische Kleinbuchstaben mit einer runden Klammer verwendet werden, z.B. [a]). Alle Tabellen sind in der Reihenfolge ihrer Erwähnung im Text zu numerieren.

6. Literaturzitate, Fussnoten

Hinweise auf Literatur oder auf Fussnoten werden im Text in eckige Klammern gesetzt. z.B. [1][2a, b][1–3]. Die Zitate und Fussnoten werden *fortlaufend* numeriert und am Ende des Manuskripts zusammengestellt. Zitierweise: Vornamen (abgekürzt) und Nachnamen *aller* Autoren, Kurzform des Zeitschriftentitels (einfach unterstreichen; abgekürzt nach *Chemical Abstracts Service Source Index*), Bandnummer (einfach unterstreichen), Jahrgang in Klammern, Seitenzahl (auf der die Publikation beginnt). Bei Buchzitaten ist der Buchtitel zu unterstreichen. Beispiel: A. Rubin, in B. Smith (Ed.): *Descriptive Chemistry*, Verlag, Ort (Jahr), Seite.

7. Chemische Formeln

Chemische Formeln sollen mit Schablonen, Laser-Drucker oder Graphik-Plotter gezeichnet sein. Formeln sollen fortlaufend und nur mit arabischen Ziffern und lateinischen Kleinbuchstaben gekennzeichnet werden; diese sind im Text doppelt zu unterstreichen, z.B. 1, 2a, und in reproreifen Vorlagen halbfett zu zeichnen. In Formeln können übliche Abkürzungen wie Me, Et, *n*Pr, *i*Pr, *n*Bu, *s*Bu, *t*Bu und Ph (nicht ϕ) verwendet werden, doch sollte dies konsequent geschehen. Die räumliche Anordnung von Substituenten ist mit |||| und ◀ anzugeben.

8. Figuren

Von Strichzeichnungen und Photographien (scharf, kontrastreich, ohne Raster, schwarzweiss) werden Originale benötigt. Alle Abbildungen sind in der Reihenfolge ihrer Erwähnung im Text zu numerieren und mit einer ausführlichen Legende zu versehen; auf jede Figur muss im Text verwiesen werden. Bei Farbabbildungen müssen Autoren die Mehrkosten übernehmen.

Formelschemata und Abbildungen sollten sich auf Breiten von 6.1, 12.6 oder 19.1 cm verkleinern lassen. Symbole und Beschriftung müssen nach Verkleinerung 1.5–2 mm gross sein. Stark unterschiedliche Schriftgrössen innerhalb einer Figur sind zu vermeiden.

Korrekturfahnen und Separata

Der Korrespondenzautor bekommt zwei Korrekturfahnen seines Beitrags, von denen er eine umgehend korrigiert zurücksenden sollte. Der gelbe Begleitzettel dient zur Bestellung von Separatdrucken: 50 Exemplare sind gratis; für Mehrbestellungen gelten gestaffelte Preise.

Chimia 43 (1989) 1–3
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

ERWEITERTES EDITORIAL

TOPICAL COMMENTARY

The Third Age of Quantum Chemistry

Henry F. Schaefer III*

Henry F. Schaefer III: Born 1944 in Grand Rapids, Michigan, USA. After receiving his B.S. degree (1966) in chemical physics from the Massachusetts Institute of Technology and his Ph.D. (1969) from Stanford University, he joined the University of California, Berkeley as an assistant professor. At Berkeley he was promoted to associate professor in 1974 and professor in 1978. In 1979 he joined the faculty of the University of Texas, Austin where he was the Wilfred T. Doherty Professor of Chemistry and Director of the Institute for Theoretical Chemistry. He returned to UC Berkeley in 1980 and remained there until 1987 when he became the Graham Perdue Professor of Chemistry at the University of Georgia, Athens. – He has been honored as an A.P. Sloan Research Fellow (1972–1974), a J.S. Guggenheim Fellow (1976–1977), a Professeur d'Echange at the University of Paris (1977), and a Visiting Fellow of the Research School of Chemistry, Australian National University, Canberra (1975, 1977, 1980, 1982, 1985). He is a recipient of the American Chemical Society Award in Pure Chemistry (1979), the Leo Hendrik Baekeland Award of the American Chemical Society (1983), and in 1984 was elected a member of the International Academy of Quantum Molecular Sciences. In 1984 he was named one of the 100 Outstanding Young Scientists in America. He has served as the Associate Editor of the Journal of Chemical Physics and has been on the Editorial Board of the International Journal of Quantum Chemistry and the Journal of Molecular Structure. He is currently on the Editorial Boards of Nouveau Journal de Chimie, Chemical Physics Letters, Theoretica Chimica Acta, and Advances in Quantum Chemistry. – He has contributed more than 400 articles to the scientific literature on the development of molecular electronic structure theory and its application to problems in chemistry.

* *Correspondence:* Prof. Dr. H.F. Schaefer III
Center for Computational Quantum Chemistry**
School of Chemical Sciences
University of Georgia
Athens, GA 30602 (USA)

** Contribution CCQC No. 49. This work was supported by the U.S. National Science Foundation and the U.S. Department of Energy.

It was very soon apparent following *Schrödinger*'s presentation of quantum mechanics in 1926 that chemistry would be a principal beneficiary of this new theoretical approach to science. Perhaps the most visionary statement in this regard was that of physics Nobel laureate *Paul Dirac* (1929)[1]: «The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble».

Unfortunately many years went by before quantitative quantum mechanics began to bear significant fruit of a chemical nature[2]. In fact, it may be correctly stated that prior to 1970, except for some important pioneering work on diatomic molecules, all of the contributions of quantum mechanics to chemistry were qualitative in nature, as typified perhaps most brilliantly by the insights of *Robert Mulliken, A.D. Walsh, Michael Dewar,* and *Roald Hoffmann*. When I began my graduate studies at Stanford University in 1966, one of the teachers I most highly respected (*Harden McConnell*) advised me that quantitative *ab initio* quantum chemistry might be permanently restricted to molecules of the size of LiH.

A recent review[3] has designated 1970 as the origin of «the coming of age of quantitative quantum chemistry». In light of the low regard in which *ab initio* quantum chemistry was held at the time (1970), it was perhaps inevitable that this fledgling field would first make its mark via some spectacular clash with experiment. That clash occurred with the unequivocal and challenging prediction[4] that the methylene molecule was bent (bond angle 135°), rather than linear, as concluded by *Gerhard Herzberg* from experiments described in his Nobel Prize citation. Very fortunately for the present author, the theoretical prediction of bent triplet methylene was qualitatively confirmed by ESR experiments within a few months. A second burning controversy over the CH_2 molecule involved the energy difference between the ground triplet and lowest singlet electronic states. While theory gave a firm prediction[5] of 11 ± 2 kcal/mol for this quantity in 1972, much rancor and more than a decade passed before this result was eventually confirmed by experiment.

The author has elsewhere[6] assembled a summary of case studies in which *ab initio* computational quantum chemistry has overturned the conclusions of distinguished experimental research groups. However, that is decidedly not the purpose of the present commentary. Instead I would like to focus on what *Graham Richards* (Oxford) has designated «The Third Age of Quantum Chemistry». In his 1977 news article in *Nature, Richards*[7] describes quantum mechanical studies of the lowest triplet electronic states of acetylene by *Ross Wetmore* and myself[8]. The chemical significance of this work was that it led almost immediately to *Heinrich Hunziker*'s identification[9] of a previously discarded electronic spectrum as the first triplet-triplet transition observed for acetylene.

Richards states that «the observed features correspond closely with the predictions for the $^3A_2$-$^3B_2$ transition of acetylene. The spectroscopists were able to observe rotational and vibronic structure as well as deuterium isotope effects, again agreeing to a remarkable degree with the *ab initio* theoretical predictions». In his concluding sentence *Richards*[7] captures the spirit of the Third Age of Quantum Chemistry: «The work represents perhaps a near perfect instance of theory being in harmony with experiment, each aspect vital to the other and the combination much more than the sum of the separate parts».

It seems to me that the model in which theory and experiment labor together to achieve scientific insights inaccessible to either working independently is a very good model for chemistry as we approach the last decade of the 20th century. To encourage others to work within this general framework I would like to discuss briefly several other such examples from our laboratory.

The identification of the interstellar molecules HNC and $HCO^{\oplus}$: In 1973 there were two well-known interstellar microwave lines that had never been observed in the laboratory. The simple triatomic mole-

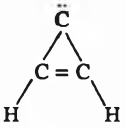
cules HNC and $HOC^{\oplus}$ were suggested as the carriers of these lines, but they proved difficult to observe terrestrially. Therefore we undertook to predict the positions of these lines theoretically. The theoretical frequencies fit those observed in interstellar space to 1 part in 500, and it was concluded that the molecules had been properly identified. Five years later laboratory microwave measurements became possible, and the theoretical structures for HNC and $HCO^{\oplus}$ proved to have been very accurate – to within 0.003 Å in all four bond distances.

The unusual cycloalkyne structure of the SiC_2 molecule: In 1983, during attempts to analyze their visible spectrum of jet-cooled SiC_2, *Rick Smalley* and his colleagues at Rice University hit a severe stumbling-block. The assumption (in analogy with the valence-isoelectronic C_3 molecule) of a linear structure led to bond distances several tenths of an angstrom shorter than would appear reasonable. They requested that *Roger Grev* and I make a reliable theoretical prediction of the structure of SiC_2. This suggestion was pursued, only to give the result of a rather conventional linear structure. However, after the theory was pressed to the state of the art, a strongly bent structure

fell energetically below the linear geometry. With this information in hand *Smalley* and coworkers were immediately able to analyze their SiC_2 spectrum and found close agreement with the theoretical equilibrium geometry.

Precise predictions of the infrared spectra of $H_3O^{\oplus}$, $NH_4^{\oplus}$, $H_2CN^{\oplus}$, $HCO_2^{\oplus}$, $HN_2O^{\oplus}$, and $C_2H_2^{\oplus}$: Beginning in 1979, I was instructed by a brash young assistant professor, *Rich Saykally,* to make reliable predictions of the infrared spectra of several simple polyatomic ions. The idea was that *Saykally* would then look for these species in his new laboratory at Berkeley. *Yukio Yamaguchi* and I promptly delivered predictions for $NH_4^{\oplus}$ but, with no experimental results forthcoming, proceeded at a more leisurely pace to work on $HO_2^{\oplus}$. About the time the $HO_2^{\oplus}$ theoretical work was finishing up, *Saykally* completed the development of an important new experimental technique, velocity-modulation infrared laser spectroscopy. Observing many transitions in the vicinity of 3500 cm^{-1}, *Saykally*'s first thought was that he had found $HO_2^{\oplus}$. However, we assured him that the O-H stretching frequency in $HO_2^{\oplus}$ occurs some 300 cm^{-1} lower. Thereafter, *Saykally* put us on a furious (2 weeks elapsed time) search for the infrared spectrum of $H_3O^{\oplus}$. The predicted frequencies of $H_3O^{\oplus}$ were consistent (within a few inverse centimeters) with his observations, and the theoretical infrared intensities clinched the assignment. Subsequently the Berkeley group's *ab initio* predictions for $NH_4^{\oplus}$, $H_2CN^{\oplus}$, $HCO_2^{\oplus}$, $HN_2O^{\oplus}$, and $C_2H_2^{\oplus}$ have assisted *Saykally, Oka* (Chicago), and *Amano* (Ottawa) in the observation of these elementary molecular ions.

The identification of the infrared spectrum of the evanescent cyclopropenylidene molecule: Before 1984, an elusive C_3H_2 isomer, cyclopropenylidene,



had been unsuccessfully pursued by experimentalists for more than two decades. Therefore when *Reinhard Hoffmann,* a sabbatical visitor to Berkeley, told me in 1981 of his plans to synthesize cyclopropenylidene, I was skeptical. However, *Hoffmann* insisted that his goal was reachable, told me something of the history of this hypothetical aromatic 2π-electron species, and eventually enlisted my group's theoretical support. In June 1983, *Tim Lee* and *Annik Bunge* delivered a theoretical structure and vibrational frequencies for this isomer. The match with the matrix-isolated infrared spectrum was good but not compelling, so the experimentalists sent us back for the infrared intensities. These were delivered in early 1984, and the perfect fit provided conclusive evidence that the molecule prepared in the laboratory was indeed cyclopropenylidene. In early 1985, the same molecule was observed by

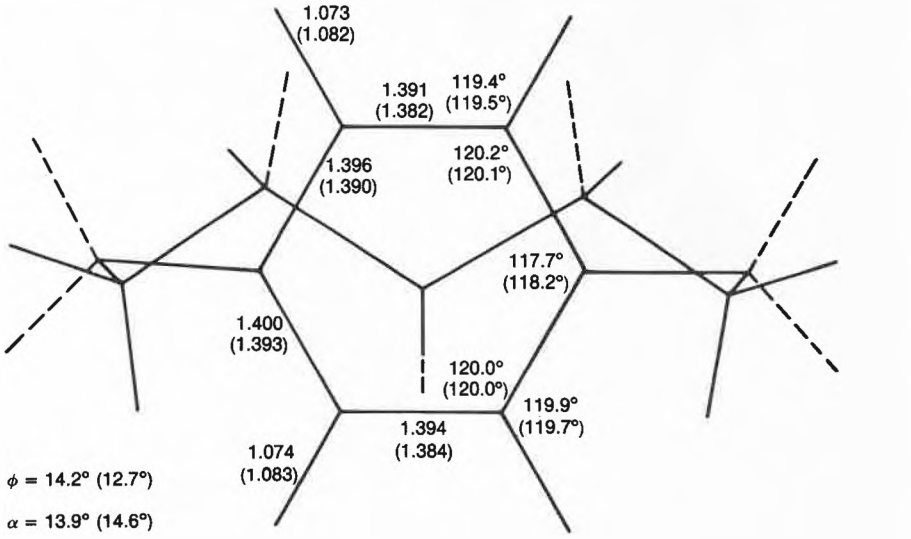


Fig. 1. Theoretical molecular structure of [7]paracyclophane based on the double-zeta (DZ) self-consistent-field (SCF) method. This sketch shows only the geometrical parameters for the benzene ring portion of the molecule. In parentheses the minimum basis set SCF structural parameters are given.

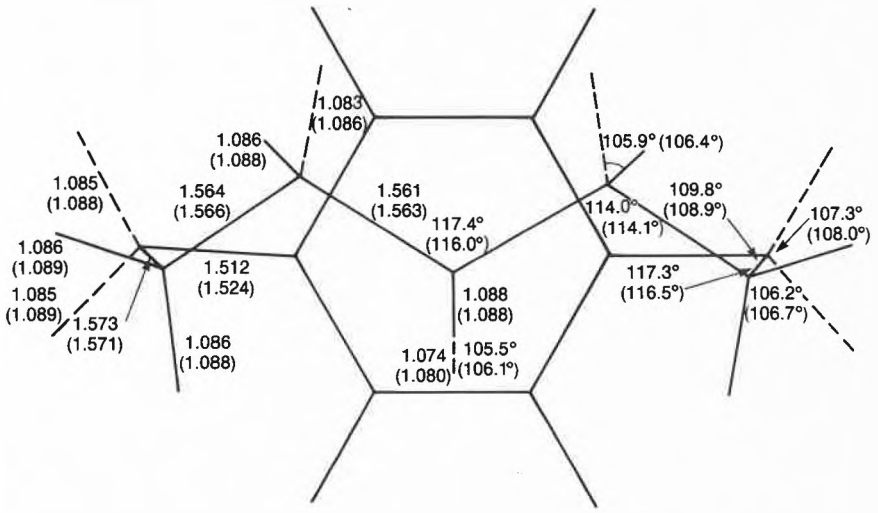


Fig. 2. Theoretical molecular structure of [7]paracyclophane based on the double-zeta (DZ) self-consistent-field (SCF) method. Shown here are geometrical parameters for the seven methylene groups (i.e., $(CH_2)_7$) bridging the para positions of the benzene ring. In parentheses the minimum basis set SCF values are given.

microwave spectroscopy in both the laboratory and interstellar space. The experimental structure agrees well with that predicted from theory.

A third *modus operandi* in which *ab initio* computational quantum chemistry has proven very useful is the prediction of important chemical results *prior to* experiment. Such predictions from our research group confirmed by later experiments include (a) the existence of a novel class of molecular complexes including $Li \cdot H_2O$; (b) the surprisingly high activation energy for D + HF exchange; (c) the heat of formation and existence of hydroxycarbene; (d) the existence of vinylidene as a very shallow minimum on the C_2H_2 potential energy hypersurface; (e) the singlet-triplet energy separation for trimethylenemethane; (f) the high barrier height for the isomerization of silaethylene to methylsilylene (methylsilandiyl); and (g) the existence of the ethylenedithione molecule. Theory will no doubt continue to operate very successfully in anticipating and directing the results of future experiments.

Looking forward from 1989, the future of quantum chemistry appears to be very bright. It is now possible to carry out complete *ab initio* structural optimizations at reliable levels of theory for molecules as large as [7]paracyclophane, depicted in Fig. 1 and Fig. 2. Similarly, unknown species such as O_{12}, seen in Fig. 3, may be rigorously characterized by theory.

John Pople has pointed out that during the past 25 years progress in *ab initio* computational quantum chemistry has come in equal part from (a) advances in mathematical/theoretical/computational methods[10] and (b) increases in computational power (megaflops per Swiss franc). Such simultaneous advances work in a multiplicative manner, continually expanding the scope of problems accessible to theory. At present there is no immediate end in sight to new computational methods or computing technology.

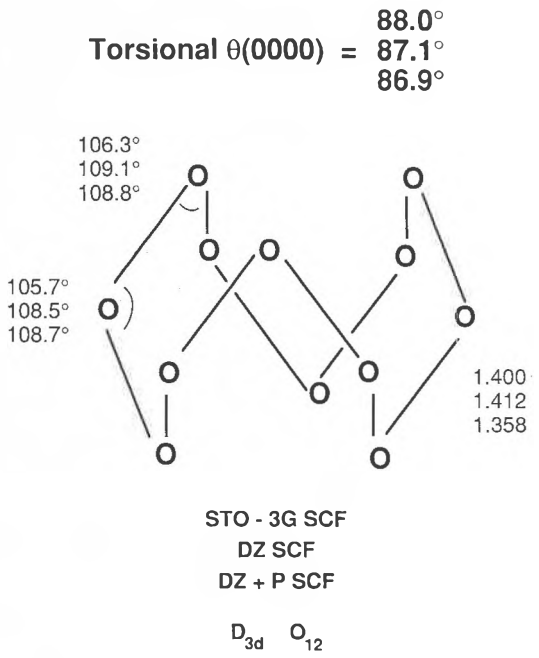


Fig. 3. The molecular structure of the hypothetical O_{12} molecule predicted from ab initio self-consistent-field (SCF) theory. The largest basis set is of double-zeta plus polarization (DZ + P) quality. Comparable theoretical predictions for the observed, valence isoelectronic S_{12} molecule show good agreement with experiment.

[1] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London 123* (1929) 714.
[2] H. F. Schaefer: *The Electronic Structure of Atoms and Molecules; A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results*, Addison-Wesley, Reading, MA (1972).
[3] W. A. Goddard, *Science 227* (1985) 917.
[4] C. F. Bender, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc. 92* (1970) 4984.
[5] C. F. Bender, H. F. Schaefer, D. R. Franceschetti, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc. 94* (1972) 6888.
[6] H. F. Schaefer, *Science 231* (1986) 1100.
[7] W. G. Richards, *Nature (London) 278* (1979) 507.
[8] R. W. Wetmore, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys. 69* (1978) 1648.
[9] H. R. Wendt, H. Hippler, H. E. Hunziker, *J. Chem. Phys. 70* (1979) 4044.
[10] H. F. Schaefer: *Quantum Chemistry: The Development of Ab Initio Methods in Molecular Electronic Structure Theory*, Clarendon Press, Oxford (1984).

CHIMIA 43 (1989) Nr. 1–2 (Januar–Februar)

Chimia 43 (1989) 4–5
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Diastereoselective Cyclization of a Glycyl-alanine Azomethine to an Imidazolidinone: Determination of the Product Configuration by X-Ray Analysis

Martin Egli, Robin Polt#, and Dieter Seebach*

Abstract: Glycyl-(*S*)-alanine-esters **1** and **2** can be condensed to the corresponding 4-oxo-imidazolidin-3-yl-propionates **3** and **4**, respectively. The diastereomers **3a** and **4a** are formed preferentially and the configuration was found to be *u* by single crystal X-ray diffraction of **4a**. The crystal structure shows some quite unusual features.

The Problem

Dipeptide esters of glycylglycine, alanylglycine, and glycylalanine (**1**, **2**) can be converted to imidazolidinones (**3**, **4**) by cyclization of the corresponding azomethines, one diastereomer being formed preferentially from the alanine-containing precursors. Subsequent stereoselective alkylation of the heterocyclic derivatives on the endo- and exocyclic α-carbonyl positions through Li-enolates is a first step of creating stereogenic centres along a peptide backbone[1]. While the configuration of the substituents on the ring of the alanylglycine-derived imidazolidinones can be safely assigned by NMR-spectroscopic comparison with simple analogues[2], this is not possible with the heterocycles **3** and **4**, bearing a stereogenic centre in the exocyclic position. For a discussion of the most surprising effects observed in reactions of Li-enolates generated from these heterocycles[1b, 1c], it was mandatory to know their configuration.

Glycyl-(*S*)-alanine-ethyl-ester·HCl **2** was condensed with pivalaldehyde (i) to a Schiff base, which was cyclized (ii) and protected by treatment with benzyl-chlorocarbonate (iii) to yield the imidazolidinone **4** (see Scheme 1).

The two diastereomers **4a** and **4b** were separated chromatographically. The major diastereomer crystallized to furnish enantiomerically pure (+)-**4a**. It was possible to obtain suitable single crystals for a crystal structure analysis which revealed the configuration of (+)-**4a** to be *u*, the *N*,*N*-acetal carbon atom thus possessing (*R*)-configuration.

Experiments

Preparation of **4**

Preparation of the epimeric esters (+)-1-benzyloxycarbonyl-2-(*R*)-*tert*-butyl-3-(ethoxy-propano-2′-(*S*)-yl)-imidazolidin-4-one **4a** and (−)-1-benzyloxycarbonyl-2-(*S*)-*tert*-butyl-3-(ethoxy-propano-2′-(*S*)-yl)imidazolidin-4-one **4b** was carried out as described for the corresponding methyl esters[1a].

7.71 g (36.6 mmol) glycyl-(*S*)-alanine-ethyl-ester·HCl were suspended in 80 mL CH_2Cl_2 and cooled to 0 °C. Pivalaldehyde (4.50 mL, 41.3 mmol) and 8 g $MgSO_4$ were added and 8 mL (57 mmol) NEt_3 were dropped to the solution at 0 °C. The mixture was allowed to warm up and was stirred at room temperature for 24 h under a drying tube. Filtration and evaporation of the solvent yielded 7.83 g (88%) of the azomethine.

The crude azomethine (7.83 g, 32.3 mmol) was dissolved in 50 mL EtOH, chilled to −10 °C (ice/MeOH), and 2.5 mL (35 mmol) AcCl were added dropwise under argon. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature and the solvent was evaporated in vacuo to yield a foamy solid.

The crude cyclized product was dissolved in 100 mL CH_2Cl_2 and combined with 4.6 mL (32.4 mmol) benzylchloroformate. The mixture was then chilled to 0 °C and 14 mL (100 mmol) NEt_3 were added dropwise. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature under a drying tube and worked up as in the case of the methyl ester. Chromatography of the resulting product (9.3 g) on a 150 × 50 mm SiO_2 column with 30% EtOAc/hexane yielded 467 mg pure crystalline **4a**, 562 mg pure oily **4b**, and 3.233 g of a mixture (35% overall yield). The mixed fraction was separated once more to yield 1.468 g **4a** (1.935 g total) and 556 mg **4b** (1.118 g total, 3:2 ratio of the two diastereomers).

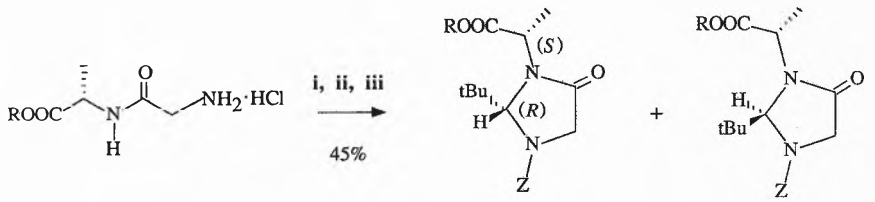
(+)-**4a**: *m.p.* = 84–85 °C; $[\alpha]_D = +18.1°$ (*c* = 1.37, EtOAc); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 7.36 (dist. s, 5H, aromatic); 5.17 (s, 2H, benzyloxy CH_2); 5.07 (br s, 1H, H-C acetal); 4.24 and 4.23 (2 × q, *J* = 7 Hz, 2H, -OC*H*$_2$CH$_3$); 4.18 (A of AX system, *J* = 16 Hz, 1H, *H*-C(5)H); 4.02 (q, *J* = 7 Hz, 1H, CH$_3$C*H*COOCH$_2$CH$_3$); 3.80 (X of AX system, *J* = 16 Hz, 1H, HC(5)-*H*); 1.49 (d, *J* = 7 Hz, 3H, C*H*$_3$CHCOOCH$_2$CH$_3$); 1.28 (t, *J* = 7 Hz, 3H, -OCH$_2$C*H*$_3$); 1.04 (s, 9H, (CH$_3$)$_3$C); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 169.9, 169.5, 155.2, 135.7, 128.6, 128.5, 128.2, 81.0, 68.0, 61.6, 54.1, 49.8, 40.2, 25.5, 14.6, 14.1; Anal. calc. for $C_{20}H_{28}N_2O_5$: C 63.81, H 7.50, N 7.44, O 21.25; found C 63.75, H 7.60, N 7.28.

(−)-**4b**: $[\alpha]_D = -38.0°$ (*c* = 1.76, EtOAc); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 7.35 (dist. s, 5H, aromatic); 5.20 and 5.13 (AB system, *J* = 12 Hz, 2H, benzyloxy CH_2); 5.08 (br s, 1H, H-C acetal); 4.12 and 4.10 (2 × q, *J* = 7 Hz, 2H, -OC*H*$_2$CH$_3$); 4.20 (A of AX system, 1H, *H*-C(5)H); 3.96 (m, 1H, CH$_3$C*H*COOCH$_2$CH$_3$); 3.83 (X of AX system, *J* = 16 Hz, 1H, HC(5)-*H*); 1.77 (d, *J* = 7 Hz, 3H, C*H*$_3$CHCOOCH$_2$CH$_3$); 1.13 (t, *J* = 7 Hz, 3H, -OCH$_2$C*H*$_3$); 1.00 (s, 9H, (CH$_3$)$_3$C); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 172.4, 170.2, 155.5, 135.9, 128.6, 128.4, 128.2, 83.3, 67.8, 61.7, 55.7, 50.4, 39.4, 25.5, 15.1, 14.0; Anal. calc. for $C_{20}H_{28}N_2O_5$: C 63.81, H 7.50, N 7.44, O 21.25; found C 64.02, H 7.50, N 7.15.

X-ray analysis of **4a**

Single crystals were grown from ethanol. A cube of dimensions 0.5 × 0.4 × 0.4 mm was chosen for the measurement. The ester crystallizes in the monoclinic space group $P2_1$ with cell dimensions *a* = 6.135(2) Å, *b* = 39.770(27) Å, *c* = 8.937(4) Å, β = 110.28(3)°, *V* = 2045.4 Å^3, *Z* = 4, $\rho_{calc.}$ = 1.22 g cm^{-3}, $C_{20}H_{28}N_2O_5$, 376.46 g mol^{-1}. 2897 unique reflections (2324 with $I > 3\sigma(I)$) were measured by ω-scan on a four-circle diffractometer Enraf Nonius CAD-4 at room temperature to a maximum θ of 23° ($Mo_{K\alpha}$ radiation, λ = 0.71069 Å). The structure was solved by Direct Methods[3]. All atoms were found in the first run except for the ester group atoms of molecule 2. Their positions were determined from a difference Fourier map after two isotropic least-squares cycles. All hydrogens were calculated and the positions were treated with constraints (C-H distances 1.08 Å) during full-matrix least-squares analysis[4]. The refinement (C-, N- and O-atoms anisotropically and H-atoms riding on C-atoms, their isotropical displacement parameters being restricted to 120% of $(U_{11} + U_{22} + U_{33})/3$ of the corresponding carbon atom) with unit weights converged to *R* = 0.08[5]. The ester group of molecule 2 shows disorder, no geometrical constraints were used to correct for it.

Scheme 1



1 (R = CH_3)

2 (R = C_2H_5)

3a (R = CH_3) (*ca.* 2:1) **3b** (R = CH_3)

4a (R = C_2H_5) (*ca.* 3:2) **4b** (R = C_2H_5)

i: $Me_3CCHO/CH_2Cl_2/NEt_3/MgSO_4$; **ii**: AcCl/EtOH or MeOH; **iii**: Z-Cl/DMAP/NEt_3/CH_2Cl_2

* *Correspondence:* Prof. Dr. D. Seebach
Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16
CH-8092 Zürich

Present address: Dr. R. Polt, Department of Chemistry, University of Arizona, Tucson, AZ 85721, USA.

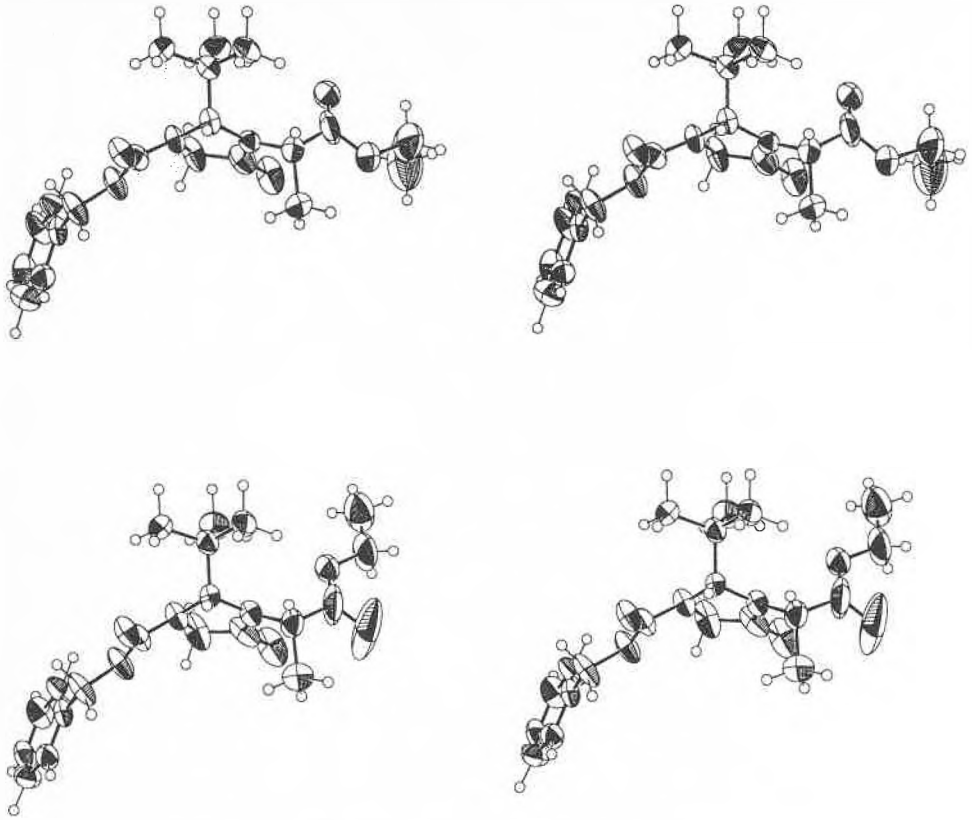


Fig. 1. ORTEP stereoviews of molecules 1 (top) and 2. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

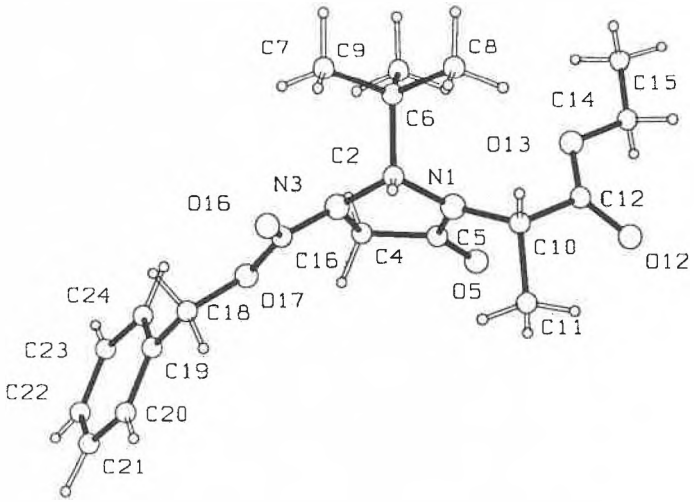


Fig. 2. Numbering scheme for the two molecules.

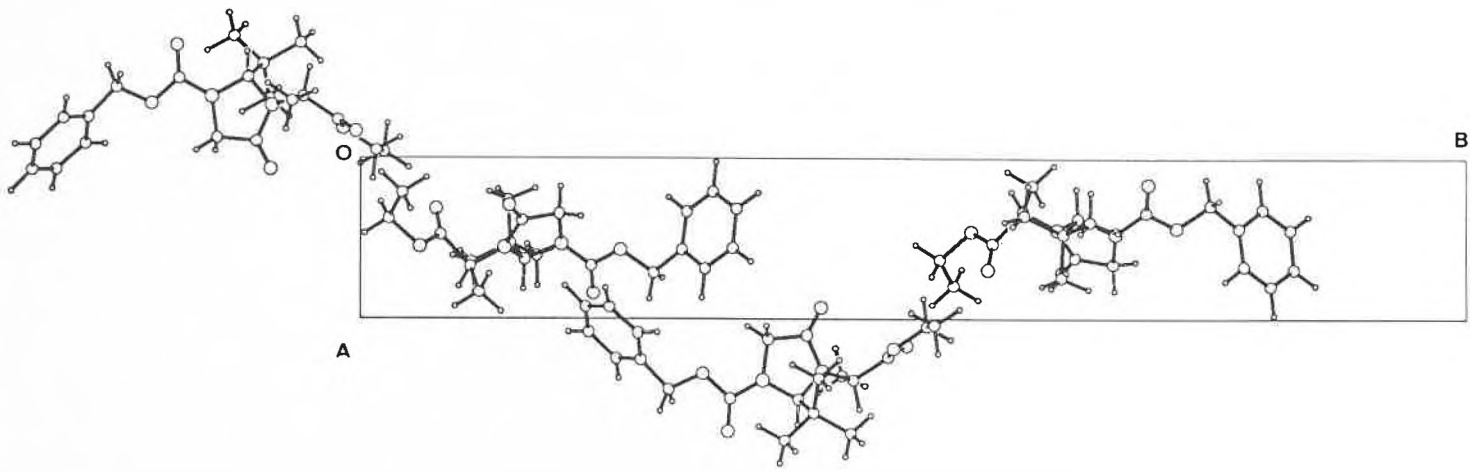


Fig. 3. Projection of the packing along the normal to the xy-plane.

Discussion

The carbon chains of the ethyl ester groups in the two independent molecules adopt different conformations (see Fig. 1): In molecule 1 the chain possesses an unusual *syn*-conformation[6] (torsion angle (C12-O13-C14-C15) = −90.2°) and in molecule 2 it has the energetically favoured *anti*-conformation (torsion angle (C12-O13-C14-C15) = −167.0°, see atom numbering in Fig. 2). This arrangement represents the only published example of a crystal structure where a primary alcohol shows two alternative conformations[7]. Also a structure with two ester groups having different conformations in the same molecule has not been reported until now. Fig. 3 shows a projection of the crystal structure along the normal to the xy-plane which demonstrates the orientation of molecules related over twofold screwaxes along the extremely long monoclinic axis.

Knowing the sense of chirality and configuration of the ethyl esters **4a** and **4b** we can also assign the corresponding methyl esters **3a** and **3b** by NMR-spectroscopic comparison and thus discuss the steric course of their alkylations as done in an independent full paper[1c].

Received: January 25, 1989 [FC 158]

[1] a) R. Polt, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta 70* (1987) 1930; b) D. Seebach, *Angew. Chem. 100* (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 1624; c) R. Polt, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc. 111* (1989), in press.
[2] R. Fitzi, D. Seebach, *Tetrahedron 44* (1988) 5277.
[3] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86, Crystallographic Computing 3* (Eds. G.M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, Oxford (1985) 175.
[4] *BIG SHELX-76*, UCLA-version (1985).
[5] Atomic coordinates are deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England.
[6] W.B. Schweizer, J.D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta 65* (1982) 1547.
[7] *Cambridge Structural Database* search (12. 1988).

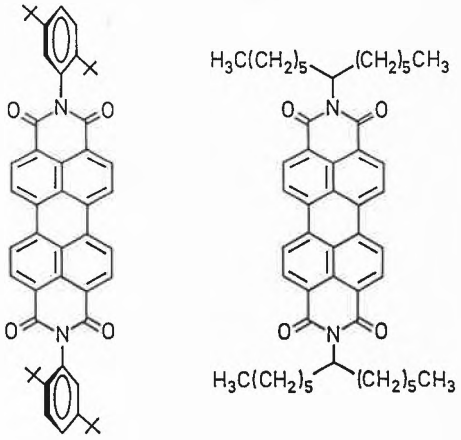
CHIMIA 43 (1989) Nr. 1–2 (Januar–Februar)

Chimia 43 (1989) 6–9
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

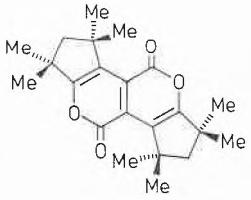
Elektronentransfer(ET)-Verhalten von Fluoreszenzfarbstoffen – untersucht am Beispiel von Perylenbisdicarboximiden und einem Dioxaindenoindendion mit Cyclovoltammetrie und mit UV/VIS-Spektroelektrochemie**

Josef Salbeck, Horst Kunkely, Heinz Langhals, Rolf W. Saalfrank und Jörg Daub*

Abstract: *N,N′*-Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4:9,10-perylenebis(dicarboximide) (**1a**), *N,N′*-bis(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylenebis(dicarboximide) (**1b**), and 1,1,3,3,6,6,8,8-octamethyl-1,2,3,6,7,8-hexahydro-5,10-dioxaindeno[5,4-*e*]indene-4,9-dione (**2**) have been used to study the electron-transfer behaviour of fluorescent dyes by cyclovoltammetry and by UV/VIS-spectroelectrochemistry in absorption and emission. Absorption spectra are reported for the ionic species, $\mathbf{1}^{\odot\ominus}$, $\mathbf{1}^{2\ominus}$, $\mathbf{1}^{\odot\oplus}$, and $\mathbf{2}^{\odot\ominus}$. Compounds **1** and **2** exhibit distinctive electrochemiluminescent behaviour.



1a **1b**



2

Die Bedeutung der Fluoreszenzfarbstoffe reicht von den Antennenpigmenten des natürlichen Lichtsammelapparats über die lumineszierenden Solarkollektoren bis zu den Farbstofflasern[1–3]. Elektronentransfer(ET)-aktive Fluoreszenzfarbstoffe wirken ausserdem in der Funktion eines «Katalysators» bei der Umwandlung elektrischer Energie in elektromagnetische Strahlung, einem Vorgang, der mit dem Akronym ECL (electrogenerated chemiluminescence) bezeichnet worden ist[4]. Die chemischen und physikalischen Prozesse, die dem ECL-Verhalten zugrundeliegen, sind in Schema 1 zusammengestellt: Die eigentliche Emission erfolgt aus dem angeregten Singulettzustand (4), der aus den elektrochemisch erzeugten Radikalionen direkt, nach (1), oder indirekt nach (2) oder (3) entsteht[4]. Die Effizienz und der Wirkungsgrad von ECL hängen von verschiedenen Faktoren ab, so beispielsweise von hohen Emissionsquantenausbeuten des Fluoreszenzfarbstoffs. Auch sollten die Verbindungen chemisch sowie photochemisch stabil sein und möglichst reversibles ET-Verhalten aufweisen.

Schema 1

$$R^{\odot\ominus} + R^{\odot\oplus} \rightarrow {}^1R^* + R \qquad (1)$$

$$R^{\odot\ominus} + R^{\odot\oplus} \rightarrow {}^3R^* + R \qquad (2)$$

$${}^3R^* + {}^3R^* \rightarrow {}^1R^* + R \qquad (3)$$

$${}^1R^* \rightarrow R + h\nu \qquad (4)$$

Fluoreszenzfarbstoffe mit der Perylenbis(dicarboximid)-Grundstruktur empfehlen sich für Untersuchungen im Hinblick auf ECL-Verwendbarkeit: Sie weisen hohe chemische und photochemische Stabilität und hohe Fluoreszenzquantenausbeuten auf, und auch die Löslichkeit ist bei entsprechender Substitution an den Stickstoffatomen hinreichend[5,6]. Deshalb haben wir nun die ECL von *N,N′*-Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) **1a**[7] und von *N,N′*-Bis(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) **1b**[8] mittels Cyclovoltammetrie und UV/VIS-Spektroelektrochemie erforscht. Die Verbindung **1a** lag als Gemisch beider Diastereomere vor. In diese Untersuchungsreihe wurde zusätzlich der bisher nur wenig bekannte Fluoreszenzfarbstoff 1,1,3,3,6,6,8,8-Octamethyl-1,2,3,6,7,8-hexahydro-5,10-dioxaindeno[5,4-*e*]inden-4,9-dion **2** einbezogen[9].

Für die Experimente benutzten wir die bereits beschriebenen elektrochemischen und spektroelektrochemischen Messanordnungen[10]: Absorptions-UV/VIS-Spektroelektrochemie in Dünnschichtzelle mit optisch transparenten Elektroden (ITO = Indium-zinn-oxid); Emissions-UV/VIS-Spektroelektrochemie in ungeteilter Zelle mit Platinelektroden (Arbeitselektrode 4 × 8 mm) und Ag/AgCl-Referenzelektrode, modifizierte Zelle aus Lit.[11]. Die Elektrochemilumineszenzmessungen wurden in ruhender Lösung mit einem periodischen Rechtecksignal bei Potentialänderungen zwischen den durch Cyclovoltammetrie bestimmten Werten für die Radikalanion- und Radikalkationbildung durchgeführt. Die Pulsdauer wurde dabei zwischen 10 und 100 ms variiert.

Cyclovoltammetrie (CV)

Das Arylimid **1a** wird cyclovoltammetrisch reversibel zum Radikalanion $\mathbf{1a}^{\odot\ominus}$ ($E_{1/2} = -925$ mV) und zum Dianion $\mathbf{1a}^{2\ominus}$ ($E_{1/2} = -1150$ mV) reduziert, ebenfalls reversibel erfolgt die Bildung des Radikalkations $\mathbf{1a}^{\odot\oplus}$ bei einem Halbstufenpotential $E_{1/2} = +1250$ mV (Tabelle 1, Fig. 1). Das Alkylimid **1b** zeigt nahezu gleiches Verhalten, die einzelnen Potentialstufen sind von denen von **1a** nur unwesentlich verschieden (Tabelle 1). Die Potentialdifferenzen für die jeweilige Bildung von Radikalanion und Radikalkation betragen: **1a**, $\Delta E = 2.18$ V; **1b**, $\Delta E = 2.19$ V. Das Radi-

* *Korrespondenz:* Prof. Dr. J. Daub
Institut für Organische Chemie
Universität Regensburg
Universitätsstrasse 31 – Postfach 397
D-8400 Regensburg
(Bundesrepublik Deutschland)

** Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk (Methoden für die Untersuchung von Elektronentransferverbindungen) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Lichtsensitive Elektronentransferverbindungen) gefördert.

kalanion $2^{\odot\ominus}$ wird ebenfalls reversibel (Diffusionskontrolle; $E_{1/2} = -1670$ mV) gebildet. Im Gegensatz dazu folgt der Bildung des Radikalkations $2^{\odot\oplus}$ ein irreversibler chemischer Reaktionsschritt, so dass erst bei einem Scan > 10 V/s ein reversibles Signal mit Peakstromverhältnis von 1 erhalten wird ($E_{1/2} = +1060$ mV) (Tabelle 1, Fig. 2).

Tabelle 1. Elektrochemische Eigenschaften der Verbindungen **1a**, **1b** und **2** [in Acetonitril, $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ M, Leitsalz TBAHFP (Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat); $E_{1/2}$ in mV vs. FOC (Ferrocen)].

	Radikalanion	Dianion	Radikalkation
1a	− 925	− 1150	+ 1250
1b	− 980	− 1215	+ 1210
2	− 1670	–	+ 1060

UV/VIS-Spektroelektrochemie

Die spektroelektrochemischen Untersuchungen bestätigen durch die isosbestischen Punkte ebenfalls die chemische Reversibilität der elektrochemischen Elektronentransferprozesse. Das bei einem Potential von −1050 mV erzeugte Radikalanion von **1a** absorbiert bei $\lambda_{max} = 696$ nm (Fig. 3)[12]. Die intensivste Bande für das Dianion $\mathbf{1a}^{2\ominus}$ (Erzeugungspotential −1350 mV) liegt bei $\lambda_{max} = 564$ nm (Fig. 4). Das Radikalkation $\mathbf{1a}^{\odot\oplus}$ (Erzeugungspotential + 1350 mV) absorbiert bei $\lambda_{max} = 583$ mV (Tabelle 2). Wiederum unterscheiden sich die Elektronenspektren der Radikalionen und der Neutralverbindungen von **1a** und **1b** nur wenig.

Tabelle 2. UV/VIS-Spektroelektrochemie der Fluoreszenzfarbstoffe **1a**, **1b** und **2**: λ_{max} [nm], elektrochemisches Erzeugungspotential [mV] in runden Klammern [in Acetonitril $c = 3 \cdot 10^{-4}$ M, Leitsalz TBAHFP 0.1 M, vs. FOC (Ferrocen)].

	Neutralverbindung	Radikalanion	Dianion	Radikalkation
1a	452, 482 518	(−1050) 678(s), 696 705(s), 761, 791	(−1350) 530(s), 564 596(s), 641	(+1350) 583
1b	452, 482 518	(−1050) 679(s), 699 707(s), 764, 794	(−1350) 535(s), 566 589(s), 637	(+1350) 587
2	402(s), 415 440(s)	(−1800) 367(s), 384 550, 598	–	–

Die elektrochemische Reduktion von **2** bei einem Potential von −1800 mV führt zu einer Spezies mit Absorptionen bei $\lambda_{max} = 550$ und 598 nm, die dem Radikalanion $2^{\odot\ominus}$ zuzuordnen sind (Fig. 5, Tabelle 2). Die bereits durch Cyclovoltammetrie angezeigte geringe Lebensdauer von $2^{\odot\oplus}$ verhindert unter den hier gegebenen Messbedingungen die spektroskopische Identifizierung.

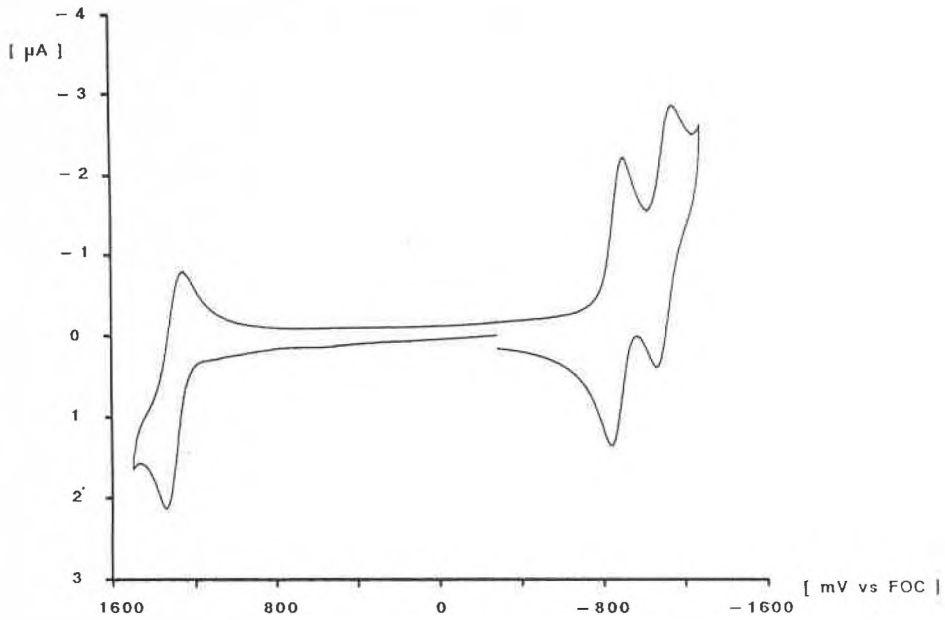


Fig. 1. Cyclovoltammogramm von **1a** *in Acetonitril, $c \approx 3.10^{-4}$ M, Leitsalz TBAHFP (Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat), Scan 50 mV/s.*

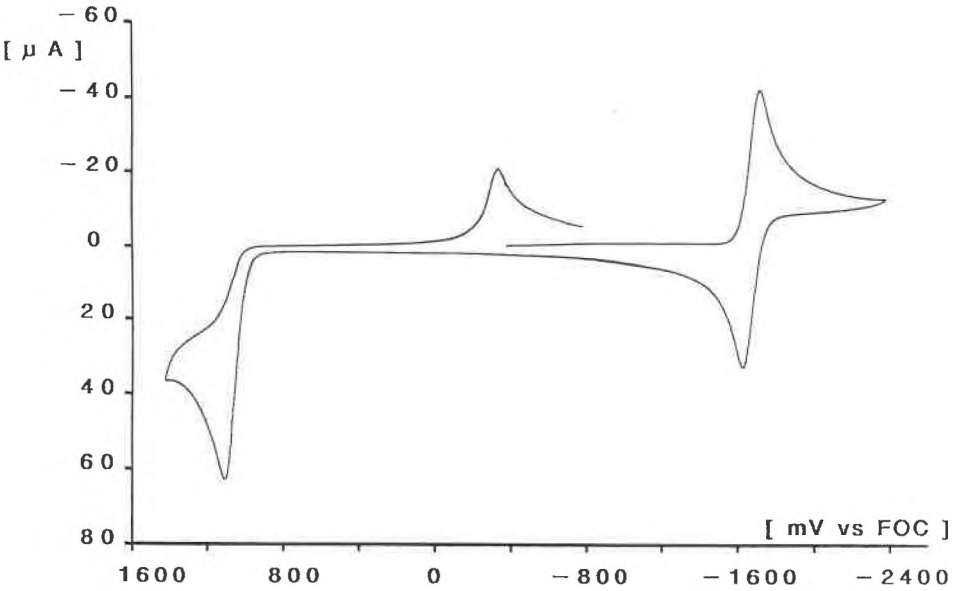


Fig. 2. Cyclovoltammogramm von **2** *in Acetonitril, $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ M, Leitsalz TBAHFP, Scan 50 mV/s.*

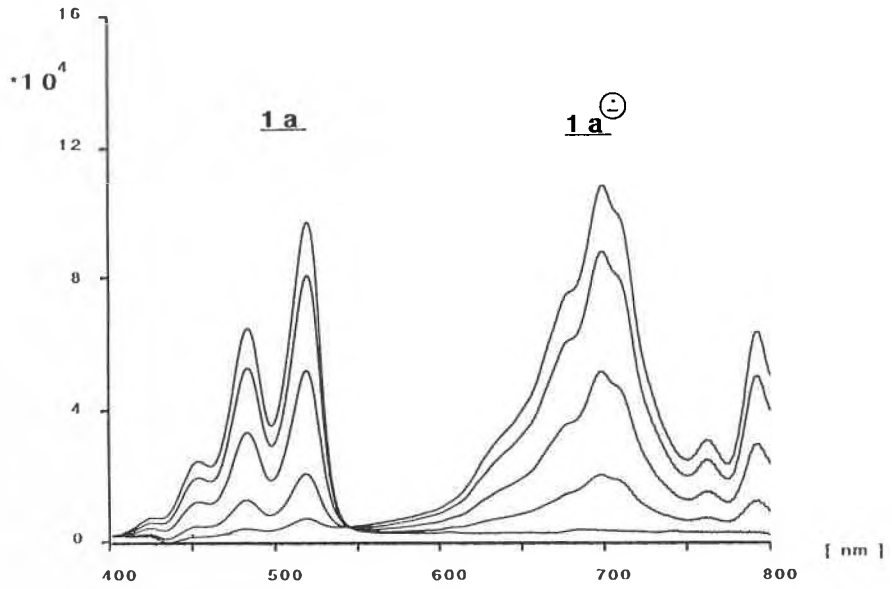
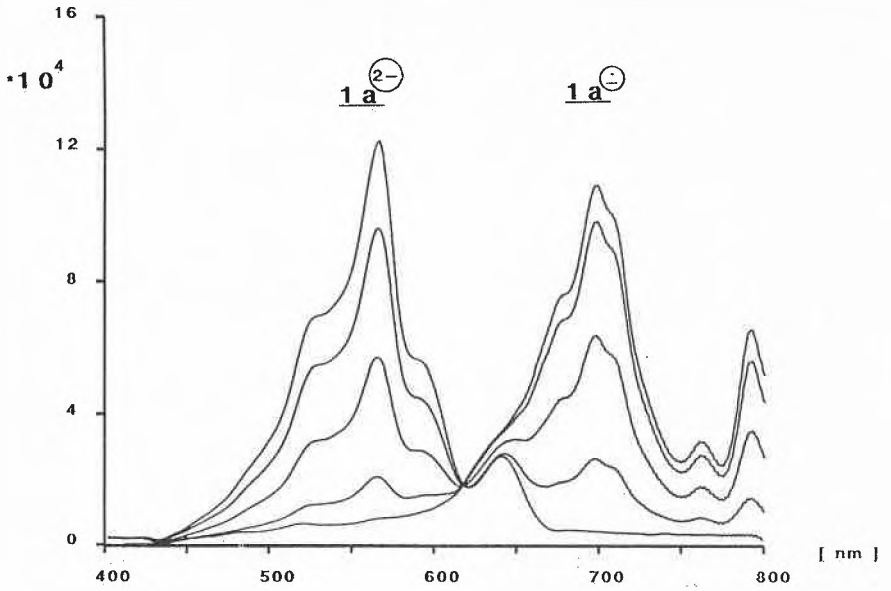


Fig. 3. UV/VIS-Spektroelektrochemie von **1a**, *Bildung des Radikalanions aus der Neutralverbindung (in Acetonitril, $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ M, Leitsalz TBAHFP).*



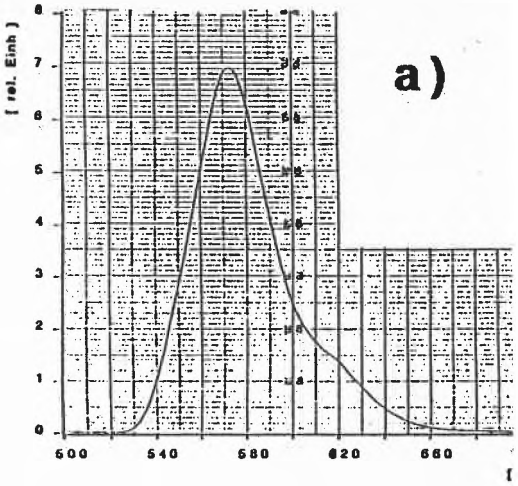


Fig. 4. UV/VIS-Spektroelektrochemie von **1a**, *Bildung des Dianions aus dem Radikalanion (in Acetonitril, $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ M, Leitsalz TBAHFP).*

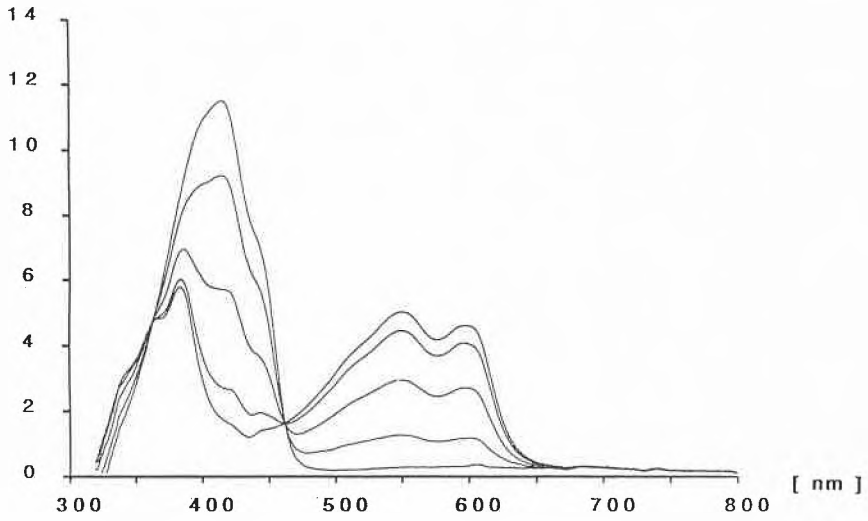


Fig. 5. UV/VIS-Spektroelektrochemie von **2**, *Bildung des Radikalanions aus der Neutralverbindung (in Acetonitril, $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ M, Leitsalz TBAHFP).*

Eingegangen am 1. Dezember 1988 [FC 154]

Elektrochemisch ausgelöste Chemilumineszenz (ECL)

Alle drei Verbindungen geben unter den Bedingungen schnell wechselnder Potentiale deutliche Emission im sichtbaren Bereich. Die Emissionsspektren (siehe Fig. 6) entsprechen nahezu den durch photochemische Anregung erhaltenen Emissionsspektren (vgl. Fig. 7). Eine Abschätzung der energetischen Verhältnisse anhand von

$$-\Delta H = \Delta E^0 - T\Delta S$$
$$\Delta E^0 = E^0(R^{\odot\oplus}/R) - E^0(R/R^{\odot\ominus}) \quad (5)$$

ergab (Tabelle 3), dass in den gewählten Beispielen die elektrochemisch gespeicherte Energie für die Besetzung des Singulettzustands ausreichen sollte und ein Reaktionsverlauf nach (1) und (4) wahrscheinlich ist. Bemerkenswert ist die langwellige Emission, wie sie am Beispiel der Verbindung **1b** ($\lambda_{max} = 735$ nm) in Fig. 6 gezeigt ist. Dieses Signal könnte auf ein intermediär entstehendes Excimer zurückzuführen sein. Weitere Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktionen und im Hinblick auf mögliche Anwendungen bei Elektronentransfer- und Energietransfer-Prozessen sind im Gange.

Tabelle 3. Elektrochemisch und photochemisch induzierte Lumineszenz (energetische Betrachtung anhand Gleichung (5)).

	ΔE^0 [V]	$-\Delta H$[a]) [eV]	ΔE_s[a, b]) [eV]	ΔE_s[c]) [eV]
1a	2.18	2.08	2.07	2.16
1b	2.19	2.09	1.98	1.97
2	2.73	2.73	2.44	2.44

[a]) Für $T\Delta S$ wird 0.10 eV eingesetzt[13]. [b]) Emission (Peakmaximum), elektrochemisch erzeugt. [c]) Emission (Peakmaximum), photochemisch erzeugt.

[1] Übersicht Farbstoffchemie: H. Zollinger: *Color Chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1987).
[2] a) Lichtsammelapparat: K. Sauer, *Acc. Chem. Res. 11* (1978) 257; b) Fluoreszenzsolarkollektoren: H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab. 28* (1980) 716; M.J. Cook, A.J. Thomson, *Chem. Br. 20* (1984) 914.
[3] Laserfarbstoffe: M. Maeda: *Laser Dyes; Properties of Organic Compounds for Dye Lasers*, Academic Press, New York (1984).
[4] Elektrochemisch ausgelöste Chemilumineszenz: L.R. Faulkner, *Methods Enzymol. 57* (1978) 494; F. Pragst, *Z. Chem. 18* (1978) 41; L.R. Faulkner, A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem. 10* (1977) 1.
[5] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber. 115* (1982) 2927; M. Sadrai, G.R. Bird, *Opt. Commun. 51* (1984) 62.
[6] ECL-Untersuchungen an unsubstituiertem Perylen: D.M. Hercules, *Science 145* (1964) 808; E.A. Chandross, J.W. Longworth, R.E. Visco, *J. Am. Chem. Soc. 87* (1965) 3259; T. Kuwana, *Electroanal. Chem. 1* (1966) 197; T.C. Werner, J. Chang, D.M. Hercules, *J. Am. Chem. Soc. 92* (1970) 5560; E.W. Grabner, E. Brauer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76* (1972) 106, 111.
[7] H. Langhals, *Chem. Ber. 118* (1985) 4641.
[8] S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber. 121* (1988) 225.
[9] R.W. Saalfrank, *Angew. Chem. 86* (1974) 162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13* (1974) 143; D. Basting, F.P. Schäfer, B. Steyer, *Appl. Phys. 3* (1974) 81.
[10] Vorhergehende Untersuchungen auf diesem Gebiet mit Angaben zur experimentellen Arbeitstechnik: a) J. Bindl, P. Seitz, U. Seitz, E. Salbeck, J. Salbeck, J. Daub, *Chem. Ber. 120* (1987) 1747; b) J. Salbeck, I. Aurbach, J. Daub, *DECHEMA Monogr. 112* (1988) 177.
[11] H. Kunkely, A. Merz, A. Vogler, *J. Am. Chem. Soc. 105* (1983) 7241.
[12] ESR-Untersuchungen an einem vergleichbaren Farbpigment: A. Staško, A. Bartl, G. Domschke, *Z. Chem. 28* (1988) 218.
[13] L.R. Faulkner, H. Tachikawa, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc. 94* (1972) 691.

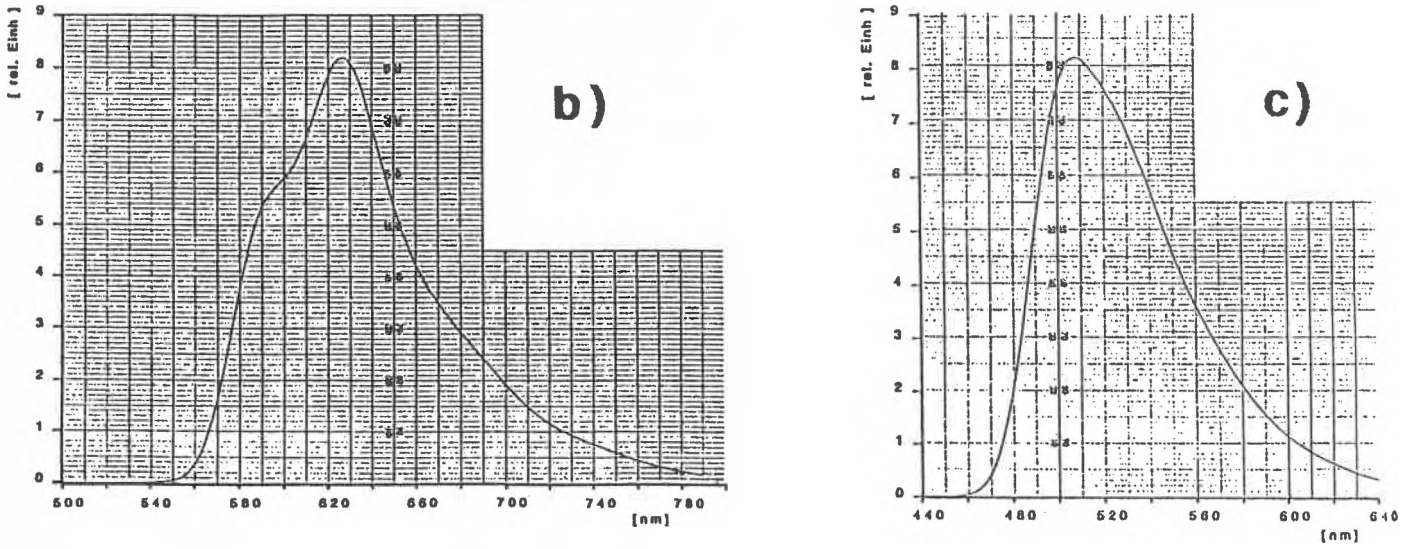


Fig. 6. Emissionssignale, erhalten durch elektrochemisch erzeugte Anregung der Verbindungen a) **1a**, *b)* **1b**, *c)* **2**.

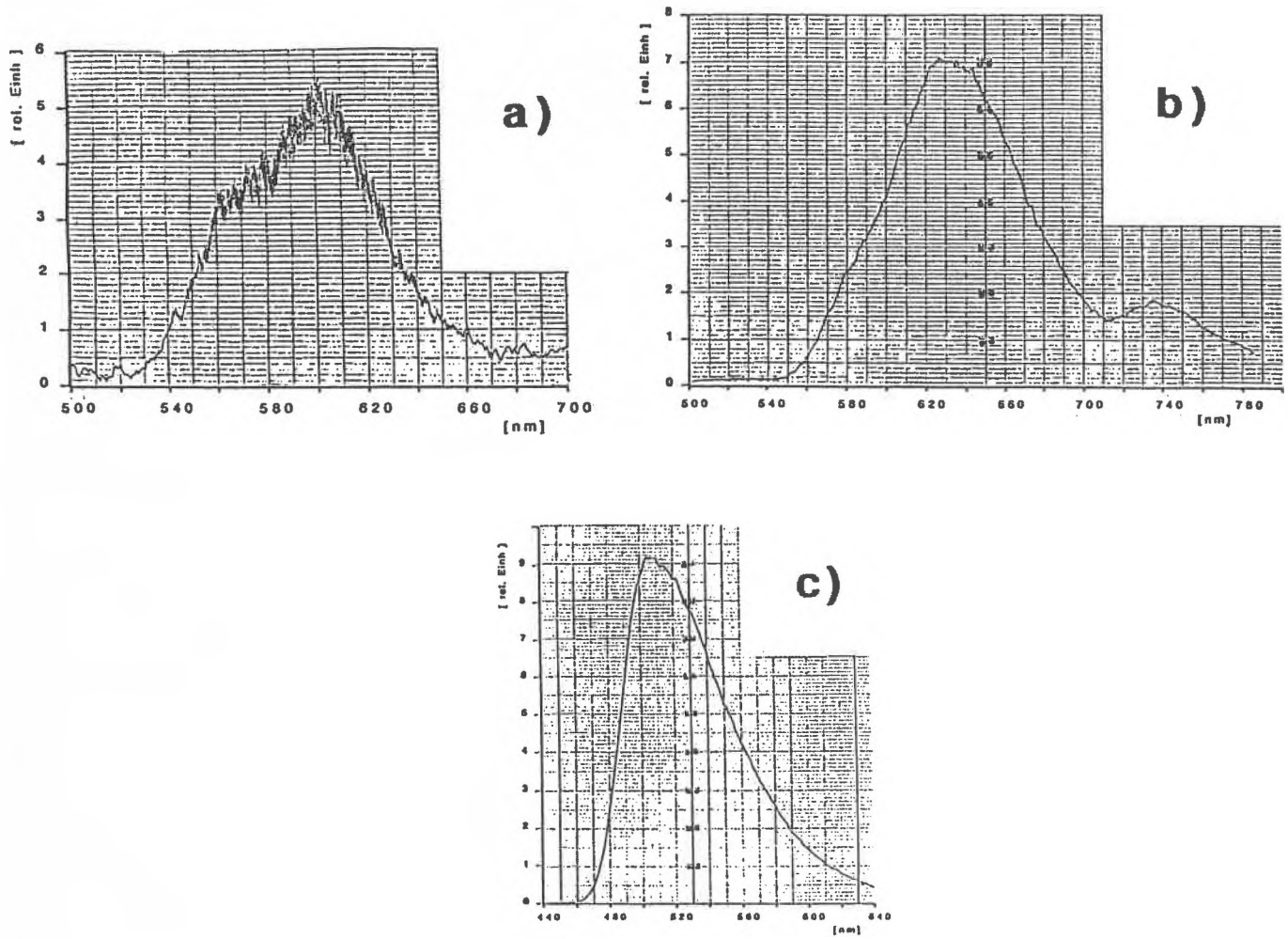


Fig. 7. Emissionssignale, erhalten durch photochemische Anregung der Verbindungen a) **1a**, *b)* **1b**, *c)* **2**.

Chimia 43 (1989) 10–11
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

An Ion-Selective Photodiode (ISPD)**

Philippe M. J. Périsset, Peter C. Hauser, Susie S. S. Tan, Kurt Seiler, Werner E. Morf, and Wilhelm Simon*

Abstract: A simple ion-selective chemical sensor with an optical transduction (optode) based on a photodiode with limited spectral response is described.

Optodes are becoming increasingly popular and a multitude of designs has been reported recently[1–4]. All these devices are based on absorption, fluorescence or reflection and rely on a light source and a detector. Optical fibres are often employed to bring the incident light to the sensing area and guide it back to the detector. Spectral selectivity is achieved conventionally using monochromators or in some cases with light emitting diodes (LEDs) having a relatively narrow spectral output.

Here we report on a compact probe that consists of a photodiode coated with a poly(vinyl chloride) (PVC) membrane containing a chromoionophore. Spectral selectivity is achieved by using a light sensitive device that has a filter built-in and ambient light as light source. The diode is embedded in the end of a plastic barrel and the entire assembly can be dipped into solutions similar to an ion-selective electrode.

The membrane belongs to a new class of optode membranes recently described, that rely on the ion transfer from a sample into a PVC membrane induced by ionophores[5–7]. Formally two basic principles are possible for such devices: An ion exchange facilitated by one or more charged or neutral carriers in the membrane phase or an ion co-extraction from the sample into the membrane phase by employing two neutral carriers for cations and anions respectively. In the former case the response will be controlled by a ratio of ion activities in the sample solution, while in the second case the response is controlled by a product of ion activities in the sample solution to which the employed carriers induce selectivity. It is also possible to employ a combination of the two mechanisms. In either case at least one of the carriers has to contain a chromophore and must therefore be a chromoionophore[5–7].

In the present case, the $K^{\oplus}$ to $H^{\oplus}$ activity ratio ($a_{K\oplus}/a_{H\oplus}$) was measured by using a membrane containing 4-bis(2-butyryloxyethyl)amino-4′-trifluoroacetylazobenzene (chromoionophore ETH 6004)[8], a carbonate-selective carrier that responds also to protons, and tetraphenylborate (potassium salt) as exchange sites for cations. The chromoionophore ETH 6004 shows an absorption band at $\lambda = 455$ nm in the unprotonated form which changes to about 560 nm when protonated. The photodiode has optimal response in the range from about 650 nm to 400 nm with its peak response at 560 nm, so that the presence of the protonated form of the chromophore can be adequately monitored.

In Fig. 1 the response of this optode to the potassium to hydrogen ion activity ratio is compared to measurements obtained using a conventional spectrophotometer. It is obvious, that the responses are quite comparable. They are in agreement with the theoretical description[5–7]. Here the transmittance rather than the absorbance values are plotted, since it is the former parameter that relates directly to the light intensity measured by a photodiode. The response of the ion-sensitive photodiode described here is of course dependent on the ambient light and care has to be taken to ensure that fluctuations of the incident light intensity during a measurement/calibration cycle are minimized. Sufficiently stable light conditions can easily be achieved by placing a desk lamp near the detector, but it has to be assured that the geometrical arrangement of ISPD, lamp, and sample containers are kept constant from one measurement to the other. Another possibility to eliminate the influence of fluctuations in ambient light intensity, would be to place a second photodiode that does not carry an ion-sensitive membrane close to the detector diode, and to perform measurements in a differential mode.

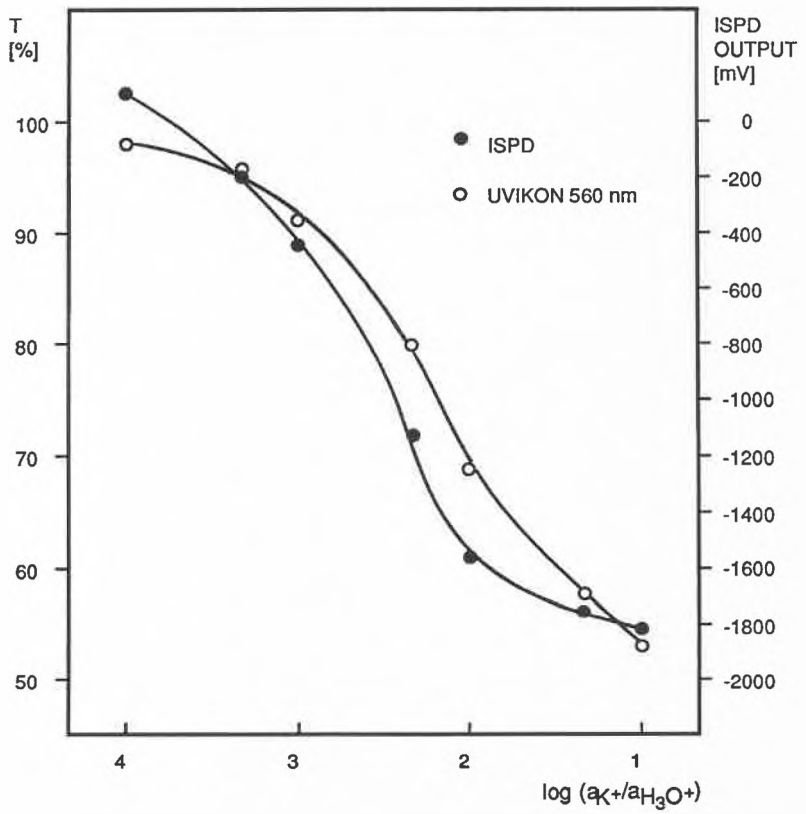


Fig. 1. Calibration curves obtained with the ISPD and a conventional spectrophotometer.

* *Correspondence:* Prof. Dr. W. Simon
Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16
CH-8092 Zürich

** *Acknowledgement:* This work was partly supported by the Swiss National Science Foundation (grant No. 2000-4.917 and 2000-5.485).

Experimental:

The ion-sensitive membrane consisted of 4 mg ETH 6004, 7 mg potassium tetraphenylborate (Fluka), 84.8 mg poly(vinyl chloride) (PVC high molecular, Fluka), and 155 mg bis(2-ethylhexyl)sebacate. The mixture was dissolved in 1.5 mL tetrahydrofuran (THF, Fluka) that was distilled to remove the stabilizer and applied to the diode with a micropipette.

The photodiode was from Sharp Corporation (Model No.: BS-500B; supplier: Omni Ray AG, Zürich). This device has a flat active area of 2 × 3 mm and was glued (Cyanolit®, 3M AG, Rüschlikon) into the end of a plastic tube of 10 mm diameter and 12 cm length. The photocurrent was measured by reverse biassing the diode with a constant − 5 V to the virtual ground input of an operation amplifier (Texas Instruments TL 074CN) in the current follower configuration and reading the voltage with a conventional digital voltmeter. The input of the operational amplifier was also equipped with an adjustable current source to provide an offset facility. The conventional spectrophotometer was a UVIKON Model 810 (Kontron AG, Zürich) and the corresponding membrane (thickness ≈ 1 μm) was cast on a 35 mm diameter glass plate (Herasil quartz glass, W. Möller AG, Zürich) mounted in a homemade flow-through cell. The solutions were made up from analytical reagent grade KCl and HCl.

Received: January 23, 1989 [FC 157]

[1] W. R. Seitz, *Anal. Chem. 56* (1984) 16A.
[2] O. S. Wolfbeis, *Fresenius Z. Anal. Chem. 325* (1986) 387.
[3] N. Opitz, D. W. Lübbers, *Int. Anesthesiol. Clin. 25/3* (1987) 177.
[4] J. Janata, A. Bezegh, *Anal. Chem. 60* (1988) 62R.
[5] W. E. Morf, K. Seiler, B. Lehmann, C. Behringer, K. Hartman, W. Simon, *Pure Appl. Chem.*, in press.
[6] W. E. Morf, K. Seiler, B. Lehmann, C. Behringer, S. Tan, K. Hartman, P. Sörensen, W. Simon, paper presented at the 5th Symposium for Ion-Selective Electrodes in Matrafüred, Hungary (1988).
[7] W. E. Morf, K. Seiler, P. Sörensen, W. Simon, paper presented at the 5th Symposium for Ion-Selective Electrodes in Matrafüred, Hungary (1988).
[8] C. Behringer, B. Lehmann, W. Simon, *Chimia 41* (1987) 397.

Chimia 43 (1989) 11–12
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Oxidhydroxide von Mangan(IV) mit Schichtengitter**: Einbau von Co, Ni, Cu in Lithiophorit

Rudolf Giovanoli* und Markus Faller

Abstract: Lithiophorite was synthesized by hydrothermal methods at 200–400 °C and 90–130 bar in order to determine the limit for insertion of Co, Ni, and Cu into the lattice. Analyses, X-ray diffraction, and electron microscopy have shown that 0.6 Co (per unit $LiAl_2Mn_3O_9 \cdot 3H_2O$) may be inserted into the $Mn_3O_6^{\ominus}$ layers while 0.5 Ni and Cu, respectively, could be inserted into the Li,Al layers. Authors assume the formation of clusters of Co-O octahedra whereas Ni sits in Li positions. The ion exchange properties of lithiophorite are poor and in acid suspensions the hydrogen bonds are attacked which leads to the disruption of the lattice and the nucleation of γ-MnO_2.

Lithiophorit ist ein Lithiumaluminiummanganat(IV) der Idealzusammensetzung $LiAl_2Mn_3O_9 \cdot 3H_2O$ und wurde von *Frenzel* erstmals beschrieben[1,2]. *Fleischer* und *Richmond*[3] ordneten das Mineral in die Manganoxide ein, und *Wadsley*[5] bestimmte die Struktur mit Einkristall-Röntgenmethoden, nachdem er bereits über die Synthese berichtet hatte[4]. Natürliche wie synthetische Lithiophoritproben erweisen sich als nicht-stöchiometrisch, indem die $Li^{\oplus}$-Positionen unterbesetzt sein können. Lithiophoritvorkommen in Neukaledonien enthalten Nickel, das von der Verwitterung Ni-haltiger Granate stammt, und auch Cobalt tritt in Lithiophorit auf[6]. Syntheseversuche unter Hydrothermalbedingungen sollten diese Verhältnisse klären.

* *Korrespondenz:* Prof. Dr. R. Giovanoli
Laboratorium für Elektronenmikroskopie
Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie
Universität Bern
Freiestrasse 3, Postfach 140, CH-3000 Bern 9

** 7. Mitteilung dieser Reihe. – 6. Mitteilung: R. Giovanoli, *Chimia 34* (1980) 308.

Experimentelles

Lithiophorit wurde aus 250 mg eines Gemenges von $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$, γ-$Al(OH)_3$ (Gibbsit) und $LiOH \cdot H_2O$ (im Molverhältnis Mn:Al:Li = 3:2:2) mit 300 mL H_2O bei 200–400 °C und 90–130 bar innert 48 h in einem Autoklaven hergestellt[7]. Die festen Ausgangsstoffe wurden in ein Goldblech eingeschlossen, welches zum Wasserzutritt und Druckausgleich nur zugeklemmt (nicht verschweisst) war. Für den Einbau von Cobalt wurde $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ im Molverhältnis Mn:Co = (30 − x):x (x ≈ 0.05...7) den Ausgangssubstanzen zugesetzt. Für den Einbau von Nickel wurde gleich viel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ zugesetzt und für den von Kupfer gleich viel $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Das Reaktionsprodukt wurde selektiv aufgelöst mit HCl/H_2O_2 2:1, so dass nur Lithiophorit in die Analysenlösung für die AAS gelangte und schwerlösliche Produkte zurückblieben.

Die festen Substanzen wurden mit einer Guinier-de Wolff-NONIUS-Kamera Typ IV mit $FeK_{\alpha 1}$-Strahlung röntgendiffraktographisch untersucht. Zur elektronenmikroskopischen Untersuchung wurden die Substanzen mit bidest. H_2O aufgeschlämmt, mittels Ultraschall dispergiert, und von der Suspension ein Tropfen auf einen Kohlefilm (auf einem Bronzenetz) präpariert. Für die Aufnahme von Mikro-Röntgenfluoreszenzspektren wurden statt Bronzenetzen solche aus graphitiertem Nylon verwendet. Die Objektträger wurden in einem Elektronenmikroskop Hitachi H-600-2 mit 100 kV Beschleunigungsspannung untersucht. Durch Feinbereichselektronenbeugung waren durchstrahlbare Kristalle identifizierbar. An solchen Kristallen wurde mit einem Röntgenspektrometer Tracor TN-5402 das Impulszahlverhältnis der K_α-Linien von Co:Mn bzw. Ni:Mn gemessen. Durch Eichen mit analytisch überprüften Substanzen konnten Co und Ni quantitativ neben Al und Mn bestimmt werden.

Zur Prüfung des Verhaltens beim Ionenaustausch wurden Lithiophorit-Proben in 0.001 M $NaNO_3$-Lösung bei konstantem pH (< 7) und konstanter $Cu^{2\oplus}$-Konzentration ($3 \cdot 10^{-5}$ M) 20 Stunden gerührt. Ein Metrohm-Titrator E526 lieferte das $Cu^{2\oplus}$ nach, dessen Konzentration mit einer ionenselektiven Elektrode direkt gemessen wurde[8].

Fig. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Lithiophorit.

Es gelang ein Einbau von bis zu ≈ 8 Gew.-% Co, Ni und Cu (Tabelle 1). Bei höherem Co-Angebot entstand oft ein Gemenge von Lithiophorit mit dem Spinell $CoAl_2O_4$. Die Produkte bestanden aus Plättchen (vgl. Fig. 1) von ca. 1 µm Durchmesser und ca. 500–1000 Å Dicke. Typische BET-Oberflächen waren 31.6 m^2/g (bei 200 °C hergestellt) und 7.4 m^2/g (bei 400 °C).

Tabelle 1. Analysenergebnisse für Lithiophorit mit maximalem M-Gehalt.

Lithiophorit (ideal)		$LiAl_2Mn_3O_9 \cdot 3H_2O$
mit	Co	$Co_{0.6}\,Li_{0.4}\,Al_2Mn_{2.4}\,O_9 \cdot 3H_2O$
mit	Ni	$Ni_{0.5}\,Li_{0.5}\,Al_2Mn_{2.7}\,O_9 \cdot 3H_2O$
mit	Cu	$Cu_{0.5}\,Li_{0.5}\,Al_2Mn_3\,O_9 \cdot 3H_2O$

Im Falle des Ni-Einbaus zeigte eine bei 7.70 Å auftretende Röntgenlinie einen Nebenbestandteil an. Bei Synthese-Temperaturen um 250–300 °C konnte diese Linie unterdrückt werden, doch trat dann γ-AlOOH (Böhmit) in Erscheinung; die Morphologie war dieselbe. Bei Cu-Einbau trat als Nebenprodukt CuO auf, welches mit konz. NH_4Cl-Lösung ausgewaschen wurde. Die Plättchen des Cu-Lithiophorits waren signifikant kleiner als im Cu-freien Produkt.

Co-Lithiophorite verschiedener Synthese-Temperaturen waren unterschiedlich kristallin. Aus dem Gang der Röntgenreflexbreiten der zwei bei 200 °C bzw. 400 °C hergestellten Varietäten (Fig. 2) geht hervor, dass mit der höheren spezifischen Oberfläche auch noch eine Gitterfehlordnung einherging. Das weniger kristalline der beiden Produkte nahm beim Ionenaustausch 2.5%, das kristallinere Produkt gar kein $Cu^{2\oplus}$ auf.

Das Gitter des Lithiophorits besteht aus $[Mn^{III}Mn_2{}^{IV}O_6]^{\ominus}$-Schichten, die mit $[LiAl_2(OH)_6]^{\oplus}$-Schichten alternieren und durch H-Brücken zusammengehalten werden. In die $Mn_3O_6^{\ominus}$-Schichten wird das Co eingebaut und in die Li, Al-Schichten das Ni oder Cu. Der Lithiumgehalt nahm mit steigender Co- bzw. Ni-Vorgabe im Ausgangsgemisch ab. Der Oxidationsgrad des Mangans war unabhängig vom Cobaltgehalt, nahm aber mit steigendem Nickelgehalt zu. Bei den untersuchten einzelnen Plättchen schwankte das Co:Mn- bzw. Ni:Mn-Verhältnis. Der Einbau von Co, Ni blieb ohne Einfluss auf das Pulver-Röntgendiagramm, wie auch der schwankende Lithiumgehalt ohne Einfluss ist.

Die absolute Menge des eingebauten Co, Ni, Cu folgte bis zum Maximalgehalt etwa proportional der vorgegebenen Einwaage, ausser in Bezug auf $Li^{\oplus}$. Ni und Cu ersetzen höchstwahrscheinlich das gleich grosse $Li^{\oplus}$, während das Co als $Co^{3\oplus}$ ein $Mn^{4\oplus}$ substituieren könnte (vgl. Tabelle 2). Dabei nähme aber die negative Ladung der Mn,Co-Schicht zu, was jedoch nicht mit allen Befunden übereinstimmt. Durch Annahme einer Inselbildung von Co-O-Oktaedern im Sinne von

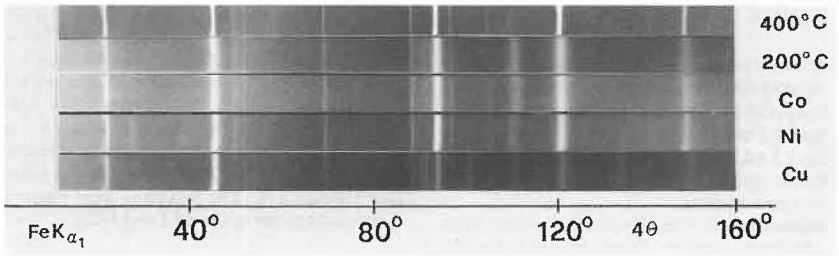


Fig. 2. Pulver-Röntgendiagramme (Guinier-de Wolf-Kamera MK.IV, FeK_{α_1}-Strahlung) verschiedener synthetischer Lithiophorite. Von oben: Bei 400 °C synthetisiert; bei 200 °C synthetisiert; Co-Lithiophorit; Ni-Lithiophorit; Cu-Lithiophorit.

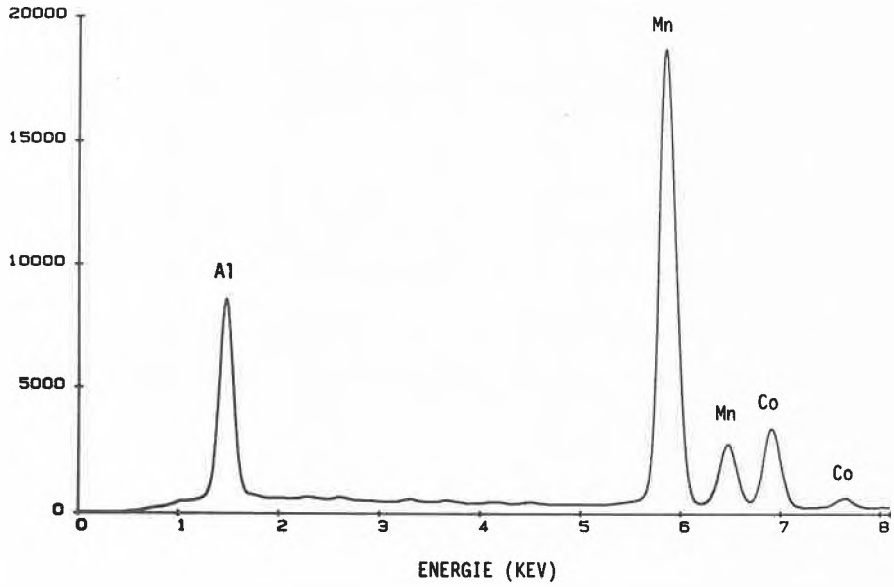


Fig. 3. Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektrum eines Plättchens von Co-Lithiophorit.

$$\{(Mn_3^{III,IV}O_6)_{1-x}[Co_3^{III}(OOH)_3]_x\}^{(1-x)\ominus}$$

mit der positiven Teilschicht

$$\{Li_{1-x}\,Al_2(OH)_6\}^{(1-x)\oplus}$$

kann man die Befunde formal deuten.

Eine Wechselstruktur hat auch *Ostwald*[10] vorgeschlagen, um die Variationen der natürlich vorkommenden Lithiophorite zu deuten. XANES-Untersuchungen von *Manceau* et al.[11] ergaben die Gegenwart von oktaedrisch koordiniertem $Co^{3\oplus}$ in natürlichem Co-Lithiophorit. Aus EXAFS-Messungen schlossen *Manceau* et al., dass dieses $Co^{3\oplus}$ nicht Mn, sondern weiteres Co in der 2. Koordinationssphäre hat, was auf die Inselbildung (wie in obiger Formel) passen würde. Die Verbindung CoOOH (Heterogenit) besteht aus einer Struktur mit Schichten, welche eine ähnliche Metrik wie die $Mn_3O_6^{\ominus}$-Schichten des Lithiophorits aufweisen. Auch dies wäre mit obiger Formel vereinbar. – Den Einbau von Ni in Lithiophorit auf Li-Positionen schlagen auch *Manceau* et al. vor, die mit EXAFS-Messungen das $Al^{3\oplus}$ als übernächsten Ni-Nachbarn finden.

Das Austauschverhalten deuten wir mit den ziemlich starken H-Brücken zwischen den Schichten, die im Gegensatz zum 10 Å-Phyllomanganat Buserit nur einen geringfügigen Ionenaustausch gestatten. Sobald diese H-Brücken angegriffen werden, zerfällt das Lithiophoritgitter, und seine Bestandteile gehen in Lösung oder fallen als γ-MnO_2 aus[8].

Tabelle 2. Ionenradien [Å] nach *Shannon*[9].

$Mn^{4\oplus}$	0.530	$Cu^{2\oplus}$	0.73
$Mn^{3\oplus}$ HS	0.645		
$Co^{3\oplus}$ HS	0.61	$Li^{\oplus}$	0.76
$Ni^{2\oplus}$	0.690		

Eingegangen am 1. Dezember 1988 [FC 156]

[1] A. Frenzel, *J. Prakt. Chem. 110* (1870) 203.
[2] A. Frenzel, *J. Prakt. Chem. 112* (1871) 353.
[3] M. Fleischer, W.E. Richmond, *Econ. Geol. 38* (1943) 269.
[4] A.D. Wadsley, *Am. Mineral. 35* (1950) 485.
[5] A.D. Wadsley, *Acta Crystallogr. 5* (1952) 676.
[6] E.A. Perseil, R. Giovanoli, *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 65* (1985) 9.
[7] R. Giovanoli, H. Bühler, K. Sokolowska, *J. Microsc. 18* (1973) 271.
[8] R. Giovanoli, R. Brütsch in C. Lalou (Ed.): *La genèse des nodules de manganèse*, Colloq. Int. CNRS No. *289* (1979), p. 305–315.
[9] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. *A32* (1976) 751.
[10] J. Ostwald, *Mineral. Mag. 48* (1984) 383.
[11] A. Manceau, S. Llorca, G. Callas, *Geochim. Cosmochim. Acta 51* (1987) 105.

CHIMIA 43 (1989) Nr. 1–2 (Januar–Februar)

Chimia 43 (1989) 13–17
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Acid-Base Properties of 2-Morpholinoethanesulfonic Acid (MES), Complexation Reaction of Cu^{II}-MES, and Interaction of Hydrous Manganese Oxide Surface with Cu^{II} in MES Buffer

Antoine Balikungeri*

Abstract: The acidity constants of 2-morpholinoethanesulfonic acid (MES) have been determined at various ionic strengths; $pK_{a1} = 1.99$ and $pK_{a2} = 6.21$ at ionic strength $I = 0.1$ M. The conditional stability constant of Cu^{II}-MES complex has been measured by means of a Cu^{II}-ion selective electrode: $\lg {}^{c}K_{Cu\text{-}MES} = 1.39 \pm 0.07$ at pH = 5.57. Furthermore the interaction between Cu^{II} and hydrous manganese oxide surface in MES buffer was studied by differential pulse polarography. Conditional stability constants for Cu^{II}-MnO_x complex (SCu) at three pH values were calculated by two methods: van den Berg-Ružić method as well as the Scatchard plot yield corresponding values for $\lg {}^{c}K_{SCu}$. Both methods indicated the presence of one class of equivalent binding sites. The results of this investigation corroborate that MES is a suitable buffer for studying metal-MnO_x interactions.

Trace metal ions present in aquatic systems are transported both in the dissolved and particulate forms. In these systems, they may exist in diverse forms[1], for instance:

- as «free» metal ion;
- complexed to «simple» inorganic and organic ligands;
- complexed to coordinating sites of naturally occuring organic macromolecules, colloids or mineral particles such as hydrous oxides.

Organic macromolecules such as humic substances, microorganism surfaces and their exudates, and hydrous oxide surfaces act as coordinating sites for metal ions. The interaction between metal ions and the coordinating sites is strongly pH-dependent as shown by the reaction in equation (1)[2,3]

$$a \equiv SH_n + M^{z\oplus} \rightleftarrows \equiv S_a M^{(z-an)\oplus} + na\ H^{\oplus} \quad (1)$$

The value of n is usually found to be either 1 or 2 indicating that the metal forms either 1:1 or 1:2 complexes with the coordinating sites (≡S).

Since reaction (1) is pH-dependent, complexation measurements have to be performed in a well-buffered medium. For this purpose, the chosen buffer should exhibit the following properties:

- it should have a good buffering capacity in the pH range of interest;
- it should not form complexes with the test metal ion.

Some buffers that have been used for biological studies[4] seem to exhibit these properties but very little information is available on their acid-base properties, e.g. the dissociation constants at various ionic strengths, and their complexing properties towards metal ions, particularly the heavy metal ions.

Thus the aim of this investigation was to determine:

(i) the acidity constants of the biological buffer 2-morpholinoethanesulfonic acid (MES);

(ii) the stability constant of Cu-MES complex;

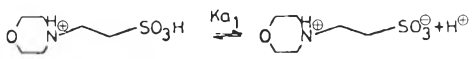
(iii) the interaction of Cu^{II} with hydrous manganese oxide surface in MES buffer at constant ionic strength.

* *Correspondence:* Dr. A. Balikungeri**
Department of Inorganic, Analytical, and Applied Chemistry
University of Geneva, Sciences II
30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4

** Present address: Service Cantonal d'Ecotoxicologie
Case postale 78
CH-1211 Genève 8

Acidity constants of MES

The dissociation equilibria of MES are given by



$MESH_2^{\oplus}$ MESH

(2)

$MES^{\ominus}$

and the dissociation constants are defined as:

$$K_{a1} = \frac{[MESH]\,[H^{\oplus}]}{[MESH_2^{\oplus}]} \cdot \frac{\gamma_{H^{\oplus}}}{\gamma_{MESH_2^{\oplus}}} \quad (3a)$$

$$K_{a2} = \frac{[MES^{\ominus}]\,[H^{\oplus}]}{[MESH]} \cdot \gamma_{MES^{\ominus}} \cdot \gamma_{H^{\oplus}} \quad (3b)$$

the activity coefficients are denoted by γ. Equation (3b) can be rewritten as:

$$pK_{a2} = pH + \lg \frac{[MESH]}{[MES^{\ominus}]} \cdot \frac{1}{\gamma_{MES^{\ominus}}} \quad (3c)$$

pK_{a1} cannot be determined directly from pH titration curve since RSO_3H is a strong acid. However, its value may be obtained if the pK_{a2} value and the isoelectric pH are known.

Evaluation of K_{a2}: MESH and $MES^{\ominus}$ concentration may be calculated from mass and charge balance equations.

Mass balance:
$$[MES]_T = [MESH] + [MES^{\ominus}] \quad (4a)$$

Charge balance:
$$[MES^{\ominus}] + [OH^{\ominus}] = [H^{\oplus}] + [Na^{\oplus}] \quad (4b)$$

$[H^{\oplus}]$ and $[OH^{\ominus}]$ are given by:

$$[H^{\oplus}] = \frac{10^{-pH}}{\gamma_{H^{\oplus}}}\ ;\ [OH^{\ominus}] = \frac{10^{-(14-pH)}}{\gamma_{OH^{\ominus}}} \quad (5)$$

Thus, by measuring the pH of the solution and substituting its value and the calculated values of MESH and $MES^{\ominus}$ in equation (3c), pK_{a2} can be evaluated.

Isoelectric pH: The pH at which MESH is solely present as uncharged MES is defined as the isoelectric pH. The net charge Q of MES in the solution is given by:

$$-Q = C_B + [H^{\oplus}] - [OH^{\ominus}] = [MES^{\ominus}] - [MESH_2^{\oplus}] \quad (6)$$

where C_B is the total concentration of the base. Thus Q can be calculated as a function of pH. Extrapolation of pH vs Q curve to $Q = 0$ will yield the value of isoelectric pH (pH_{ie}). pH_{ie} can be written as:

$$pH_{ie} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) \quad (7)$$

Thus pK_{a1} can be computed from equation (7).

Stability constant of Cu^{II}-MES complex

The complex formation reaction between $Cu^{2\oplus}$ and $MES^{\ominus}$ can be described as follows:

$$Cu^{2\oplus} + MES^{\ominus} \overset{K}{\rightleftharpoons} CuMES^{\oplus} \quad (8)$$

$$K = \frac{[CuMES^{\oplus}]}{[Cu^{2\oplus}]\,[MES^{\ominus}]} \quad (9)$$

Since $H^{\oplus}$ also competes for $MES^{\ominus}$, the following equilibria should also be taken into account:

$$MES^{\ominus} + H^{\oplus} \rightleftharpoons MESH \quad (10a)$$

$$MESH + H^{\oplus} \rightleftharpoons MESH_2^{\oplus} \quad (10b)$$

The concentration of $MES^{\ominus}$ at a given pH may be calculated from the degree of complexation α^{H}_{MES} which is defined by *Ringbom* [5] as:

$$\alpha^{H}_{MES} = \frac{[MES]_T}{[MES^{\ominus}]} = 1 + \frac{1}{K_{a1}}[H^{\oplus}] + \frac{1}{K_{a1}\cdot K_{a2}}[H^{\oplus}]^2 \quad (11)$$

and the conditional stability constant ${}^{c}K_{Cu\text{-}MES}$ can be written as:

$${}^{c}K_{Cu\text{-}MES} = \frac{[CuMES^{\oplus}]}{[Cu^{2\oplus}]\left(\frac{[MES]_T}{\alpha^{H}_{MES}} - [CuMES^{\oplus}]\right)} \quad (12)$$

$[CuMES^{\oplus}]$ can be calculated from the mass balance for total copper ion concentration $[Cu]_T$:

$$[Cu]_T = [Cu^{2\oplus}] + [CuMES^{\oplus}] \quad (13)$$

$[Cu^{2\oplus}]$ can be measured with a copper ion selective electrode.

Complex formation with hydrous manganese oxide surface

Hydrous oxides exhibit polyligand properties similar to those of the so-called humic and fulvic acids, algae, and biological cell surfaces. Therefore one may expect these oxides to show analogous types of interactions with trace metal ions [6]. Hence, conceptual models used for describing the organic macromolecules–metal ions interactions may be extended to hydrous manganese oxide. The binding parameters can be evaluated by several methods [7]. Two of the methods are described below.

1. *van den Berg-Ružić method* [8,9]: The interaction between Cu^{II} and surface binding sites, S, may be written as:

$$S + Cu^{2\oplus} \rightleftharpoons SCu \quad (14)$$

Because $H^{\oplus}$ competes for S, conditional stability constants are used to describe the complexation at constant pH. In addition, if the buffer employed to keep the pH constant competes for $Cu^{2\oplus}$ as shown by equation (8), then this reaction has to be taken into account.

The conditional stability constant for surface complexation in MES buffer can be expressed as:

$${}^{c}K_{SCu} = \frac{[SCu]}{[Cu^{2\oplus}]'\,[S]} \quad (15)$$

where

$$[Cu^{2\oplus}]' = [Cu^{2\oplus}] + [CuMES^{\oplus}] \quad (16)$$

The mass balances for total $[Cu]_T$ and $[S]_T$ are given by:

$$[Cu]_T = [Cu^{2\oplus}]' + [SCu] \quad (17a)$$

$$[S]_T = [S] + [SCu] \quad (17b)$$

The concentration of Cu^{II}-hydroxo complexes would be negligible under the pH conditions chosen for this study.

$[Cu^{2\oplus}]'$ represents the reducible forms of copper and it may be measured by differential pulse polarography (DPP). Combining the equations (15)–(17b) and rearranging yield the following expression:

$$\frac{[Cu^{2\oplus}]'}{[Cu]_T - [Cu^{2\oplus}]'} = \frac{1}{[S]_T\cdot {}^{c}K_{SCu}} + \frac{1}{[S]_T}\cdot[Cu^{2\oplus}]' \quad (18)$$

Thus a plot of the left hand side term vs $[Cu^{2\oplus}]'$ should give a straight line of slope equal to $1/[S]_T$ and intercept equal to $1/[S]_T\ {}^{c}K_{SCu}$

$${}^{c}K_{SCu} = \text{slope/intercept} \quad (19)$$

provided 1:1 complex is formed.

2. *Scatchard plot method* [10,11]: Application of this method requires a knowledge of the total binding sites $[SOH]_T\cdot[SOH]_T$, i.e. the maximum exchange capacity [12] is defined as

$$[SOH]_T = [SOH_2^{\oplus}] + [SOH] + [SO^{\ominus}] \quad (20)$$

If there are n_i non-equivalent class of sites per molecule of SOH, then the i^{th} conditional stability constant ${}^{c}K^{i}_{SCu}$ for the complexation of a metal ion by i^{th} site is given by:

$${}^{c}K^{i}_{SCu} = \frac{[SCu]}{[Cu^{2\oplus}]\,(n_i\,[SOH]_T - [SCu])} \quad (21)$$

If we define $\bar{\nu}$ as:

$$\bar{\nu} = \frac{\text{bound metal}}{\text{total surface}} = \frac{[SCu]}{[SOH]_T} \quad (22)$$

then equation (21) becomes:

$$\frac{\bar{\nu}}{[Cu^{2\oplus}]'} = {}^{c}K^{i}_{SCu}\cdot n_i - {}^{c}K^{i}_{SCu}\cdot\bar{\nu} \quad (23)$$

For the simplest case, i.e. when there is only one class of binding sites, the Scatchard plot would yield a straight line of slope equal to $-K_i$ (i = l). From the intercept, the value of n_i can be calculated. However care should be taken when n_i is evaluated by this method, since its value may be underestimated. *Klotz* [13] has in fact shown that n_i determination by extrapolation of the Scatchard plot is only valid if the Klotz plot ($\bar{\nu}$ vs $\lg[Cu^{2\oplus}]'$ gives a S-shaped curve with an inflection point at the half maximum binding ($n_i = n = 1/2$), otherwise an underestimated value is obtained for the number of binding sites.

In general, Scatchard plots for Cu^{II}-fulvic acid system are found to be curved-upward indicating that more than one class of binding sites exist [14–18].

In this study, the conditional stability constants have been calculated using both these methods.

Experimental

Determination of pK_{a2} of MES: 10 mL of 0.1 M stock MES, 5 mL of 0.1 M NaOH, and varying amounts of 1.0 M $NaClO_4$ were pipetted into a series of 100 mL volumetric flasks and diluted up to 100 mL mark with bidistilled water. The final $NaClO_4$ concentration in these solutions varied between 0.005–0.25 M. All solutions were thermostated at 25.0 ± 0.1 °C. The 3 M internal reference solution of the glass combination electrode was replaced by 3 M NaCl in order to avoid $KClO_4$ precipitation.

Potentiometric determination of isoelectric pH of MES: 25 mL solutions containing 0.01 M MES and varying concentrations of $NaClO_4$ ($0.05 \leqslant I \leqslant 0.2$ M) were titrated with 0.1 M NaOH. 0.05 mL increments of the base were made and the corresponding pH were measured after 3 min. The total volume of the added base was 2 mL. These measurements were made at 4 different ionic strenghts.

Potentiometric determination of the stability constant of Cu^{II}-MES complex: 20 mL solution containing 10^{-2} M MES and 0.1 M $NaClO_4$ (pH = 5.57) was titrated with $5\cdot10^{-3}$ M $Cu^{2\oplus}$ and the free copper ion concentration was measured by means of a Tacussel $Cu^{2\oplus}$ ion-selective electrode. Stable potential readings were recorded after each titrant increment and the free $Cu^{2\oplus}$ concentration was calculated from Nernst equation:

$$E = E' + S\lg[Cu^{2\oplus}] \quad (24)$$

where E is the measured potential, E' is a constant, S is the slope of the electrode ($S = 2.3\,RT/2F$, $T = 298$ K). E' and S were obtained from the calibration curve constructed prior to the Cu^{II}-MES titration. S and E' were found to be 29.8 mV and 195.4 mV, respectively (r = 1.000).

Polarographic measurements: Before investigating the adsorption of Cu^{II} on MnO_x, kinetic studies were performed to determine the optimal conditions for adsorption measurements. For this purpose, known amounts of $Cu^{2\oplus}$ were added to a solution containing MnO_x suspension, 0.02 M MESNa/MESH buffer (pH = 6), and 0.1 M $NaClO_4$ and polarograms were recorded at various intervals of time. The results showed that equilibrium was attained after 130 min for the highest Cu^{II} concentration (Fig. 1), i.e. the complexation/adsorption is a fairly slow process.

In this study, the sample of MnO_x was prepared according to *Gadde* et al. [19] and was freeze-dried. MnO_x has the following physico-chemical characteristics [20,21]: x = 1.98 ± 0.01, surface area 181 ± 3

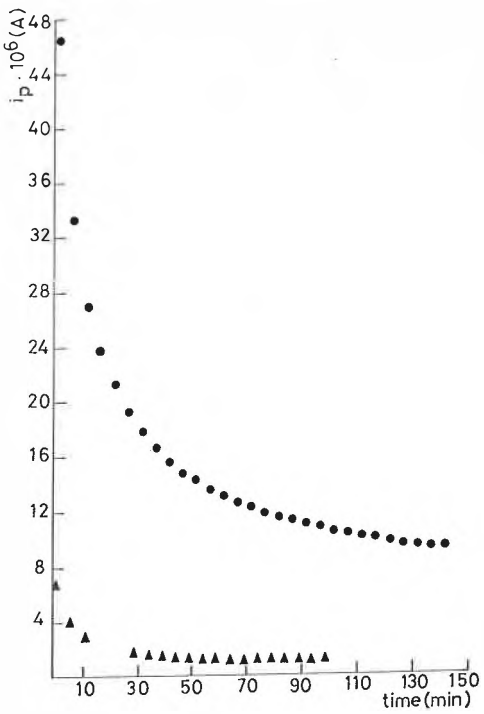


Fig. 1. Kinetics of complexation of Cu^{II} by hydrous manganese oxide surface. ● $[Cu^{2\oplus}]_T = 4.96\ 10^{-4}$ M, ▲ $[Cu^{2\oplus}]_T = 1.24\ 10^{-4}$ M; $[MnO_x] = 0.276\ g \cdot L^{-1}$; $I = 0.1$ M $NaClO_4$; $pH = 6$ (buffer: MESNa/MESH 0.02 M).

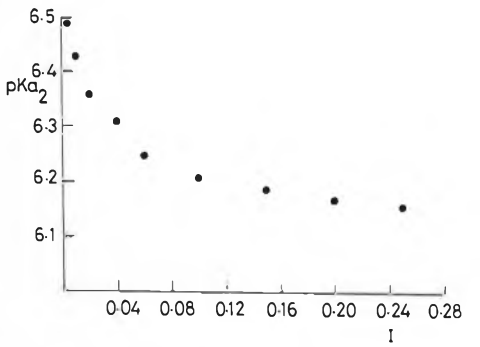


Fig. 2. pK_{a2} as a function of ionic strength I.

$m^2\ g^{-1}$, maximum exchange capacity 2.04 ± 0.03 mol kg^{-1}, $pH_{zpc} = 2.47 \pm 0.04$, $pK_{a1}^{int} = 0.66 \pm 0.01$ and $pK_{a2}^{int} = 4.28 \pm 0.01$.

The adsorption measurements were made using the batch method. Stock MnO_x suspension (0.2–0.25 g L^{-1}) was prepared in a solution containing 0.02 M MESNa/MESH buffer and 0.1 M $NaClO_4$. Its pH was adjusted to the appropriate value with $HClO_4$ or NaOH. 40 mL aliquots of the suspension were placed in polypropylene beakers and appropriate amounts of $Cu^{2\oplus}$ were added to each of these suspensions. The suspensions were stirred for 150 min on a shaker (Kotterman Mod. 4.031). Then the DPP polarograms were run after degassing the suspensions for 15 min with nitrogen (99.999%).

Polarograms were obtained with a Metrohm Polarecord E 506. Three electrode systems were used with Pt as the auxilliary electrode, dropping Hg as the working electrode, and Ag/AgCl/NaCl (3M) as the reference electrode. A pulse amplitude of 60 mV was used.

Results and Discussion

MES acidity constants and conditional stability constant of Cu^{II}-MES complex: pK_{a2} was calculated from pH titration curves and Fig. 2 shows its variation with ionic strength. pK_{a2} values were found to vary between 6.49 and 6.16 over the ionic strength range 0.005–0.25 M. The results illustrate the importance of ionic strength in pK_a determination and therefore the ionic strength of the working system should always be specified.

Plots of pH vs net charge of MES at four different ionic strengths are shown in Fig. 3. The isoelectric pH was obtained by extrapolating the curve to $Q = 0$ and its value was found to be 4.1 ± 0.1. From

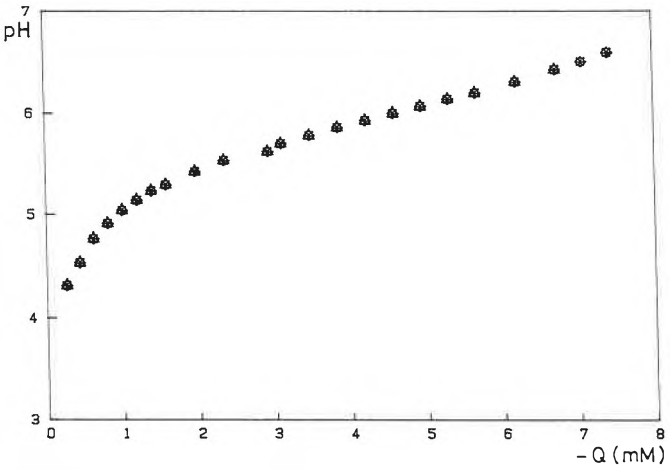


Fig. 3. Evaluation of isoelectric pH: pH vs net charge $-Q$ at four ionic strengths; $I = 0.05$, 0.10, 0.15, and 0.20 M $NaClO_4$.

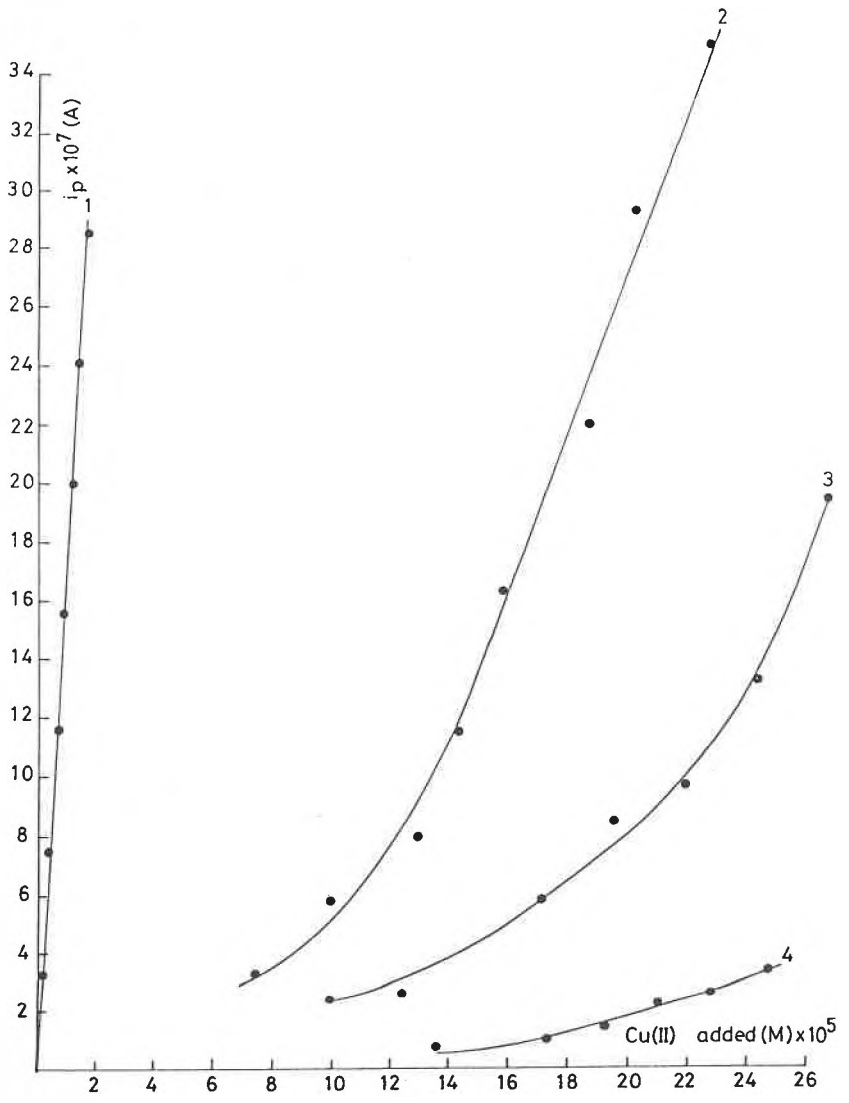


Fig. 4. DPP-titration curves of hydrous manganese oxide surface with $Cu^{2\oplus}$ in MES buffer at $I = 0.1$ M $NaClO_4$. 1: calibration curve; 2: $[MnO_x] = 0.1992\ g \cdot L^{-1}$, $pH = 5.47 \pm 0.03$; 3: $[MnO_x] = 0.2000\ g \cdot L^{-1}$, $pH = 5.96 \pm 0.03$; 4: $[MnO_x] = 0.2479\ g \cdot L^{-1}$, $pH = 6.47 \pm 0.01$.

Fig. 3, it can be seen that pH_{ie} is independent of the ionic strength. From the value of pH_{ie} and pK_{a2}, pK_{a1} was computed using equation (7). The values of pK_a thus obtained are listed in Table 1. Also included in the table is lg $^cK_{Cu\text{-}MES}$ at pH = 5.57; lg $^cK_{Cu\text{-}MES}$ value reported in Table 1 seems to be reasonable when compared with lg $K_{Mn\text{-}MES}$[4]. However, its value is not negligible as stated by *Good* et al[4].

Table 1. Acidity constants of MES and the conditional stability constant Cu-MES;
I = 0.1 M, T = 25.0 ± 0.1 °C.

pK_{a1}	pK_{a2}	lg $^cK_{Cu\text{-}MES}$
1.99	6.21	1.39 ± 0.07 (pH = 5.57)
	6.15[4]*)	

*) T = 20 °C, I = not specified.

Using the data given in Table 1, the buffering intensity of MES at various pH and for $[MES]_T = 4.10^{-2}$ M was evaluated using *Synoeyink* et al.'s method[22]. Values of $5 \cdot 10^{-3}$. $2 \cdot 10^{-2}$ and 10^{-2} M were found for pH 5, 6 and 7, respectively. From these results one can conclude that:
(i) MES acts as a good buffer in this pH range. Therefore, adsorption studies were carried out in the pH range 5.5 ⩽ pH ⩽ 6.5 using MES buffer.
(ii) MES being a weak complexant, it will not compete significantly with hydrous manganese oxide surface for $Cu^{2\oplus}$, since the latter is expected to form fairly strong complexes. The conditional stability constant of Pb^{II}-MnO_x complex, lg K is reported to be 6.2 at pH = 5.0[3] and hence the value of Cu^{II}-MnO_x complex would be roughly the same order of magnitude.

Cu^{II} complexation with hydrous manganese oxide surface: Cu^{II}-DPP titration curves of hydrous manganese oxide surface at three different pH values (5.5, 6.0, 6.5) are shown in Fig. 4. The decrease in the peak current with increase in pH (Fig. 4) reflects that Cu^{II} binds more strongly to MnO_x surface with increasing pH.

The conditional stability constant was calculated by van den Berg-Ružić[8,9] and Scatchard[10,11] plot methods. Both methods yielded straight line plots (Fig. 5 and Fig. 6) indicating that:
(i) 1:1 complex is formed.
(ii) There is only one class of equivalent binding sites on hydrous manganese oxide surface. This result confirms the validity of *Gonçalves* et al.'s[3] assumption that «the hydrous oxide surface consists of an uniform polymeric network of repeating energetically equivalent surface sites».
(iii) No kinetic effects are observed, since the presence of such an effect will cause deviation from linearity in the van den Berg-Ružić and Scatchard plots[7,23,24].

The average number of binding sites per molecule of the complexant can be quantified [14,15] and n was found to be 0.57 at pH = 5.47 for MnO_x surface. This result suggests that 1:2 rather than 1:1 complex is formed. However, as mentioned already, care should be taken while interpreting n values obtained from Scatchard plots. Klotz plot (Fig. 7) does not show either an inflection point or levelling-off effect and these results clearly illustrate how misleading results for n may be obtained. In any case, 1:1 complex is formed between Cu^{II} and MnO_x confirming that 1:1 complex model proposed by *Gonçalves* et al.[25] for Pb^{II}-MnO_x fits also for Cu^{II}-MnO_x complex.

The conditional stability constants computed by the two methods as well as the

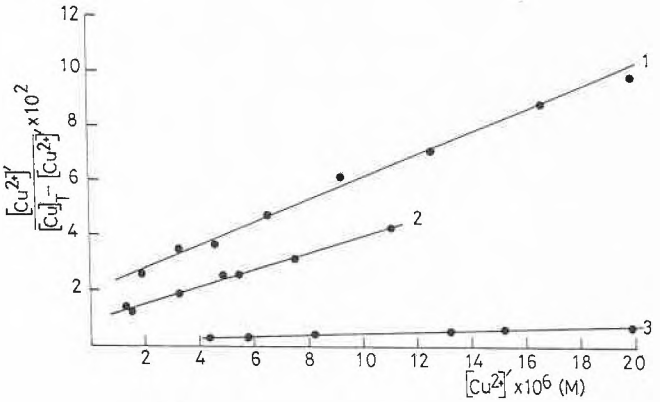


Fig. 5. Van den Berg-Ružić plots of the data obtained from Fig. 4. 1: $[MnO_x] = 0.1992$ g·L^{-1}, pH = 5.47 ± 0.03; 2: $[MnO_x] = 0.2000$ g·L^{-1}, pH = 5.96 ± 0.03; 3: $[MnO_x] = 0.2479$ g·L^{-1}, pH = 6.47 ± 0.01.

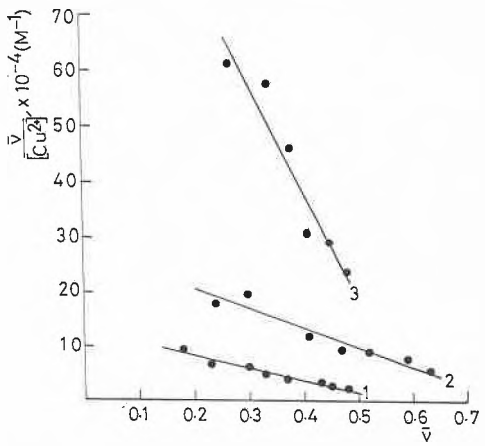


Fig. 6. Scatchard plots of the data obtained from Fig. 4 (experimental conditions used are the same as those given in Fig. 5).

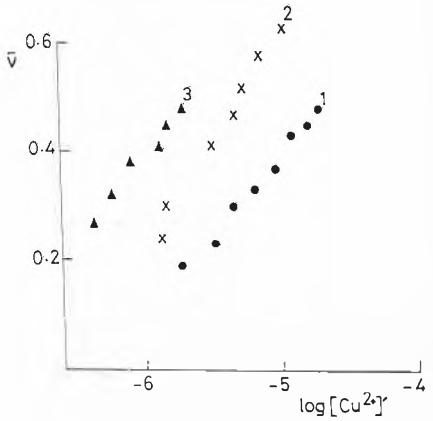


Fig. 7: Klotz plots of the data of Fig. 4 (for experimental conditions used see Fig. 5).

complexing capacity $[S]_T$ evaluated by the van den Berg-Ružić method are given in Table 2. The maximum exchange capacity $[SOH]_T$, is also included in the table for comparison purposes.

lg $^cK_{SCu}$ values obtained by the two methods were in good agreement within experimental errors, and its value was found to increase with increase in pH in both the methods. *Kramer* [24] reported that Scatchard plot method systematically yields lower conditional stability constant values than van den Berg-Ružić plot method. This may be due to the fact that the experimental points are more widely scattered in the Scatchard plot method. In fact, we observed similar phenomenon and the correlation coefficients obtained from linear regression analysis: $0.996 \leqslant r \leqslant 0.998$ for van den Berg-Ružić plot, and $0.95 \leqslant r \leqslant 0.98$ for Scatchard plot, reveal a larger scattering for the latter.

The most disturbing feature of the results given in Table 2 is the large difference in the values of complexing capacity and the maximum exchange capacity. For fulvic acid it is well established that the complexing capacity is sensitive to change in pH, ionic strenght, and FA concentration [26]. Furthermore, the complexing capacity varies with the interacting metal ion [27,28]. The results of this study indicate that $[S]_T$ represents 58–78% of the total binding sites expressed as $[SOH]_T$. In some cases it could be as low as 0–20% of the total binding sites [29].

There is no doubt that complexing capacity is an useful operational parameter but from thermodynamics standpoint, it is not devoid of criticism.

Conclusion

The values of acidity constants of 2-morpholinoethanesulfonic acid suggest that $-SO_3H$ is indeed a strong acid and the amino group is a weak acid as predicted by theory. MES fulfills the conditions required for a good buffer:

- good buffering capacity in the pH range of interest;
- MES is a weak complexant, lg $^cK_{Cu\text{-}MES}$ is small and hence would not interfere in Cu^{II}-hydrous MnO_x oxide surface complexation reaction.

Table 2. Conditional stability constants of Cu^{II}-MnO_x surface complex and the complexing capacity $[S]_T$.

	Method			
	van den Berg-Ružić		Scatchard	
pH	$[S]_T^* \cdot 10^4$	lg $^cK_{SCu}$	$[SOH]_T^* \cdot 10^4$	lg $^cK_{SCu}$
5.47 ± 0.03	2.39 ± 0.07	5.32 ± 0.06	4.06	5.36 ± 0.09
5.96 ± 0.03	3.2 ± 0.1	5.54 ± 0.05	4.08	5.55 ± 0.06
6.47 ± 0.01	3.0 ± 0.1	6.30 ± 0.07	5.06	6.29 ± 0.07

* Complexing capacity and the maximum exchange capacity in mol · L^{-1} of binding sites.

DPP seems to be a suitable voltammetric method for determining the distribution of electroactive metal species between the dissolved and particulate phases without separation of the solid phase. The results of DPP-Cu^{II} titration of MnO_x show that 1:1 non-labile complexes are formed between Cu^{II} and MnO_x.

The conditional stability constants calculated by van den Berg-Ružić method and Scatchard plot were found to be in good agreement. However, the complexing capacity is not representative of the total number of available binding sites, since there is a disparity in values of complexing capacity and the maximum exchange capacity.

The stability constants for the complexation of Cu^{II} with MnO_x surface suggest that MnO_x is one of the complexing agents of natural water that is capable of regulating the transport and bioavailability of heavy metal ions in natural aquatic systems.

Received: December 1, 1987 [FC 155]

[1] J. Buffle, R.S. Altmann, in W. Stumm (Ed.): *Aquatic Surface Chemistry, Chemical Processes at Particulate-Water Interface*, Wiley-Interscience, New York (1987), p. 352.
[2] J. Buffle, in H. Sigel (Ed.): *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. *18*, Marcel Dekker, New York (1984), p. 165.
[3] M.L. Gonçalves, L. Sigg, M. Reutlinger, W. Stumm, *Sci. Total. Environ. 60* (1987) 105.
[4] N.E. Good, G.D. Winget, W. Winter, T.N. Connolly, S. Izawa, R.M.M. Singh, *Biochemistry 5* (1966) 467.
[5] A.J. Ringbom: *Les Complexes en Chimie Analytique*, Dunod, Paris (1967), p. 35.
[6] J.O. Leckie, *Life Sci. Res. Rep. 33* (1986) 237.
[7] I. Ružić, in C.J.M. Kramer, J.C. Duinker (Ed.): *Complexation of Trace Metals in Natural Waters*, Nijhoff and Junk, The Hague (1984), p. 131.
[8] C.M.J. van den Berg, J.R. Kramer, *Anal. Chim. Acta 106* (1979) 113.
[9] I. Ružić, *Anal. Chim. Acta 140* (1982) 99.
[10] G. Scatchard, *Ann. N. Y. Acad. Sci. 51* (1949) 660.
[11] G. Scatchard, J.S. Coleman, A.L. Schen, *J. Am. Chem. Soc. 79* (1957) 12.
[12] P.W. Schindler, B. Fürst, R. Dick, P.U. Wolf, *J. Colloid Interface Sci. 55* (1976) 469.
[13] I.M. Klotz, *Science 217* (1981) 1247.
[14] R.F.C. Mantoura, J.P. Riley, *Anal. Chim. Acta 78* (1975) 193.
[15] W.T. Bresnahan, C.L. Grant, J. Weber, *Anal. Chem. 50* (1979) 1675.
[16] G. Sposito, *Environ. Sci. Technol. 15* (1981) 396.
[17] G. Sposito, K.M. Holtzclaw, C.S. LeVesque-Madore, *Soil Sci. Soc. Am. Proc. 43* (1979) 1148.
[18] J.R. Tuschall, P.L. Brezonik, *Anal. Chim. Acta 149* (1983) 47.
[19] R.R. Gadde, H.A. Laitinen, *Anal. Chem. 46* (1974) 2022.
[20] A. Balikungeri, W. Haerdi, *Chimia 39* (1985) 145.
[21] A. Balikungeri, W. Haerdi, *Int. J. Environ. Anal. Chem. 23* (1986) 239.
[22] V.L. Synoeyink, D. Jenkins: *Water Chemistry*, Wiley, New York (1980), p. 153.
[23] I. Ružić, S. Nikolić, *Anal. Chim. Acta 140* (1982) 331.
[24] C.J.M. Kramer, *Mar. Chem. 18* (1986) 335.
[25] M.L. Gonçalves, L. Sigg, W. Stumm, *Environ. Sci. Technol. 19* (1985) 141.
[26] C.H. Langford, D.S. Gamble, A.W. Underdown, S. Lee, «Interaction of metal ions with well-characterized fulvic acid», in R.F. Christman, E.T. Gjessing (Ed.): *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*, Ann Arbor Science Publ. (1983), p. 219.
[27] R.A. Saar, J. Weber, *Environ. Sci. Technol. 16* (1982) 510A.
[28] A. Castetbon, M. Carrales, M. Astruc, M. Dotin, *Environ. Technol. Lett. 7* (1986) 495.
[29] J.H. Reuter, E.M. Perdue, *Geochim. Cosmochim. Acta 41* (1977) 325.

CHIMIA 43 (1989) Nr. 1–2 (Januar–Februar)

COLUMNA ANALYTICA

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.

Chimia 43 (1989) 18–23
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Introduced in Basel: «AED», the Plasma Atomic-Emission Detector from Hewlett-Packard

In environmental, clinical, and a number of other studies involving trace components, investigators are often faced with problems which can be overcome only under application of tedious and cumbersome technologies. Even capillary gas chromatography (CGC) does not provide high enough resolution to reliably determine trace substances in complex matrices.

The solution to this problem can be sought on three different levels, namely multidimensional chromatography, sophisticated sample preparation (clean-up), and/or the use of specific detectors.

Multidimensional chromatography, in which subsequent columns with varying separation properties are used, became a preferential mode of operation in many specialized analytical laboratories and university research groups. It did not, however, find a wide application in industry because of the time-consuming nature of column-switching investigations and the necessity of a thorough method development.

In environmental studies, tedious and time-consuming *sample preparation techniques* are routine; e.g. a thorough trace analytical study of a dioxine-containing sample may require a two-week long, step by step investigation before the final result is obtained. More and more sample preparation instruments and instrumental modules have appeared on the market during the last few years. The scientific literature is full of articles on clean-up procedures for environmental and clinical samples, as well as for nutritional investigations.

The use of *specific detectors* may be extremely helpful. A number of such chromatographic detectors have been designed, introduced, and tested in the last few decades. The most prominent specific detectors in gas chromatography (GC) are the electron capture (ECD) and flame photometric (FPD) or thermionic detectors (TID), especially suited for the determination of halogen-containing and nitrogen or phosphorus compounds, respectively. In addition to these specific chromatographic detectors, coupled systems such as GC/MS, GC/FT-IR, and LC/MS have been developed and popularized. They distinguish themselves from true detectors by their instrumental sophistication and high cost. They are not designed for the average, small analytical laboratory. Nevertheless these instrumental combinations have attained an extremely high degree of productivity and efficiency.

Hewlett-Packard (HP) has succeeded in introducing several medium-priced chromatographic detectors based on these sophisticated instrumental techniques. It all began in 1979 with the introduction of *diode array spectrophotometric technology*, followed by the release of a *flow cell detector* (DAD-1040A) appropriate for *high-performance liquid chromatography* (HPLC) in 1982.

For use with GC, the *mass selective detector* (MSD-5970A), based on a hyperbolic quadrupole mass spectrometer (MS-5992A), was introduced in 1982 and its miniaturized second generation (MSD-5971A) followed 1988 (see *Chimia 42* (1988) 109). In 1986 HP commercialized the *infrared detector* (IRD-5965A). All of these instruments are true bench-top devices.

In keeping with this successful policy of development and commercialization of bench-top instruments for the average laboratory, HP is now offering yet another detection system – the HP 5921A totally automated multielement *atomic-emission detector* (AED) for GC. There was a briefing on this new system for the European press on December 6th, 1988, in Basel, followed by the product introduction on January 9th, 1989, in the United States of America. A photograph of the instrument is given in Fig. 1.

This new GC detector is based on a *microwave-induced helium plasma* (He-MIP). The GC-separated samples are introduced into the He-MIP of an emission spectrometer, where they are determined with the help of element-specific channels. The detector simultaneously responds to several elements, e.g., hydrogen (H), deuterium (D), carbon (C), nitrogen (N), oxygen (O), the halogens (F, Cl, Br, I), sulfur (S), and phosphorus (P), with detection limits in the pg range. The sensitivity for C is higher than with a flame ionization detector (FID) and the halogens are determined with a sensitivity similar to that obtained with an electron capture detector (ECD), but the AED is less sensitive to contaminations in the sample and is able to distinguish between F, Cl, Br and I. The detector is less sensitive to oxygen than to other elements, but it must be kept in mind that the AED is the only direct detector responding to oxygen at all. The determination of several heavy metals, such as tin (Sn), lead (Pb), and mercury (Hg) is relatively simple. Table 1 lists the detectable elements and their appropriate wavelengths as well as the reagent gases preferentially added in trace amounts to improve the performance of the detector.

The HP detector allows the simultaneous detection of up to four elements, provided the corresponding emission lines are close enough to each other to fit into the wavelength range covered by the diode array setting.

Atomic emission spectroscopy (AES) is a well-established technique for elemental determinations, but it is instrumentally involved and bulky.

In order to observe the emission of light from atoms, the sample must first be atomized, i.e., compounds must be broken down to their elements. In order to emit light, the resulting atoms must be excited to a higher energy level and drop in energy from this level to a lower energy state. When an excited atom returns to a lower energy level and luminous radiation is emitted, discrete quantum jumps or energy changes are observed. The frequency ν of radiation emitted when an atom undergoes an energy change of ΔE can be calculated according to the relationship $\Delta E = h \cdot \nu$.

All three processes – atomization, excitation, and emission – take place within the emission source, either electric arcs and sparks, or flames and plasmas. Accordingly, one distinguishes between arc, spark, flame and plasma AES.

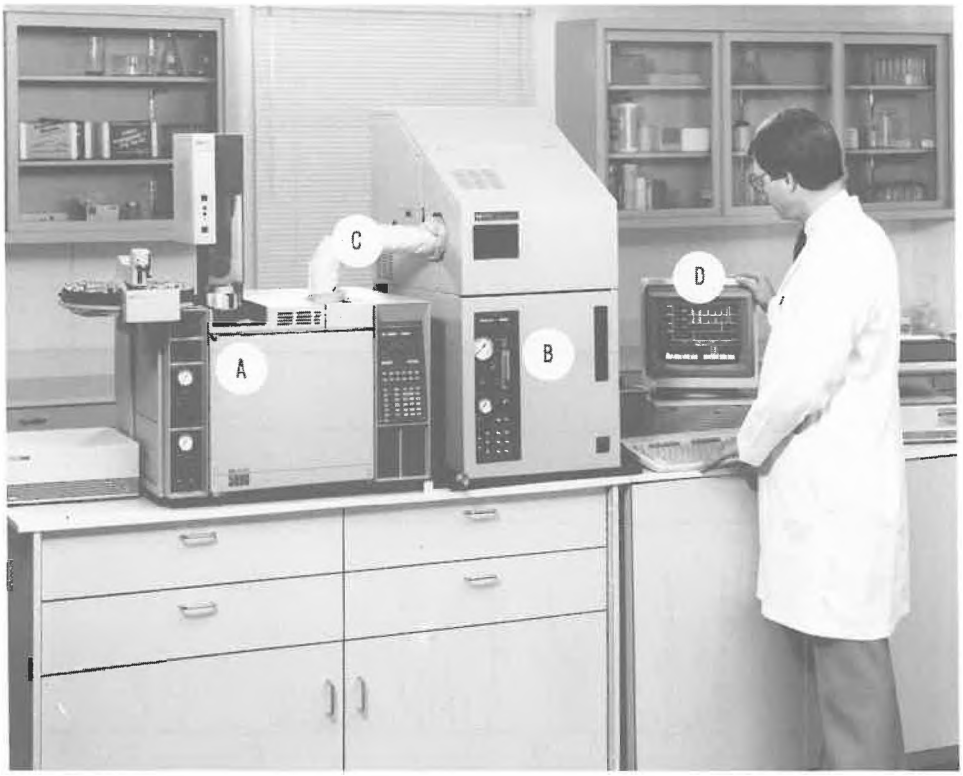


Fig. 1. Photograph of Hewlett-Packard atomic-emission detector. A: HP 5890A gas chromatograph with automated injector; B: HP 5921A atomic-emission detector (AED); C: heated transfer line; D: computer controller.

Table 1. List of detectable elements, their wavelengths, and reagent gases.

Symbol	Name		Wavelength [nm]	Reagent Gas
N	Nitrogen	174	174.261	O_2/H_2
P	Phosphorus	178	178.079	H_2
S	Sulfur	181	181.354	O_2/H_2
I	Iodine	183	182.966	O_2/H_2
Hg	Mercury	185	184.870	O_2/H_2
C	Carbon	193	193.031	O_2/H_2
I	Iodine	206	206.156	O_2/H_2
C	Carbon	248	247.857	O_2/H_2
Si	Silicon	251	251.418	O_2/H_2
Hg	Mercury	254	253.652	O_2/H_2
Sn	Tin	303	303.419	O_2/H_2
Pb	Lead	406	405.780	O_2/H_2
Br	Bromine	478	478.553	O_2
Cl	Chlorine	479	479.465	O_2
H	Hydrogen	486	486.133	O_2
C	Carbon	496	495.724	O_2
D	Deuterium	656	656.039	O_2
H	Hydrogen	656	656.302	O_2
F	Fluorine	686	685.624	O_2/H_2
O	Oxygen	777	777.302	H_2/Ax*)

*) Ax: auxiliary gas.

The beginning of AES dates back to *Robert Wilhelm Bunsen* (1811–1899) and *Gustav Robert Kirchhoff* (1824–1887), who discovered the characteristic spectral lines of metals in flames when metal-containing salts were introduced to the flame. In the 1820's the first spectrochemical analysis was reported by *William Henry Fox Talbot* (1800–1877), who used a photographic plate for recording the spectra.

In 1897 *Joseph John Thomson* (1856–1940) discovered the electron and offered an explanation for spectrometric observations, distinguishing between atomic, molecular, ionic, and continuum emission in an electric plasma.

In the early 1900's prism spectrometers and photographic plates were used, although gratings had been developed in the 1880's. The gratings found no immediate practical use until after World War II. In those days photomultipliers were used as light sensors and flames as excitation sources.

Under these conditions emission spectroscopy remained a cumbersome, semiquantitative technology and it stood in the shadow of absorption technologies such as spectrophotometry, which found wide quantitative applications.

There are several important components and subsystems in an AES instrument. The replacement of conventional flames by the inert-gas electric-discharge plasma excitation source, developed after 1960, resulted in a significant break-through for AES. The advantage of the inert-gas plasma over the flame systems is significant, and initiated a boom in atomic-emission spectrometer design. In 1965 *Arthur J. McCormack* (Cornell University in Ithaca, New York) developed a method to produce a plasma using microwave energy, the plasma being contained in silica or ceramic tubes. He was the first to report the use of this type of device for element-selective chromatographic detection.

After the pioneering studies of *Velmer A. Fassel* (Iowa State University in Ames) on plasma techniques and their integration into analytical instruments, a number of other scientists developed an interest in GC/AES systems. Among these are *Peter C. Uden* and *Ramon M. Barnes* at the University of Massachusetts in Amherst, *Josef A. Caruso* at the University of Cincinnati in Ohio, *Scott R. Goode* at the University of South Carolina in Columbia, *Donald F. Hagen* at the Central Research Laboratory of 3M Company in St. Paul, Minnesota, and *Hiroki Haraguchi* at the University of Tokyo in Japan.

Further improvements in the 1980's concerning the optics, data treatment, and stability of the plasma, made AES increasingly suitable for combination with GC and GC/AES became an economically significant technique.

Plasmas are hot gases, whose behavior is dominated by free electric charges. Electrically-powered plasmas generate temperatures in the range of 3000 to 10000 K and produce an electron density of the order of 10^{16} cm^{-3} or higher. However, due to the non-equilibrium state of actual plasmas, this electron density is never attained.

There are three modes of plasma generation, resulting in the *direct current plasma* (DCP), the *inductively coupled plasma* (ICP), and the *microwave-induced plasma* (MIP). Each type has a different mechanical configuration to contain or support it, and each source has its own characteristic range of useful power. All of these plasmas are continually regenerated because of their flowing character, resulting in a minimum of memory effects.

In DCP the plasma is situated between two or more electrodes which are cooled by argon gas. The plasma remains stable due to the positioning of the electrodes and can tolerate large volumes of liquid sample, but a high flow of inert gas is needed to

prevent the sample from making contact with the electrode. Consequently, DCP is used for liquid samples that are nebulized directly into the excitation source.

In ICP a coil is wrapped around concentric quartz tubes. The coil carries an electric current that generates an inductive field. The plasma is formed at the end of the tube like a torch with a strong flame, and is cooled by flowing argon; it, too, requires high flow rates of argon gas.

The MIP uses microwave energy to power the plasma. In order to be able to interface it to GC, it was necessary to develop a new cavity type, which also allows end-on viewing. The size of the viewing zone for spectroanalytical observation is a result of the size of the generated plasma volume – the MIP discharge itself is used for analyte emission viewing. The containment tubes are 1 to 4 mm in diameter, resulting in a very small total viewing zone. Unfortunately, the electron discharge is often heterogeneously distributed across the viewed area, making the useful area even smaller.

In this system a cold-wall discharge tube, whose temperature is maintained with a water bath, improves performance by ensuring that reactions with the discharge tube walls are reduced. Overall this design provides good stability, few interferences, and high atomic excitation. In order to power the plasma a standing electromagnetic wave at microwave frequency (2450 MHz) is necessary within the plasma cavity. Regulations allow only certain distinct narrow bands to be used for industrial, scientific, and medical applications. These so-called «ISM bands» have the following operating frequencies: 13.56; 27.12; 40.68; 461.04; 915; 2450; 5800; and 24 125 MHz. There are also stringent requirements for radio frequency shielding. The MIP uses very little carrier gas: 50 mL/min to a few liters per minute. The more popular versions of MIP use high-purity He, since the high excitation capabilities of the He-MIP results in impurity spectra which are quite intense.

The MIP has a poorer precision than the other plasmas due to fluctuations in background signal upon sample introduction. Even the lowest injection rates cause an alteration of the power transfer efficiency to the plasma and consequent power density fluctuations.

The early designs utilized an inefficient energy transfer from the magnetron to the plasma, but in 1976 *Cornelius I. M. Beenakker* (Philips Research Laboratories in Eindhoven, NL) designed an efficient cavity to provide energy for the He plasma at reasonable power (25 to 100 W) and at atmospheric pressure, eliminating the need for pressure-reducing apparatus.

Of all plasma types, MIP is best suited for coupling with gas chromatographic effluents. Since it can be operated with He as carrier gas and has the smallest generated plasma volume, it presents the best solution to the problem of low-volume chro-

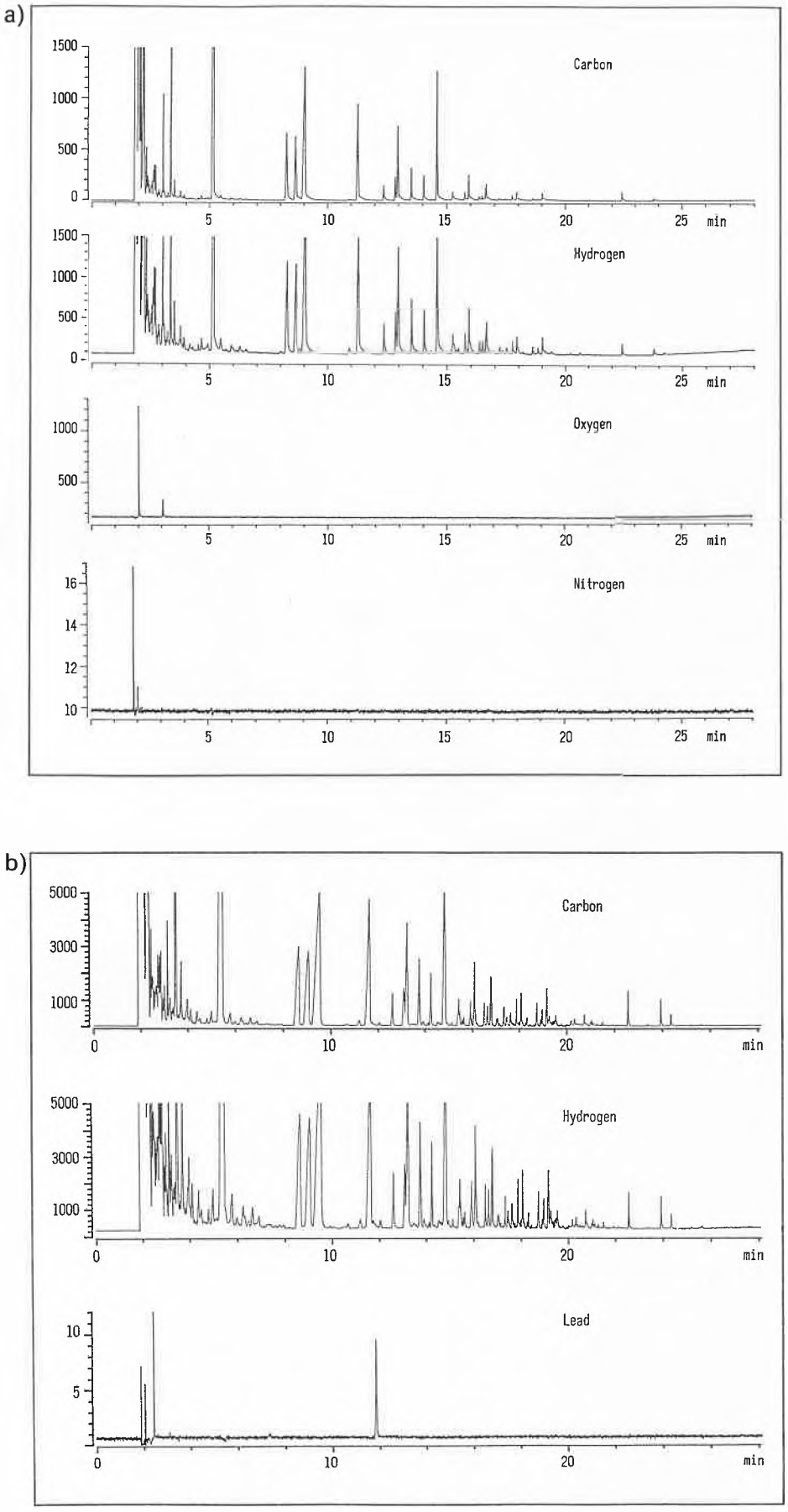


Fig. 2. a) Chromatogram of premium unleaded gasoline (Stephanie Schellhorn and Karl Grolimund, Ciba-Geigy AG, Basel). Column: Carbowax 20 M, 30 m, 0.25 mm i.d., 0.15 µm film thickness; temperature program: 10 min at 40 °C, 10 °C/min, 4 min at 200 °C. A: carbon channel; B: hydrogen channel; C: oxygen channel; D: nitrogen channel. – b) Chromatogram of premium leaded gasoline. A: carbon channel; B: hydrogen channel; C: lead channel. Note the differently chosen sensitivities, resulting in a large lead peak for the substance with $t_R = 10.9$ min, representing a minor component as seen in the carbon and hydrogen channels; all lead peaks are baseline-resolved.

matographic detection.

AES allows selective detection of elements in compounds, which are broken down to their individual elements by the high energy plasma. The excited atoms emit at a characteristic wavelength as they return to their stable energy states. The intensity of the measured light is proportional to the concentration of the respective elements. Adjustment of the detecting system to specific wavelengths allows any element to be detected. Simultaneous multielement detection can provide qualitative and quantitative information.

The HP 5921A detector consists of a MIP light source, a spectrometer for light separation, and a photodiode array (PDA) for light sensing.

The MIP is a He discharge contained in a fused-silica tube. The magnetron, a microwave generator similar to that used in household microwave ovens, powers the plasma.

The spectrometer consists of an elliptical mirror, a slit, and a diffraction grating. The mirror focuses light from the plasma onto the slit. This light is dispersed by the diffraction grating according to its wavelengths and is focused to a point on a focal curve. The diffraction grooves of the holographic diffraction grating have a complex spacing and orientation in order to meet certain focal requirements, e.g., a flat rather than a concave focal plane.

The multichannel optical sensing is based on a PDA. It can be positioned anywhere along the focal curve, determining the wavelength range and thus the elements to be monitored. This is an advantage over photomultiplier tubes, which can monitor only a single wavelength at a time. The PDA can perform multiple element detection with simultaneous background correction. Since interferences can be subtracted accurately, selectivity is improved regardless of the resolving power of the spectrometer.

The plot of the detector output, i.e., the recorded light intensity at a particular wavelength over time, produces a chromatogram. Fig. 2 shows chromatograms for various elements in premium gasoline. As many as four different channels (elements) can be selected for a single chromatographic run.

The detector produces a record of the spectral output at a given moment in time, thus providing a spectrum of the component. This gives qualitative sample information, since the spectrum is specific for the component's sample composition. Due to the quantitative information (Beer-Lambert law) obtained by the light intensity from different elemental channels, the elemental composition, i.e., the empirical formula, can be derived after proper calibration.

The instrument contains a modification of the Beenakker cavity design; other developments necessary for a commercial apparatus were concerned with the improvement of the microwave stability and the maintenance of constant magnetron temperature. The discharge is contained in 1 mm inner diameter fused-silica tubes placed in the center of the cavity and parallel to the lines of electric field oscillation.

The spectrometer performance is determined by its sensitivity and selectivity. The sensitivity depends on the light-gathering power (luminosity) and system noise resulting from source instability and the light sensor. The selectivity depends on the optical resolution and degree of spectral overlap at a given line (spectral wavelength of detection); these factors determine the background equivalent concentration, which is the amount of analyte needed to equal the response of the background.

The new instrument is a promising analytical tool of potential power. HP did an admirable job of overcoming a number of technological shortcomings. A key issue to the successful use of AED was the rapid data acquisition rate necessary to preserve chromatographic resolution. This is achieved with the linked «HP ChemStation».

The new detector eliminates some of the inconveniences involved with the investigation of trace substances in complex samples, and eases chromatographic procedures. Its potential lays in its problem-solving capability for the petroleum, petrochemical, and chemical industry, e.g., in the detection of oxygenated compounds such as alcohols, ketones, esters, and ethers. It provides new possibilities in environmental monitoring, e.g., the monitoring of halogenated pollutants in air and water, and offers other means of identifying chemical compounds by complementing mass-selective and IR detection.

A single chromatographic procedure may not be able to completely separate the individual components of a mixture containing an extreme number of individual components and quantitative evaluations are impossible with universal detectors such as the FID. However, with a selective detector such as the AED, only a limited number of particular compounds are «seen» and a physical separation from non-interfering substances is not needed.

Let us consider an environmental sample containing hundreds of different components in the sub-ppm range, of which some 10 are chlorinated compounds. It would be impossible to quantitate these 10 constituents using a conventional chromatographic procedure, because each compound of interest experiences interferences from a number of non-halogenated compounds which co-elute or nearly co-elute with the component of interest. In a chromatogram obtained with an FID, the majority of peaks are not well resolved (overlap), making quantification uncertain (see Fig. 3 as a practical example).

Because of the high selectivities obtained with AES detection, these interferences do not occur and the chromatogram run using the Cl channel appears as though the 10 chlorinated compounds alone would constitute the sample mixture. The chromatographer's problem reduces to that of a separation of 10 compounds, considerably simplifying the method development and consuming a fraction of the time used to resolve the original problem by conventional techniques alone.

These high selectivities, of the order of 10^4 for most elements, also permit the recording of on-line spectra for the confirmation of the presence of a particular element or for the identification of particular components or component classes. A chromatographic investigation of an environmental sample – i.e. waste water – is shown in Fig. 4, tracing the carbon, nitrogen and sulfur containing compounds.

Since the response factor for the same element in different compounds remains constant (better than ±10%) regardless of

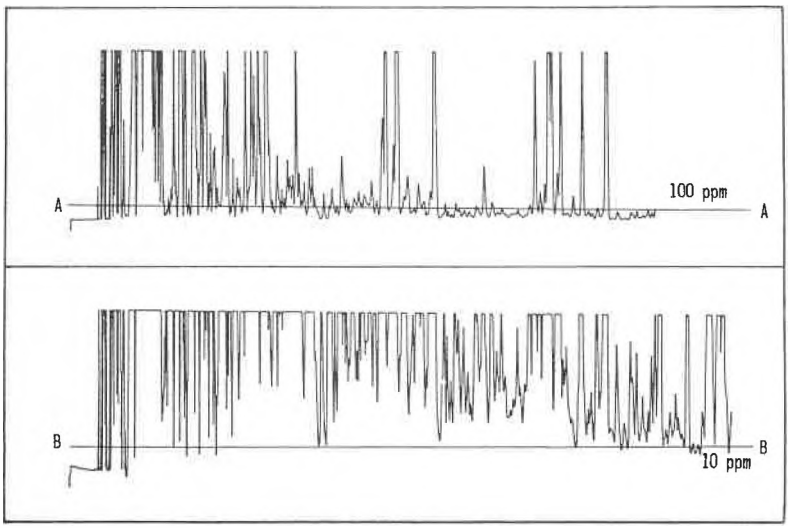


Fig. 3. Chromatogram of a gasoline sample with FID as detector. With a detector sensitivity in the ppb range, baseline resolution can no longer be achieved and, therefore, the peaks cannot be evaluated quantitatively (Karl Grolimund, Ciba-Geigy AG, Basel). A---A: estimated 100 ppm line; B---B: estimated 10 ppm line.

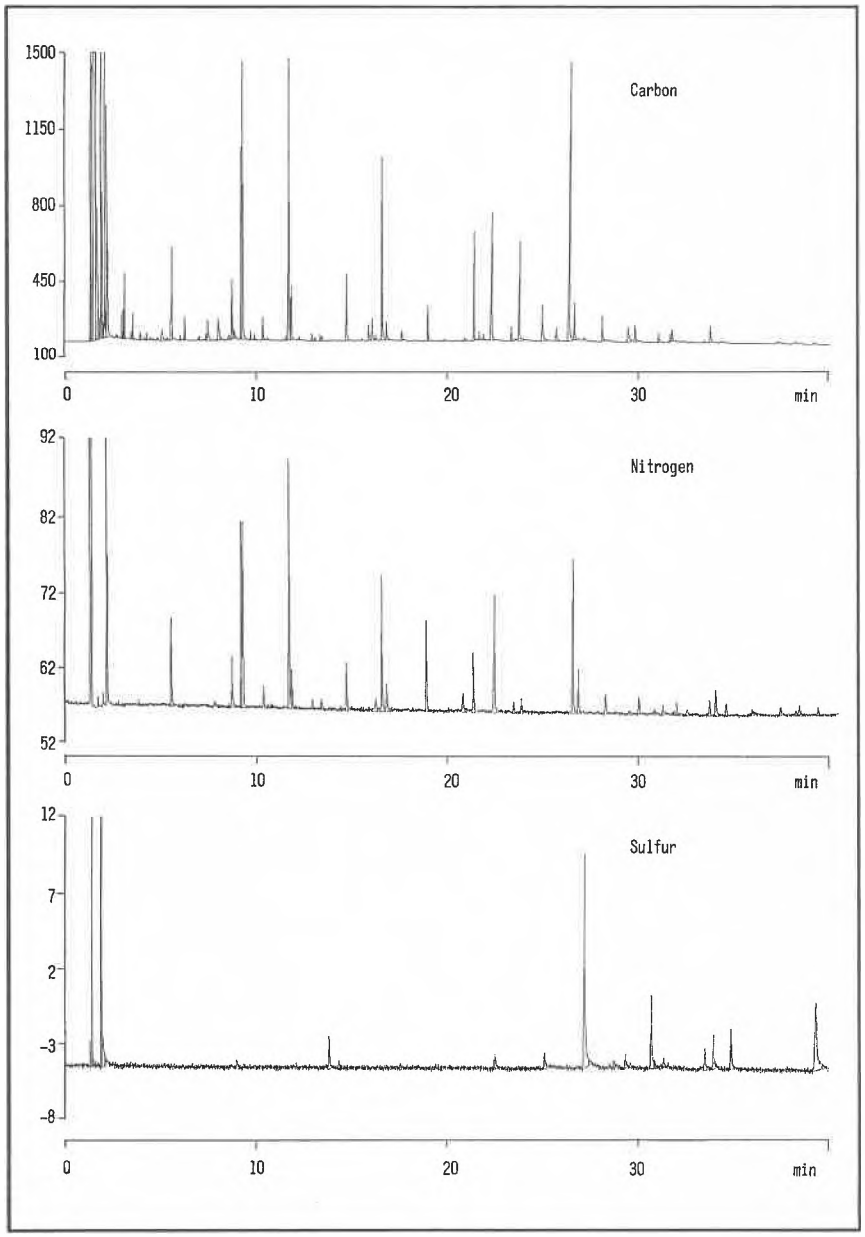


Fig. 4: Chromatogram of a waste water sample, identifying the nitrogen and sulfur containing substances in a single chromatographic run. Note that the sulfur compound (t_R = 27.1 min) represents a trace compound as seen by the carbon channel. Column: HP-1, 22 m, 0.32 mm i.d., 0.17 µm film thickness; temperature program: 0.5 min at 45 °C, 10 °C/min till 300 °C.

the chemical nature of the compound, the simultaneous run of different element-specific channels allows the calculation of the relative element ratio and thus the empirical formula. This is demonstrated in Fig. 5, where the peaks A, B, C, and D represent known compounds and are therefore chosen as «internal standards». Table 2 summarizes the result of this investigation; all values are averages of two chromatographic runs. Under appropriate experimental conditions empirical formulas can be derived with an accuracy of better than 5% relative standard deviation. As the difference in retention time between the reference and unknown increases, the relative error in the derived empirical formulas also seems to increase.

Table 2. Deduction of empirical formula of unknown substance based on 4 different components (internal standards).

Known Peak	Composition of Known Peak (Internal Standard)	Calculated Composition of Unknown Peak X
A	$C_{17}H_{15}O_3Cl_2Br$	$C_{15}H_{11.3}O_{1.7}Cl_{2.0}$
B	$C_{19}H_{17}O_3Cl_2N_3$	$C_{15}H_{12.1}O_{1.6}Cl_{2.1}$
C	$C_{19}H_{16}O_3Cl_2N_3Br$	$C_{15}H_{11.5}O_{1.3}Cl_{1.9}$
D	$C_{19}H_{17}O_3Cl_2N_3$	$C_{15}H_{11.2}O_{1.7}Cl_{1.9}$
Suggested empirical formula		$C_{15}H_{11-12}O_2Cl_2$
Correct formula		$C_{15}H_{12}O_2Cl_2$

In memoriam Professor Roland W. Frei

In seinem 53. Altersjahr starb am 29. Januar 1989 Prof. Dr. *Roland W. Frei*, Ordinarius für Analytische Chemie an der Vrije Universiteit Amsterdam. Er wirkte neben seiner Lehrtätigkeit auch als Präsident der *International Association of Environmental Analytical Chemistry* und war Herausgeber vieler Bücher und Zeitschriften, unter anderem des *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, das ihm sehr am Herzen lag. Beim *Journal of Chromatography* war er Mitverleger und bei der *Chimia* Mitglied des Advisory Boards. Für seine erfolgreichen Tätigkeiten wurde er international geehrt, unter anderem im Jahre 1987 mit der Scheele-Medaille der Swedish Academy of Pharmaceutical Sciences.

Roland Frei wurde am 20. August 1936 in Spiegel bei Bern geboren. Nach einer Drogistenlehre liess er sich an der Höheren Technischen Lehranstalt in Burgdorf zum Chemiker ausbilden. Es folgten Studienjahre an den Universitäten von Genf und Hawaii. Anfangs der siebziger Jahre wurde er Professor für Analytische Chemie an der Universität in Halifax (Canada). Dann betrieb er praxisorientierte analytische Forschung bei Sandoz AG in Basel. 1977 wurde er als Ordinarius an die Vrije Universiteit Amsterdam berufen. Er war ein begeisternder und inspirierender Lehrer und Kollege, für den die Wissenschaft, besonders die umweltbezogene analytische Chemie viel bedeutete. Während seiner Lehrtätigkeit in Amsterdam behielt er den Wohnsitz in Allschwil.

Er war Mitbegründer und Organisator der Serie jährlicher Veranstaltungen «International Symposium on the Analytical Chemistry of Pollutants», die 1971 in Halifax erstmals und seit 1974 abwechselnd in den USA (Jekyll Island, Georgia) und Europa durchgeführt wurden – so letztens 1988 in Barcelona, wo die ersten Symptome einer Krankheit auftraten, der *Roland Frei* in überraschend kurzer Zeit viel zu früh erlegen ist.

Ganz in seinem Bestreben wurde die *International Association of Environmental Analytical Chemistry* gegründet, deren erster und bisher einziger Präsident er war. Diese Vereinigung hat sich als Organisator von Konferenzserien und Workshops hervorgetan, so unter anderen der Symposien über «Liquid Chromatography/Mass Spectroscopy», «Handling of Environmental and Biological Samples in Chromatography» (zuletzt im April 1988 in Basel) und «Analytical Techniques in Environmental Chemistry».

Professor *Frei* hat mit seinen Mitarbeitern und Kollegen über 300 wissenschaftliche Arbeiten veröffentlicht und unzählige Beiträge anderer Autoren rezensiert – und dies selbst noch bis kurz vor seinem Tod. Er hatte noch viele Pläne und Ideen, die er mit einem grossen internationalen Freundeskreis realisieren wollte, insbesondere half er bereits intensiv mit, die 20. Jubiläumsveranstaltung «Environmental Analytical Chemistry» in Strassburg vom 17. bis 20. April 1990 vorzubereiten, wo vor allem «On-line»-Techniken und Kopplungsmethoden zur Diskussion gelangen sollen.

Die Analytische Chemie hat einen ihrer Vorkämpfer verloren, und besonders in der Schweiz hinterlässt *Roland Frei* eine grosse Lücke; er wird uns sehr fehlen.

Ernest Merian und *H. Michael Widmer*

Certain factors affect quantification and empirical formula determinations. For example, plasma instability, which can result from fluctuations in the microwave input power, results in changes in the plasma electron density and can lead to an inconsistent elemental response.

The detector can be used for capillary as well as packed column GC. At present, 15 elements can be detected: C, H, O, N, S, Cl, Br, I, F, P, Si, D, Hg, Pb, Sn. Each element has its own set of optimum MIP operating conditions (cf. Table 1).

In certain investigations the addition of trace hydrogen or oxygen to the He plasma is recommended to reduce reactivity between the quartz discharge tube and species containing interfering elements. Addition of carbon compounds to the plasma increases the molecular emission of CN, N_2, and $N_2^{\oplus}$.

Chemical and thermal reactivity with other parts of the GC/MIP-interfaced system must be considered, and incomplete fragmentation of high molecular weight compounds may occur. For these reasons, some expertise in handling the instrument is necessary and it should not be considered a black box.

This year Hewlett-Packard is celebrating its 50th birthday. With the new atomic-emission detector, HP presents the scientific community with a nice technological birthday gift. The press briefing in Basel also underlines the significance of this city as a world-wide center of analytical expertise.

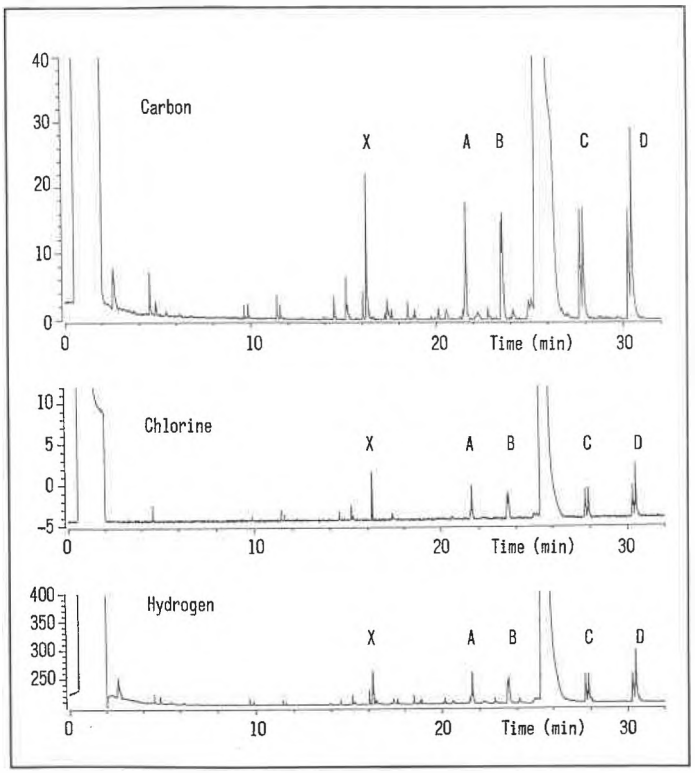


Fig. 5. Chromatogram containing an unknown component X (Stephanie Schellhorn and Karl Grolimund, Ciba-Geigy AG, Basel). A: carbon channel; B: chlorine channel; C: hydrogen channel. Column: HP-5, 15 m, 0.32 mm i.d., 0.17 µm film thickness; temperature program: 1 min 70°C, 10°C/min till 250°C.

Chimia 43 (1989) 23–25
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Stellenmarkt für Chemiker

Heinrich G. Bührer*

Die «Schweizer Chemie» wird statistisch gut erfasst, was Tonnagen, Betriebsgrössen und Umsatzzahlen betrifft. Hingegen sind statistische Erhebungen zum Chemiker selbst rar. Die vorliegende Studie soll eine Antwort geben auf die Frage: Welche Chemiker werden heute in welchen Branchen für welche Tätigkeiten gesucht? Ein Echo würde den Autor, der als Vorsteher der Chemieabteilung einer Höheren Technischen Lehranstalt (HTL) beruflich mit Ausbildungs- und Nachwuchsfragen konfrontiert ist, sehr freuen.

1. Einleitung

Seit Mitte der achtziger Jahre nimmt die Zahl der für Chemiker offenen Stellen wieder stark zu. Gleichzeitig sind die Zahlen sowohl der Hochschul- (Uni und ETH) wie auch der HTL-Absolventen stagnierend, wenn nicht sogar abnehmend. Entsprechend gut sind die Chancen für junge Chemiker, eine ihren Wünschen und Fähigkeiten entsprechende Stellung zu finden.

Die vorliegende Studie soll einen zahlenmässigen und repräsentativen Überblick über die heutige Situation auf dem Stellenmarkt für Chemiker in der Deutschschweiz geben. Zu diesem Zweck wurde während 40 Wochen, genauer vom 21. März bis zum 31. Dezember 1988, der Stellenmarkt in der *Neuen Zürcher Zeitung* analysiert. Quervergleiche mit andern Tages- und Wochenzeitungen zeigten, dass dort nur wenige weitere Stellen inseriert wurden. Allerdings ist vermutlich bei HTL-Chemikern der Anteil von Stellen, die nur lokal ausgeschrieben werden, höher.

2. Vorgehen

Folgende Daten wurden für die Auswertung berücksichtigt und in ein Datenbankprogramm aufgenommen:

- die *Berufsbezeichnungen* wie Chemiker, Chemieingenieur, Naturwissenschafter (nur sofern eindeutig ein Chemiker in Frage kam) sowie zusammengesetzte Berufsbezeichnungen wie Kosmetikchemiker, Polymerchemiker, Betriebschemiker;
- *weitere Bezeichnungen* wie Laborleiter, Verkaufsingenieur;
- die *Firma, Behörde* oder das *Stellenvermittlungsbüro* in denjenigen Fällen, in denen keine Firma genannt war. Gesamthaft wurden nur zwei Chiffreinserate gefunden;

* *Korrespondenz:* Prof. Dr. H. G. Bührer
Abteilung für Chemie
Technikum Winterthur Ingenieurschule
Postfach
CH-8401 Winterthur

- die *Tätigkeit* wie Forschung und Entwicklung (F + E), Marketing, Qualitätssicherung;
- die *Branche*, eingeteilt wie in der Handelsstatistik, nämlich in Farbstoffe, Pharmazeutika, Kunststoffe, Öle/Riech-/Aromastoffe, Kosmetika/Parfumerien, Pflanzenschutz/Schädlingsbekämpfung, anorganische Erzeugnisse, organische Erzeugnisse, Gerbstoffe/Lacke/Farben/Kitte, Reinigungsmittel, Düngemittel, Photochemikalien, Eiweiss-/Klebstoffe, Sprengstoffe sowie hier in eine Rubrik «Chemie allgemein» (Branche unklar oder nicht definiert, z. B. Stabstelle der Grosschemie). Zusätzlich aufgenommen wurden ferner Stellen in der Lebensmittel- und Textilindustrie sowie im Ausbildungssektor und bei Behörden.

Mehrfachinserate wurden nach Möglichkeit ausgeschieden, sind aber trotzdem denkbar, wenn eine Stelle sowohl von einer Firma direkt als auch über ein Vermittlungsbüro ausgeschrieben wurde. Sehr selten wurden mehrere Chemiker undifferenziert in einem Inserat gesucht. Da solche Inserate oft eher der «Corporate Identity» als einer effektiven Stellensuche dienen, wurden sie nur einfach gezählt.

3. Ergebnisse

Ausgewertet wurden in der erwähnten Zeitspanne total 296 Stelleninserate.

Es war ein Ziel dieser Studie zu untersuchen, welchen Einfluss das *Ausbildungsniveau* – Hochschule (Universität, ETH, abgek. HS) oder Ingenieurschule (Höhere Technische Lehranstalt, abgek. HTL) – auf Tätigkeit und Branche haben würde. (Die Abgrenzung Chemiker HTL/Laborant war problemlos, da nur gerade zwei Inserate beide Berufe ansprachen.) Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 1. Anzahl inserierter Stellen, differenziert nach Ausbildungsniveau.

Niveau	Stellenzahl
Nur Hochschulabsolvent	119
Nur HTL-Absolvent	64
Beide aufgeführt	26
Titel nicht spezifiziert	87
Total	296

Die Zeile «Titel nicht spezifiziert» bedarf einer Erläuterung: In manchen Fällen war aus dem Kontekt klar, dass nur ein Hochschulabsolvent gemeint sein konnte («Mediziner oder Chemiker für die Pharmaregistrierung»). Alle anderen Fälle, in denen kein Titel aufgeführt war, wurden dieser Gruppe zugeteilt.

Bei der Auswertung registrierte man 122 Firmen sowie 65 Stellenangebote über ein Vermittlungsbüro. Die Basler Grossfirmen Ciba-Geigy, Hoffmann-La Roche und Sandoz waren mit 66 Stellen (davon ca. 36 nur für Hochschulabsolventen und 11 nur für HTL-Chemiker) vertreten. Interessant ist, dass immerhin zehnmal ein Ingenieur-Chemiker HTL oder ein Chemieingenieur HTL gesucht wurde, obwohl diese Ausbildung bekanntlich in der Deutschschweiz (noch?) nicht existiert.

Tabelle 2. Anzahl Stelleninserate nach Branchen und Ausbildungsniveau (HS = Hochschulabschluss gefordert; HTL = HTL-Abschluss gefordert; HS + HTL = HS und HTL beide aufgeführt; unspez. = keine Titel aufgeführt; Σ = Summe).

Branche	HS	HTL	HS + HTL	unspez.	Σ
Farbstoffe	3	2	0	2	7
Pharmazeutika	32	4	2	4	42
Kunststoffe	6	8	3	15	32
Öle/Riech-/Aromastoffe	1	0	0	0	1
Kosmetika/Parfumerien	1	1	1	1	4
Pflanzenschutz/Schädlingsbekämpfung	6	0	0	1	7
Anorganische Erzeugnisse	3	2	0	1	6
Organische Erzeugnisse	4	3	1	5	13
Gerbstoffe/Lacke/Farben/Kitte	0	1	0	2	3
Reinigungsmittel	0	1	0	1	2
Eiweiss-/Klebstoffe	0	0	0	2	2
Sprengstoffe	0	1	0	0	1
«Chemie allgemein»	8	3	4	8	23
Lebensmittelindustrie	3	0	1	1	5
Textilindustrie	0	1	0	0	1
Ausbildungssektor	11	0	0	0	11
Behörden	18	7	4	7	36
Diverse	23	30	10	37	100
Total	119	64	26	87	296

Tabelle 3. Anzahl Stelleninserate nach Tätigkeitsgebieten.

Tätigkeit	HS	HTL	alle
Forschung und Entwicklung	49	18	95
Analytik und Qualitätssicherung	16	11	37
Pilot Plant/Betrieb	5	8	19
Ökologie/Sicherheit/Toxikologie	21	10	56
Applikation/technischer Kundendienst	4	3	15
Verkauf, Einkauf, Marketing, Management	10	13	48
Diverse	14	1	26
Total	119	64	296

Die Verteilung nach *Branchen* ist Tabelle 2 zu entnehmen. In dieser Tabelle fehlen die Düngemittel- und Photochemie, da keine Inserate vorlagen.

Schliesslich interessierten die *Tätigkeitsgebiete* der Chemiker. Um hier möglichst

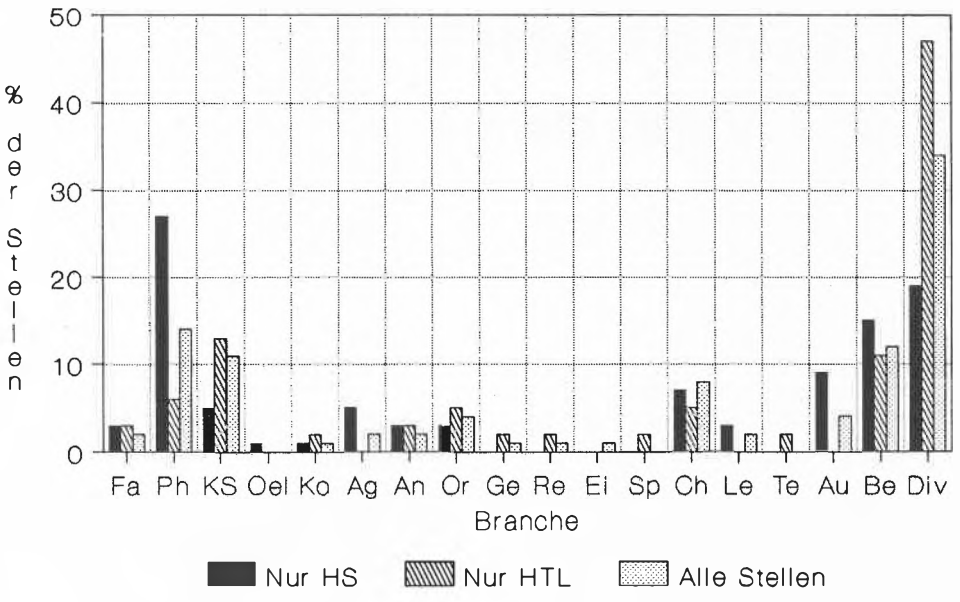


Fig. 1: Stellenangebote, prozentuale Verteilung auf Branchen; Fa = Farbstoffe, Ph = Pharmazeutika, KS = Kunststoffe, Öl = Öle/Riech-/Aromastoffe, Ko = Kosmetika/Parfumerien, Ag = Pflanzenschutz/Schädlingsbekämpfung, An = anorganische Erzeugnisse, Or = organische Erzeugnisse, Ge = Gerbstoffe/Lacke/Farben/Kitte, Re = Reinigungsmittel, Ei = Eiweiss-/Klebstoffe, Sp = Sprengstoffe, Ch = Chemie allgemein, Le = Lebensmittelindustrie, Te = Textilindustrie, Au = Ausbildungssektor, Be = Behörden, Div = Diverse.

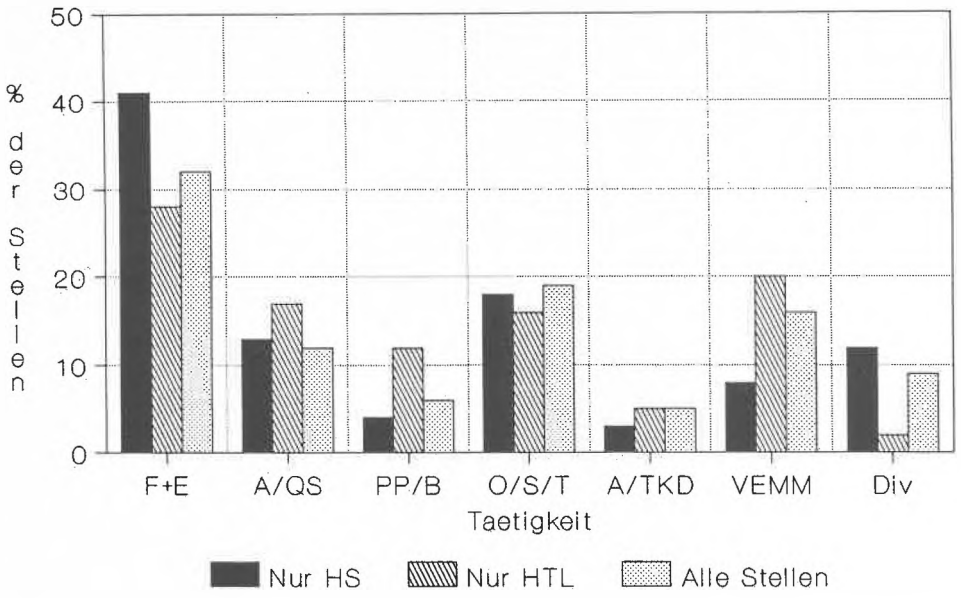


Fig. 2: Stellenangebote, prozentuale Verteilung nach Tätigkeiten; A/QS = Analytik und Qualitätssicherung, PP/B = Pilot Plant/Betrieb, O/S/T = Ökologie/Sicherheit/Toxikologie, A/TKD = Applikation und technischer Kundendienst, VEMM = Verkauf, Einkauf, Marketing, Management.

klare Aussagen zu erhalten, wurden nur drei Gruppen berücksichtigt: HS, HTL sowie die Gesamtmenge der Chemiker (Tabelle 3).

Die Einleitung in Tätigkeiten, wie sie hier gewählt wurde, ist einigermassen willkürlich. Insbesondere fällt die Zeile «Ökologie, Sicherheit und Toxikologie» aus dem üblichen Rahmen. Ihre Berechtigung ergibt sich aber aus der Bedeutung, die diese Gebiete in den letzten Jahren (Stichworte «Schweizerhalle», LRV, VVS etc.) gewonnen haben.

4. Kommentar

Erstaunlich und erfreulich (mindestens aus der Sicht des stellensuchenden Chemikers) ist die Zahl von etwa einer neu ausgeschriebenen Stelle pro Tag. Die Verteilung auf HS- und HTL-Absolventen im Verhältnis von ca. 2:1 dürfte den Bedarf realistisch wiedergeben, wobei auffällt, dass bei über einem Drittel der Stellen keine der beiden Ausbildungen bevorzugt wurde. In der Grosschemie überwiegen die Stelleninserate für HS-Chemiker allerdings deutlicher.

Aufschlussreich ist auch ein Blick in die von Vermittlungsbüros angebotenen Stellen: Über 2/3 lassen sich keiner der oben definierten Branchen zuordnen, sondern fallen unter «Diverse», und 22 richten sich ausschliesslich an HTL-Chemiker.

In diesem Zusammenhang ist ein Blick in die Schulstatistik nützlich: Chemieabschlusszahlen gemäss Bundesamt für Statistik (1987): 145 Lizentiate/Diplome für Chemiker (von denen der grösste Teil nicht ins Berufsleben eintreten, sondern eine Dissertation beginnen dürfte), 33 Chemieingenieure ETH, 61 HTL-Chemiker, 143 Chemiedoktorate und 10 Chemieingenieurdoktorate (von den Promotionen 45 im französischsprachigen Raum).

Für die einzelnen *Branchen* zeigt die *prozentuale* Darstellung folgendes Bild (Fig. 1): Spitzenreiter ist erwartungsgemäss die pharmazeutische Industrie mit einem sehr hohen HS-Absolventenanteil. Es folgt die Kunststoffindustrie, die ein dankbares Arbeitsgebiet für den HTL-Chemiker darstellt. Als nichtchemische Branche führt der öffentliche Sektor: Ausbildungsstätten und Behörden suchen rund 15% der Chemiker! Beachtenswert sind auch die 100 «diversen Stellen», welche die vielseitigen Einsatzgebiete insbesondere für HTL-Chemiker sehr deutlich belegen.

Nicht leicht fällt die Interpretation der Zahlen, die sich bei der Aufschlüsselung nach *Tätigkeiten* ergeben. Auch hier sei zunächst eine prozentuale Darstellung betrachtet (Fig. 2): Sowohl bei HS- wie bei HTL-Chemikern liegt Forschung und Entwicklung an erster Stelle. Dankbare Einsatzgebiete besonders für HTL-Chemiker sind Verkauf, Einkauf und Marketing. Der doch geringe Anteil der für Pilot Plant und Betrieb gesuchten Chemiker lässt sich damit erklären, dass solche Stellen bevorzugt mit firmeneigenen Leuten besetzt werden.

Überraschend hoch ist der Anteil von Stellen im Umweltschutz, bei Sicherheit und Toxikologie. Als Aufgaben in diesem Gebiet werden etwa genannt: Immissionsmessungen, Entsorgung, Sicherheitsdienst, Lufthygiene, Umwelttechnik u.a.m. Hier eröffnen sich dem Chemiker, vor allem dem mit einem Ingenieurwissen ausgerüsteten, eine Vielzahl von Chancen. Allerdings sind die Aus- und Weiterbildungsmöglichkeiten auf diesem Gebiet in der Schweiz noch sehr beschränkt.

Selbstverständlich ist eine Studie wie die hier vorgestellte nur als Momentaufnahme brauchbar. Klein- und Mittelbetriebe, aber auch Grosskonzerne verfolgen nicht immer eine langfristige Einstellungspolitik, und ein allfälliges Konjunkturtief könnte wesentliche Verschiebungen hervorrufen. Immerhin erkennt man die aktuellen branchen- und tätigkeitsspezifischen Schwerpunkte bei der Suche nach Chemikern. Auch vermag die Studie vielleicht manchem Ausbildner Denkanstösse zu vermitteln.

Retrospektive

***Chimia* 3 (1949) 297**

Blättert man in dieser Zeitschrift 40 Jahre zurück, so findet man zum Thema «Stellenmarkt für Chemiker» die hier im verkleinerten Faksimile wiedergegebenen Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes unter der Überschrift «Auswanderungsmöglichkeiten»:

Deutschland (Bizone). Einreisegesuche nach der Bizone sollen nur gestellt werden, wenn gleichzeitig eine Zuzugsbewilligung sowie eine Bestätigung vorgelegt werden kann, gemäß der dem Ansuchenden eine Stelle zugesichert worden ist.

Gesuch samt Anlagen sind an das *High Commission Permit Office* in Bern, Kirchenfeldstraße 78, zu richten, von wo es an die zuständigen Behörden in Deutschland weitergeleitet wird.

Niederlande. Auf Grund neuer Verhandlungen ist die Aufhebung der Visumspflicht zwischen den Niederlanden und der Schweiz in dem Sinne erweitert worden, daß Schweizerbürger *auch zum Antritt einer Stelle* lediglich mit dem gültigen Passe in den Niederlanden einreisen können. Notwendig ist allerdings, daß sie sich zum voraus durch den zukünftigen Arbeitgeber eine Abschrift der Arbeitsbewilligung des niederländischen «Rijksarbeidsbureaus» beschaffen.

Die Arbeitsverhältnisse sind in den Niederlanden jedoch noch immer wenig befriedigend, so daß große Vorsicht am Platze ist.

USA. Der Arbeitsmarkt in Pennsylvanien, Delaware und im südlichen New Jersey hat sich infolge des Überangebotes namentlich von Ingenieuren und Chemikern für unsere Branche verschlechtert. Auch in Kalifornien sind die Aussichten für Stellensuchende ungünstiger geworden.

Argentinien. Die Aussichten, gute Stellen zu finden, haben sich in den letzten Monaten für Chemiker aus verschiedenen Gründen etwas verschlechtert. Es wird deshalb davon abgeraten, die Reise nach Argentinien ohne vorgängige feste Abmachungen zu unternehmen. Für Anfänger sind die Verhältnisse noch ungünstiger als für solche Personen, die über einige Jahre praktische Erfahrungen verfügen. Etwas bessere Aussichten bestehen für Textilchemiker.

Chile. Obwohl Chile als eines der bestentwickelten Länder Lateinamerikas betrachtet werden kann und obwohl es eine Anzahl blühender Schweizerkolonien besitzt, muß doch gerade Chemikern von einer Auswanderung nach diesem Staate abgeraten werden. Schweizer Chemiker können in Chile nur dann in ihrem Berufe tätig sein, wenn ihre Diplome von den zuständigen chilenischen Behörden bestätigt worden sind. Auch ist die Zahl guter Arbeitsplätze für Chemiker eher beschränkt.

Indien. Arbeitsmöglichkeiten für Zuckerchemiker. Leider sind die Aussichten für Anfänger sehr gering. Die Zuckerindustrie kann kaum alle Absolventen des «Indian Sugar Industry»-Institutes beschäftigen. Auch will man nur Ausländer, die mehr können als die einheimischen Kräfte und die für einen leitenden Posten in Frage kommen.

Philippinen. Trotz der Tatsache, daß die Philippinen eine ziemlich entwickelte Zuckerindustrie besitzen, sind die Möglichkeiten für Schweizer Zuckerchemiker gering. Es werden durchwegs die einheimischen, billigeren Arbeitskräfte bevorzugt.

Chimia 43 (1989) 26–29
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Mitteilungen des Schweizerischen Komitees für Chemie – Comité Suisse de la Chimie (CSC)

Grundlagen zur Erarbeitung eines Konzepts für das Doktorat in Chemie

Zwischenbericht der Arbeitsgruppe des CSC (20.6.1988)

Der folgende Kommissionsbericht wurde von einer Arbeitsgruppe des Schweizerischen Komitees für Chemie (CSC) unter der Leitung von Prof. Paul Müller (Université de Genève) Mitte 1988 nach intensiven Beratungen ausgearbeitet. Er stellt den «IST»-Zustand für das Doktorat in Chemie an Schweizerischen Hochschulen und Universitäten dar.
Das CSC hofft, aufbauend auf den vorliegenden Unterlagen, in ähnlicher Art und Weise Empfehlungen für das Doktorat erarbeiten zu können, wie dies bei früheren Gelegenheiten für das Diplomstudium der Fall war.

Alexander von Zelewsky
(Präsident CSC)

1. Einleitung

Der Chemieunterricht an den schweizerischen Hochschulen befindet sich in einem permanenten Anpassungsprozess, der durch die stetige Entwicklung der Chemie und der anderen wissenschaftlichen Disziplinen notwendig ist. In der jüngeren Vergangenheit haben zwei vom CSC ins Leben gerufene Kommissionen ein Konzept für das Chemiestudium bis zum Diplom entwickelt (Kommission Dahn, 1970; *Chimia 24* (1970) 160, und Kommission Wagnière, 1984; *Chimia 38* (1984) 328), welches von allen Hochschulen unter Berücksichtigung spezifischer lokaler Voraussetzungen eingeführt worden ist. Für das Doktorat besteht kein derartiges Konzept, wenn auch im Bericht Wagnière einige Aspekte davon bereits erwähnt sind.

Der Doktortitel ist ein Begriff, der eine erstaunliche Vielfalt von Bildungs- und Ausbildungskonzepten umfasst. Was für die einen in einigen wenigen Monaten erledigt werden kann, stellt für andere die Krönung beinahe eines wissenschaftlichen Lebenswerkes dar, wozu Musse und Reife wesentliche Voraussetzungen sind. Das Doktorat in Chemie ist allenfalls mit demjenigen in Physik oder Biologie vergleichbar, aber nicht mit dem Doktorat in Medizin oder mit einem an einer Sprach- oder Rechtswissenschaftlichen Fakultät erworbenen Titel. Andererseits zeigt der internationale Austausch von Postdoktoranden, dass bei aller Verschiedenheit der Ausbildungsgänge eine recht einheitliche Vorstellung über den Ausbildungsstand des promovierten Chemikers bestehen muss, obwohl darüber wenig bindende Vorschriften bestehen. Ob durch vermehrte Reglementierung eine Verbesserung der Ausbildung erzielt werden könne, ist zumindest eine offene Frage.

Das CSC hat eine Arbeitsgruppe beauftragt, ein Konzept für das Doktorat auszuarbeiten. Ein schwieriges Unterfangen, wenn man bedenkt, dass über Ziel und Inhalt dieses Titels so divergierende Auffassungen bestehen. Als ersten Schritt in dieser Richtung hat die Kommission das Material zusammengetragen und gegliedert, welches den Ist-Zustand beschreibt. Durch Veröffentlichung dieser Unterlagen erhoffen wir, eine breite Diskussion in Gang zu setzen, die, falls ein Konsens erreicht werden kann, in Empfehlungen umgearbeitet werden.

2. Zahl der Doktorate

Wie aus Fig. 1 hervorgeht, werden in der Schweiz im Durchschnitt jährlich 140 Doktorate in der Chemie abgeschlossen (Statistik der SGCI). Die jährlichen Schwankungen sind beträchtlich, und es lässt sich kaum ein signifikanter Trend herauslesen, es sei denn eine Stabilisierung auf tiefem Niveau. Im gleichen Zeitraum wurden jährlich durchschnittlich 170 Diplome erteilt. Damit entspricht der Anteil der Doktorate 83.5%, ohne Berücksichtigung von Abgängen und Zugängen an bzw. von ausländischen Institutionen. Die aufgeführten Zahlen sind mit einer gewissen Vorsicht aufzunehmen, da je nach Institution Doktorate in Biochemie teilweise der Chemie, teilweise der Biologie zugeschlagen werden. Da jedoch die Erfassung stets auf identische Weise vorgenommen wird, dürfte sich diese Unsicherheit nicht auf den Trend auswirken.

Von den 1407 zwischen 1977 und 1986 erteilten Doktoraten stammen 35.5% von der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (ETHZ). Grosse Anteile weisen ferner Bern (15.6%) und Basel (12.4%) auf. Die Verteilung der Dissertationen auf die verschiedenen Institute wurde im Bericht Wagnière aufgrund der in der *Chimia* publizierten Dissertationstitel untersucht (die Statistik wird heute nicht mehr geführt). Danach fielen zwischen 1972 und 1981 die Dissertationen in folgende Gebiete: Organische Chemie, 36%; Anorganische Chemie, 17%; Biochemie, 15%; Physikalische Chemie, 11%; Technische Chemie, 11%; Pharmazie, 6%; Lebensmittelwissenschaften, 2%; Materialwissenschaften, 1%. Nach Angaben der Institute beträgt der Anteil der Hauptgebiete für die Jahre 1982–1986: Organische Chemie, 35%; Anorganische und Analytische Chemie, 18.5%; Biochemie, 15.8%; Physikalische Chemie, 14.8%; Technische Chemie, 15.9%. Die übrigen Disziplinen konnten nicht erfasst werden.

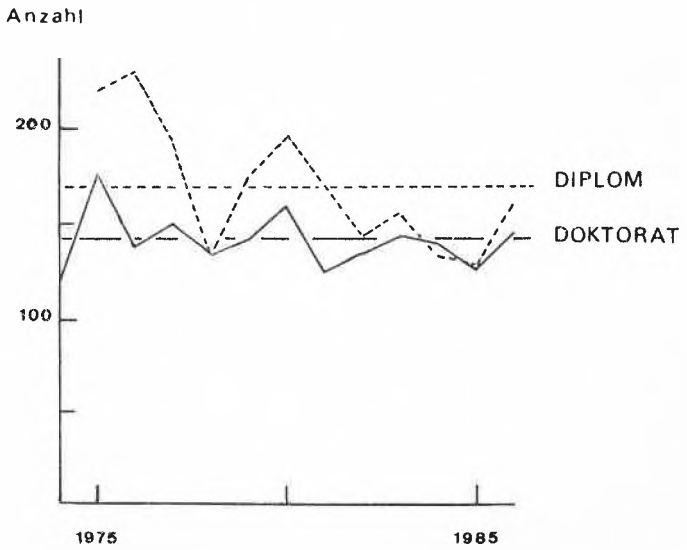


Fig. 1. Zahl der Doktorate und Diplome in Chemie (nach SGCI).

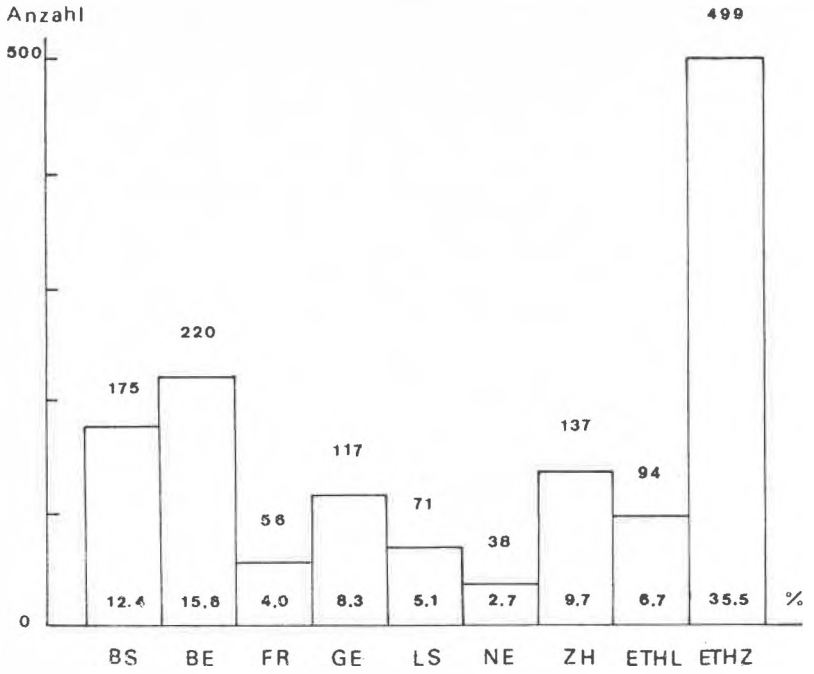


Fig. 2. Verteilung der Doktorate von 1977–1986 auf die Institutionen (nach SGCI).

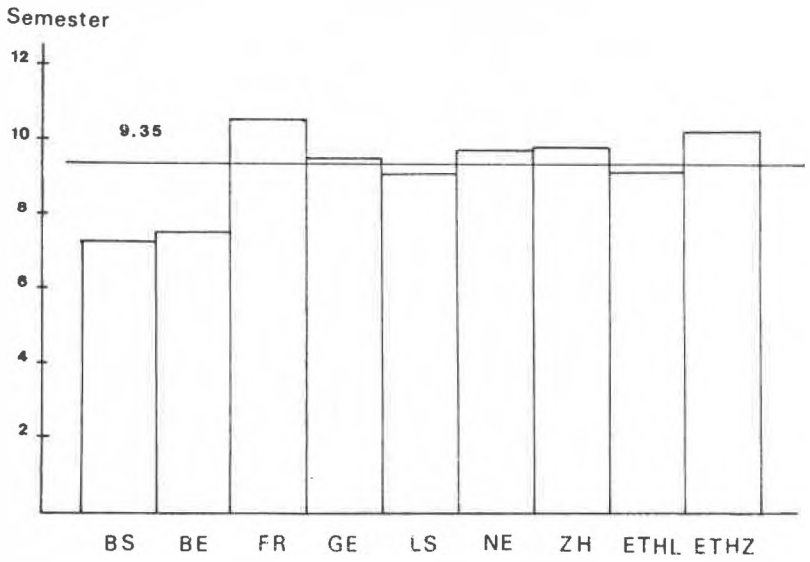


Fig. 3. Dauer der Dissertation in Semestern nach Hochschule (Periode 1982–1986).

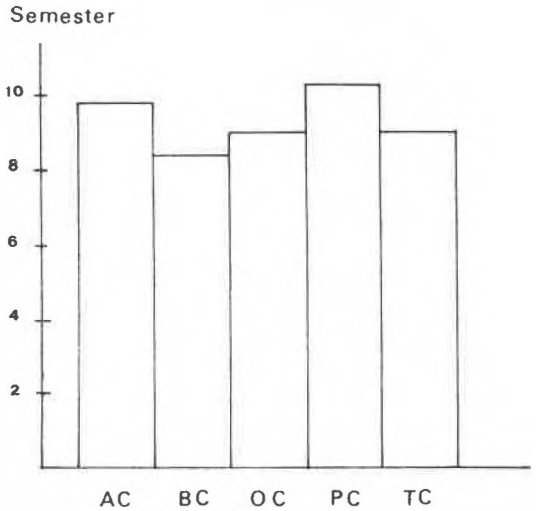


Fig. 4. Dauer der Dissertation nach Fachgebiet. (AC, Anorganische und Analytische Chemie; BC, Biochemie; OC, Organische Chemie; PC, Physikalische Chemie; TC, Technische Chemie).

3. Dauer der Dissertationen

Mit der Einführung des Chemiediploms hoffte man unter anderem, eine Kürzung des Studiums zu erzielen und ungeeignete Kandidaten verhältnismässig früh durch Zwischenprüfungen zu eliminieren. Dieses Ziel wurde bis zur Diplomstufe weitgehend erreicht. Ob sich damit die Gesamtstudienzeit bis zum Doktorat ebenfalls verkürzt hat, muss bezweifelt werden. Leider verfügte die Kommission nur über ungenügendes Zahlenmaterial, das eine eingehende Untersuchung der Periode 1960–1970 gestattet hätte. Trotzdem zeichnet sich ab, dass sich die Zeit bis zum Doktorat in den letzten 20 Jahren um mindestens 1 Jahr verlängert hat. Die Gesamtstudienzeit wurde durch die Einführung des Diploms kaum verkürzt, bestenfalls stabilisiert. Für sehr begabte Studenten hat die Einführung des Diploms eher zu einer Verlängerung geführt.

Die der Kommission zugänglichen Zahlen sind für die Jahre 1982–1986 in Fig. 3 und Fig. 4 zusammengefasst. Danach liegt der landesweite Durchschnitt heute bei 9.4 Semestern (4.7 Jahre) ab Diplom. Mit besonders kurzen Dissertationen fallen Basel und Bern auf, mit einem Durchschnitt von 7.3 bzw. 7.5 Semestern. Andererseits gibt es Institute, an denen die Dissertation und Promotion durchschnittlich 11.8 und sogar 12.9 Semester dauert. Nicht berücksichtigt ist die Tatsache, dass Absolventen oft schon einige Zeit in der Industrie tätig sind, bevor sie offiziell abschliessen.

Die Wahl des Fachgebiets beeinflusst die Dauer der Dissertation nur wenig, im Vergleich zur Wahl des Studienortes, und eine mittlere Dauer von über 4.5 Jahren scheint zur Regel geworden zu sein.

Die Gesamtdauer des Chemiestudiums (Diplom und Doktorat) beträgt im Durchschnitt 19.7 Semester, also *gut* 10 Jahre. In diesen Zahlen sind längere Studienunterbrüche berücksichtigt. Damit ergibt sich ein mittleres Alter von 30.4 Jahren bei der Promotion (Zahlen von 1982–1986).

Dieser letztere, von der Kommission ermittelte Wert stimmt mit demjenigen von 30.8, der aus den Erhebungen des Bundesamtes für Statistik für das Jahr 1986 hervorgeht, recht gut überein. Der Unterschied erklärt sich durch die verschiedenen Erhebungsperioden, sowie durch die Berücksichtigung von Studienunterbrüchen bei den Zahlen der Kommission. Die Unterlagen des Bundesamtes für Statistik ergeben ein Abschlussalter von 31.0 Jahren für Physik und von 31.5 Jahren in Biologie. Es ist hier zu bemerken, dass diese Durchschnittswerte in allen Disziplinen (Chemie, Physik und Biologie) eine überraschend grosse Zahl von Absolventen im Alter von 35–45 Jahren einschliessen (z. B. 21 von 138 in Chemie), bei denen es sich oft um Spezialfälle handelt (z. B. zweiter Bildungsweg). Nach diesen Erhebungen schliessen also Chemiker eher etwas jünger ab als Biologen und Physiker.

Zum Vergleich seien einige Zahlen aus dem Ausland angeführt: Der deutsche

Durchschnittschemiker braucht für sein Studium 19.4 Semester (13.6 Semester bis zum Diplom) und ist bei der Promotion nicht selten 30 Jahre und älter (*Nachr. Chem. Tech. Lab. 35* (1987) 1164; R. Anger, *Chemische Rundschau,* 28. August (1987)). Das Diplom dauert länger, dafür ist das Doktorat kürzer als bei uns. Die Verhältnisse in den USA liegen anders. Amerikanische Quellen (*Chem. Eng. News,* September 28 1987), p. 24) geben 6.4 Jahre zwischen B.S. und Ph.D. an (1985), ein gutes Jahr mehr als 1967. Zählt man dazu noch die 4 zum Erwerb des B.S. notwendigen Jahre hinzu, beträgt die Gesamtdauer ebenfalls etwa 10.5 Jahre. Es ist jedoch zu bedenken, dass in den USA die Unterschiede zwischen den Hochschulen viel grösser sind als bei uns. Begabte Studenten benötigen für den B.S. nur drei Jahre und werden auch mit dem Doktorat in vier bis fünf Jahren fertig. Ausserdem erfolgt der Eintritt in die Hochschule früher als in der Schweiz, so dass auch bei gleicher Studiendauer die Amerikaner rund 2 Jahre jünger abschliessen als ihre Schweizer Kollegen.

Die Verlängerung der Doktorarbeit, die, wenn sie auch nicht genau beziffert werden kann, doch im Grunde unbestritten ist, dürfte auf eine Kombination verschiedener Umstände und Tendenzen zurückzuführen sein, deren Bedeutung die Kommission nicht im einzelnen gewichten mag. Einerseits sind die Anforderungen des Studiums eher gestiegen, während die Leistungsbereitschaft eher abnimmt. Die Arbeitszeit hat überall abgenommen, und dies musste, sogar bei gleichen Anforderungen, zu einer Verlängerung des Studiums führen. Andere Gründe sind in Erwägung zu ziehen, wie z.B. die kleine Zahl der Doktoranden im allgemeinen (mangelnder Konkurrenzdruck), die Abwesenheit eines finanziellen Drucks zum raschen Abschliessen (Doktorandenentschädigungen) usw., dürften aber nicht so leicht nachzuweisen sein.

Ein eindeutig identifizierbarer Faktor in der Verlängerung des Doktorats besteht im Aufwand der Betreuung der Praktika. Von verschiedenen Instituten ist bekannt, dass die als Assistenten eingesetzten Doktoranden durch den Unterricht derart belastet werden, dass sie während dem Semester effektiv keine Zeit für ihre Dissertation haben. Allerdings gibt es bis anhin keine direkte allgemeine Korrelation zwischen Assistententätigkeit und Dauer des Doktorats.

4. Akademische Anforderungen

Im Zentrum des Doktorats steht die Dissertation. Allgemein wird vom Doktoranden ein eigenständiger Beitrag zu einem Forschungsproblem verlangt. Das Ausmass dieses Beitrages liegt weitgehend im Ermessen des Doktorvaters, wenn auch bei der Beurteilung der Dissertationen Fachkollegen, die z.T. aus auswärtigen Institutionen stammen, beigezogen werden.

Ob das Abfassen einer Dissertation auch heute noch zeitgemäss sei, wurde von der Kommission eingehend diskutiert und damit beantwortet, dass die Redaktion einen wesentlichen Bestandteil der Ausbildung darstelle. Es geht darum, die eigenen Resultate zusammenzufassen, zu werten und in einem Gesamtzusammenhang darzustellen. Dieser intellektuelle Prozess wird als wesentlich betrachtet und soll beibehalten werden.

Seit das Diplom oder eine dem Diplom als äquivalent akzeptierte Ausbildung als Voraussetzung zur Zulassung zum Doktorat gilt, hat das Doktorexamen praktisch keinen selektionierenden Wert mehr. Dasselbe gilt für die in der Westschweiz übliche «Soutenance de thèse». Die Doktoranden werden zwar überall angehalten, und an einigen Institutionen verpflichtet (z.B. Nachdiplomstudium von minimal 8 Wochenstunden in Basel), auch während dem Doktorat Spezialvorlesungen zu belegen, doch kann man keinesfalls von einer strukturierten Weiterbildung der Doktoranden sprechen, wie sie z.B. in den amerikanischen «graduate programs» üblich ist. Ein Ansatz in dieser Richtung besteht im «3ème cycle romand», doch ist bei diesem Programm der Leistungsnachweis wegen der ständig wechselnden Dozenten problematisch.

Der Schwerpunkt der Doktorandenausbildung liegt eindeutig auf der Forschung, während die theoretische Seite mit dem Diplom formell weitgehend abgeschlossen ist. Dieses Modell führt rasch zu einem hohen Grad der Spezialisierung, die im Hinblick auf die Forschung notwendig und erwünscht ist, aber nicht unbedingt im Interesse der späteren Karriere des Doktoranden liegt. Ausserdem stellt sich die Frage, ob die Forschungstätigkeit allein für die Ausbildung der Forscher auch in Zukunft genüge, oder ob sie durch ein Rahmenprogramm ergänzt werden solle. Jedenfalls steht fest, dass besonders in der heutigen Zeit, in der sich die Wissenschaft so schnell wandelt, die permanente Weiterbildung des Chemikers bereits nach dem Diplom einsetzen muss. Die üblichen Kolloquienprogramme mit auswärtigen Referenten genügen dazu nicht, denn sie sind einerseits oft sehr spezialisiert, andererseits aber besonders für die jungen Doktoranden zu anspruchsvoll.

5. Entschädigungen der Doktoranden

Die Frage, ob, wie und in welchem Ausmass das Doktorat zu finanzieren sei, wurde in letzter Zeit an verschiedenen Stellen erörtert und hat zum Teil zu heftigen Diskussionen geführt. Im Prinzip stehen sich zwei Konzepte gegenüber: Der Doktorand kann als Student betrachtet werden; sein Studium wird durch seine Familie und, wenn nötig, durch Stipendien ermöglicht. Als Stipendiat hat der Doktorand keine Verpflichtung gegenüber der Institution, an der er studiert. Die Stipendien sind steuerfrei, und sie werden nicht durch Sozialabzüge belastet. Es ist aber auch möglich, die Stellung des Doktoranden entsprechend derjenigen eines Lehrlings anzusehen, der während seiner Ausbildung ein, wenn auch reduziertes, Salär erhält. In diesem Falle ist der Doktorand nicht nur für seine Dienstleistung zugunsten der Institution (Praktikumsaufsicht, Lehrtätigkeit usw.) bezahlt, sondern auch für die im Rahmen seiner Dissertation ausgeführte Forschung. Wie die folgende Aufstellung zeigt, wird in der Schweiz praktisch überall ein gemischtes System benützt.

Der Überblick über die Finanzierung des Doktorats wird durch die Vielfalt der Finanzquellen, unterschiedliche kantonale Vorschriften (z.B. Annuitäten bei den Assistentensalären) sowie Instituts- oder Gruppen-interne Regelungen stark erschwert, wenn nicht sogar verunmöglicht. Zurzeit sind ca. 650 Doktoranden in Chemie eingeschrieben. Davon werden rund 100 über Industrie-finanzierte Projekte durch die Doktorväter direkt entschädigt. Diese sind in der folgenden Übersicht nicht berücksichtigt.

Die Dissertationen in der Chemie werden weitgehend durch die Hochschulen (über Assistentenstellen) und den Nationalfonds finanziert. Aufgrund des der Kommission zugänglichen Zahlenmaterials liegt der Beitrag der Hochschulen an der Gesamtsumme der Entschädigungen bei etwa 58%. Der Nationalfonds finanziert 201.5 Stellen, was 23% der finanziellen Mittel entspricht. Dazu kommen die Stipendien der Chemischen Industrie (48), die ungefähr 3% beitragen, während die restlichen 16% den oben erwähnten, durch Industriebeiträge direkt unterstützten Doktoraten entsprechen. Eine Abschätzung der Situation der Chemiedoktoranden, die auf sehr weitgehenden Vereinfachungen beruht und nur grob orientierenden Charakter haben kann, ist in Fig. 5 und Fig. 6 gezeigt. Die durchschnittliche Entschädigung beträgt rund Fr. 31 000 im Jahr.

Dass die Entschädigung der Doktoranden ein eigentliches Politikum ist, geht unter anderem aus den recht unterschiedlichen kantonalen Vorschriften hervor: In Zürich ist die maximale Entschädigung der Doktoranden auf $^2/_3$ einer Assistentenstelle beschränkt, und zwar unabhängig von der Finanzquelle. In Bern liegt die maximale Limite auf 50% einer Assistentenstelle. Demgegenüber hat der Kanton Genf 50% einer Assistentenstelle als Minimum für Doktoranden vorgeschrieben. Dies führt zu erheblichen regionalen Unterschieden der Doktorandenentschädigungen (Fig. 5).

Die Industriezuschüsse sind als eigentliche Stipendien im oben erwähnten Sinne anerkannt. Die Entschädigungen des Nationalfonds haben ebenfalls den Anschein von Stipendien, in bezug auf Steuern und Sozialabzüge sind es aber Löhne. Im Prinzip hat der vom FN bezahlte Doktorand ebenfalls keine Verpflichtung gegenüber der Universität. Würde dieser Grundsatz

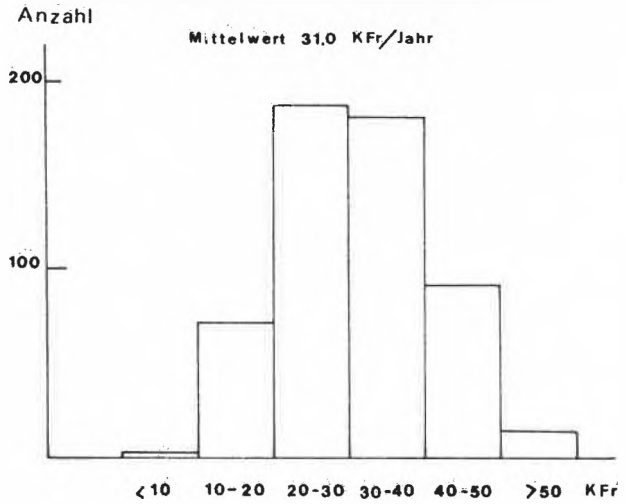


Fig. 5. Entschädigung der Chemiedoktoranden (1987).

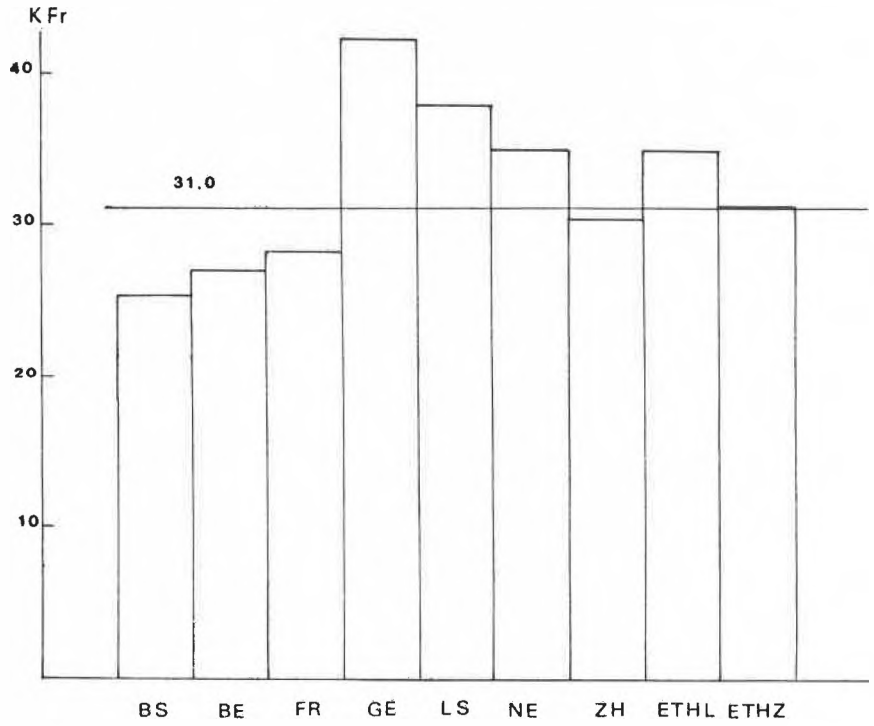


Fig. 6. Mittlere Entschädigung der Chemiedoktoranden (1987) in kFr/Jahr.

konsequent eingehalten, müsste der Unterricht an manchen Instituten zusammenbrechen, oder die im Unterricht tätigen Doktoranden könnten nicht doktorieren.

Bei den vom Staat besoldeten Assistenten bestehen Lehrverpflichtungen, deren Ausmass bis zu 50% der Tätigkeit im Jahresmittel beträgt. Ursprünglich waren die Assistentengehälter an konkrete Dienstleistungen gebunden. Vielerorts ist es aber heute üblich, die Finanzquellen einer Arbeitsgruppe oder eines Instituts zu poolen, und sie zusammen mit den Lehrverpflichtungen nach einem internen Schlüssel gleichmässig auf die Doktoranden zu verteilen, und zwar ohne Rücksicht auf die Herkunft der Finanzen. Da die Lehrverpflichtungen der Institute und die Zahl der Assistenten nur teilweise gekoppelt und die finanzielle Situation der Gruppen durch die Existenz von externen Mitteln unabhängig sind, erklären sich die erwähnten Schwankungen der Lehrverpflichtung der Assistenten leicht. Zweifellos widerspricht dies dem Ziel eines gleichmässig hohen Ausbildungsstandes der Doktoranden.

Im allgemeinen ist es heute möglich, unabhängig vom Elternhaus in Chemie zu doktorieren. Über die Höhe eines «gerechten» Stipendiums oder «Salärs» der Chemiedoktoranden lässt sich beliebig lange diskutieren. Der Kommission sind keine detaillierten Unterlagen bekannt, welche Vergleiche mit der finanziellen Lage der Doktoranden in anderen Fachgebieten zulassen würden. Ob nun die Entschädigungen, die an die Doktoranden ausgerichtet werden, als Stipendien oder Saläre betrachtet werden sollen, ist eine Frage, die durch die Realität weitgehend überholt ist.

6. Schlussbemerkungen

Die Aufgabe der Chemieinstitute an den Hochschulen besteht in der Gewährleistung einer qualitativ hochstehenden Forschungs- und Lehrtätigkeit. An beiden Aspekten sind die Doktoranden wesentlich beteiligt. Wenn auch die Kommission die Länge der Studienzeit mit Besorgnis zur Kenntnis nimmt, kann sie sich der Tatsache nicht verschliessen, dass eine signifikante Verkürzung unter Erhaltung des gegenwärtigen Niveaus nur mit entsprechenden Anpassungen des Umfeldes erreicht werden kann.

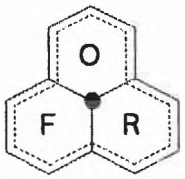
Eine Möglichkeit der Verkürzung des Doktorats könnte darin bestehen, die Ausbildung der Doktoranden von der Lehrtätigkeit und der eigentlichen Forschung abzukoppeln. Dadurch würde sich die Ausbildungszeit zweifellos reduzieren lassen. Dieses Modell bedingt jedoch die Schaffung zusätzlicher Stellen, damit die betreffenden Aufgaben anderswie übernommen werden können. Dass dabei die Doktoranden nicht mehr voll in der Spitzenforschung integriert sind, stellt einen schwerwiegenden Substanzverlust dar. Diese Überlegungen sollen lediglich die Zusammenhänge illustrieren und bedeuten in keiner Weise eine Empfehlung der Kommission.

Die Kommission möchte durch Veröffentlichung dieser Unterlagen eine breite Diskussion eröffnen, deren Ergebnisse verarbeitet werden und gegebenenfalls in ein überarbeitetes Konzept einfliessen sollen. Aus der Sicht der Kommission ist die Finanzierung des Doktorats ein Problem, das entsprechend unserer föderalistischen Struktur auf regionaler Ebene gelöst werden kann. Die Diskussion sollte sich daher auf Fragen der Zielsetzung, Ausbildung und Forschung konzentrieren sowie mit den Randbedingungen (Lehrbetrieb usw.) befassen. Die Kommission hofft auf Stellungnahmen aus den Hochschulen und aus Industrie und Verwaltung, von Einzelpersonen und Gruppierungen (Verbände, Arbeitsgruppen). Beiträge sind an den Präsidenten der Kommission zu richten.

Verdankungen

Wir danken allen Kollegen und Amtsstellen, die uns bei dieser Untersuchung durch Vermittlung von Unterlagen behilflich waren, insbesondere dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung (Dr. *J. B. Weber*), dem Bundesamt für Statistik (Herrn *E. Rothenbühler* und Herrn *E. Wisler*) und dem Stipendienfonds der Chemischen Industrie (Frau *M. Meier*).

An der Kommissionsarbeit haben aktiv mitgewirkt: Prof. *P. Müller*, Président, Genève (Adresse: Département de chimie organique, Université de Genève, 30, quai E. Ansermet, 1211 Genève 4); Prof. *F. Emmenegger*, Fribourg; Prof. *F. Gerson*, Basel; Prof. *H. Heimgartner*, Zürich; Prof. *R. Keese*, Bern; Prof. *P. Pino*, ETHZ; Prof. *P. Pregosin*, ETHZ; Prof. *R. Tabacchi*, Neuchâtel.



Chimia 43 (1989) 30–31
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Reports from Conferences:

Organic Free Radicals

The International Symposia on Organic Free Radicals, called into being in 1974 with a first meeting in Sirmione (Italy), belong to the big European conferences in radical chemistry. Alternating with the EUCHEM conferences on this subject they are now held every four years. In 1988 the chemistry institutes of the ETH and the University of Zürich had the honour to be hosts of about 200 scientists from 23 different countries attending the 5th International Symposium on Organic Free Radicals, which was held from September 18 to 23 in Zürich at the Irchel campus of the university. As usual most of the participants came from university institutes and national research laboratories. However, this time the conference attained the interest of a remarkably high number (30) of researchers from chemical and pharmaceutical industry, also. This might be due to the rediscovery of radicals in recent years as powerful synthetic tools in selective chain reactions of high product yields.

The scientific program consisted of 15 plenary lectures given in the morning sessions. The early afternoons were reserved for the presentation and discussion of 100 poster contributions. Following up the poster sessions three Minisymposia on «Free Radicals in Organic Synthesis», «Free Radicals in Biological Systems», and «Electron Transfer in Free Radical Chemistry» emphasized recent trends in radical chemistry. All scientific contributions have been printed and are available as conference proceedings[1].

About 40% of the lectures and numerous posters dealt with synthetic applications of radical reactions in organic chemistry. In his lecture entitled «Radical Reactions for Use in Organic Synthesis», *D. J. Hart* (Columbus, USA) showed that intramolecular free radical carbon-carbon bond forming reactions are of use in syntheses of natural products, e.g., α-acylamino radical cyclizations and β-acyloxy radical cyclization in partial syntheses of alkaloids and polycyclic terpenoids, respectively. Synthetic and mechanistic aspects of the trimethylstannyl radical mediated intermolecular radical coupling of halides and selenides with several addends were discussed in the second part of the lecture. – An extension of free radical cyclization to the construction of 14–20 membered rings was presented by *N. A. Porter* (Durham, USA) in his lecture «Stereochemical and Regiochemical Aspects of Free Radical Macrocyclization». The ratio of endocyclic and exocyclic products in the intramolecular addition of radicals to olefins activated with electron withdrawing substituents depends on the ring size as well as on the substitution of the alkene. – In «Aspects of Organometallic Free Radical Chemistry», *M. F. Lappert* (Brighton, U.K.) informed about synthetical and structural aspects of isolated paramagnetic organometallic compounds and of paramagnetic transients in organometallic reactions. The presented data showed that electron rich olefins of the tetraaminoethene type are not only powerful reducing agents, but also are a source of transition metal complexes of diaminocarbenes. – *K. Maruyama* (Kyoto, Japan) drew attention to the radical character of Grignard reactions and interpreted several phenomena of these reactions by the electron transfer mechanism. In his lecture «Grignard Reactions of Ketones; Electron and Subsequent $R^{\ominus}$ Transfer Processes to Ketones» he exposed results concerning the presence of stable radicals, the dependence of addition/reduction and C-/O-addition product ratio upon concentrations and properties of solvents.

«Chemical Routes to Atomic Nitrogen» was the title of *A. R. Forrester*'s (Old Aberdeen, U.K.) lecture, in which he demonstrated that this unique reactive intermediate can be generated in solution on mild thermolysis or photolysis of suitable N-heterocycles via cleavage of three bonds at the nitrogen in two consecutive steps. Determination of products, trapping reactions, and direct ESR measurements evidenced the production of atomic nitrogen. – The most important use of photochemically generated free radicals to crosslink coatings and printing inks was exemplified by *W. Rutsch* (Fribourg) in his lecture «Photochemically Generated Radicals in Industrial Application». The challenge to study the involved photochemical reaction mechanism arose from the dramatic changes in performance as a result of the variation of substituents in the photoinitiators (aryl-alkyl ketones).

B. Giese (Darmstadt, FRG) was chairing the minisymposium «Free Radicals in Organic Synthesis». In the opening remarks he pointed out the increasing importance and the potency of radical processes in synthesis, including the construction of complex molecules and selective transformations. – *D. P. Curran* (Pittsburgh, USA) demonstrated the synthetic value of the iodine atom transfer methodology («Atom Transfer Addition, Cyclization, and Annulation»). In these reactions the starting iodide, i.e. an iodomalonate, substitutes for the often used trialkyltin hydride. – In his lecture «Stereochemical Control in Hex-5-enyl Radical Cyclizations» *T. V. Rajanbabu* (Wilmington, USA) rationalized the stereochemical outcomes of the carbon-carbon bond formation by a cyclohexane-like transition state whose conformation is determined by both steric and stereoelectronic effects. He used this radical route for stereospecific synthesis of prostanoid intermediates. – The application of the Organic Photo Electro Catalysis (OPEC reaction) with vitamin B_{12} as catalyst was illustrated by *R. Scheffold* (Bern) in his lecture («Vitamin B_{12}, Catalyst of Radical Reactions in Organic Synthesis»). The potency of these reactions as key steps in the (partial) synthesis of natural products was demonstrated with a variety of impressive examples, including intermolecular and intramolecular additions, tandem reactions, and asymmetric catalysis.

The second major theme of the conference, biological aspects of free radical reactions, was opened with a lecture by *V. Ullrich* (Konstanz, FRG) on «Cytochrome P-450 Catalyzed Cage Radical Reactions». He reported on newer results concerning catalysis via the title compound and related heme-enzymes. Mechanistic studies with prostacycline synthetase and thromboxane synthetase, two heme-enzymes of the arachidonic acid cascade, showed them to be cytochrome P-450 like.

The minisymposium on «Free Radicals in Biological Systems» was chaired by *W. Adam* (Würzburg, FRG) who opened it with a report on the genotoxicity of dioxetanes. – In the first of the three lectures of the minisymposium, *P. Ortiz de Montellano* (San Francisco, USA) reported on «Free Radicals in the Catalytic Chemistry of Hemo-Proteins», dealing with the occurrence of (free or caged) radicals in reactions of cytochrome P-450. Structural studies on heme degradation products there map the access of the radicals to the protein bound hemes. – Thereafter, *D. Schulte-Frohlinde* (Mülheim a.d. Ruhr, FRG) lectured on «Hydroxyl Radical and Laser-Light Induced Strand Break Formation of Polynucleotides and DNA». Profound kinetic and mechanistic studies were presented, where the primary sites of radical reaction, sugar or base of the polynucleotides, were rationalized structurally. – *H. Sies* (Düsseldorf, FRG) closed the minisymposium with a lecture, entitled «Antioxidant Systems in Biological Material», on the crucial (pro)oxidant/antioxidant activities in biological systems. Vitamin based antioxidants, enzymatic antioxidative activities, and the effect of synthetic antioxidants were discussed.

The lecture by *G. Jori* (Padua, Italy) «Photosensitized Generation of Singlet

Oxygen in Vivo; Proposed Biomedical Application» dealt with in vivo singlet oxygen chemistry induced by prophyrin- or phthalocyanine-photosensitization. Models for biological systems allowed the characterization of major pathways of singlet oxygen formation and depletion.

The minisymposium on «Electron Transfer in Free Radical Chemistry» was chaired by *L. Eberson* (Lund, Sweden), who pointed out the importance of Single Electron Transfer in organic chemistry. – The lecture by *S.F. Nelsen* (Madison, USA) was entitled «Self Electron Transfer Reactions of Hydrazines». The rates of electron exchange of the investigated bicyclic hydrazines with their (oxidized) radical cations were found to be considerably higher than the (slow) ones of most tetraalkylhydrazines, where large structural changes accompany the electron transfer process. – In his lecture on «Radical Ions and Photochemical Charge Transfer Phenomena in Organic Chemistry» *J. Mattay* (Aachen, FRG) discussed the role of donor-acceptor interactions, of solvent polarity, and of added salt on the efficiency of electron transfer, on cage vs. escape processes, and on structural selectivities of radical Diels-Alder reactions. – The lecture entitled «Direct and Indirect Diels-Alder Additions to Electron Rich Dienophiles» by *N.L. Bauld* (Austin, USA) finally demonstrated how the cation radical Diels-Alder strategy can be used in organic synthesis, e.g. of a natural sesquiterpenoid. According to his pioneering studies, the Diels-Alder addition of dienes and of electron rich alkenes provides an efficient and selective reaction, which proceeds via a mechanism involving the diene cation radical.

A variety of further lectures took a more physicochemical point of view. *E. Haselbach* (Fribourg) showed how specific radical anions and cations can be prepared for spectroscopic investigations in gas phase, solution, and in solid matrices. Under the title «Free and Unfree Radical Ions» he gave an synopsis by means of some model systems on the structure and energetics of radical ions as well as on their thermal and photochemical reactivity. – The structure and behaviour of phosphorus-centered radical cations, especially those with three aryl ligands, were discussed by *P. Tordo* (Marseille, France) in his lecture on «Oxidation of Crowded Polyarylphosphines and Diphosphines; ESR and Electrochemical Studies». The isotropic phosphorus hyperfine splitting in these cations is around 24 mT, their oxidation potentials vary strongly with ligand substitution. – *J.C. Walton* (St. Andrews, U.K.) talked about «Stabilization and Stereodynamics of Free Radicals». He focused on the determination of thermodynamic stabilizations of radicals via ESR investigation of internal rotation barriers, on the stabilization of captodative radicals in solvents of different dielectric susceptibilities, as well as on the rearrangements of some bicycloalkanes.

Two lectures dealt with triplet states of diradicals. *P. Dowd* (Pittsburgh, USA) discussed «Tetramethyleneethanes: Non-Kekulé Ground State Triplets at Odds with Theory». He showed a variety of tetramethyleneethanes of various geometric configurations to have triplet ground states, contrary to current theoretical expectation. The singlet ground state of dimethylenefuran is due to the fact, that this molecule has no real non-Kekulé structure. – *G.L. Closs* (Chicago, USA) gave a lecture on «Polarized EPR Spectra of Unstable Biradicals». He utilized the strong signal enhancement of the CIDEP triplet mechanism to record for the first time ESR spectra of short-lived dialkyl diradicals in low-viscous solutions. The experiment uses laser flash radical initiation and ESR detection at early times with a boxcar averager. The exchange interaction between the unpaired electrons depends on the methylene chain length and involves through-bond interactions for the shorter chains.

Yu. N. Molin (Novosibirsk, USSR) was concerned with «ESR Spectroscopy of Short-Lived Radical Pairs in Solutions». He reviewed sensitive techniques for indirect ESR detection of radical pairs like Optically Detected ESR, Reaction Yield Detected Magnetic Resonance, and Stimulated Nuclear Polarization. All these techniques are measuring certain changes in radical pair products upon microwave pumping of the radical pair ESR transitions. – The closing lecture was given by *J.C. Scaiano* (Ottawa, Canada) on «Two Photon Processes in Free Radical Chemistry». He showed that with todays intense laser light sources it is possible to generate photochemically concentrations of transients, which are high enough to study their photochemistry upon absorption of photons from a second laser flash. Up to now the technique has been used mainly to create radicals from higher triplet states and to measure optical absorption spectra of excited radicals.

Heinz Heimgartner
Bernhard Kräutler
Henning Paul

[1] H. Fischer, H. Heimgartner (Ed.): *Organic Free Radicals*, Springer-Verlag, Berlin (1988).

Chimia 43 (1989) 31–32
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Reports from Conferences:

Organische und Bio-organische Chemie

8. Regio-Symposium in Sornetan (Jura Bernois)

Das von den drei Universitäten Mulhouse, Freiburg i. Br. und Basel veranstaltete Regio-Symposium über Organische und Bio-organische Chemie ist mittlerweile zu einer Institution geworden, die ihre Nutzniesser in der oberrheinischen Dreiländerregion nicht mehr missen möchten. Doktoranden wie Dozenten aus den beteiligten Laboratorien hüben wie drüben freuen sich gleichermassen auf diese alljährlich Ende September/Anfang Oktober stattfindende Veranstaltung. Neben den im Vordergrund stehenden Übersichtsreferaten über aktuelle Forschungsrichtungen sind ja – wie schon mehrmals in dieser Zeitschrift dargelegt worden ist (*Chimia 39* (1985) 299; *40* (1986) 416; *41* (1987) 406) – auch die gesellschaftlichen Aspekte von grosser Bedeutung. Nein, ein Galabankett, wie es bei fast allen Symposien heute geboten wird, gibt es bei diesem Treffen nicht. Aber die Tatsache, dass über Jahre hinweg die gleichen Dozenten und ihre Mitarbeiter immer wieder am Symposium teilnehmen, führt dazu, dass man sich näher kennengelernt hat. Und so freut man sich, am Regio-Symposium wieder die guten Bekannten aus den Nachbarländern zu treffen und mit ihnen sich über das seit der letzten Begegnung verflossene Jahr und vor allem natürlich über Chemie zu unterhalten.

Das 8. Regio-Symposium fand im Herbst 1988 turnusgemäss wieder in der Schweiz statt. Im Centre Protestant de Rencontre in Sornetan (Jura Bernois) trafen sich rund 70 Chemikerinnen und Chemiker von den drei Universitäten am Oberrhein. Bedauerlich, dass diesmal nur ganze

drei Kollegen aus den Industriefirmen der Regio am Symposium teilnahmen.

Wiederum war das Programm der drei Tage verlockend. Wie ein roter Faden zog sich der Begriff «Selektivität» durch die Vorträge. Prof. *F.-G. Klärner* (Ruhr-Universität, Bochum) zeigte, wie sich Reaktionen durch Anwendung von hohem Druck in die gewünschte Richtung lenken lassen. Über präparative und mechanistische Aspekte von Radikalreaktionen, welche durch Vitamin B_{12} katalysiert werden und stereoselektiv verlaufen, berichteten Prof. *R. Scheffold* und Dr. *L. Walder* (Universität, Bern), während es bei den Referaten von Prof. *L. Ghosez* (Université Catholique de Louvain) sowie von Prof. *P. Sinay* (Ecole Normale Supérieure, Paris) dann vor allem um neuere stereoselektive Synthesemethoden ging. Es würde zu weit führen, hier im Detail über alle diese stimulierenden Referate zu berichten; die Vortragenden haben ja ihre Resultate in letzter Zeit veröffentlicht, zum Teil auch in Übersichtsartikeln.

Vielmehr sollen hier Eindrücke des Vortrags von Prof. *V. Prelog* (ETH Zürich) festgehalten werden, der am zweiten Tag nach dem Abendessen auf dem Programm stand und den vielversprechenden Titel «Gedanken nach 128 Semestern Chemie-Studium» trug. Alle waren gespannt, und wir ahnten und hofften irgendwie, dass wir nun wohl Zeugen eines ganz besonderen Ereignisses ausserhalb des üblichen Rahmens der Fachvorträge sein würden. Wir wurden nicht enttäuscht.

Nach einer kurzen Einführung durch Prof. *Ch. Tamm* (Universität Basel) erläutert *Prelog* gleich am Anfang den Titel seines Vortrags: «Studium chymiae non nisi cum morte finitur» steht auf der ersten Seite eines alten alchimistischen Buches, das er als Student in der Bibliothek der Technischen Hochschule in Prag gesehen hat. Diesem schönen Spruch habe er fürderhin getreulich nachgelebt, und so studiere er eben auch heute noch. Spontan und ungezwungen, aber doch wohlvorbereitet erzählt er aus seinem Leben, berichtet vom Zeitgeschehen um ihn herum, das er miterlebt und das ihn geprägt hat. Darin verwoben ist ein Abriss der Entwicklung der Chemie, wie sie *Prelog* erfahren hat und zu der er selbst ja so viel in den verschiedensten Sparten beigetragen hat. Aus seinen Worten und Gesten spricht die Weisheit eines Mannes, der auf ein reiches und vielseitiges Leben zurückblicken kann, der aber dank seines permanenten Studiums eine Vitalität und Jugendlichkeit behalten hat, um die ihn so mancher beneidet. Mit einem schalkhaften Augenzwinkern streut er dann und wann ein Bonmot ein, erzählt eine Anekdote, und das alles mit seinem liebenswürdigen östlichen Akzent, über den er auch gleich eine Anekdote zum besten gibt: *Bodansky* soll nach einem Vortrag zu ihm gesagt haben: «Wissen Sie, Prelog, wir Emigranten haben doch *alles* verloren, ausser Akzent». Persönlichkeiten wie *Ruzicka, Karrer,* Sir *Robert Robinson, Woodward* und natürlich auch *Cahn* und *Ingold* leben auf. Weltgeschichtliche Situationen – etwa der Beginn des ersten Weltkriegs nach der Ermordung von Erzherzog Franz Ferdinand in Sarajevo – nehmen durch *Prelog*s lebendige Schilderung Gestalt an. Für uns jüngere Chemiker ist es kaum fasslich zu hören, mit welchen Mühen die chemische Forschung vor fünfzig, sechzig Jahren verbunden war (*Prelog* hat eigenhändig ausgehend von Ethanol *N*-Methylsuccinimid als Ausgangsmaterial für eine Grignard-Reaktion hergestellt), oder welche Verbindungen von kommerziellem Interesse gewesen sind (*Prelog*s erste verkaufte Präparate: «Ammoniumsulfid für Coiffeure» und «Chloracetophenon für die Polizei»).

*Prelog*s Bericht umspannt mehr als dreiviertel Jahrhundert Weltgeschichte und Geschichte der Chemie sowie sein ganzes eigenes Leben. Die autobiographischen Skizzen reichen von der Geburt in Sarajevo (Bosnien, damals bei der k. u. k. Monarchie Österreich-Ungarn) bis zum Hinweis auf eine Grabrede (!): Einige der gezeigten Diapositive, so sagt er, seien anlässlich seines 80. Geburtstags[1,2] von Prof. *Eschenmoser* zusammengestellt worden; diese Bilder seien nur ausgeliehen, und er müsse sie wieder zurückgeben, da *Albert Eschenmoser* sie zu gegebener Zeit noch für eben diese Grabrede brauche ... Wir alle hoffen, sie lasse noch lange auf sich warten.

Für alle Zuhörer dieser faszinierenden Plauderei *Prelog*s waren ihre anderthalb Stunden im Nu verflogen, und niemand spürte Müdigkeit. Alt und jung hatte das Bedürfnis, noch in kleinen Gruppen weiter zu diskutieren. Die Gespräche wurden aufs angenehmste gelockert durch eine Bierdegustation, die nun noch offeriert wurde. Eine Bierdegustation im Berner Jura, wenige Kilometer von Bellelay, dem Zentrum der Produktion von Tête de moine, entfernt – das gibt's doch nicht! Doch, denn *Léon Ghosez* hatte die wunderbare Idee, reichlich Proben köstlicher Biere aus Belgien mitzubringen. Wen wundert's, dass die Diskussionen nach und nach fröhlicher und wohl auch lauter wurden und sich bis weit in die Nacht hinzogen ...

Es bleibt noch anzukündigen, dass das nächste Regio-Symposium wieder im Schwarzwald stattfinden wird und zwar vom 27. bis 29. September 1989. Wir freuen uns jetzt schon darauf, alte Freundschaften zu reaktivieren sowie neue Kollegen kennenzulernen.

Urs Séquin

V. Prelog (links) in Sornetan mit W. Eberbach und C. Tamm (photographiert von P. Schiess).

Gaudeo discere, ut doceam.

[1] Vgl. D. Arigoni, *Chimia 40* (1986) 279.
[2] A. Eschenmoser, *Chimia 40* (1986) 389; W. D. Ollis, *ibid. 40* (1986) 393.

International Symposium on

Polymer Analysis and Characterization

Austin, Texas, 7–9 April 1989

The 2nd International Symposium on Polymer Analysis and Characterization (ISPAC) will be held in April 1989 at Austin, Texas. This two and one-half day symposium will consist of poster sessions, invited lectures, and round-table discussions on recent advances in polymer characterization techniques and selected applications. Topics will include size exclusion chromatography, fractionation, light scattering, microscopy, NMR, thermal analysis, fluorescent techniques, and methods relating to solid state and surface characterization.

For further information and registration, contact:

● Dr. H. G. Barth
E. I. Du Pont de Nemours & Co.
Central Research & Development Department
Experimental Station
P. O. Box 80228
Wilmington, DE 19880-0228 (USA)
Tel.: (302) 695-4354

Ausschreibung des Nationalen Forschungsprogramms 24: Chemie und Physik an Oberflächen

Im Juni 1987 wurde der Schweizerische Nationalfonds vom Bundesrat mit der Ausarbeitung des Nationalen Forschungsprogramms «Chemie und Physik an Oberflächen» beauftragt. Der Vorsteher des Eidgenössischen Departements des Innern hat den vom Nationalfonds vorgelegten Ausführungsplan am 21. Oktober 1988 genehmigt, der hiermit zur Ausschreibung gelangt.

Das Ziel des NFP 24 ist ein besseres Verstehen und Interpretieren von Phänomenen an realen Oberflächen. Originelle und neuartige Methoden zur Herstellung, Untersuchung und Beschreibung von Oberflächen sind erwünscht. Die Ergänzung des empirischen Könnens (Know-how) durch ein verbessertes Verstehen (Know-why) ist für Industrie und Gewerbe von grösster Wichtigkeit, um praktische Probleme besser angehen und am internationalen Wettbewerb teilnehmen zu können.

Das Programm verfügt über einen Kreditrahmen von 12 Mio Franken und dauert fünf Jahre. Die Forscher werden ersucht, *sofort* eine Projektskizze (siehe Beschreibung im Ausführungsplan) an den Nationalfonds zu senden. Für die Beurteilung und Koordination dieser Skizzen sorgt die vom Forschungsrat ernannte Expertengruppe.

Diejenigen Gesuchsteller, deren Projektskizzen für eine weitere Bearbeitung angenommen werden, erhalten zu einem späteren Zeitpunkt eine Aufforderung zur Einreichung eines detaillierten Gesuches beim Nationalfonds.

Die Ausschreibungsunterlagen können von der Geschäftsstelle des Schweizerischen Nationalfonds bezogen werden:

● Dr. Evelyne Glättli
Abteilung Nationale Forschungsprogramme
Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung
Postfach
CH–3001 Bern
Tel.: (031) 24 54 24

Planungsbeschlüsse des Schweizerischen Schulrates

Der Schweizerische Schulrat hat an seiner Sitzung vom 24. November 1988 in Villigen wichtige Beschlüsse für seinen Bereich gefasst. Zunächst war über die Planung 1988–1991 des aus der Fusion von EIR und SIN entstandenen Paul-Scherrer-Instituts (PSI) zu befinden. Gleichzeitig erliess der Schulrat eine Organisationsverordnung für das PSI. Das Planungsdokument, welches auch Perspektiven für die Jahre 1992 und 1993 enthält, wird dem Bundesrat zur Genehmigung unterbreitet. Das PSI wird in vier Forschungsbereiche – nämlich für Kern- und Teilchenphysik, Für Biowissenschaften, für Festkörperforschung und Materialwissenschaften sowie für Energieforschung und Ingenieurwissenschaften – gegliedert. Dazu kommen zwei logistische Bereiche. Im Bereich der Energieforschung ist eine wesentliche Steigerung der Aktivitäten bei der nichtnuklearen Energie vorgesehen; bei der nuklearen Energie und insbesondere bei der nuklearen Sicherheit sollen für die Bedürfnisse des Landes ausreichende Kapazitäten beibehalten werden. Ein namhafter Ausbau der Forschungsleistungen ist in der Festkörperphysik, in den Material- und Biowissenschaften geplant, woraus der multidisziplinäre Charakter des Instituts hervorgeht. Die Energieforschung wird etwa 40% der Mittel des Instituts in Anspruch nehmen.

Für die beiden Eidgenössischen Technischen Hochschulen (ETH) in Zürich und Lausanne sowie die übrigen Annexanstalten (EAFV, EMPA und EAWAG) unterzog der Schulrat im Rahmen der laufenden Überprüfung ihrer Aktualität die Planung 1988–1991 einer ersten Revision. An beiden ETH ist ein starker Ausbau des Weiterbildungsangebots vorgesehen. Dazu gehört die Gründung einer Engineering Business School an der ETH Zürich. An dieser Hochschule sind ferner neue Studienrichtungen in den Bereichen Umwelttechnik und Produktionstechnik geplant, und an Forschungsinfrastrukturen sind ein Interdisziplinäres Zentrum für Supercomputing und ein Designzentrum für integrierte Schaltungen im Aufbau. Weitere Forschungsanstrengungen gelten der Neuro-Informatik und der Risikoverminderung bei Naturkatastrophen. An der ETH Lausanne werden die Lehr- und Forschungsgebiete Informatik, numerische Simulation, Mikrotechnik und Umweltschutz zusätzlich ausgebaut. Neu soll in das Gebiet der Bioelektronik vorgestossen werden.

Die Verstärkung der Waldschadenforschung und Waldinventarisierung macht eine personelle Verstärkung der Eigenössischen Anstalt für das Forstliche Versuchswesen (EAFV) notwendig. Diese Anstalt erfährt einen Zuwachs durch die Integration des Schnee- und Lawinenforschungsinstituts Weissfluhjoch-Davos auf den 1. Januar 1989. Ferner ist die Errichtung einer Forschungsstelle der EAFV für die Westschweiz an der ETH Lausanne geplant. Bei der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe (EMPA) ist eine Verstärkung der Forschung vorgesehen, und es ist dem starken Ausbau der Dienstleistungen auf dem Gebiete der Luftreinhaltung und des Lärmschutzes Rechnung zu tragen. Der Ausbau der Umweltwissenschaften an den beiden ETH bringt ein zusätzliches Engagement der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) zugunsten der Hochschulen mit sich.

Überdies beschloss der Schulrat, das seit 1974 bestehende und inzwischen ausserordentlich stark gewachsene Institut für Informatik der ETH Zürich auf den 1. Januar 1989 in vier Institute aufzuteilen, nämlich in je ein Institut für Computersysteme, für Informationssysteme, für Wissenschaftliches Rechnen und für Theoretische Informatik. Diese Institute sollen später in einem Departement zusammengefasst werden.

Preis-Ausschreibungen

Ruzicka-Preis 1989

Every year, a prize from the Ruzicka-Prize Fund is awarded to a young research worker for an outstanding work in the field of general chemistry that has already been published and achieved in Switzerland or by a Swiss national abroad.

Proposals for candidates may be ubmitted before March 31st, 1989 at the latest to the President of the Board of the Swiss Federal Institutes of Technology, ETH-Zentrum, CH–8092 Zürich.

Werder-Medaille 1989

Im Jahre 1943 wurde zur Erinnerung an den langjährigen Chef der Sektion für Lebensmittelkontrolle im Eidgenössischen Gesundheitsamt die Prof.-J.-Werder-Stiftung mit Sitz in Bern errichtet. Die letzte Verleihung des von der Werder-Stiftung ausgesetzten Preises, bestehend aus einer Medaille und einem Geldbetrag, geht auf den Herbst 1987 zurück. Es ist beabsichtigt, im Jahr 1989 wiederum eine solche Verleihung vorzunehmen. Die Auszeichnung der Werder-Stiftung ist für Personen oder Personengruppen bestimmt, die sich auf dem Gebiet der Lebensmittelchemie hervorgetan oder in anderer Weise grosse Verdienste um die Kontrolle, Gesetzgebung oder Technologie der Lebensmittel erworben haben: in erster Linie kommen Schweizerbürger in Frage; ausnahmsweise kann die Medaille aber auch ausländischen Forschen zuerkannt werden.

Vorschläge für die Verleihung oder Bewerbungen um die Werder-Medaille sind mit schriftlicher Begründung bis spätestens 28. Februar 1989 einzureichen an den Stiftungsrat der Prof.-Werder-Stiftung, Elfenstrasse 19, CH–3006 Bern.

Frühjahrssymposium 1989 der Schweizerischen Gesellschaften für Instrumentalanalytik und Mikrochemie (SGIM), für Analytische und Angewandte Chemie (SGAAC) sowie für Klinische Chemie (SGKC):

Supercritical Fluid Chromatography (SFC) and Flow Injection Analysis (FIA)

Rigi-Kaltbad, 27.–28. April 1989

Programm

Donnerstag, 27. April: Thema SFC

13.30 Einführung/Chairman:
Dr. *F. Heinzer*, F. J. Burrus S. A., Boncourt
13.45 Prof. Dr. *H. M. Widmer*, Ciba-Geigy AG, Basel
«Stand der Supercritical Fluid Chromatography»
14.45 *K. Grolimund*, Ciba-Geigy AG, Basel
«SFC-Applikationen in der chemischen Industrie»
15.30 Dr. *W. Steuer*, Sandoz AG, Basel
«Beurteilung der SFC für die Applikation in der Pharma-Analytik»
16.00 Dr. *J.-L. Veuthey*, Université de Genève
«Analyses de composés polaires par SFC:
– par formation de micelles inverses
– après une pré-dérivatisation avec des agents de paire d'ions»
16.30 Kaffeepause
17.00 Gerätedemonstrationen (in Gruppen):
Brechbühler AG, Schlieren (Carlo Erba Instruments)
Sarasin AG, Basel (Lee Scientific Instruments)
20.00 Gemeinsames Nachtessen

Freitag, 28. April: Thema FIA

08.30 Dr. *B. Karlberg/Dr. J. Möller*, Tecator, Höganäss (S)
«FIA Principles, Applications, and Trends»
09.40 Dr. *H. Lüdi/M. B. Garn*, Ciba-Geigy AG, Basel
«Anwendung der FIA in biotechnologischen Prozessen»
10.10 Dr. *M. Pelletier*, Université de Genève
«Dosage de l'éthanol dans le sang par FIA»
10.30 Kaffeepause
11.00 Gerätedemonstrationen und praktische Anwendungen (in Gruppen):
Instrumentengesellschaft AG, Zürich (Tecator-Geräte)
H.-J. Helmlin/M. De Bernardini, Universität Bern (Leitung Prof. Dr. *J. T. Clerc*)
«Low-cost FIA in der pharmazeutischen Analytik»
G. Maeder, Université de Genève
«Dosage de l'éthanol dans le sang»
12.30 Mittagessen
14.00 Ausblick in die Zukunft: *Field Flow Fractionation (FFF)*
Introduction/Chairman:
Prof. Dr. *W. Haerdi*, Université de Genève
14.15 *D. Perret*, Université de Genève
«FFF et ses perspectives pour la détermination d'espèces dans les milieux aquatiques»
14.45 Dr. *T. Koch/L. Koch-Kellner*, Ciba-Geigy AG, Basel
«Möglichkeiten der FFF in der chemischen Industrie»
15.15 Schlussdiskussion

Die Teilnehmerzahl ist aus organisatorischen Gründen auf ca. 80 Personen beschränkt.

Informationen/Anmeldung:
● Dr. F. Heinzer
Departement Recherche, F. J. Burrus S.A.
CH–2926 Boncourt
Tel.: (066) 75 55 61 (Frl. Gelin).

Personalia

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 1989 ernannt:

– zu Wissenschaftlichen Experten
Dr. *Henning Asche*
Dr. *Ian Fletcher*
Dr. *Thomas Maurer*
Dr. *Bernhard Medinger*
Grety Rihs, Dipl. Chem. ETH
Prof. Dr. *Ernst Dieter Wachsmuth*

– zu Technischen Experten
Dr. *Leonardo Guglielmetti*
Ewald Losert, Chemiker CG
Marcel Renck, Ing. CG
Dr. *Hans Zweifel*

– zum Experten für Informatik
Max Straub, Dipl Phys.

– zum Experten für Patente
Dr. *Winfried Arnold*

Vom Verwaltungsrat und der Konzernleitung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, wurden auf den 1. Januar 1989 ernannt:

– zu Wissenschaftlichen Experten
Dr. *Emil Broger* (Organische Chemie & Katalyse)
Dr. *Urs Hengartner* (Synthetische Organische Chemie)
Dr. *Francis Jeunet* (Klinische Forschung)

Geburtstage

Jean Aeschbach, Dr. rer. nat., Prof. em. an der Abteilung für Chemie der Technikum Winterthur Ingenieurschule, Mitglied des SChV, feiert am 08.03.89 den 75. Geburtstag.

Arthur Boller, Dr. sc. techn., Binningen, Mitglied des SChV, feiert am 19.03.89 den 65. Geburtstag.

Heinrich Briner, Chemiker HTL, Emmenbrücke, Mitglied des SChV, feiert am 10.03.89 den 70. Geburtstag.

Ernst Buchheim, Chemiker HTL, Produktionsleiter Gebr. Schnyder AG, Biel, Mitglied des SChV, feiert am 30.03.89 den 60. Geburtstag.

Ernst Heeb, Dr. sc. techn., stellv. Direktor Ciba-Geigy AG, Basel, Mitglied des SChV, feiert am 09.04.89 den 65. Geburtstag.

Raymond Gerdil, Dr. ès sci., Prof für Organische Chemie an der Université de Genève, feiert am 17.03.89 den 60. Geburtstag.

Fred von Kaenel, Chemiker HTL, Seltisberg, Mitglied des SChV, feiert am 29.03.89 den 65. Geburtstag.

Joachim Meissner, Dr., Prof. für Polymerphysik an der ETH Zürich, feiert am 11.03.89 den 60. Geburtstag.

Joseph Seibl, Dr., Titularprofessor und Privatdozent für Massenspektrometrie an der ETH Zürich, feiert am 11.03.89 den 65. Geburtstag.

Peter Signer, Dr., Prof. für Geo- und Kosmochronologie an der ETH Zürich, feiert am 11.03.89 den 60. Geburtstag.

Mitteilungen des Schweizerischen Komitees für Chemie – Comité Suisse de la Chimie (CSC)

Jahresbericht 1988

Delegiertenversammlungen wurden am 14. Oktober 1987 in Fribourg und am 12. Dezember 1988 in Bern abgehalten.

Mutationen

An der Delegiertenversammlung vom 14. Oktober 1987 wurden Prof. *A. von Zelewsky* als Präsident und Dr. *R. Darms* als Sekretär des CSC für eine weitere Amtsperiode von 3 Jahren wiedergewählt. Als Nachfolger des zurückgetretenen Dr. *A. Montavon* wurde Dr. *A. Kaiser* zum Quästor gewählt. Als Rechnungsrevisoren wurden Dr. *A. Deom* und Prof. *L. Venanzi* für die zurückgetretenen Dr. *E. Romann* und Prof. *J.T. Clerc* gewählt.

Prof. *A. Eschenmoser* wurde als Nachfolger von Dr. *G. Ohloff* neuer Präsident der SCG.

Prof. *W. Riesen* ist neuer Präsident der SGKC, während Dr. *A. Deom* Delegierter dieser Gesellschaft im CSC wurde.

Dr. *M. Fell* wurde als Nachfolger von Dr. *E. Romann* Delegierter der SGAAC im CSC.

Prof. *U.P. Schlunegger* wird als Beobachter für SGMS an den Delegiertenversammlungen teilnehmen.

Prof. *G. Calzaferri* wurde als Beobachter für SGPP (EPA) ernannt.

Internationale Beziehungen

FECS (Federation of European Chemical Societies)

Die Generalversammlung fand am 23. Juni 1988 in Szirák, Ungarn statt. Dr. *R. Darms*, der als Delegierter des CSC daran teilnahm, wurde von der Generalversammlung zu einem Mitglied des FECS Councils (Vorstand) gewählt.

Am Council Meeting vom 25. März 1988 in Milano wurde die FECS Lectureship für 1989 an die Universität Fribourg vergeben, die dann das Jubiläum ihres 100jährigen Bestandes feiern wird. Vortragender wird Prof. *J.-M. Lehn*, Université Louis Pasteur, Strasbourg, sein.

An der Jahresversammlung der WPOC nahm Prof. *L. Venanzi* am 6. September 1988 in Torino teil.

Dr. *R. Battaglia* besuchte die Jahressitzung der Working Party on Food Chemistry vom 12.–13. September 1988 in Wien.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

Gegenwärtig sind 16 Personen aus der Schweiz Affiliate Members der IUPAC.

Dr. *M. Cosandey* hat als Mitglied des Committee on Teaching of Chemistry an der Sitzung vom 27.–29. August 1988 in Lisboa, Portugal teilgenommen.

Die Chemie-Olympiade vom 1.–9. Juli 1988 in Helsinki, Finnland wurde von Dr. *M. Cosandey* mit einer Schülergruppe des Gymnase Cantonal de Chamblandes, Pully besucht.

EUCHEM (European Chemical Conferences)

An der 27. Tagung des EUCHEM-Komitees vom 26. Februar 1988 in Rom nahm Prof. *H. Dutler* teil.

Nationale Koordinationstätigkeit

KfO (Kommission für Öffentlichkeitsarbeit)

Die Beteiligung des CSC an der ILMAC 87 in Basel mit der Vortragsveranstaltung «Werkstoffe für morgen – eine Herausforderung für Chemiker» war ein grosser Erfolg. Es kamen etwa 1100 Besucher, wovon der grösste Teil Schüler aus der Nordwestschweiz.

Die Kontakte «Gymnasium – Universität» wurden durch die KfO weiter gefördert. Es fanden Zusammenkünfte zwischen Chemie-Mittelschullehrern und Hochschuldozenten in Bern, Basel und Fribourg statt.

KfU (Kommission für Unterrichtsfragen)

Die von Prof. *P. Müller* geleitete Kommission für Informatik-Unterricht im Chemiestudium hat ihre Arbeitsresultate in einem Schlussbericht zusammengefasst. Dieser wurde in *Chimia 42* (1988) 198–201 publiziert. Eine Kurzfassung soll in der Zeitschrift *c+b* der Vereinigung Schweizerischer Naturwissenschaftslehrer erscheinen.

SNG

An den Sitzungen des Zentralvorstandes hat Dr. *E. Bovay* teilgenommen.

Alexander von Zelewsky
Roland Darms

Der Schweizerische Chemiker-Verband trauert um den Hinschied seines Alt-Präsidenten

Prof. Dr. Hermann Mohler

2.3.1900–6.2.1989

Hermann Mohler leitete als Präsident von März 1946 bis März 1953 die Geschicke des Schweizerischen Chemiker-Verbandes. Er war Mitbegründer der Zeitschrift CHIMIA.

Wir werden ihm ein ehrendes Andenken bewahren.

Mitteilungen der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (SCG)

Frühjahrsversammlung 1989 in Zürich

Paul Karrer Centennial Symposium

Am Freitag, den 17. März dieses Jahres, wird die SCG-Frühjahrsversammlung an der Universität Zürich-Irchel, Hörsaal G45, Winterthurerstrasse 190, stattfinden.

09.15 Geschäftlicher Teil
09.45 Einführung
10.15 *C. Weissmann* (Universität Zürich):
«Molekulare Ökologie»
11.15 Pause
11.30 *T. R. Cech* (University of Colorado, Boulder):
«Catalytic Activity of Ribonucleic Acids»
12.30 Ehrungen der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft:
Übergabe des Werner-Preises
Verleihung von Ehrenmitgliedschaften der SCG
12.45 Mittagspause
14.30 *A. R. Fersht* (University of Cambridge):
«Factors Responsible for Enzyme Catalysis and Stability»
15.30 *D. Oesterhelt* (Max-Planck-Institut für Biochemie, München):
«Die Photoisomerisierung des Retinals als Basis seiner biologischen Funktion»
16.30 Pause
16.45 Verleihung der Paul-Karrer-Medaille durch den Präsidenten des Kuratoriums der Stiftung für die Paul-Karrer-Vorlesung, Rektor Prof. *H. H. Schmid*
23. Paul Karrer-Vorlesung
D. Arigoni (ETH Zürich):
«Zur Biogenese von Naturstoffen»
18.00 Schluss der Versammlung

Information/Kontakt:
● Dr. E. Zass, Sekretär SCG
ETH Zürich
Universitätstrasse 16
CH-8092 Zürich

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SChV)

Neue Mitglieder

Brutsch Rudolf, Dr. phil. nat. (Universität Bern), Bodenackerstrasse 6, 4226 Breitenbach.

Maini-Kaiser Luciano, l. biol. (Università di Padova), Hombergstrasse 13, 4466 Ormaligen.

Manu Charles K., cand. ing. (TH Darmstadt), Riedeselstrasse 64/710, D-6100 Darmstadt.

Metternich Rainer, Dr. rer. nat. (Universität Marburg a. d. Lahn), Möndenweg 89, D-7854 Inzlingen.

Stutz Walter, Dr. phil (Universität Basel), Kantonschemiker, Fortunastrasse 8, 4302 Augst.

Winkler Istvan, Dr. phil. nat. (Universität Bern), Fraumattweg 49, 4225 Brislach.

Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

Hochtemperatur-Supraleitung in der Vakuum-Dünnschichtforschung

Die Entwicklung in der Mikroelektronik war und ist gekennzeichnet von einer sprunghaften Miniaturisierung der Schaltelemente. Setzt man heute noch 256-kByte- und 1-MByte-Chips ein, so sind die 4-, 16- und 64-MByte-Chips in greifbare Nähe gerückt (VLSI, ULSI). Das Ziel dieser Miniaturisierung ist zum einen die Beschleunigung der Schaltzeit und zum andern eine Erhöhung der Speicherkapazität, verbunden mit einer enormen Raumeinsparung.

Ein anderer Weg, die Mikroelektronik in puncto Schaltzeit weiterzuentwickeln, bedient sich der Hochtemperatur-Supraleitung (HTS) in Verbindung mit der Vakuum-Dünnschichttechnik. Lässt man dünne Schichten aus supraleitendem Material (z. B. YBaCuO, BiSrCaCuO) auf keramische oder Halbleitermaterialien (Si, GaAs) aufwachsen, so kann die Schaltzeit der daraus hergestellten Leiterbahnen drastisch verkürzt werden.

Die Leybold AG, ein Wegbereiter der Vakuum-Dünnschichttechnik, ist seit Beginn der HTS-Dünnschichtforschung aktiv und passiv an dieser Entwicklung beteiligt. Sie beliefert die Forschungslaboratorien mit dem Dünnschicht-Equipment und beteiligt sich direkt an mehreren Forschungsvorhaben:

– Seit einem halben Jahr kooperiert Leybold z. B. mit chinesischen Spezialisten vom Shanghaier Institute of Ceramics (Academia Sinica) unter der Leitung von Prof. *Luo Wei-Gen*. Diese Forschungsgruppe experimentiert seit knapp zwei Jahren mit einer Sputteranlage von Leybold (Z 550) und konnte erfolgreich dünne keramische Supraleiter herstellen.

– Zusammen mit Degussa und der KFA Jülich wurde ein Forschungsprojekt begonnen, in dem es auch um die HTS-Dünnschichttechnik geht. Der Arbeitsanteil von Leybold betrifft das kontrollierte, reproduzierbare Aufsputtern dünner Schichten.

In weiteren Projekten, Kooperationen und Entwicklungen beschäftigt sich der Unternehmensbereich «Beschichtungstechnik Elektronik und Optik» mit dem komplexen Gebiet der HTS-Dünnschichtforschung. Als Ergebnis solcher Kooperationen zeichnet sich die Entwicklung neuer, spezieller und die Verbesserung bewährter Sputteranlagen ab.

► Leybold AG, D-6450 Hanau 1, Tel.: (06181) 344344.

Leserdienst 51

Chemilumineszenzdetektor für NO, NO_2 und NO_x

Die Bedeutung der Stickstoffoxide für die Luftqualität ist unbestritten, weshalb die kontinuierliche Messung von NO, NO_2 und NO_x eine Grundlage für weitere lufthygienische Massnahmen sein muss. Die Firma Tecan hat sich dieser Messaufgabe angenommen und ein neues Gerät entwickelt, das auf den Bedarf zugeschnitten ist.

Das Gerät CLD 700 AL ist das erste einer ganzen Produktelinie. Es ist für den Einsatz in Meßstationen eines Überwachungsnetzes konzipiert, kann aber auch zur Raumluftüberwachung am Arbeitsplatz verwendet werden. Ein anderes Instrument, das CLD 700 EL, ist für den Emissionsbereich ausgelegt und soll mithelfen, Anlagen, die Stickstoffoxide produzieren, zu überwachen.

Das auf dem Photo vorgestellte Messgerät CLD 700 AL basiert auf dem bewährten Prinzip der Chemilumineszenzdetektion. Es ermöglicht eine sehr gute Reproduzierbarkeit im kontinuierlichen Betrieb und eine ausgezeichnete Signalstabilität. Diese Eigenschaften gewährleisten einen problemlosen Betrieb in einem Messnetz. Entsprechend ist auch die Empfindlichkeit auf diese Anforderung abgestimmt, nämlich bis zu 1 ppb. Als Anhaltspunkt dafür kann der in der Luftreinhalteverordnung der Schweiz (LRV) festgelegte Kurzzeitgrenzwert für NO_2 dienen. Dieser beträgt 80 $\mu g/m^3$ (24 h-Mittelwert; darf höchstens einmal pro Jahr überschritten werden), was einer Volumenkonzentration von ca. 40 ppb entspricht.

Das Meßinstrument entspricht dem neuesten technologischen Standard, d. h. es ist mikroprozessorgesteuert und hat eine serielle Schnittstelle, die eine Fernsteuerung von einem PC aus erlaubt. Auch auf Bedienerfreundlichkeit und Einfachheit der Wartung ist besonders geachtet worden. Mit Zusatzmodulen konnte das Wartungsintervall gegenüber anderen Geräten drastisch verlängert werden.

► Tecan AG, Umwelt-Analytik, Postfach, CH-8634 Hombrechtikon, Tel.: (055) 41 83 14.

Leserdienst 52

Pyro-Jet-Brenner für optimale und schadstoffarme Verbrennung in Drehrohröfen

Bei einem Hochtemperaturprozess, der – wie das Brennen von Zementklinker – einen äusserst hohen Energiebedarf hat, sind Verbesserungen in der Wärmebilanz von grossem Interesse. Zusätzlich erwachsen den optimal gestalteten Feuerungseinrichtungen Anforderungen von seiten der Emissionsbegrenzung.

Aus der Verbrennungsforschung ist bekannt, dass sich die Bildung von Schadstoffen, z. B. von NO_x, durch die Brennerkonstruktion beeinflussen lässt. KHD Humboldt Wedag hat den mittlerweile über hundertmal in Industrieanlagen eingesetzten Pyro-Jet-Brenner entsprechend weiterentwickelt und somit eine Lösung für beide Anforderungen geschaffen. Das zeigt eine Vielzahl von Anlagenprojekten der letzten Zeit, bei denen Zementproduktionslinien mit neuen Pyro-Jet-Brennern ausgestattet wurden. Dadurch liessen sich Energieeinsparungen bis zu 150 kJ/kg Klinker erreichen.

Entwickelt wurde der Pyro-Jet-Brenner vor zehn Jahren, als aufgrund der unsicheren Ölversorgungssituation der allgemeine Trend in der Zementindustrie wieder zur Kohlenstaubfeuerung umschwenkte. Der Pyro-Jet-Brenner ist imstande, mit unterschiedlichsten Brennstoffen insbesondere auch bei niedrigem Heizwert die hohen Anforderungen an eine gut regulierbare

Flamme zu erfüllen. Das wird durch den niedrigen Primärluftbedarf, aber auch durch die intensive Verwirbelung mit Hilfe der Jet-Luft-Strahlen erreicht. Der Brenner lässt beliebige Brennstoffkombinationen zu (Kohle:Öl:Gas), und der Brennstoffdurchsatz ist in einem weiten Bereich regelbar. Durch zusätzliche Optimierung ist es gelungen, auch die Stickstoffoxidbildung im brennernahen Bereich zu reduzieren. Aufgrund der günstigen Verbrennung und der guten Regelbarkeit sinkt der NO_x-Gehalt der Ofenabgase um 15%, ohne den Ofenbetrieb zu verschlechtern. Versuche mit inertisierter Jet-Luft erbrachten sogar 30% weniger NO_x gegenüber herkömmlichen Brennern.

► KHD Humboldt Wedag AG, Postfach 910457, D–5000 Köln 91, Tel.: (0221) 823-0.

Leserdienst 53

Rauchgasmesskoffer

Energieeinsparung und Umweltschutz durch Messung der wichtigsten Schadstoffwerte im Abgas und durch optimale Einstellung der Feuerungsanlagen – für diese technisch anspruchsvolle Messaufgabe wurde «Sensonic 5000» entwickelt, ein Rauchgasmesskoffer von Sauter Mess- und Regeltechnik, mit modernster Mikroprozessortechnologie für hohe Genauigkeit, universelle Verarbeitung und Speicherung der gemessenen Werte.

Das bedienergeführte Menu sorgt für einen fehlerfreien Ablauf der Messung, ausgehend vom automatischen Kalibrierungsvorgang, über Wahl des Brennstoffs, bis hin zur Ausgabe der Daten auf dem grossflächigen LCD-Display oder auf dem 80 mm breiten Druckerpapierstreifen. Für die graphische Darstellung auf dem Display oder mittels Drucker werden die aktuellen oder gespeicherten Messwerte herangezogen.

Der Gasmesskoffer ist über eine eingebaute Datenschnittstelle RS 232 C oder über Analogausgänge mit übergeordneten PC oder Steuer-, Regel- sowie Leitsystemen kommunikationsfähig. Gemessen oder errechnet werden die Werte für: O_2, CO, CO_2, SO_2, NO, NO_2, NO_x, die Temperatur der Ansaugluft und des Abgases, die Luftüberschusszahl, den feuerungstechnischen Wirkungsgrad, die Abgasverluste, Zug/Druck, die Russzahl und die klassierten Halbstundenmittelwerte. Als Option stehen die Messwerte für H_2S, H_2, Cl_2 etc. zur Verfügung.

Sensonic 5000 ist in einen robusten Aluminiumkoffer eingebaut. Nur wenige Handgriffe sind notwendig, um die Messbereitschaft anzustellen. So eignet sich das Messgerät für Industrie und Haustechnik, für Betreiber grosser Feuerungsanlagen, für Kontrollorgane, für Kessel- und Ölbrennerhersteller und für alle an Energieeinsparung und Umweltschutz Interessierten.

► Schubarth & Co. AG, Postfach, CH–4002 Basel, Tel.: (061) 23 84 84.

Leserdienst 54

UV-Detektor Modell 430: Bestimmung der Peakeinheit auf zwei frei wählbaren Wellenlängen

Die Verhältnisbildung in Rechteckform erscheint am Bildschirm, auf dem Printerplotter oder Nadeldrucker. Eine noch höhere Energieausbeute im nahen UV-Bereich ergibt sich aus der neuartigen Konstruktion der Zweistrahloptik. An der Vorderseite des Detektors kann man das Lampenmodul – ohne Werkzeug – mit wenigen Handgriffen wechseln. Das zeitraubende Justieren der Lampe entfällt. Flexibilität bietet der UV-Detektor als Bestandteil des modularen HPLC-Systems 400 auch bei den Durchflusszellen: drei verschiedene Zellgrössen stehen zur Verfügung. Die Druckfestigkeit der Zelle bis 15 MPa erlaubt, einen zweiten Detektor in Serie zu schalten (zum Beispiel einen Fluoreszenz- oder Radioaktivitätsdetektor).

► Kontron Instruments AG, Bernerstrasse Süd 169, CH–8010 Zürich, Tel.: (01) 435 41 11.

Leserdienst 55

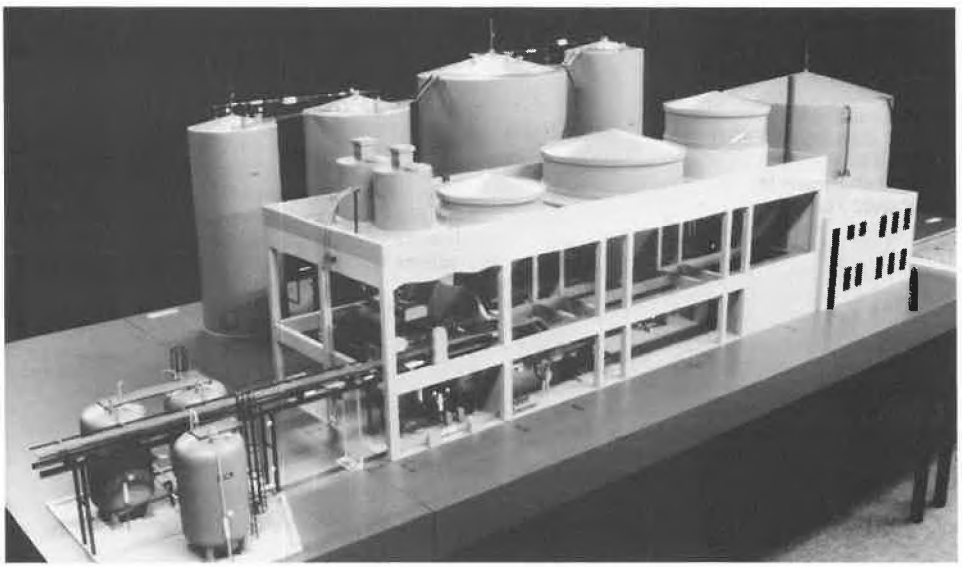
Reinigungs-Aufwand für Sickerwasser gesenkt

Das Problem der aufwendigen Reinigung von Sickerwässern in der Deponie «Vereinigte Ville» will die Stadt Köln mittels einer mehrstufigen Turmbiologie-Anlage lösen. Das Know-how für dieses Projekt lieferte die Bayer AG, die das vollbiologische Klärverfahren für die Kölner Deponie maßgeschneidert hat. Die Anlage (Investition 14 Mio DM, Kapazität 500 bis 600 m^3 Abwasser/Tag) soll bis Mitte 1990 fertiggestellt sein.

In einer eigens für diese Aufgabenstellung gebauten Turmbiologie-Pilotanlage wurde der biologische Abbau der Abwässer getestet und optimiert. Die Erkenntnisse daraus werden nun in der Grossanlage umgesetzt. Das Verfahren der ®Bayer-Turmbiologie entspricht im Prinzip der natürlichen Selbstreinigung von Flüssen und Seen: Abwässer werden mit Sauerstoff angereichert, um die Entwicklung der im Wasser lebenden Mikroorganismen zu begünstigen. Dies geschieht durch Injektoren, die die Luft – fein verwirbelt – in die Reinigungstürme blasen. Die Bakterien wandeln die organischen Schmutzstoffe in Kohlensäure (Kohlendioxid) und Bakterienmasse («Belebtschlamm») um. Mit dieser Methode können über 90% der organischen Schadstoffe im Abwasser abgebaut werden.

► Bayer (Schweiz) AG, Grubenstrasse 6, Postfach, CH–8045 Zürich.

Leserdienst 56



Leserdienst Nr. 16

Chimia 43 (1989) 37–38
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

EDITORIAL

Synthese: Jugendstil oder Postmoderne?

Die Synthese organischer Verbindungen wird heute von kritischen Kollegen gelegentlich als «reife Wissenschaft» apostrophiert. Damit will angedeutet sein, dass die wesentliche Entwicklung auf diesem Paradegebiet der Chemie als abgeschlossen betrachtet wird. Als ein Argument für diese Meinung wird etwa die Tatsache aufgeführt, dass heute bereits mehrere Programm-Versionen und -Bibliotheken für die Computer-gestützte Synthese zur Verfügung stehen.
Es ist in der Tat nicht von der Hand zu weisen, dass Totalsynthesen, die ausschliesslich auf Sequenzen «klassischer» Syntheseschritte basieren, meist wenig grundsätzlich neue Einsichten bieten – dies selbst dann, wenn deren Ziel durchaus aktuell und finanziell hochinteressant sein mag.

Ist die Organische Synthese deshalb eine «reife Wissenschaft» ? – Ein Ja als Antwort auf diese Frage scheint mir nicht gerechtfertigt. Wir sind bestenfalls in der Lage, das Gestern zu beurteilen; das Heute ist packende und mitreissende Gegenwart, und über das Morgen können wir nur spekulieren. Entdeckungen sind definitionsgemäss nicht vorhersehbar.

Schon eine kurze und durchaus unvollständige Analyse laufender Entwicklungen betreffend Grundlagen, Ziele und Methoden der modernen Synthese lässt die Konturen eines wirklichkeitsnahen Bildes deutlich werden.

– *Grundlagen:* Die Grundlagenforschung in den Bereichen Quantenchemie und Spektroskopie liefert neue Ergebnisse und Einsichten über Beziehungen zwischen Struktur und Reaktivität, über Interaktionen in kondensierten Phasen und an Phasengrenzen, über den stufenweisen Aufbau komplexer Gebilde wie Cluster oder solvatisierter Moleküle und Ionen. Strukturanalysen und Kraftfeldrechnungen ermöglichen nicht nur Einblick in die dreidimensionale Gestalt von Atomverbänden, sondern geben auch Auskunft über mögliche Reaktionskanäle und Übergangszustände. Aus einer ganz anderen Richtung – der Biologie und Biochemie – treffen sozusagen laufend Informationen über die Architektur und Wirkungsweise biologisch aktiver Verbindungen, über Bau und Funktion von Biopolymeren sowie über die Biogenese von Naturstoffen ein.

– *Ziele:* Bevorzugte Ziele zeitgemässer Synthesen sind Atomverbände, die Funktionen erfüllen. Im Vordergrund stehen biologisch aktive Wirkstoffe sowie Materialien mit neuen physikalischen Eigenschaften.

Die in Lebensvorgängen entstandene Materie ist fast ausnahmslos chiral und von nur einer Händigkeit. Deshalb ist an die Synthese biologisch aktiver, chiraler Verbindungen die Forderung nach strikter Enantioselektivität gestellt. Dies betrifft sowohl die Herstellung von makromolekularen Stoffen wie funktionalisierten Biopolymeren, von komplex-niedermolekularen Verbindungen wie beispielsweise Makroliden, Calicheamycinen und Glycosphingolipiden als auch von vergleichsweise einfachen Verbindungen wie Aminosäuren oder Derivaten von Zuckern.

Unter den Materialien, welche sich aufgrund gezielter Synthesen durch spezielle physikalisch-chemische Eigenschaften auszeichnen, stehen heute vor allem solche im Vordergrund des Interesses, die sich für den Bau von Sensoren, zur Informations-Übertragung und -Speicherung, für die Wandlung, Leitung und Speicherung von Energie, sowie als neue Werkstoffe und Katalysatoren eignen.

Die Wahl der Synthesestrategie und der sich daraus ableitenden Sequenz der Einzelschritte ist meist durch das Ziel bestimmt: dieses soll sicher und unter Berücksichtigung technischer, ökonomischer und ökologischer Randbedingungen erreicht werden. Dem Synthetiker steht dazu das riesige Arsenal bewährter Methoden zur Verfügung. Ist jedoch ein Einzelschritt in einer sonst überzeugenden Planung noch unbekannt, so wird dies meist Anlass zur gezielten Suche nach der «fehlenden» neuen Reaktion. Dafür ist allerdings neben Phantasie und Disziplin eine umfassende Kenntnis der Grundlagen notwendig.

Oft auch bildet nicht das Ziel, sondern das Wissen um eine spezifische Reaktion und deren Beherrschung den Ausgangspunkt. Das zu lösende Problem besteht dann darin, dieses Wissen in adäquate Taten umzusetzen. Dazu aber ist neben dem generellen Überblick in der Regel eine ins Detail gehende Kenntnis des Forschungshorizonts im angepeilten Zielgebiet notwendige Voraussetzung.

– *Methoden:* Der Fundus an generell wichtigen Synthesemethoden und der davon abgeleiteten spezifischen Variationen ist schon heute so gross, dass sich deren Verwaltung und Zugriff mittels Datenverarbeitungssystemen lohnt.

Seit etwa zehn Jahren sind wichtige Neuentwicklungen in Gang gekommen, welche die zukünftige Synthesemethodologie zweifellos entscheidend prägen werden. Ihr gemeinsamer Nenner ist die Suche nach hoher Selektivität, vor allem aber das Vereinbaren ökonomischer und ökologischer Aspekte. Dieser letztgenannte Punkt ist auch unter den Schlagworten «Sicherheit und Schutz der Umwelt» zu Recht von grösster Bedeutung. Es ist leicht abzusehen, dass mehrere sonst gut arbeitende Synthesemethoden abgelöst werden müssen.

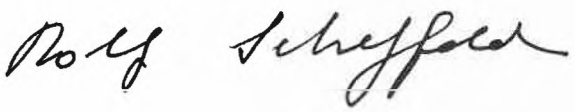
Unter den angesprochenen Neuentwicklungen sind katalytische Verfahren besonders aussichtsreich. Hier sei nur auf zwei Forschungsgebiete hingewiesen, die von kaum zu überschätzender Bedeutung sind:

Biotransformationen: Die selektive enzymatische Transformation von natürlichen oder chemisch synthetisierten Substraten in definierte Produkte findet zunehmendes Interesse. Schon ist es möglich, viele der «klassischen» Reaktionen – von Redox-Reaktionen bis zur Knüpfung von C,C-Bindungen – als Biotransformationen anzulegen.

Asymmetrische Katalyse mit Metallkomplexen: Natürliche, vor allem aber synthetisch massgeschneiderte Metallkomplexe eröffnen neue Zugänge zu chiralen Produkten mit zum Teil erstaunlich hoher Enantioselektivität.

Bereits die zwei ausgewählten Forschungsrichtungen machen deutlich, dass die Organische Synthese sich in einer stürmischen Vorwärtsbewegung befindet.

Die Synthese organischer Verbindungen kann kaum als «reife Wissenschaft» bezeichnet werden, vielmehr ist sie der Spiegel, in welchem der aktuelle Stand der Wissenschaft *Chemie* besonders klar und deutlich zu Geltung kommt.



(Rolf Scheffold)

Fraglos, auch ohne Etikett ist gute Synthese allemal Kunst: nihil ex nihilo.

Prof. Dr. R. Scheffold, Universität Bern, ist Chairman des «5th International Seminar on Modern Synthetic Methods» in Interlaken (27. – 28. April 1989) und Präsident der «25th EUCHEM Conference on Stereochemistry» auf dem Bürgenstock (30. April – 6. Mai 1989).

Chimia 43 (1989) 39–49
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Anwendungen niedervalenter Titan-Reagentien in der Organischen Synthese**

Claudia Betschart und Dieter Seebach*

Claudia Betschart: Geboren 1961 in México D.F. Studium der Chemie an der ETH in Zürich; 1985–1988 Dissertation am Institut für Organische Chemie der ETHZ bei Prof. Dieter Seebach über «Reduktive Kupplungen aromatischer Aldehydderivate zu 1,2-Diarylethylendiaminen induziert durch niedervalente Titanreagentien». Nach der Promotion nun Postdoktorat bei Syntex, Mexico City.

Dieter Seebach: Geboren 1937 in Karlsruhe. Sein Forschungs- und Lehrgebiet ist die Organische Chemie. Als Mitglied des Vorstands des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und Vorsitzender des Advisory Boards der Chimia – um nur zwei Punkte aus einem langen «Steckbrief» anzuführen (vgl. Chimia 38 (1984) 24; 37 (1983) 449; 33 (1979) 1) – den Lesern dieser Zeitschrift, und nicht nur dieser, auch als Autor wohlbekannt. Beschäftigt sich mit Titan-Reagentien seit zehn Jahren.

While first reactions with low-valent titanium derivatives were carried out shortly after the discovery of the element Ti, the use of so-called Ti^0-reagents in organic synthesis has emerged only recently. The pinacolization and direct coupling to olefins (McMurry reaction) of carbonyl compounds were applied to the synthesis of novel, fascinating compounds, such as «betweenanes» and «in, out-bicyclo[4.4.4]tetradecane.» Another new application is the coupling of imine derivatives to ethylene diamines. The mechanism of some of these reactions has been studied in more detail, especially with soluble low-valent Ti-complexes.

1. Zur Geschichte des Titans

Die Geschichte der Chemie mit niedervalenten Titan-Reagentien beginnt eigentlich schon im 18. Jahrhundert. Damals untersuchte der englische Landgeistliche *William Gregor* (1762–1817) einen schwarzen, magnetischen Sand, den er im Kirchspiel Manaccan gefunden hatte[1,2]. Er erhielt daraus eine Substanz, die er als das Oxid eines noch nicht beschriebenen Metalls erkannte. Dieses Metall nannte er nach dem Fundort des untersuchten Minerals «Manaccanit». Bei Einwirkung von metallischem Eisen, Zink oder Zinn auf die saure wässrige Lösung des Oxids beobachtete er eine blaurote Färbung, die an der Luft allmählich wieder verschwand. Vermutlich handelt es sich hier um die erste Beschreibung einer niedervalenten Titanverbindung, in diesem Fall um eine Salzlösung des Titans in der Oxidationsstufe +III, die von blauvioletter Farbe ist. Heute wissen wir, dass es sich bei dem von *Gregor* untersuchten Mineral um Ilmenit ($FeTiO_3$) handelt. Wenige Jahre später untersuchte *Martin Heinrich Klaproth*[a]) sogenannten Rothen Schörl (TiO_2, heute Rutil genannt) aus Boinik in Ungarn. Auch er kam zum Schluss, dass er ein Oxid eines Metalls gefunden habe, und er gab dem Metall den Namen Titanium, nach den mythologischen Ursöhnen der Erde, den Titanen[3]. Später stellte er die Identität des Oxids des Manaccanits mit dem von ihm untersuchten Oxid fest, und er anerkannte, dass *Gregor* das neue Element vor ihm gefunden hatte[4].

Vermutlich gelang *Jöns Jacob Berzelius* 1825 zum ersten Mal die Herstellung von metallischem Titan, wenn auch in amorpher, stark verunreinigter Form, durch Reduktion von Kaliumfluorotitanat (K_2TiF_6) mit Kalium[5]. Lange Zeit glaubte man, dass es sich bei den kupferfarbenen Würfeln, die sich bei der Verhüttung von Eisenerz in den Hochöfen bildeten (sogenannte Hochofenkristalle), ebenfalls um metallisches Titan handle (vgl. zum Beispiel[6]). 1850 stellte *Friedrich Wöhler* jedoch fest, dass diese «nicht ein einfacher, sondern ein zusammengesetzter Körper» sind. «Sie bestehen aus einer Verbindung von Cyantitan mit Stickstofftitan»[7]. Nach neueren Untersuchungen handelt es sich um mit Graphit verunreinigtes Titannitrid (TiN)[8]. Erst mehr als hundert Jahre nach der Entdeckung des Titans in Form des Oxids gelang die Herstellung von metallischem Titan in brauchbarer Qualität. 1887 reduzierten *Axel Hamberg*, *Lars Fredrik Nilson* und *Otto Pettersson* Titantetrachlorid mit Natrium und erhielten Titan von etwa 95% Reinheit[9]. *Henri Moissan* stellte durch Elektrolyse von Titantetrachlorid Titan her, das noch etwa 2% Kohlenstoff enthielt[10]. Schliesslich gelang *M.A. Hunter* 1910 die Herstellung von 99.9% Titan im 100g-Maßstab durch Reduktion von Titantetrachlorid mit Natrium im Stahldruckgefäss[11].

Metallisches Titan findet wegen seiner hohen Festigkeit bei geringem Gewicht und der hohen Korrosionsbeständigkeit in jüngster Zeit als Werkstoff viele Anwendungen, vor allem im Flugzeugbau, in Chemie-, Stromerzeugungs- und Meerwasserentsalzungsanlagen. Da die guten Materialeigenschaften extrem von der Reinheit des Metalls abhängen, ist die grosstechnische Herstellung des Titans auch heute noch ein Problem[b]). Vermutlich nicht zuletzt aus diesem Grund werden nur etwa 4% des abgebauten Titanoxids zum Metall umgesetzt, 95% finden den Weg als weisses Pigment in die Farb-, Papier- und Kunststoffindustrie[12].

* *Korrespondenz:* Prof. Dr. D. Seebach
Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16
CH–8092 Zürich

** Dieser Fortschrittsbericht ist Teil der Dissertation von *C. B.*, Diss. ETH Nr. 8681, Zürich 1988.

[a]) *M.H. Klaproth* (1743–1817) war der erste Professor für Chemie an der Universität Berlin. Er ist der Herausgeber eines 6bändigen Werkes «Beiträge zur chemischen Kenntnis der Mineralkörper» und der Entdecker von Zirkonium, Uran und Cer.

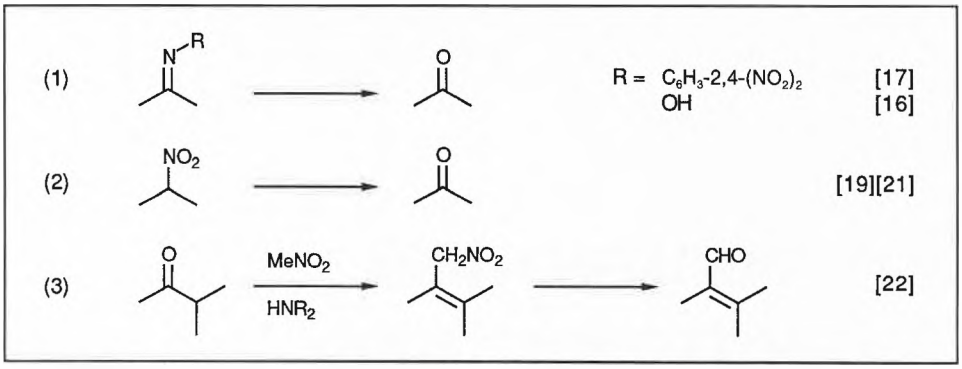
[b]) Zur Herstellung von metallischem Titan wird das als Ilmenit ($FeTiO_3$) oder Rutil/Anatas (TiO_2) abgebaute Titanoxid zuerst zu Titantetrachlorid umgesetzt und auf dieser Stufe auf ziemlich aufwendige Art gereinigt. Das Titantetrachlorid wird anschliessend mit Magnesium (Kroll-Prozess, etwa 87% der Weltproduktion) oder mit Natrium (Hunter-Prozess) zu Titan reduziert. Einfachere, billigere Verfahren werden noch gesucht oder befinden sich im Entwicklungsstadium[12].

2. Niedervalente Titanverbindungen in der Organischen Synthese

Beim Versuch, die saure, wässrige Lösung von Titantetrachlorid zum Titanchlorür ($TiCl_2$) zu reduzieren, stellte *Edmund Knecht* 1903 fest, dass die Reduktion nur bis zum dreiwertigen Titan führte, welches er als Titantrichlorid in kristalliner Form isolieren konnte. Allerdings beobachtete er schon mit dieser Verbindung interessante Reaktionen. Er konnte Nitrogruppen zu Aminogruppen reduzieren, beobachtete Entfärbung von Azofarbstoffen und desgleichen die Reduktion von Indigofarbstoffen zu den Leukoverbindungen[13]. Später entwickelte er daraus Methoden zur titrimetrischen Bestimmung von Nitroverbindungen, Azo- und Indigofarbstoffen[14] sowie von Chinonen[15].

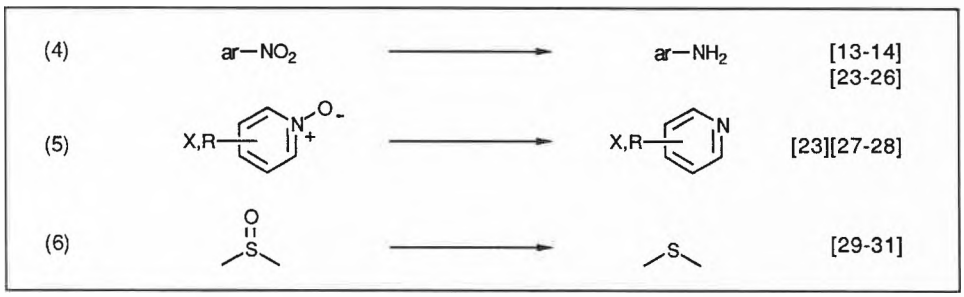
In der Literatur der darauffolgenden Jahre findet man hin und wieder Reaktionen mit niedervalenten Titanverbindungen, vorwiegend mit dem schon damals kommerziell zugänglichen Titantrichlorid in wässriger Lösung. Ab Mitte der 60er Jahre untersuchten *van Tamelen* und Mitarbeiter die Anwendung von reduzierten Titanverbindungen, vor allem zur Fixierung von molekularem Stickstoff. Den grossen Aufschwung und weitere Verbreitung im Syntheselaboratorium erreichten die niedervalenten Titan-Reagentien allerdings erst in den 70er Jahren, als drei Arbeitsgruppen – von *McMurry, Mukaiyama* und *Tyrlik* – unabhängig voneinander die Kupplung von Carbonylverbindungen durch solche Reagentien entdeckten. Seither ist schon eine ganze Reihe nützlicher Anwendungsmöglichkeiten dazugekommen. Meistens wird zur Herstellung des niedervalenten Titans Titantetrachlorid oder Titantrichlorid mit einem Reduktionsmittel umgesetzt. Seltener werden auch niedervalente Alkyltitanverbindungen verwendet (vgl. Abschnitt 2.7).

Im folgenden wird versucht, einen thematisch geordneten Überblick über die heute bekannten Anwendungen niedervalenter Titan-Reagentien für Synthesen in der Organischen Chemie zu geben.



selbst neben Acetal-, Ester- und Cyangruppen[21]. Die Methode kann auch zur Synthese α,β-ungesättigter Aldehyde nach Reaktion (3) verwendet werden[22].

Aromatische Nitroverbindungen werden von wässrigem Titantrichlorid[13,14,24–26] oder $TiCl_4/Mg$[26] zu Aminen reduziert (Reaktion (4)). Pyridinoxide können mit Titantrichlorid[23] oder mit $TiCl_4/LiAlH_4$ sowie mit $TiCl_4/Mg$[27,28] zu den Pyridinen reduziert werden (Reaktion (5)). Sulfoxide werden durch wässriges Titantrichlorid[29], $TiCl_4/LiAlH_4$[30] oder $TiCl_4/Zn$[31] zum Sulfid reduziert (Reaktion (6)).



α-Halogencarbonylverbindungen lassen sich mit wässrigem Titantrichlorid dehalogenieren (Reaktion (7))[32–36]. Einige α-Hydroxyketone werden mit $TiCl_4/Zn$ zum Keton umgesetzt, wobei jedoch Umlagerungen stattfinden können (Reaktion (8))[37].

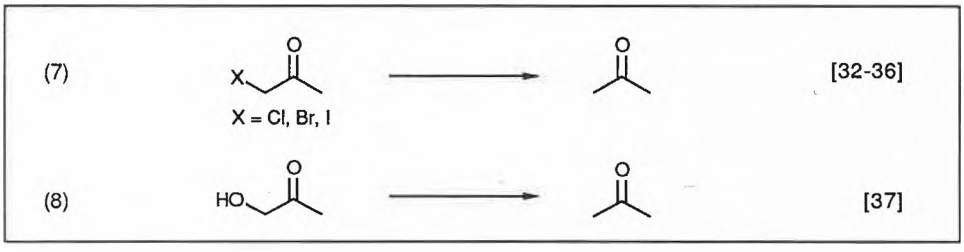
Es sind auch Fälle beschrieben worden, in denen Alkene mit $LiAlH_4$ und katalytischen oder stöchiometrischen Mengen $TiCl_3$[38], mit Cp_2TiCl_2/Na[39] oder mit $TiCl_4/LiAlH_4$[40] zu Alkanen reduziert wurden (Reaktion (9)). Mit $TiCl_4/LiAlH_4$ sollen sich auch gewisse Alkine reduzieren lassen, allerdings erhalte man Produktgemische[40]. Für die Reduktion von α,β-ungesättigten zu den gesättigten Carbonylverbindungen (Reaktion (10)) wurden wässriges Titantrichlorid[13,41,42] sowie auch $TiCl_4/LiAlH_4$/Amin[43] benutzt.

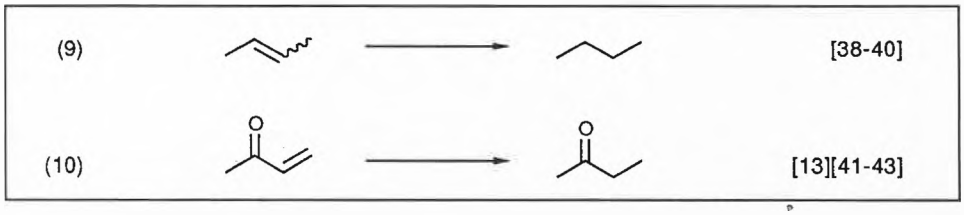
Alkyl- und Arylhalogenide können mit Cp_2TiCl_2/Mg[44], $TiCl_3/Mg$[45] sowie mit

2.1. Reduktionen

Als 2,4-Dinitrophenylhydrazon oder Oxim geschützte Carbonylgruppen können mit wässrigem Titantrichlorid unter milden Bedingungen entschützt werden (Reaktion (1)). Als (meist nicht isolierbare) Zwischenstufe tritt dabei das Imin auf[16,17]. Behandelt man Cyclohexanonoxim mit Titantriacetat in Essigsäureanhydrid, entsteht das acetylierte Enamin[18].

Wässriges Titantrichlorid wandelt Nitroverbindungen in die entsprechenden Carbonylverbindungen um (Reaktion (2))[19]. Es handelt sich also um eine milde Alternative zur klassischen Nef-Reaktion[20]. In schwierigen Fällen empfiehlt es sich, das Edukt zuerst an der Nitrogruppe zu deprotonieren. So gelingt die Umsetzung in guten Ausbeuten und selektiv





$LiAlH_4$ und katalytischen oder stöchiometrischen Mengen $TiCl_3$[46] dehalogeniert werden (Reaktion (11)). Aryl- und Vinylhalogenide werden durch $TiCl_4/LiAlH_4$ dehalogeniert[47]. Aryldiethylphosphate liefern durch Umsetzung mit $TiCl_3/K$ die Arene[48] (Reaktion (12)). Enolphosphatester werden von $TiCl_3/K$ zu Alkenen reduziert[49] (Reaktion (13))[c]).

Cyclohexylisocyanid kann mit $TiCl_3/Mg$ zu Cyclohexan und Methan gespalten werden[50] (Reaktion (14)). Das gleiche Reagens bewirkt eine reduktive Abspaltung der Cyangruppe von Nitrilen[51] (Reaktion (15)), während 2- oder 4-Cyanpyridin schon mit Titantrichlorid zum Pyridin umgesetzt werden kann[52].

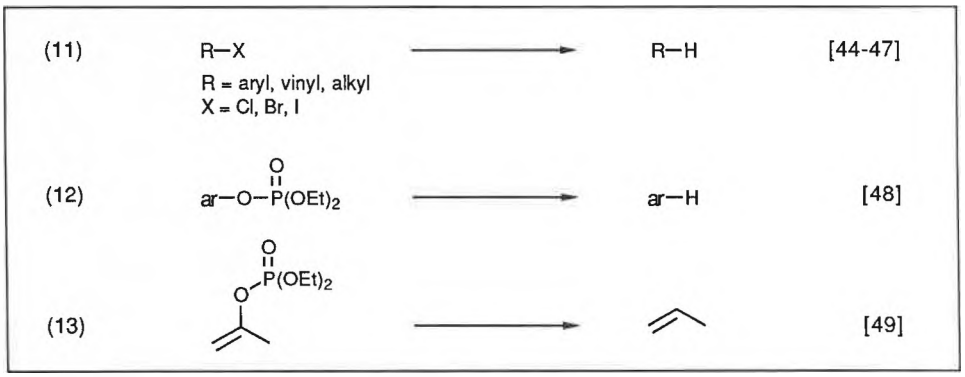
1,2-Dibromide können mit Zink und katalytischen Mengen Ph_2TiCl_2 stereospezifisch (formale *trans*-Eliminierung von Brom) zum Olefin reduziert werden[53] (Reaktion (16)). Die gleiche reduktive Dehalogenierung wurde auch mit $TiCl_3/LiAlH_4$ oder $TiCl_4/LiAlH_4$ durchgeführt, der stereochemische Verlauf wurde aber hierbei nicht untersucht[54]. Bromhydrine ergeben mit $TiCl_3/LiAlH_4$ ebenfalls Olefine, die Umsetzung verläuft jedoch nicht stereoselektiv, vermutlich über Radikale[37,55] (Reaktion (17)).

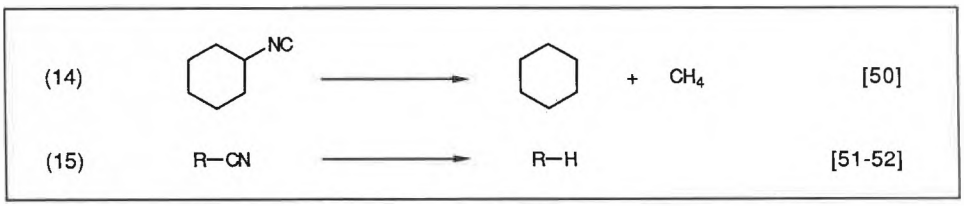
Epoxide werden mit Cp_2TiCl_2/Na zum Alkan reduziert[56] (Reaktion (18)), während die Umsetzung mit Cp_2TiCl_2/Mg[57], $(C_6H_6)_2Ti$[58], $TiCl_3/LiAlH_4$[37,59] oder mit $TiCl_4/LiAlH_4$/Amin[60] zum Olefin führt (Reaktion (19)), allerdings nur im ersten Fall stereoselektiv. Mit dem letztgenannten Reagens wurde zum Beispiel die exocyclische Methylengruppe in einer Synthese von γ-Ionon eingeführt[60] (Reaktion (20)).

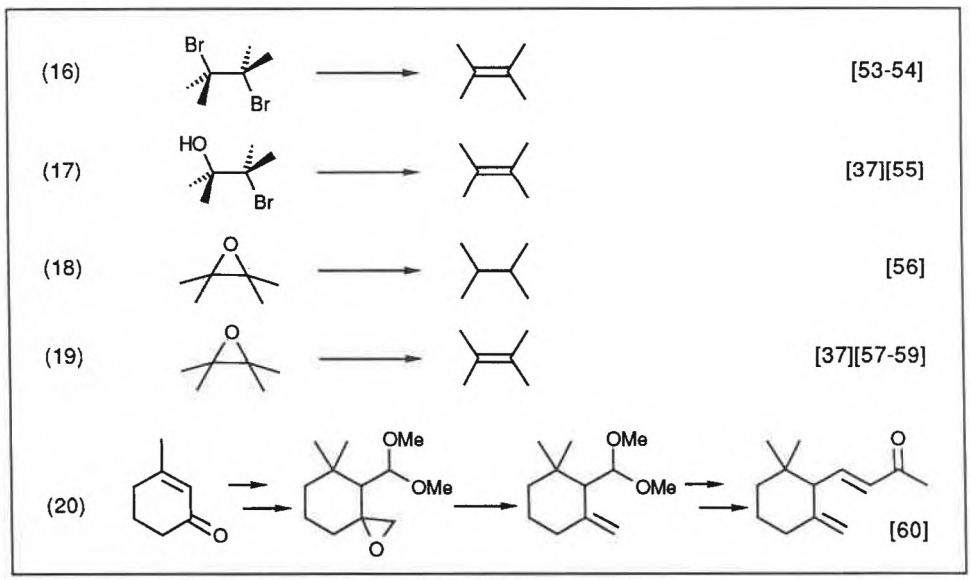
Dithioacetale und einige Sulfide können mit $TiCl_4/LiAlH_4$ entschwefelt werden[47] (Reaktion (21)). Die Umsetzung von α,α'-Bis(trimethylsiloxy)sulfiden mit $TiCl_3/LiAlH_4$ liefert die Olefine, überwiegend in der *E*-Form[61] (Reaktion (22)).

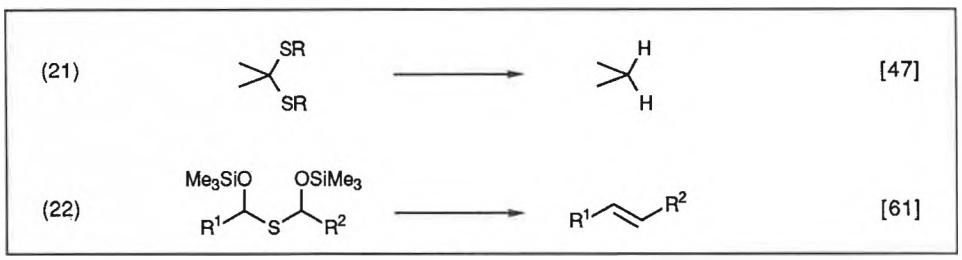
Vicinale Diketone werden mit Cp_2TiCl_2/Mg zum Endioldianon-Titankomplex reduziert, aus dem man je nach Aufarbeitung die Acyloine, Vinylcarbonate oder mit wasserfreiem Chlorwasserstoff (mechanistisch noch unverstanden) die gesättigten Monoketone erhält[57] (Reaktion (23)).

Schliesslich seien noch die Reduktion von Aldehyd- und Estergruppen zu Methylgruppen mit Cp_2TiCl_2/Na[56] (Reaktion (24)) und die Reduktion von Benzil zu Diphenylacetylen mit $(C_6H_6)_2Ti$[58] (Reaktion (25)) erwähnt.





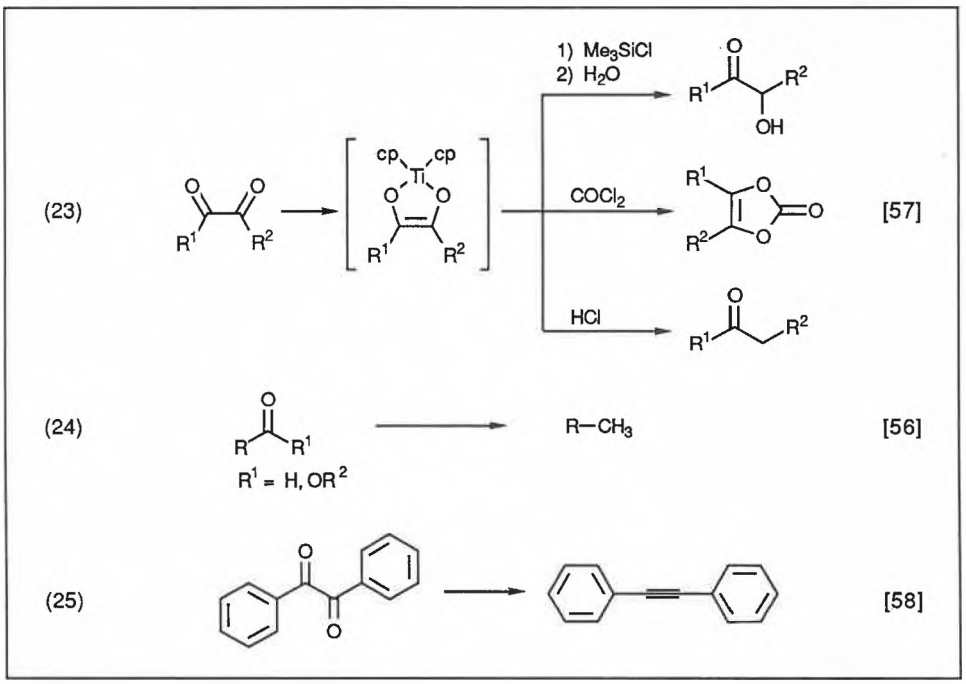




[c]) Diese Reaktion ist eine Alternative zur schon länger bekannten und angewendeten Reduktion von Enolphosphatestern oder -diamiden mit Lithium in Ammoniak oder Ethylamin[187–190].

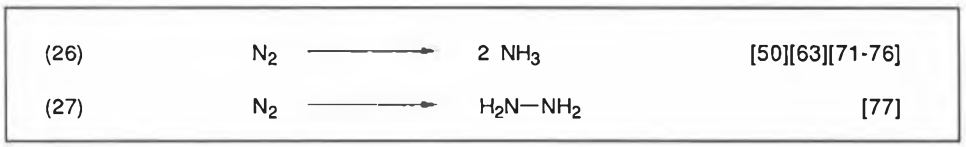
2.2. *Stickstoff-Fixierung*

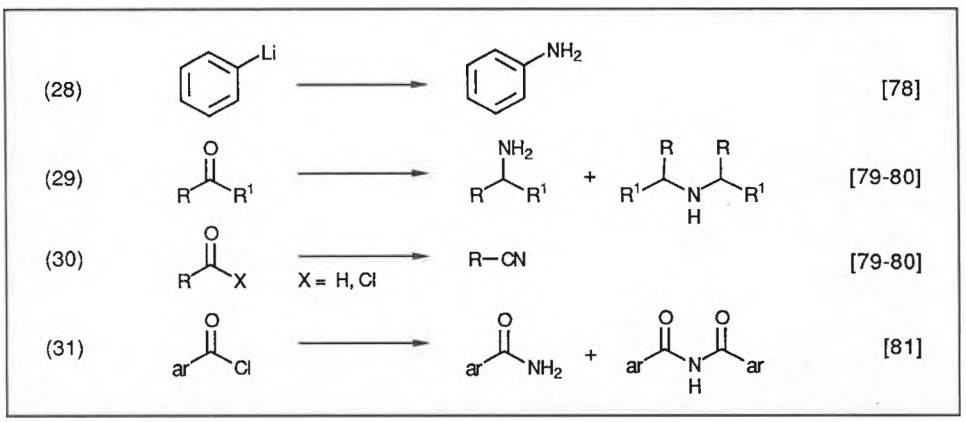
Die Reaktionen von niedervalenten Titanverbindungen mit molekularem Stickstoff wurden vor allem von *van Tamelen* et al. und *Vol'pin* et al. untersucht (Übersichtsartikel[62–65]; zum Mechanismus[66–70]). Metallorganische Reaktionen dieser Art haben auch eine gewisse Bedeutug im Zusammenhang mit der Untersuchung der Mechanismen der enzymatischen Stickstoff-Fixierung in der Natur, wo vermutlich Metallzentren eine wesentliche Rolle spielen.



Die Reduktion von molekularem Stickstoff zu Ammoniak (Reaktion (26)) gelang mit $Ti(OiPr)_4/K$[71], $Ti(OiPr)_4$/Na-Naphthalin[72], Cp_2TiCl_2/Na-Naphthalin[73], $TiCl_4/Al/AlBr_3$ oder $TiCl_4/LiAlH_4/AlBr_3$[63], $TiCl_3/Mg$[50] sowie mit Cp_2TiCl_2/Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, La, Ce und $CpTiCl_3$/Na, Mg, Ce[74]. Im Falle von $TiCl_4/Al/AlBr_3$ konnte das $TiCl_4$ in katalytischen Mengen eingesetzt werden, dabei wurden bis zu 280% Ammoniak bezogen auf den Katalysator isoliert[75]. In Gegenwart von $Ti(OiPr)_4$ konnte Stickstoff auch elektrochemisch zu Ammoniak reduziert werden[76]. Mit Cp_2TiCl_2/iPrMgCl wird molekularer Stickstoff nur bis zum Hydrazin reduziert[77] (Reaktion (27)).

Es sind auch einige Reaktionen bekannt, die molekularen Stickstoff an organische Moleküle binden. So führt die Umsetzung von Phenyllithium mit Stickstoff und Cp_2TiCl_2 zu Anilin[78] (Reaktion (28)). Ketone können mit $Cp_2TiCl_2/Mg/N_2$ reduktiv aminiert werden[79,80] (Reaktion (29)), Säurechloride und Aldehyde liefern mit diesem Reagens Cyanide[79,80] (Reaktion (30)). Mit $TiCl_3/Mg/N_2$ werden aromatische Säurechloride in die Amide umgewandelt, daneben bilden sich auch die Imide[81] (Reaktion (31)).





2.3. Die McMurry-Reaktion zur Kupplung von Carbonylverbindungen

Anfangs der 70er Jahre entdeckten die Arbeitsgruppen von *Tyrlik, Mukaiyama* und *McMurry* unabhängig voneinander die Kupplung von Carbonylverbindungen mittels niedervalenter Titan-Reagentien (Reaktion (32)): *McMurry* et al. verwendeten $TiCl_3/LiAlH_4$ und konnten damit Ketone zu Olefinen kuppeln[82]; *Mukaiyama* et al. kuppelten Aldehyde und Ketone mit $TiCl_4/Zn$ je nach Reaktionsbedingungen sauber zum Diol oder Olefin[83]; *Tyrlik* et al. setzten Aldehyde und Ketone mit $TiCl_3/Mg$ um und isolierten die Olefine[84]. Inzwischen ist die Kupplung von Carbonylverbindungen zu Olefinen allgemein als McMurry-Reaktion bekannt geworden und hat eine breite Anwendung gefunden[85–88].

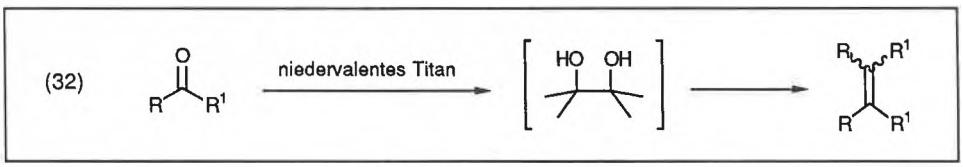
Der Mechanismus der Kupplung wurde von *Geise* und Mitarbeitern mit ESR-Spektroskopie untersucht[89]. Sie folgerten, dass die Carbonylgruppe in einem ersten Schritt zum Alkoholatradikal reduziert wird, das am Metall gebunden ist. Auf der Metalloberfläche kuppeln danach zwei Radikale zum Dioldianion, welches in einem weiteren Schritt die Sauerstoffatome an das Metall abgibt und dabei zum Olefin reduziert wird (Schema 1).

Gekuppelt wurden zuerst vor allem Ketone und Aldehyde zu symmetrischen Produkten[90–96]. Dabei erwies sich die McMurry-Reaktion als besonders nützlich zur Herstellung sterisch stark gehinderter Olefine wie die Verbindungen **1**–**7**, die auf anderem Weg sehr schwer zugänglich sind[97–104].

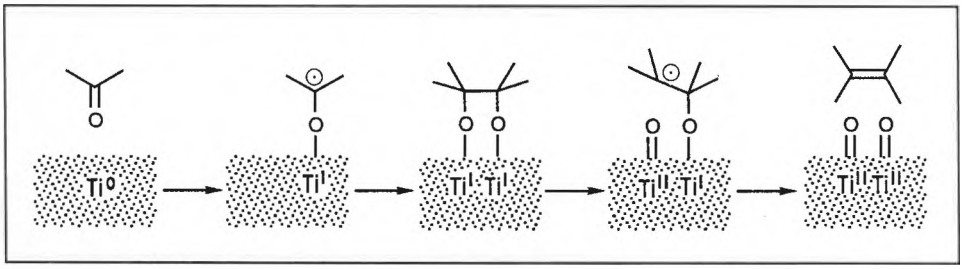
Gemischte Kupplungen von zwei verschiedenen Aldehyden oder Ketonen können ebenfalls durchgeführt werden. Obwohl sich die gekreuzten Kupplungsprodukte manchmal in einem etwas höheren Anteil bilden als statistisch zu erwarten wäre[105], ist die gemischte Kupplung vor allem dann interessant, wenn eine Komponente in hohem Überschuss eingesetzt und deren Kupplungsprodukt leicht vom gewünschten Produkt getrennt werden kann (dies ist zum Beispiel mit Aceton der Fall[106,107]).

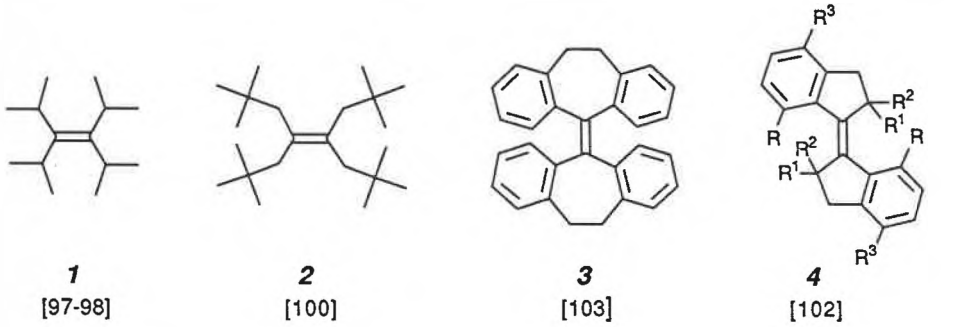
Falls die Reduktionspotentiale der eingesetzten Carbonylverbindungen sehr verschieden sind, können gemischte Kupplungen zu sehr guten Ausbeuten führen, auch ohne dass eine Komponente im Überschuss eingesetzt wird. Allerdings läuft die Reaktion in diesen Fällen nach Untersuchungen von *McMurry* et al. wahrscheinlich nicht über Radikale ab, sondern es bildet sich ein Alkoholatdianion, welches sich an die noch nicht reduzierte Carbonylgruppe addiert (Reaktion (33)). So wurden zum Beispiel die Verbindungen **8**–**11** erhalten[106].

Besonders interessante Möglichkeiten bietet die intramolekulare Variante der McMurry-Reaktion. Neben Cyclobuten- und Cyclohexenderivaten[108] wurden so auch Heterocyclen wie 2,5-Dihydrothiophene erhalten[109]. Durch Anwendung ho-

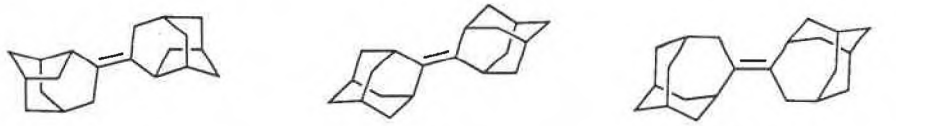


Schema 1

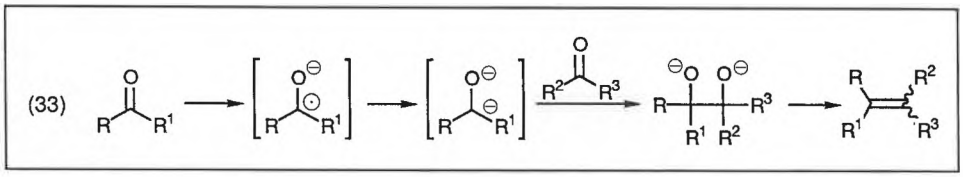


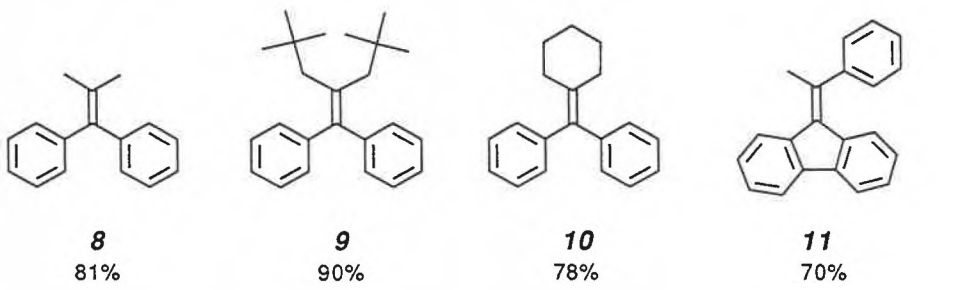


1 [97-98] **2** [100] **3** [103] **4** [102]

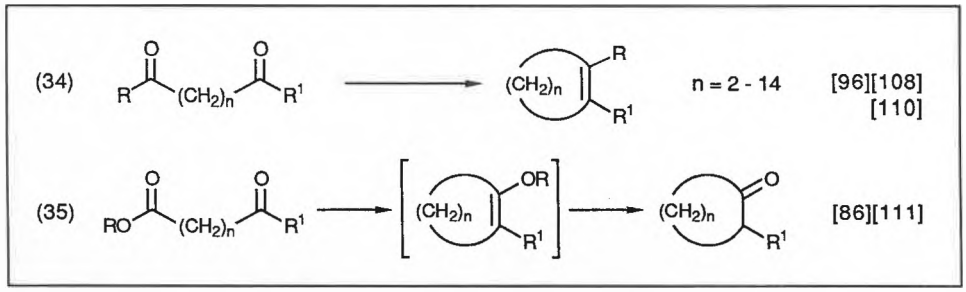


5 [101] **6** [104] **7** [99]



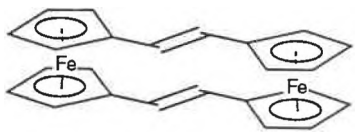


8 81% **9** 90% **10** 78% **11** 70%

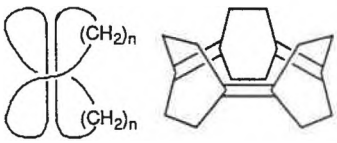


her Verdünnungen konnten auch mittlere und grosse Ringe geschlossen werden (Reaktion (34)). 4- bis 16gliedrige Ringe wurden in Ausbeuten von durchweg über 70% isoliert[96,110]. Kuppelt man Ketoester intramolekular, bildet sich primär ein Enolether, und nach Hydrolyse lassen sich die entsprechenden cyclischen Ketone isolieren[86,111] (Reaktion (35)). Das ist erstaunlich, da Ester im allgemeinen nicht gekuppelt werden können[85].

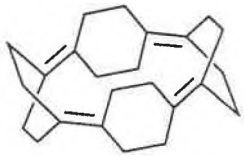
Die McMurry-Reaktion ermöglichte die Synthese einiger strukturell sehr interessanter Moleküle. Erwähnt seien hier die Synthesen von [2,2]Ferrocenophan-1,13-dien (**12**)[112] und von optisch aktiven [10.10]Betweenanen (**13**)[113,114]. Tetracyclo-[8.2.2.2^{2,5}.2^{6,9}]octadeca-1,5,9-trien (**14**)[115,116] und Pentacyclo[12.2.2.2^{2,5}.2^{6,9}.2^{10,13}]tetracosa-1,5,9,13-tetraen (**15**)[117] wurden auch via Carbonylkupplung hergestellt. **15** bildet mit Silberionen einen sehr stabilen quadratisch-planaren d^{10}-Organometallkomplex.



12 [112]

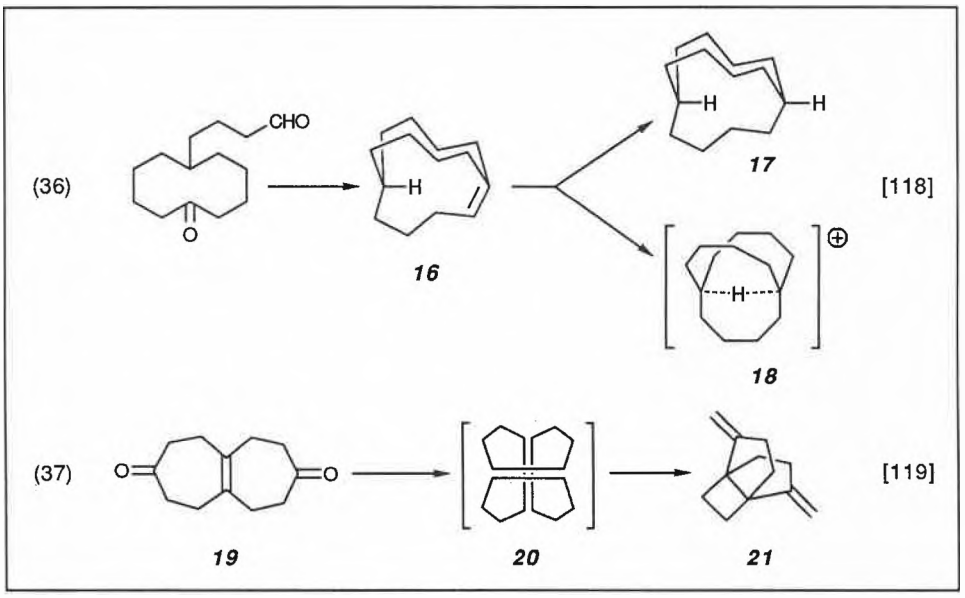


13 [113-114] **14** [115-116]



15 [117]

Ebenfalls von *McMurry* et al. wurde die Synthese von *in,out*-Bicyclo[4.4.4]tetradecan (**17**) entwickelt, welche über das *in*-Bicyclo[4.4.4]tetradeca-1-en (**16**) führt. Protoniert man **16** mit Trifluoressigsäure, erhält man ein in Lösung stabiles μ-hydridoverbrücktes Kation der Struktur **18** (Reaktion (36)), wo das partiell negativ geladene Wasserstoffatom im «Käfig» gefangen ist zwischen den beiden positiv geladenen Brückenkopfatomen[118]. Sogar der Ringschluss von Bicyclo[5.5.0]-1(7)-dodecen-4,10-dion (**19**) zum Tricyclo-[8.2^{1,10}.0^{1,7}.0^{4,17}]-1(7),4(10)-dodecadien (**20**) scheint stattzufinden (Reaktion (37)); das



Produkt ist allerdings nicht isolierbar, da es extrem instabil ist und sich sofort zum Dien **21** umlagert[119].

Auf dem Gebiet der Naturstoffsynthesen sind mehrere elegante Anwendungen der Carbonylkupplung bekannt geworden. In Schema 2 sind einige Schlüsselschritte aufgeführt.

2.4. Herstellung von Ethylendiaminen durch Kupplung von Iminderivaten

Unsubstituierte und substituierte Ethylendiamine sind gute Komplexbildner[125-127]. Vor allem Derivate, die noch zusätzliche zur Komplexbildung befähigte funktionelle Gruppen enthalten (zum Beispiel EDTA und dessen Derivate), finden deshalb in der Analytik von Metallionen Verwendung[128-130] oder auch für medizinische Zwecke, zum Beispiel zur Auflösung von Blasensteinen[131].

Einige 1,2-Diaryl-ethylendiamine wurden auf tuberkulostatische Wirkung untersucht[132] oder zeigten eine wachstumhemmende Wirkung auf DMBA-induzierten, hormonabhängigen Mammatumor bei Ratten[133-135] (DMBA: 7,12-Dimethylbenz[*a*]anthracen). In jüngster Zeit wurde über die Platinkomplexe substituierter 1,2-Diphenylethylendiamine berichtet, die sich an Östron-Rezeptoren binden können. Diese Komplexe zeigten deutliche Wirkung auf hormonabhängige (MC F7) und hormonunabhängige (MDA-M3 231) menschliche Brustkrebs-Zellinien[136-138]. Ausserdem werden substituierte Ethylendiamine in elektrophotographischen Schichten verwendet[139].

Zur Racematspaltung oder Bestimmung der Enantiomerenreinheit chiraler Aldehyde wurden diese mit enantiomerenreinem (+)- oder (−)-*N*,*N*′-Dimethyl-1,2-diphenylethylendiamin zu den diastereoisomeren cyclischen Aminalen umgesetzt. Das Diastereoisomerenverhältnis kann NMR-spektroskopisch bestimmt werden, und die enantiomeren Aldehyde können so chromatographisch getrennt werden[140]. (Die enantiomerenreinen Diamine wurden durch Racematspaltung mit Weinsäure gewonnen[141]).

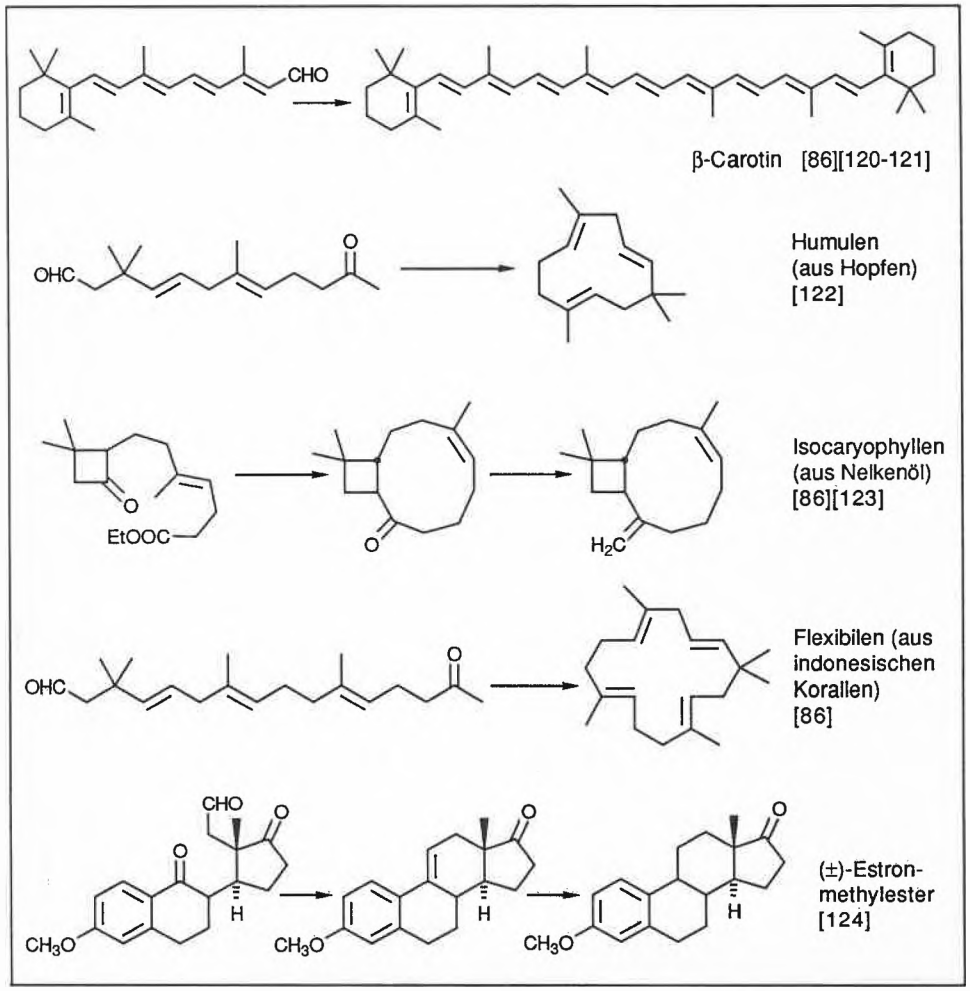
Durch Kupplung von *N*-Alkyliminen mit $TiCl_4/Mg/HgCl_2$ sind auch nicht arylsubstituierte Ethylendiamine zugänglich[141,142] (Reaktion (38)). Dabei bildet sich das racemische Diastereoisomere im Überschuss, und als Nebenprodukt erhält man durch Reduktion entstandenes Amin.

Kuppelt man *N*-Silylimine, die ausgehend von aromatischen Aldehyden zugänglich sind, mit $TiCl_4/Mg$, so werden nach der Hydrolyse die primären Ethylendiamine erhalten (Reaktion (39))[143]. Auch hierbei entsteht das racemische Kupplungsprodukt im Überschuss und Benzylamin als Nebenprodukt[d]).

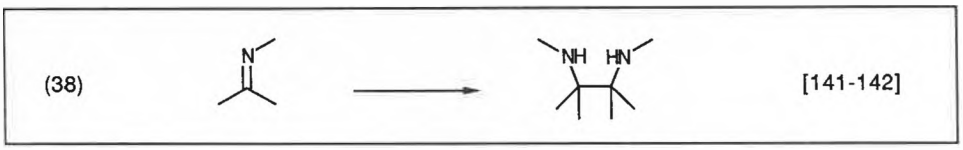
Werden Aminale oder Iminiumchloride aromatischer Aldehyde mit $TiCl_4/Mg$ umgesetzt, erhält man in sehr guten Ausbeuten die 1:1-Gemische der diastereoisomeren Kupplungsprodukte[143] (Reaktion (40)).

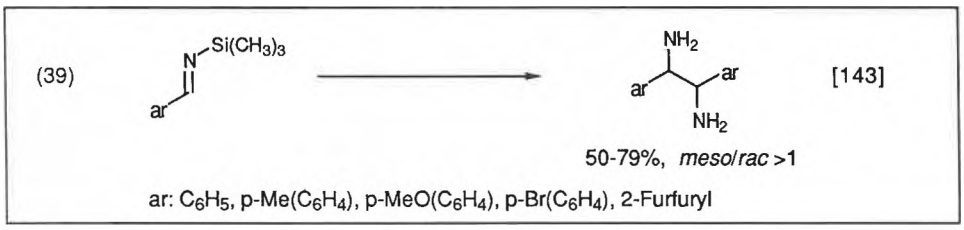
1,2-Diarylethylendiamine mit tertiären Aminogruppen können auch direkt – in einem Eintopfverfahren – durch aminierende reduktive Kupplung aus den aromatischen Aldehyden erhalten werden. Dazu addiert man ein Lithium-dialkylamid an den Aldehyd. Nach der Zugabe von einem Äquivalent $TiCl_4$ erhält man eine farbige Suspension, die mit dem niedervalenten Titan-Reagens (hergestellt aus $TiCl_4$ und Magnesiumspänen) umgesetzt wird. Nach Hydrolyse und Aufarbeitung werden 1:1-Gemische der beiden diastereoisomeren

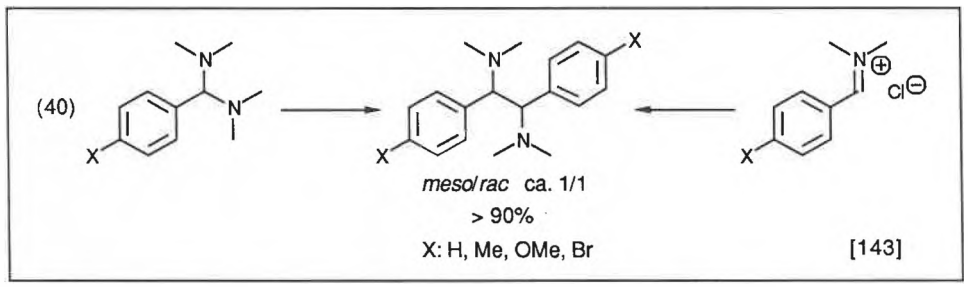
Schema 2

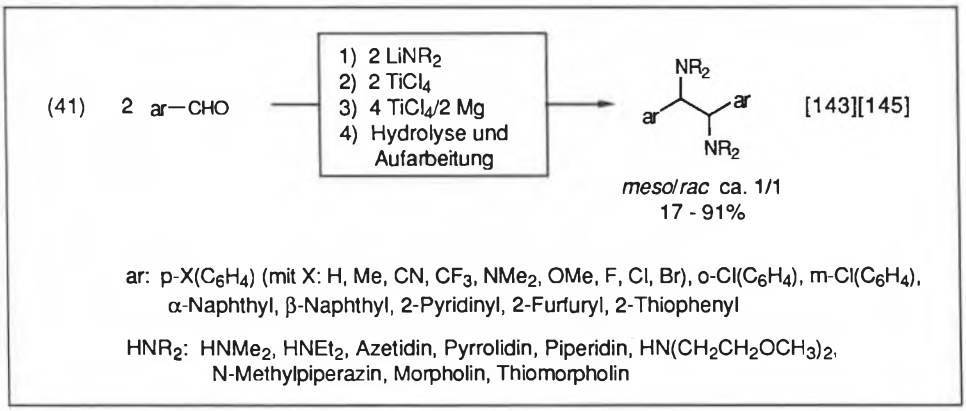


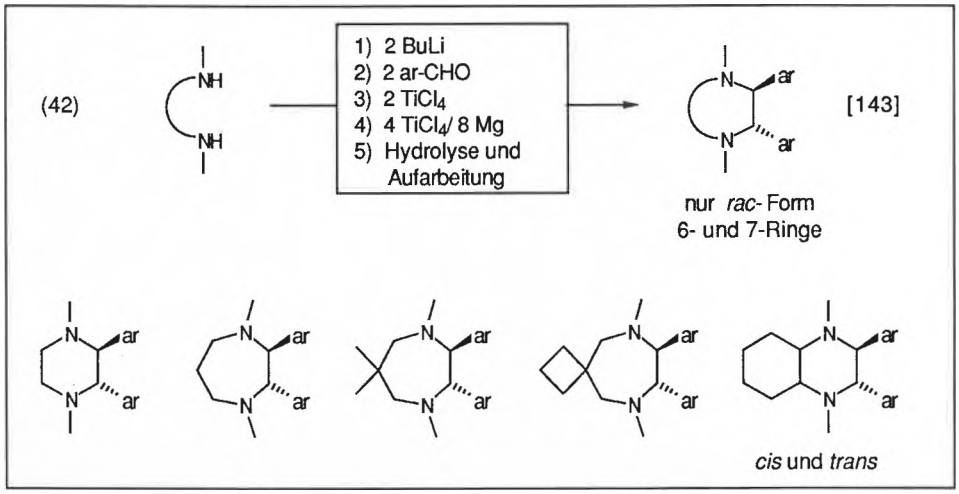
[d]) Als Kupplungsreagens für aromatische Silylimine wurde auch schon $NbCl_4$ benutzt[144].











Kupplungsprodukte isoliert[143,145] (Reaktion (41))[e].

Setzt man Diamine nach dieser Methode um, so erhält man cyclische Kupplungsprodukte, wobei sich nur ein Diastereoisomer bildet, nämlich die racemische Form[143] (Reaktion (42)).

Mit chiralen, enantiomerenreinen Diaminen (zugänglich aus Aminosäuren) erhält man dementsprechend optisch aktive, enantiomerenreine cyclische Kupplungsprodukte[143] (Reaktion (43)).

2.5. Andere Kupplungsreaktionen mit niedervalenten Titan-Reagentien

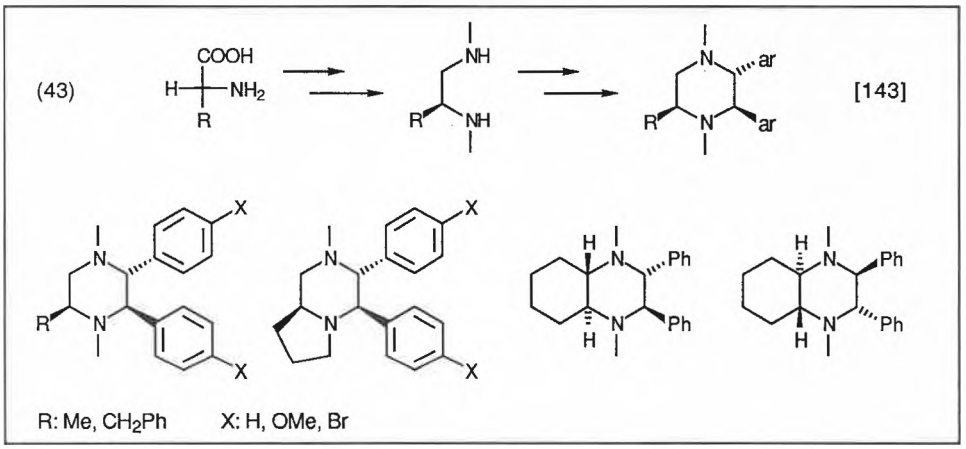
Die Pinakolisierung von Aldehyden und Ketonen mit niedervalenten Titan-Reagentien (Reaktion (44)) kann als Variante der *McMurry*-Reaktion aufgefasst werden, da das Pinakol dort als Zwischenstufe auftritt, vor der Desoxygenierung zum Olefin. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen kann das Diol isoliert werden[57,96,120,147–154].

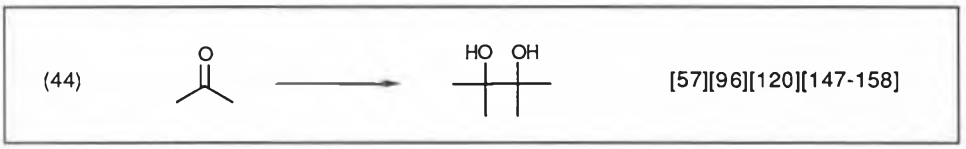
Auch die Pinakolisierung ist in mehreren Varianten durchgeführt worden. So sind Beispiele gemischter[155,156] und intramolekularer Kupplungen bekannt[155,157,158]. Substituierte Thiophene und Selenophene können via Reaktion (45) erhalten werden[159–161]. Von *Clerici* et al. wurden Pinakolisierungen von Ketonderivaten mit elektronenziehenden Gruppen durch wässriges Titantrichlorid (sowohl symmetrisch als auch gemischt) untersucht[162–164] (Reaktion (46)).

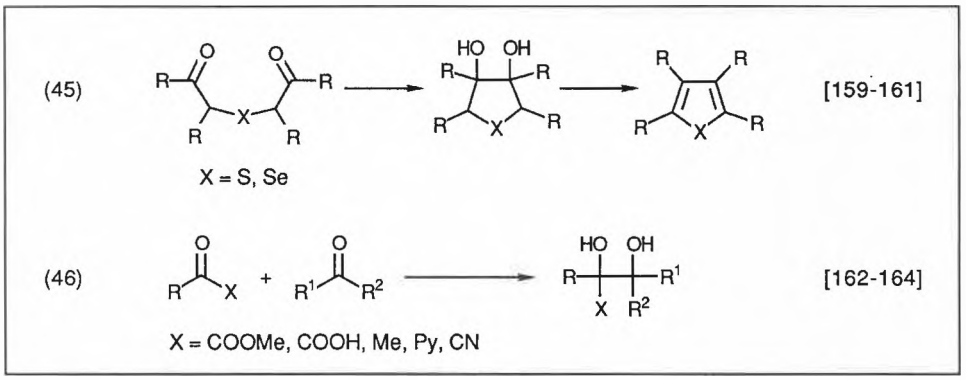
Interessant ist die unterschiedliche Wirksamkeit des Reagens Cp_2TiCl_2/Mg gegenüber Carbonylfunktionen: Während Carbonylverbindungen wie Ketone, gesättigte Aldehyde, Ester sowie auch Ether und Acetale inert sind, werden α,β-ungesättigte Aldehyde bei −78°C zum Pinakol gekuppelt. Bei Raumtemperatur erhält man aus diesen Aldehyden die Bis(allyl)ether[57] (Reaktion (47)). Vor kurzem wurde ausserdem über die reduktive Dimerisierung von Phenylisocyanat (Reaktion (48)) berichtet[165].

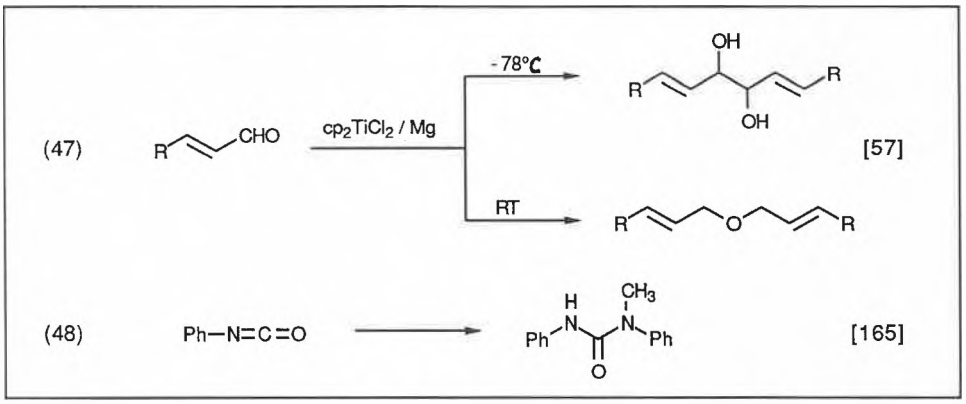
Die Kupplung von Benzyl- und Allylalkoholen via Reaktion (49) ist schon seit längerem bekannt[112,166–170]. Ebenso «dimerisieren» Benzyl- und Allylhalogenide[54] (Reaktion (50)). Bei einem intramolekularen Fall der Alkoholkupplung entsteht aus 1-Phenyl-1,3-diolen das Cyclopropan unter Inversion an C-3 (Reaktion (51)). Man vermutet deshalb, dass die Reaktion nicht wie ursprünglich angenommen radikalisch, sondern über ein benzylisches Anion verläuft[171,172]. Eine andere Methode zur Cyclopropanisierung von Olefinen nach

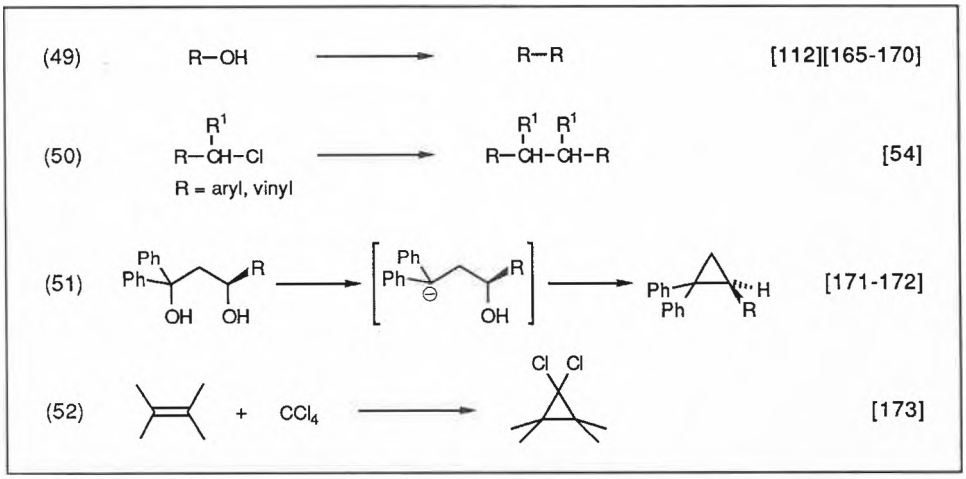
[e]) Dieselben 1:1-Gemische der Produkte der aminierenden reduktiven Kupplung aromatischer Aldehyde erhält man durch Umsetzung der Aldehyde mit dem in situ erzeugten niedervalenten Vanadium-Reagens $MeV(NR_2)_3$[146].











Reaktion (52) wurde von *Mukaiyama* et al. entwickelt: Nach Umsetzung von Olefinen mit einem niedervalenten Titan-Reagens und Tetrachlorkohlenstoff werden die *gem*-Dichlorcyclopropane isoliert[173].

2.6. *Andere Olefinierungen über Titan-Derivate*

Die Tebbe-Reaktion zur Olefinierung von Carbonylgruppen mit Me_3Al/Cp_2TiCl_2 wurde als Alternative zur klassischen Wittig-Reaktion bekannt[174–177]. Ihr grosser Vorteil besteht vor allem in der Möglichkeit, Estergruppen in Enolether umzuwandeln. In jüngster Zeit wurde ein weiterer Reaktionstyp beschrieben, der mit niedervalentem Titan dieselben Umsetzungen ermöglicht. So erhält man aus Ketonen und Dibrommethan mit $TiCl_4/Zn$ nach Reaktion (53) die Methylenverbindungen[178]. Estergruppen setzen sich mit *gem*-Dibromverbindungen und $TiCl_4/Zn/Amin$ nach Reaktion (54) zu den Enolethern um[179,180]. Da auch Silylester umgesetzt werden können, öffnet sich hier ein neuer Zugang zu Silylenolethern[181].

Ein anderes Verfahren zur Olefinierung von Aldehyden und Ketonen wurde von *Mukaiyama* et al. entwickelt[182–184]. Durch Addition von α-Lithiumsulfiden an die Carbonylgruppe erhält man β-Hydroxysulfide, die mit $TiCl_4/Zn/Amin$ oder $TiCl_4/LiAlH_4/Amin$ die Olefine liefern (Reaktion (55)). (Praktisch dieselbe Reaktion wurde später nochmals von einer anderen Gruppe veröffentlicht[185]. Dabei wird das β-Hydroxysulfid zuerst benzyliert und dann mit $TiCl_3/K$ zur Methylenverbindung umgesetzt.) Addiert man Dithioacetalderivate, so bilden sich mit $TiCl_4/Zn$ nach Reaktion (56) Vinylsulfide, deren Hydrolyse die Carbonylverbindungen ergibt[186].

2.7. *Die verwendeten niedervalenten Titan-Reagentien*

Die Zahl der niedervalenten Titan-Reagentien bekannter Struktur ist sehr klein[147,191–194]. Die wichtigsten Beispiele sind die Verbindungen: TiX_2, TiO, $Cp_2Ti(CO)_2$, $Cp_2Ti(PMe_3)_2$, $Cp_2{}^*Ti$, ar_2Ti (Cp = η^5-Cyclopentadienyl, Cp* = Pentamethyl-η^5-cyclopentadienyl, ar = Aryl).

Meistens werden für die in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Reaktionen jedoch nicht strukturell bekannte Reagentien verwendet, vielmehr werden höherwertige Titanverbindungen in situ zu aktiven Reagentien reduziert. Die Zusammensetzung und Oxidationsstufe einiger solcher Reagentien wurden von *Geise* und Mitarbeitern untersucht[89]. Sie befassten sich allerdings nur mit Systemen, die durch Reduktion von $TiCl_3$ erhalten wurden, und stellten schon da deutliche Unterschiede fest, je nach dem, ob Metalle oder Lithiumaluminiumhydrid als Reduktionsmittel

verwendet wurden. Die Durchsicht der in der Literatur angegebenen Reagentien und Reaktionen lässt vermuten, dass sogar die Oxidationsstufe der zum niedervalenten Reagens reduzierten, ursprünglichen Titanverbindung einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität des Reagens hat. So scheint mit wenigen Ausnahmen zu gelten, dass aus $TiCl_3$ erzeugte Reagentien sowohl aromatische wie auch aliphatische Aldehyde und Ketone zu Olefinen kuppeln, während Reagentien ausgehend von $TiCl_4$ nur aromatische Carbonylverbindungen zu Olefinen umsetzen, die Reaktion mit aliphatischen Verbindungen dagegen auf der Stufe des Pinakols stehenbleibt. Reduziert man $TiCl_4$ in Gegenwart von tertiären Aminen, erzeugt man allerdings wiederum ein Reagens, das auch aliphatische Carbonylverbindungen zu Olefinen kuppelt. Aufgrund dieser Tatsachen wurde vermutet, dass $TiCl_3$ direkt zum Metall reduziert wird, $TiCl_4$ hingegen nur bis zu niedervalenten Titansalzen, die in Gegenwart von Aminen jedoch disproportionieren und so indirekt auch metallisches Titan liefern[96].

In Tabelle 1 sind die Herstellungsarten der in den vorangehend beschriebenen Reaktionen eingesetzten niedervalenten Titan-Reagentien zusammengestellt.

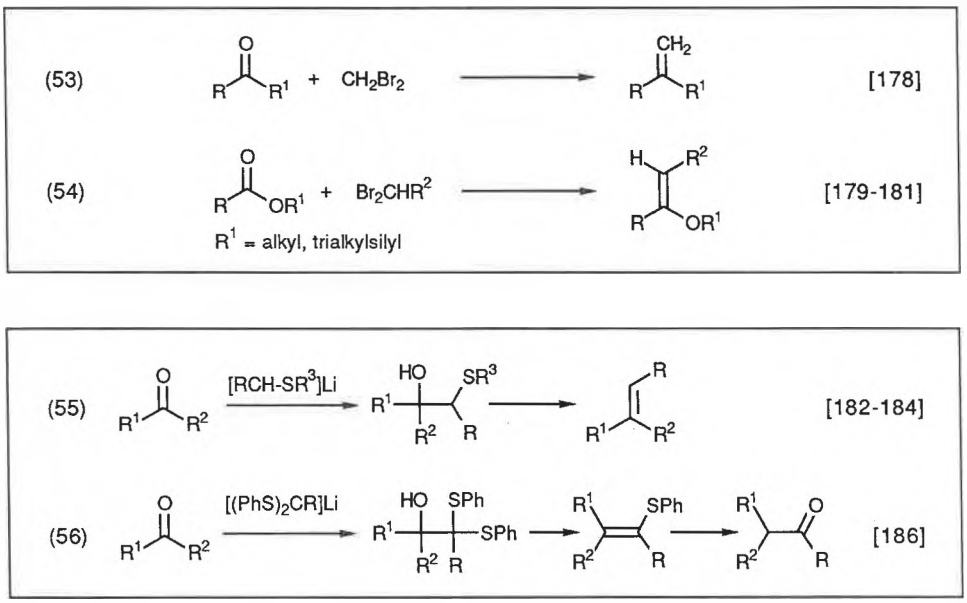


Tabelle 1. Herstellung der in der Organischen Synthese verwendeten niedervalenten Titanreagentien (Übersicht und Literaturhinweise).

Titanverbindung	Reduktionsmittel	2.1. Reduktionen	2.2. Stickstoff-Fixierung	2.3 McMurry-Reaktion	2.4 Ethylendiamine	2.5 Pinakolisierung	2.5 Übrige Kupplungen	2.6. Andere Olefinierungen
$TiCl_3$	–	[13, 14, 15, 16, 17, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 29, 32, 33, 34, 35, 36, 41, 42, 52]				[150, 162, 163, 164]	[166]	
$TiCl_3$	$LiAlH_4$[f])	[37, 38, 46, 54, 55, 59, 61]			[82, 86, 97, 98]		[172]	[54, 153, 171]
	$LiAlH_4$/Amin			[99, 100, 108, 111, 123]				
	Li			[85, 93, 95, 104, 106, 113, 114]				
	K	[48, 49]		[85, 90, 105, 136]		[158]		[185]
	Mg	[45, 50, 51]	[50, 81]	[84]				
	Zn/Cu			[85, 86, 91, 110, 115, 116, 117, 118, 119, 121, 122]				
	Zn/Ag			[124]				
	C_8K			[96]				
	RLi					[168]		
$TiCl_4$	$LiAlH_4$	[27, 28, 30, 40, 47, 54]	[107]			[54, 173]		
	$LiAlH_4/AlBr_3$		[63]					
	$LiAlH_4$/Amin	[43, 60]		[112, 120]		[112]		[184]
	Mg	[26, 28]			[143, 145]	[151]		
	Mg/Hg				[141, 142]	[155, 156]		
	Zn	[31, 37]		[83, 109]		[83, 120, 159, 160, 161]		[178]
	Zn/Cu					[157]		
	Zn/Amin			[92, 101, 102, 103]				[179, 180, 181, 182, 183, 186]
	$Al/AlBr_3$		[63, 75]					
	C_8K					[96]		
	C_8K/Amin			[96]				
	BuLi					[152]		
$CpTiCl_3$	$LiAlH_4$					[155]		
	Na, Mg, Ce		[74]					
Cp_2TiCl_2	Na	[39, 56]						
	Mg	[44, 57]	[79, 80]			[57]		
	Zn					[147]		
	SmI_2					[147]		
	Na-Naphthalin		[73]					
	RMgX			[77]		[147, 154]	[165]	
	PhLi		[78]					
Ph_2TiCl_2	Zn	[53]						
$CpTiX_2$	–					[148]		
$Cp_2Ti(CO)_2$	–	[94]		[94]		[149]		
$(C_6H_6)_2Ti$	–	[58]						
$Ti(OAc)_3$	–	[18]						
$Ti(OiPr)_4$	K		[71]					
	Na-Naphthalin		[72]					
	elektrochem.		[76]					

[f]) Die trockenen 4/1- und 2/1-Mischungen von Titantrichlorid und Lithiumaluminiumhydrid sind als «*McMurry's* Reagent» bei Alfa Products käuflich.

3. Schlussbemerkungen

Vor allem die Arbeiten aus den letzten Jahren zeigen, dass sich niedervalente Titan-Reagentien endgültig einen Platz im organisch-chemischen Laboratorium erobert haben. Reaktionen mit diesen Verbindungen eröffnen neue synthetische Möglichkeiten oder erweisen sich als sehr nützliche Ergänzungen oder Alternativen zu bereits bekannten Methoden.

Interessant scheinen vor allem neue Untersuchungen der Anwendung von im Reaktionsmedium löslichen Reagentien. Insbesondere von Experimenten mit strukturell bekannten niedervalenten Titanverbindungen erhofft man sich weitere Erkenntnisse über Mechanismen.

Sicherlich kann man gespannt sein auf die künftigen Entwicklungen in diesem noch keineswegs «abgegrasten» Gebiet [195].

Eingegangen am 14. Oktober 1988 [FR 63]

[1] W. Gregor, *Crells Ann.* (1791), I40.
[2] W. Gregor, *Crells Ann.* (1791), I103.
[3] M.H. Klaproth: *Beiträge zur chemischen Kenntnis der Mineralkörper, Bd. I,* Posen–Berlin (1795), p. 233–244.
[4] M.H. Klaproth: *Beiträge zur chemischen Kenntnis der Mineralkörper, Bd. II,* Posen–Berlin (1797), p. 222–238.
[5] J.J. Berzelius, *Poggendorfs Ann. Phys. Chem. 4* (1825) 1.
[6] B. Zinken, *Poggendorfs Ann. Phys. Chem. 3* (1825) 175.
[7] F. Wöhler, *Liebigs Ann. Chem. 73* (1850) 34.
[8] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie,* 8. Aufl., System-Nr. 41 Titan, Verlag Chemie, Weinheim (1951); Ergänzungswerke 1–4, Springer-Verlag, Berlin (1977, 1980, 1984).
[9] L.F. Nilson, O. Pettersson, *Z. Phys. Chem. 1* (1887) 27.
[10] H. Moissan, *C.R. Acad. Sci. 120* (1895) 290.
[11] M.A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc. 32* (1910) 330.
[12] H. Nechansky, Dissertation, Technische Universität Wien (1985).
[13] E. Knecht, *Ber. Dtsch. Chem. Ges 36* (1903) 166.
[14] E. Knecht, E. Hibbert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40* (1907) 3819.
[15] E. Knecht, E. Hibbert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43* (1910) 3455.
[16] G.H. Timms, E. Wildsmith, *Tetrahedron Lett. 12* (1971) 195.
[17] J.E. McMurry, M. Silvestri, *J. Org. Chem. 40* (1975) 1502.
[18] R.B. Boar, J.F. McGhie, M. Robinson, D.H.R. Barton, D.C. Horwell, R.V. Stick, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* (1975) 1237.
[19] J.E. McMurry, J. Melton, *J. Am. Chem. Soc. 93* (1971) 5309.
[20] W.E. Noland, *Chem. Rev. 55* (1955) 137.
[21] J.E. McMurry, J. Melton, *J. Org. Chem. 38* (1973) 4367.
[22] T.-L. Ho, C.M. Wong, *Synthesis* (1974) 196.
[23] J.M. McCall, R.E. Ten Brink, *Synthesis* (1975) 335.
[24] N.R. Large, F.J. Stubbs, C. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.* (1954) 2736.
[25] S.A. Newton, F.J. Stubbs, C. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.* (1953) 3384.
[26] M. Malinowski, *Bull. Soc. Chim. Belg. 97* (1988) 51.
[27] M. Malinowski, L. Kaczmarek, *Synthesis* (1987) 1013.
[28] M. Malinowski, *Synthesis* (1987) 732.
[29] T.-L. Ho, C.M. Wong, *Synth. Commun. 3* (1973) 37.
[30] J. Drabowicz, M. Mikolajczyk, *Synthesis* (1976) 527.
[31] J. Drabowicz, M. Mikolajczyk, *Synthesis* (1978) 138.
[32] I.A. Black, E.L. Hirst, A.K. Macbeth, *J. Chem. Soc. 121* (1922) 2527.
[33] J.B. Conant, R.E. Lutz, *J. Am. Chem. Soc. 47,* (1925) 881.
[34] T.-L. Ho, C.M. Wong, *Synth. Commun. 3* (1973) 237.
[35] J.E. McMurry, *Acc. Chem. Res. 7* (1974) 281.
[36] A. Clerici, O. Porta, *Tetrahedron Lett. 28* (1987) 1541.
[37] J.E. McMurry, M.G. Silvestri, M.P. Fleming, T. Hoz, M.W. Grayston, *J. Org. Chem. 43* (1978) 3249.
[38] E.C. Ashby, J.J. Lin, *Tetrahedron Lett. 18* (1977) 4481.
[39] E.E. van Tamelen, W. Cretney, N. Klaentschi, J.S. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1972) 481.
[40] P.W. Chum, S.E. Wilson, *Tetrahedron Lett. 17* (1976) 15.
[41] P. Karrer, Y. Yen, I. Reichstein, *Helv. Chim. Acta 13* (1930) 1308.
[42] L.C. Blaszczak, J.E. McMurry, *J. Org. Chem. 39* (1974) 258.
[43] C.W. Hung, H.N.C. Wong, *Tetrahedron Lett. 28* (1987) 2393.
[44] T.R. Nelsen, J.J. Tufariello, *J. Org. Chem. 40* (1975) 3159.
[45] S. Tyrlik, I. Wolochowicz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1975) 781.
[46] E.C. Ashby, J.J. Lin, *J. Org. Chem. 43* (1978) 1263.
[47] T. Mukaiyama, M. Hayashi, K. Narasaka, *Chem. Lett.* (1973) 291.
[48] S.C. Welch, M.E. Walters, *J. Org. Chem. 43* (1978) 4794.
[49] S.C. Welch, M.E. Walters, *J. Org. Chem. 43* (1978) 2715.
[50] E.E. van Tamelen, H. Rudler, C. Bjorklund, *J. Am. Chem. Soc. 93* (1971) 3526.
[51] E.E. van Tamelen, H. Rudler, C. Bjorklund, *J. Am. Chem. Soc. 93* (1971) 7113.
[52] A. Clerici, O. Porta, *Tetrahedron Lett. 21* (1980) 1675.
[53] S.G. Davies, S.E. Thomas, *Synthesis* (1984) 1027.
[54] G.A. Olah, G.K.S. Prakash, *Synthesis* (1976) 607.
[55] J.E. McMurry, T. Hoz, *J. Org. Chem. 40* (1975) 3797.
[56] E.E. van Tamelen, J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc. 96* (1974) 5290.
[57] R. Schobert, *Angew. Chem. 100* (1988) 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 855.
[58] H. Ledon, I. Takatchenko, D. Young, *Tetrahedron Lett. 20* (1979) 173.
[59] J.E. McMurry, M.P. Fleming, *J. Org. Chem. 40* (1975) 2555.
[60] T. Mukaiyama, K. Saigo, O. Takazawa, *Chem. Lett.* (1976) 1033.
[61] T.H. Chan, J.S. Lin, T. Aida, D.N. Harpp, *Tetrahedron Lett. 23* (1982) 837.
[62] M.E. Vol'pin, V.B. Shur, *Organomet. React. 1* (1970) 55.
[63] M.E. Vol'pin, *Pure Appl. Chem. 30* (1972) 607.
[64] S.W. Schneller, *J. Chem. Educ. 49* (1972) 786.
[65] D. Sellmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab. 21* (1973) 378.
[66] E.E. van Tamelen, D. Seeley, S.W. Schneller, H. Rudler, W. Cretney, *J. Am. Chem. Soc. 92* (1970) 5251.
[67] J.H. Teuben, H.J. de Liefde Meijer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 90* (1971) 360.
[68] Yu. G. Borodko, I.N. Ivleva, L.M. Kachapina, S.I. Salienko, A.K. Shilova, A.E. Shilov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1972) 1178.
[69] J.E. Bercaw, R.H. Marvich, L.G. Bell, H.H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc. 94* (1972) 1219.
[70] G. Fachinetti, G. Fochi, C. Floriani, *J. Organomet. Chem. 57* (1973) C51.
[71] E.E. van Tamelen, G. Boche, S.W. Ela, R.B. Fechter, *J. Am. Chem. Soc. 89* (1967) 5707.
[72] E.E. van Tamelen, G. Boche, R. Greeley, *J. Am. Chem. Soc. 90* (1968) 1677.
[73] E.E. van Tamelen, R.B. Fechter, S.W. Schneller, G. Boche, R.H. Greeley, B. Åkermark, *J. Am. Chem. Soc. 91* (1969) 1551.
[74] E. Bayer, V. Schurig, *Chem. Ber. 102* (1969) 3378.
[75] M.E. Vol'pin, M.A. Ilatovskaya, L.V. Kosyakova, V.B. Shur, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1968) 1074.
[76] E.E. van Tamelen, D.A. Seeley, *J. Am. Chem. Soc. 91* (1969) 5194.
[77] Yu. G. Borodko, I.N. Ivleva, L.M. Kachapina, E.F. Kvashina, A.K. Shilova, A.E. Shilov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1973) 169.
[78] M.E. Vol'pin, V.B. Shur, R.V. Kudryavtsev, L.A. Prodayko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1968) 1038.
[79] E.E. van Tamelen, H. Rudler, *J. Am. Chem. Soc. 92* (1970) 5253.
[80] E.E. van Tamelen, *Acc. Chem. Res. 3* (1970) 361.
[81] M. Mori, Y. Uozumi, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett. 28* (1987) 6187.
[82] J.E. McMurry, M.P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc. 96* (1974) 4708.
[83] T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* (1973) 1041.
[84] S. Tyrlik, I. Wolochowicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1973) 2147.
[85] J.E. McMurry, M.P. Fleming, K.L. Kees, L.R. Krepski, *J. Org. Chem. 43* (1978) 3255.
[86] J.E. McMurry, *Acc. Chem. Res. 16* (1983) 405.
[87] P.C. Anderset, T.C.C. Gartenmann, E.R.F. Gesing, *Kontakte (Darmstadt)* (1985) 14.
[88] P. Welzel, *Nachr. Chem. Tech. Lab. 31* (1983) 814.
[89] R. Dams, M. Malinowski, I. Westdorp, H.Y. Geise, *J. Org. Chem. 47* (1982) 248.
[90] J.E. McMurry, M.P. Fleming, *J. Org. Chem. 41* (1976) 896.
[91] L. Castedo, J.M. Saá, R. Suan, G. Tojo, *J. Org. Chem. 46* (1981) 4292.
[92] J. Leimner, P. Weyerstahl, *Chem. Ber. 115* (1982) 3697.
[93] L.A. Paquette, G.J. Wells, G. Wickham, *J. Org. Chem. 49* (1984) 3618.
[94] T.L. Chen, T.H. Chan, A. Shaver, *J. Organomet. Chem. 268* (1984) C1.
[95] S. Hünig, B. Ort, *Liebigs Ann. Chem.* (1984) 1905.
[96] A. Fürstner, H. Weidmann, *Synthesis* (1987) 1070; A. Fürstner, R. Csuk, C. Rohrer, H. Weidmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* (1988) 1729.
[97] D.S. Bomse, T.H. Morton, *Tetrahedron Lett. 16* (1975) 781.
[98] R.F. Langler, T.T. Tidwell, *Tetrahedron Lett. 16* (1975) 777.
[99] G.A. Olah, G.K.S. Prakash, G. Liang, *Synthesis* (1976) 318.
[100] G.A. Olah, G.K.S. Prakash, *J. Org. Chem. 42* (1977) 580.
[101] D. Lenoir, *Synthesis* (1977) 553.
[102] D. Lenoir, P. Lemmen, *Chem. Ber. 113* (1980) 3112.
[103] I. Agranat, M.R. Suissa, S. Cohen, R. Isaksson, J. Sandström, J. Dak, D. Grau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 381.
[104] M.P. Fleming, J.E. McMurry, *Org. Synth. 60* (1981) 113.
[105] S. Nishida, F. Kataoka, *J. Org. Chem. 43* (1978) 1612.
[106] J.E. McMurry, L.R. Krepski, *J. Org. Chem. 41* (1976) 3929.
[107] S.M. Reddy, M. Duraisamy, H.M. Walborsky, *J. Org. Chem. 51* (1986) 2361.
[108] A.L. Baumstark, E.J.H. Bechara, M.J. Semigrau, *Tetrahedron Lett. 17* (1976) 3265.
[109] J. Nakayama, *Tetrahedron Lett. 26* (1985) 1981.
[110] J.E. McMurry, K.L. Kees, *J. Org. Chem. 42* (1977) 2655.
[111] J.E. McMurry, D.D. Miller, *J. Am. Chem. Soc. 105* (1983) 1660.
[112] A. Kasahara, T. Izumi, *Chem. Lett.* (1978) 21.
[113] J.A. Marshall, M. Constantino, T.H. Black, *Synth. Commun. 10* (1980) 689.
[114] J.A. Marshall, K.E. Flynn, *J. Am. Chem. Soc. 105* (1983) 3360.
[115] J.E. McMurry, G.J. Haley, J.R. Matz, J.C. Clardy, G. Van Duyne, R. Gleiter, W. Schäfer, D.H. White, *J. Am. Chem. Soc. 106* (1984) 5018.
[116] J.E. McMurry, G.J. Haley, J.R. Matz, J.C. Clardy, G. Van Duyne, R. Gleiter, W. Schäfer, D.H. White, *J. Am. Chem. Soc. 108* (1986) 2932.
[117] J.E. McMurry, G.J. Haley, J.R. Matz, J.C. Clardy, J. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc. 108* (1986) 515.

[118] J.E. McMurry, C.N. Hodge, *J. Am. Chem. Soc. 106* (1984) 6450.
[119] J.E. McMurry, R. Swenson, *Tetrahedron Lett. 28* (1987) 3209.
[120] A. Ishida, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* (1976) 1127.
[121] J.E. McMurry, US-Pat. 4 225 734 (Cl. C07C), 26. Feb. 1976; US Appl. 458065, 05. Apr. 1974; *Chem. Abstr. 85* (1976) 63205w.
[122] J.E. McMurry, J.R. Matz, *Tetrahedron Lett. 23* (1982) 2723.
[123] J.E. McMurry, D.D. Miller, *Tetrahedron Lett. 24* (1983) 1885.
[124] F.E. Ziegler, H. Lim, *J. Org. Chem. 47* (1982) 5229.
[125] G. Schwarzenbach, H. Flaschka: *Die komplexometrische Titration*, Enke, Stuttgart (1965).
[126] S.F. Mason, R.H. Seal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1973) 422.
[127] E.J. Corey, J.C. Bailard Jr., *J. Am. Chem. Soc. 81* (1959) 2620.
[128] G.G. Hawn, C.A. Chang, B.E. Douglas, *Inorg. Chem. 18* (1979) 1266.
[129] J. Lucansky, A. Pikulikova, *Farm. Obz. 55* (1986) 3; *Chem. Abstr. 104* (1986) 198995k.
[130] N. Ôkaku, K. Toyoda, Y. Moriguchi, K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn. 40* (1967) 2326.
[131] P. Leskovar, Ger. Offen. DE 3 213 139 (Cl. A61K31/00), 20. Okt. 1983, Appl. 08. April 1982; *Chem. Abstr. 100* (1984) 56837d.
[132] G. Ruckdeschel, D. Stransky, H. Schönenberger, *Pharmazie 31* (1976) 374.
[133] H. Schönenberger, G. Griebl, D. Adam, A. Adam, *Arzneim. Forsch. 21* (1971) 2104.
[134] E. von Angerer, G. Egginger, G. Kranzfelder, H. Bernhauer, H. Schönenberger, *J. Med. Chem. 25.* (1982) 832.
[135] E. von Angerer, G. Kranzfelder, A.K. Taneja, H. Schönenberger, *J. Med. Chem. 23* (1980) 1347.
[136] J. Karl, R. Gust, T. Spruss, M.R. Schneider, H. Schönenberger, J. Engel, K.-H. Wrobel, F. Lux, S. Trebert-Haeberlin, *J. Med. Chem. 31* (1988) 72.
[137] H. Schönenberger, B. Wappes, M. Jennerwein, E. von Angerer, J. Engel, Ger. Offen. DE 3 405 611 (Cl. C07C91/30), 23. Aug. 1984, DE Appl. 3 305636, 18. Feb. 1983; *Chem. Abstr. 102* (1985) 32242w.
[138] B. Wappes, M. Jennerwein, E. von Angerer, H. Schönenberger, J. Engel, M. Berger, K.-H. Wrobel, *J. Med. Chem. 27* (1984) 1280.
[139] M. Hashimoto, M. Sasaki, M. Ohta, K. Tsutsui, K. Sakai, T. Kazami, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 7965038 (Cl. G03G5/06), 25. Mai 1979, Appl. 77/131037, 01. Nov. 1977; *Chem. Abstr. 91* (1979) 184937u.
[140] P. Mangeney, A. Alexakis, J.F. Normant, *Tetrahedron Lett. 29* (1988) 2677.
[141] P. Mangeney, F. Grosjean, A. Alexakis, J.F. Normant, *Tetrahedron Lett. 29* (1988) 2675.
[142] P. Mangeney, T. Tejero, A. Alexakis, F. Grosjean, J.F. Normant, *Synthesis* (1988) 255.
[143] C. Betschart, B. Schmidt, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta 71* (1988) 1999.
[144] E.J. Roskamp, S.F. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc. 109* (1987) 3152.
[145] C. Betschart, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta 70* (1987) 2215.
[146] R. Imwinkelried, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta 67* (1984) 1496.
[147] R.S.P. Coutts, P.C. Wailes, *Adv. Organomet. Chem. 9* (1970) 136.
[148] R.S.P. Coutts, P.C. Wailes, R.L. Martin, *J. Organomet. Chem. 50* (1973) 145.
[149] M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc. 101* (1979) 4740.
[150] A. Clerici, O. Porta, *Tetrahedron Lett. 23* (1982) 3517.
[151] J.-M. Pons, M. Santelli, *Tetrahedron Lett. 27* (1986) 4153.
[152] H.G. Raubenheimer, D. Seebach, *Chimia 40* (1986) 12.
[153] W. Dormagen, E. Breitmaier, *Chem. Ber. 119* (1986) 1734.
[154] Y. Handa, J. Inanaga, *Tetrahedron Lett. 28* (1987) 5717.
[155] E.J. Corey, R.L. Danheiser, S. Chandrasekaran, *J. Org. Chem. 41* (1976) 260.
[156] B.P. Mundy, R. Srinivasa, Y. Kim, T. Dolph, R.J. Warnet, *J. Org. Chem. 47* (1982) 1657.
[157] D. Ghiringhelli, *Tetrahedron Lett. 24* (1983) 287.
[158] J.E. Pauw, A.C. Weedon, *Tetrahedron Lett. 23* (1982) 5485.
[159] J. Nakayama, S. Yamaoka, M. Hoshino, *Tetrahedron Lett. 29* (1988) 1161.
[160] J. Nakayama, F. Murai, M. Hoshino, A. Ishii, *Tetrahedron Lett. 29* (1988) 1399.
[161] J. Nakayama, S. Yamaoka, M. Hoshino, *Tetrahedron Lett. 28* (1987) 1799.
[162] A. Clerici, O. Porta, M. Riva, *Tetrahedron Lett. 22* (1981) 1043.
[163] A. Clerici, O. Porta, *J. Org. Chem. 47* (1982) 2852.
[164] A. Clerici, O. Porta, P. Zago, *Tetrahedron 42* (1986) 561.
[165] Y. Zhang, J. Jiang, Z. Zhang, *Tetrahedron Lett. 29* (1988) 651.
[166] R.S. Sweet, C.S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc. 54* (1932) 1184.
[167] E.E. van Tamelen, M.A. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc. 87* (1965) 3278.
[168] K.B. Sharpless, R.P. Hanzlik, E.E. van Tamelen, *J. Am. Chem. Soc. 90* (1968) 209.
[169] E.E. van Tamelen, B. Åkermark, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc. 91* (1969) 1552.
[170] J.E. McMurry, M. Silvestri, *J. Org. Chem. 40* (1975) 2687.
[171] H.M. Walborsky, M.P. Murai, *J. Am. Chem. Soc. 102* (1980) 426.
[172] A.L. Baumstark, C.J. McCloskey, T.J. Tolson, G.T. Syriopoulos, *Tetrahedron Lett. 18* (1977) 3003.
[173] T. Mukaiyama, M. Shiono, K. Watanabe, M. Onaka, *Chem. Lett.* (1975) 711.
[174] F.N. Tebbe, G.W. Parshall, G.S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc. 100* (1978) 3611.
[175] S.H. Pine, R. Zahler, D.A. Evans, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc. 102* (1980) 3270.
[176] L. Clawson, S.L. Buchwald, R.H. Grubbs, *Tetrahedron Lett. 25* (1984) 5733.
[177] S.H. Pine, R.J. Pettit, G.D. Geib, S.G. Cruz, C.H. Gallego, T. Tijerina, R.D. Pine, *J. Org. Chem. 50* (1985) 1212.
[178] K. Takai, Y. Hotta, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett. 19* (1978) 2417.
[179] T. Okazoe, K. Takai, K. Oshima, K. Utimoto, *J. Org. Chem. 52* (1987) 4410.
[180] K. Takai, Y. Kataoka, T. Okazoe, K. Oshima, K. Utimoto, *Org. Synth*, im Druck.
[181] K. Takai, Y. Kataoka, T. Okazoe, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett 29* (1988) 1065.
[182] S. Song, M. Shiono, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* (1974) 1161.
[183] T. Mukaiyama, Y. Watanabe, M. Shiono, *Chem. Lett.* (1974) 1523.
[184] Y. Watanabe, M. Shiono, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* (1975) 871.
[185] S.C. Welch, J.-P. Loh, *J. Org. Chem. 46* (1981) 4072.
[186] T. Mukaiyama, M. Shiono, T. Sato, *Chem. Lett.* (1974) 37.
[187] M. Fetizon, M. Jurion, N.T. Ahn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1969) 112.
[188] R.E. Ireland, G. Pfister, *Tetrahedron Lett. 10* (1969) 2145.
[189] R.E. Ireland, D.C. Muchmore, U. Hengartner, *J. Am. Chem. Soc. 94* (1972) 5098.
[190] R.E. Ireland, C.J. Kowalski, J.W. Tilley, D.M. Walba, *J. Org. Chem. 40* (1975) 990.
[191] P.C. Wailes, R.S.P. Coutts, H. Weigold: *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium*, Academic Press, New York (1974).
[192] F.A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry'*, 4th Ed., Wiley-Interscience, New York (1980).
[193] M. Bottnill, P.D. Gavens, J. McMeeking, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Ed.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford (1982), Vol. *3*, chapt. 22.2.
[194] J. Buckingham J. Macintyre (Ed.): *Dictionary of Organometallic Compounds*, Chapman and Hall, London (1984), and supplements each year.
[195] Das Interesse an diesem Gebiet geht aus der Tatsache hervor, dass soeben ein Artikel über Reduktionen mit niedervalenten Metallkomplexen erschien und eine Übersicht über Kupplungen mit niedervalenten Titanreagentien im Druck ist: J.-M. Pons, M. Santelli, *Tetrahedron 44* (1988) 4295; J.E. McMurry, *Chem. Rev. 89* (1989), im Druck.

Chimia 43 (1989) 50–52
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Selenometallato-Komplexe $[(Ph_3P)_3Au_2WSe_4]\cdot DMF$ (mit 4fach koordiniertem Au^I), $(Me_4N)_3[Cu_3Cl_4MoOSe_3]$ und $[(Ph_3P)_3Cu_3ClMoSe_4]$ und strukturelle Unterschiede gegenüber Thiometallato-Komplexen**

Achim Müller*, Ulf Wienböker und Michael Penk

Abstract: The preparation and X-ray structure analysis of the coordination compounds $[(Ph_3P)_3Au_2WSe_4]\cdot DMF$ (**1**, DMF = N,N-dimethylformamide) – an example for a complex with tetrahedrally coordinated Au^I –, $(Me_4N)_3[Cu_3Cl_4MoOSe_3]$ (**2**), and $[(Ph_3P)_3Cu_3ClMoSe_4]$ (**3**) are reported. The crystal structure of $(Ph_4P)_2WSe_4$ (**4**) is reported, too.

Während zahlreiche Thiometallato-Komplexe bekannt sind[1], ist die Kenntnis von Selenometallato-Komplexen noch spärlich. Im folgenden berichten wir über die Synthese und Strukturanalyse der Titelverbindungen **1**–**4** (vgl. *Abstract*).

Die Strukturen der Selenometallato-Komplexe in den Verbindungen **1** bis **3** und des Anions $WSe_4^{2\ominus}$ in **4** sind in Fig. 1 bis 4 dargestellt (vgl. auch Tabelle 1).

Die Komplexe enthalten die Selenometallat-Einheiten $MSe_4^{2\ominus}$ oder $MoOSe_3^{2\ominus}$ mit schwach verzerrt tetraedrisch koordiniertem M (M = Mo, W). Die Cu- und Au-Atome sind drei- oder vierfach koordiniert, wobei eine Koordination am Au^I wie in **1** äusserst selten ist[2].

Bei den vergleichbaren Thiowolframato-Verbindungen $[(R_3P)_2Au_2WS_4]$[3] wird die hohe Koordinationszahl 4 für Gold jedoch bemerkenswerterweise nicht erreicht. Der neue Komplex **1** besitzt aber die gleiche Clusterstruktur wie die Silberverbindungen $[(Ph_3P)_3Ag_2WSe_4]\cdot 0.8CH_2Cl_2$[4] und $[(Ph_3P)_3Ag_2MoS_4]\cdot 0.8CH_2Cl_2$[5].

In **1** sind die beiden Au-Atome und das W-Atom nahezu linear angeordnet mit einem Au-W-Au-Winkel von 178.6(2)° und erwartungsgemäss mit zwei deutlich verschiedenen Au-W-Abständen (285.4(5) und 313.8(5)pm). Au1 ist verzerrt tetraedrisch (Bindungswinkel 92.3(3) – 126.1(8)°) und Au2 verzerrt trigonal-planar (Bindungswinkel 102.8(3) – 129.0(5)°) umgeben (vgl. Fig. 1).

Das Anion in **2** unterscheidet sich signifikant (vgl. Fig. 2) von der Thioverbindung $[Cu_3Cl_3MoOS_3]^{2\ominus}$[4] durch ein zusätzliches, an Cu2 gebundenes Cl-Atom. In den beiden Spezies liegt ein Kubus ohne die achte Ecke vor. Im Kristallverband befindet sich das Anion auf einer Spiegelebene.

Der Komplex **3** hat die gleiche Struktur (vgl. Fig. 3) wie $[(Ph_3P)_3Cu_3ClMoS_4]$[6].

Das Ion $WSe_4^{2\ominus}$ liegt in **4** in Form eines geringfügig verzerrten Tetraeders vor (vgl. Fig. 4; zur Kristallstruktur von $(NH_4)_2WSe_4$ siehe Ref.[7]).

Die Untersuchungen zeigen, dass Selenometallato-Liganden die Koordinationseigenschaften von Koordinationszentren anders beeinflussen als Thiometallato-Liganden (Tendenz zur Erhöhung der Koordinationszahl). Der Grund dafür ist sicherlich in den deutlich kleineren HOMO-LUMO-Separationen sowie in der Destabilisierung des HOMO-Niveaus bei den Seleno-Anionen im Vergleich zu den Thio-Anionen zu sehen (Chalkogen (S, Se)metallato-Liganden sind starke σ-Acceptorliganden)[8].

Experimentelles

Arbeitsvorschriften: Alle Reaktionen werden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Es werden über Molekularsieb getrocknete und entgaste Lösungsmittel in p.a.-Qualität verwendet.

1: Zur Lösung von 0.11 g (0.35 mmol) $AuCl_3\cdot 2H_2O$ und 1.05 g (4.00 mmol) Triphenylphosphan in 20 mL *N,N*-Dimethylformamid (DMF) werden 0.59 g (0.50 mmol) $(Ph_4P)_2WSe_4$ (s.u.) gegeben. Nach 3 min inten-

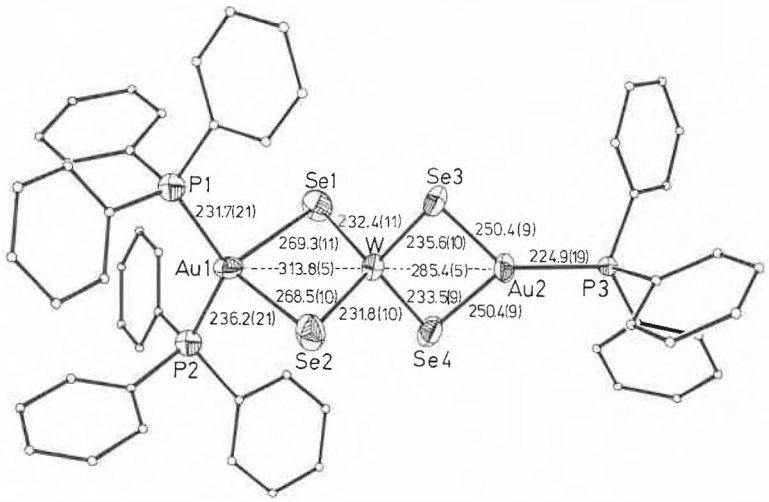


Fig. 1. Struktur des Komplexes $[(Ph_3P)_3Au_2WSe_4]$ (ohne H-Atome) in Kristallen von **1** *mit interatomaren Abständen [pm]. Ausgewählte Bindungswinkel [°]:*

Se1-W-Se2	113.3(4)	Se1-W-Se3	107.1(4)	Se1-W-Se4	108.3(3)	Se2-W-Se3	107.8(3)
Se2-W-Se4	107.3(4)	Se3-W-Se4	113.1(3)	Se1-Au1-Se2	92.3(3)	Se1-Au1-P1	100.9(6)
Se1-Au1-P2	113.0(6)	Se2-Au1-P1	115.5(6)	Se2-Au1-P2	104.1(6)	P1-Au1-P2	126.1(8)
Se3-Au2-Se4	102.8(3)	Se3-Au2-P3	129.0(5)	Se4-Au2-P3	128.1(5)	Au1-Se1-W	77.1(3)
Au1-Se2-W	77.3(3)	W-Se3-Au2	71.8(2)	W-Se4-Au2	72.2(3)		

* *Korrespondenz:* Prof. Dr. A. Müller
Anorganische Chemie 1
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1
(Bundesrepublik Deutschland)

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Für experimentelle Mitarbeit danken wir Herrn *K. Hovemeier*.

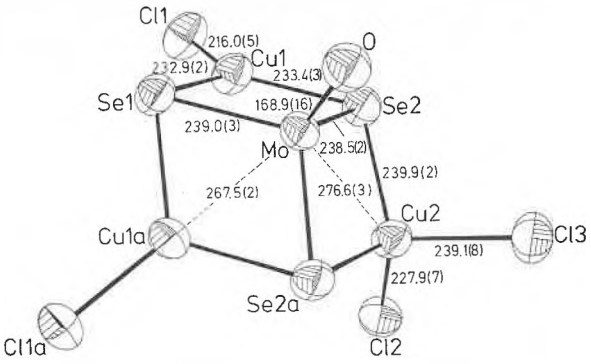


Fig. 2. Struktur des Anions $[Cu_3Cl_4MoOSe_3]^{3\ominus}$ in Kristallen von **2** *mit interatomaren Abständen ([pm]; Symmetrieoperation a: x, 0.5 − y, z). Bindungswinkel [°]:*

Se1-Mo-Se2	109.0(1)	Se2-Mo-Se2a	109.2(1)	Se1-Mo-O	109.3(5)	Se2-Mo-O	110.2(3)
Se1-Cu1-Se2	112.9(1)	Se1-Cu1-Cl1	123.1(2)	Se2-Cu1-Cl1	123.9(2)	Se2-Cu2-Se2a	108.3(1)
Se2-Cu2-Cl2	114.8(1)	Se2-Cu2-Cl3	104.4(1)	Cl2-Cu2-Cl3	109.1(3)	Mo-Se1-Cu1	69.0(1)
Cu1-Se1-Cu1a	108.7(1)	Mo-Se2-Cu1	69.0(1)	Mo-Se2-Cu2	70.7(1)	Cu1-Se2-Cu2	115.3(1)

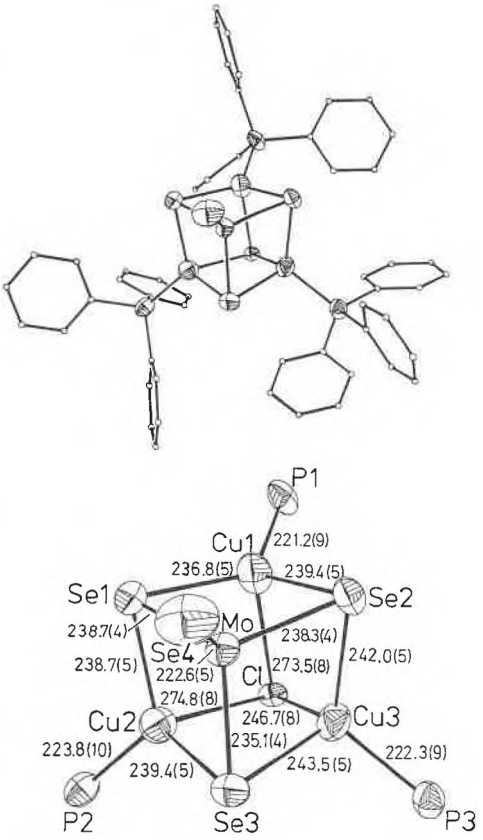


Fig. 3. a) Struktur des Komplexes $[(Ph_3P)_3Cu_3ClMoSe_4]$ (ohne H-Atome) in Kristallen von **3**. *– b) Darstellung der $\{Cu_3MoSe_4ClP_3\}$-Einheit mit interatomaren Abständen [pm]. Ausgewählte Bindungswinkel [°]:*

Se1-Mo-Se2	108.5(2)	Se1-Mo-Se3	109.6(2)	Se1-Mo-Se4	111.4(2)	Se2-Mo-Se3	108.1(2)
Se2-Mo-Se4	109.9(2)	Se3-Mo-Se4	109.3(2)	Se1-Cu1-Se2	108.7(2)	Se1-Cu1-Cl	97.4(2)
Se1-Cu1-P1	126.9(3)	Se2-Cu1-Cl	97.8(2)	Se2-Cu1-P1	117.0(3)	Cl-Cu1-P1	101.4(3)
Se1-Cu2-Se3	108.1(2)	Se1-Cu2-Cl	96.6(2)	Se1-Cu2-P2	122.1(3)	Se3-Cu2-Cl	96.1(2)
Se3-Cu2-P2	120.0(3)	Cl-Cu2-P2	107.6(3)	Se2-Cu3-Se3	104.3(2)	Se2-Cu3-Cl	104.8(2)
Se2-Cu3-P3	124.3(3)	Se3-Cu3-Cl	102.9(2)	Se3-Cu3-P3	112.1(3)	Cl-Cu3-P3	106.3(3)
Mo-Se1-Cu1	70.2(1)	Mo-Se1-Cu2	70.0(1)	Cu1-Se1-Cu2	87.2(2)	Mo-Se2-Cu1	69.9(1)
Mo-Se2-Cu3	70.5(1)	Cu1-Se2-Cu3	80.2(2)	Mo-Se3-Cu2	70.5(1)	Mo-Se3-Cu3	70.8(1)
Cu2-Se3-Cu3	81.8(2)	Cu1-Cl-Cu2	73.4(2)	Cu1-Cl-Cu3	72.9(2)	Cu2-Cl-Cu3	74.4(2)

sivem Rühren wird filtriert, mit 20 mL *n*-Hexan/Aceton (2:1) überschichtet und bei 5 °C etwa 1 Woche stehengelassen. Die ausgefallenen hellroten Kristalle werden abfiltriert, mit Toluol, Methanol und Diethylether gewaschen und schliesslich i. Vak. über Kieselgel getrocknet. Ausbeute: 0.3 g.

2: Ein Gemisch aus 0.37 g (0.70 mmol) $(Me_4N)_2MoOSe_3$ (s. u.) und 40 mL DMF wird 1 min intensiv gerührt und mit einer Lösung von 0.05 g (0.30 mmol) $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$ und 0.16 g (0.60 mmol) Triphenylphosphan in 15 mL Dichlormethan versetzt. Nach 10 min intensivem Rühren wird filtriert und mit 50 mL *n*-Pentan/Aceton (2:1) überschichtet. Nach etwa 4 Wochen (5 °C) wird das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Toluol und Diethylether gewaschen und i. Vak. über Kieselgel getrocknet. Ausbeute: 0.1 g.

3: Ein Gemisch aus 0.55 g (0.50 mmol) $(Ph_4P)_2MoSe_4$ (s. u.) und 20 mL DMF wird 20 s intensiv gerührt und sodann mit einer Lösung von 0.07 g (0.50 mmol) $CuCl_2$ (wasserfrei) und 0.52 g (2.00 mmol) Triphenylphosphan in 30 mL eines DMF/Dichlormethan-Gemisches (2:1) versetzt. Nach 10 min Rühren wird filtriert, mit 50 mL *n*-Pentan/Aceton (2:1) überschichtet und 10–14 d bei 5 °C stehengelassen. Die entstandenen schwarzen Kristalle werden abgesaugt, mit Toluol, Methanol sowie Diethylether gewaschen und i. Vak. über Kieselgel getrocknet. Ausbeute: 0.1 g.

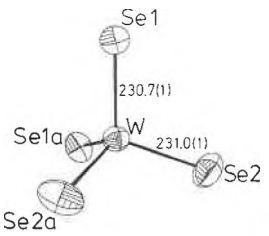


Fig. 4. Struktur des Anions $WSe_4^{2\ominus}$ in Kristallen von **4** *mit Bindungslängen ([pm]; Symmetrieoperation a: $\bar{x}$, y, 0.5 − z). Bindungswinkel [°]:*

Se1-W-Se1a	110.3(1)	Se1-W-Se2	109.5(1)
Se1-W-Se2a	108.5(1)	Se2-W-Se2a	110.5(1)

Herstellung der Ausgangsverbindung $(Ph_4P)_2WSe_4$ **(4)**, $(Me_4N)_2MoOSe_3$ und $(Ph_4P)_2MoSe_4$ (Lit. bezüglich Herstellung und Eigenschaften der entsprechenden $NH_4^{\oplus}$- bzw. $Cs^{\oplus}$-Salze siehe Ref.[1c]).

4: Zur Lösung von 5.03 g (12.00 mmol) Ph_4PBr in 150 mL Wasser lässt man eine Lösung von 3.11 g (6.00 mmol) $(NH_4)_2WSe_4$ in 150 mL Wasser tropfen. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und am Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet. Nach Umkristallisieren aus DMF werden hellrote Kristalle erhalten.

$(Me_4N)_2MoOSe_3$: Durch ein auf 0 °C gekühltes Gemisch aus 10 g (41.3 mmol) $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ und 60 mL einer gesättigten wässrigen Ammoniak-Lösung wird unter Rühren etwa 8 h ein H_2Se/N_2-Strom[9] geleitet (Kontrolle des Reaktionsprodukts mittels Festkörper-IR-Spektrum). Anschliessend lässt man eine Lösung von 9.06 g (82.6 mmol) Me_4NCl in 20 mL Wasser zutropfen. Nach 2 d Stehenlassen bei 5 °C wird das rote Produkt abgesaugt, mit Toluol und Diethylether gewaschen und i. Vak. über Kieselgel getrocknet.

$(Ph_4P)_2MoSe_4$: Herstellung analog zu der von $(Me_4N)_2MoOSe_3$, jedoch **4** d H_2Se/N_2-Einleitdauer und Fällung des Reaktionsprodukts mit einer Lösung von 31.0 g (82.6 mmol) Ph_4PCl in 100 mL Wasser.

Einige charakteristische Schwingungsbanden [cm^{-1}] (Int.) der Selenometallato-Liganden (ν(MSe)) in den IR- (CsI-Presslinge; oberhalb von 300 cm^{-1}) und Raman-Spektren (λ_e = 647.1 nm):

1: IR: 300 (m) cm^{-1}; Raman 302 (m), 273 (vs) cm^{-1}.

2: IR: 910 (s) (ν(MoO)), 340/329 (m) cm^{-1}; Raman 348 (m), 270 (vs) cm^{-1}.

3: IR: 385 (m), 329 (m) cm^{-1}; Raman 384 (m), 330 (m), 265 (vs) cm^{-1}.

Tabelle 1. Kristalldaten, Mess-[a]) und Verfeinerungsparameter[b]) der Verbindungen **1**–**4**.

Verbindung	**1**	**2**	**3**	**4**
Summenformel	$Au_2C_{57}H_{52}NOP_3Se_4W$	$C_{12}Cl_4Cu_3H_{36}MoN_3OSe_3$	$C_{54}ClCu_3H_{45}MoP_3Se_4$	$C_{48}H_{40}P_2Se_4W$
Molmasse [g mol^{-1}]	1753.6	903.7	1424.7	1178.5
Kristalldimensionen [mm]	0.25 × 0.10 × 0.05	0.20 × 0.20 × 0.15	0.30 × 0.25 × 0.20	0.30 × 0.20 × 0.20
Raumgruppe	$P2_1/c$	Pnma	$P2_12_12_1$	C2/c
a [pm]	1829.9(6)	919.3(2)	1301.7(4)	1123.1(2)
b [pm]	1723.6(6)	1350.1(3)	1793.0(7)	1967.9(3)
c [pm]	1791.5(6)	2268.6(5)	2281.4(9)	2039.0(3)
β [°]	93.66(3)			91.70(1)
V [10^6 pm^3]	5638.9	2815.9	5324.5	4504.6
Z	4	4	4	4
$\rho_{calc.}$ [g cm^{-3}]	2.07	2.13	1.78	1.74
μ(Mo-Kα) [cm^{-1}]	99.4	69.0	42.9	59.2
F(000) [Elektronen]	3288	1744	2784	2272
Strahlung	Mo-Kα, λ = 71.069 pm, Graphit-Monochromator			
Art der Messung	ω-Scan	ω-Scan	ω-Scan	ω-Scan
2Θ-Messbereich [°]	4.0–50.0	4.0–50.0	4.0–50.0	4.0–50.0
Reflexmessung	1° in ω symmetrisch um K$\alpha_{1,2}$-Maximum			
Messgeschwindigkeit [° min^{-1}]	2.9–29.3	2.6–29.3	2.9–29.3	2.9–29.3
Messzeitverhältnis Untergrund/Reflex	0.6	0.6	0.6	0.6
Messtemperatur [K]	294	294	294	294
Referenzreflexe	3 Reflexe nach jeweils 97 Reflexen			
Zahl der gemessenen Reflexe	10980	2977	5391	5239
Zahl der unabhängigen Reflexe ($F_o > 3.92\sigma(F_o)$)	2641	1433	2450	2752
Zahl der Variablen	200[c])	94	218	81
$R = \Sigma\|\|F_o\| - \|F_c\|\|/\Sigma\|F_o\|$	0.141	0.068	0.092[d])	0.055
$R_w = \{\Sigma w(\|F_o\| - \|F_c\|)^2/\Sigma w\|F_o\|^2\}^{1/2}$	0.108	0.063	0.072	0.053
g[e])	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002

[a]) Syntex $P2_1$-Diffraktometer; empirische Absorptionskorrektur für alle Verbindungen.
[b]) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein, Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53686, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[c]) Die P-Atome wurden isotrop verfeinert.
[d]) Ergebnis der η-Verfeinerung: η = 0.97(9) (nach: D. Rogers, *Acta Crystallogr. A37* (1981) 734).
[e]) $1/w = \sigma^2(F_o) + gF_o^2$.

Eingegangen am 31. Januar 1989 [FC 160]

[1] a) A. Müller, *Polyhedron 5* (1986) 323; b) A. Müller, E. Diemann, in G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty (Ed.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, Oxford (1987), p. 559–578; c) A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem. 93* (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20* (1981) 934.
[2] F.A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Wiley-Interscience, New York (1988).
[3] J.C. Huffman, R.S. Roth, A.R. Siedle, *J. Am. Chem. Soc. 98* (1976) 4340; vgl. auch R.G. Pritchard, L.S. Moore, R.V. Parish, C.A. McAuliffe, B. Beagley, *Acta Crystallogr. C44* (1988) 2022.
[4] a) A. Müller, U. Schimanski, J. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta 76* (1983) L245; b) A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, M. Penk, K. Nieradzik, M. Dartmann, E. Krickemeyer, J. Schimanski, C. Römer, M. Römer, H. Dornfeld, U. Wienböker, W. Hellmann, M. Zimmermann, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
[5] A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta 69* (1983) 5.
[6] A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1980) 91.
[7] A. Müller, B. Krebs, H. Beyer, *Z. Naturforsch. B23* (1968) 1537.
[8] R. Jostes, A. Müller, *J. Mol. Struct. (Theochem) 164* (1988) 211.
[9] H_2Se wurde aus Al_2Se_3 und Salzsäure erzeugt und mit N_2 als Trägergas (in grossem Überschuss) eingesetzt.

Chimia 43 (1989) 52–54
© *Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293*

Photodecomposition of Rhodamine 6G in Chlorinated Solvents**

Rivka Zusman, Renata Reisfeld*, and Moris Eisen#

Abstract: Rhodamine 6G (Rh6G) dissolved in trichloromethane or 1,2-dichloroethane undergoes a spectral change when exposed to light. The resulting new molecule «Rh-N» is shown by NMR spectra and mass spectrometry to be deficient in two ethyl groups adjacent to the amino groups (cf. Fig. 3).

Rhodamine 6G (Rh6G) in ethanol is used widely as the active medium in dye lasers. Its fundamental properties have been studied a great deal and reported in a large number of publications[1] and references therein.

Recently an extensive study of the dynamical behaviour of various rhodamine dyes has been carried out by continuous and time-resolved spectroscopy and some of the pathways of the activation were attributed to formation of charge transfer complexes[2].

In a preceding investigation[1] we detected a peculiar behaviour of Rh6G when dissolved in chloroform and 1,2-dichloroethane and since these solvents are used for preparation of polymers incorporating Rh6G for luminescent solar concentrators[3] an additional study of the behaviour was needed.

Experimental

The following materials were used: rhodamine 6G chloride (Eastman Kodak Co.) and analytical grade methanol, ethanol, chloroform and 1,2-dichloroethane (Frutarom).

A series of solutions of Rh6G of concentrations varying from 10^{-6} to 10^{-4} M were prepared in the above solvents.

The absorption spectra were measured using a Perkin-Elmer Lambda 5 double beam spectrometer. The measurements were performed at room temperature.

The fluorescence spectra were measured on a commercial SLM 4800C spectrofluorimeter which provides corrected emission spectra. The fluorescence lifetimes were obtained using the same apparatus with a phase-shift attachment. This attachment only allows measurement of lifetimes exhibiting exponential behaviour.

The ^{1}H- and ^{13}C-NMR spectra were recorded on Bruker WP-200 and WP-300 instruments. Mass spectrometry was performed using a Varian MAT-311 instrument.

The crystals formed when a saturated solution of Rh6G in 1,2-dichloroethane was exposed to light indoors for one month were redissolved in methanol and in chloroform. We refer to those crystals as Rh-N: *m.p.* 264–265 °C; 200 MHz ^{1}H-NMR (CD_3OD): δ 0.871 (3 H, t, J = 7.1 Hz), 2.024 (3 H, s), 3.890 (2 H, 9, J = 7.1

* *Correspondence:* Prof. Dr. R. Reisfeld
Department of Inorganic and Analytical Chemistry
(Enrique Berman Professor of Solar Energy)
The Hebrew University
91904 Jerusalem (Israel)

Department of Organic Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem.

** *Acknowledgement:* These studies were supported by the Krupp Foundation.

Hz), 6.738 (2 H, s), 6.748 (2 H, m), 7.337 (1 H, dd, $J = 2.0$, 3.3 Hz), 7.732 (2 H, m), 8.202 (1 H, dd, $J = 2.0$, 3.3 Hz); 50.32 MHz $^{13}C\{H\}$-NMR (CD_3OD): δ 14, 17.3, 62.6, 98.4, 115.3, 126.3, 131.3, 131.8, 132.1, 132.5, 134.1, 135.3, 158.6, 160.3, 167; MS (70 eV): *m/z*. 422 (M^+), 387 $(C_{24}H_{23}N_2O_3)^{\cdot+}$, 359 $(C_{22}H_{19}N_2O_3)^+$, 327 $(C_{22}H_{15}O_3)^{\cdot+}$, 315 $(C_{21}H_{19}N_2O)^{\cdot+}$, 300 $(C_{20}H_{16}N_2O)^+$, 298 $(C_{20}H_{14}N_2O)^{\cdot+}$, 194 $(C_{13}H_8NO)^+$, 156 $(C_{10}H_6NO)^{\cdot+}$, rest of fragments: 149, 64, 44, 38, 36, 29, 28.

Fig. 1 presents the absorption spectra of Rh6G and its photodecomposition product «Rh-N», respectively: curve 1 is the normal absorption spectrum of Rh6G in methanol, curve 2 is the absorption spectrum of Rh-N in methanol and curve 3 of Rh-N in chloroform. The main maxima of curves 2 and 3 coincide, however, an additional peak is observed around $\lambda = 470$ nm due to aggregates in $CHCl_3$ solution ($c \approx 10^{-6}$ M)[4]. Fig. 2 shows the corresponding emission spectra.

The absorption spectra of Rh-N are similar to those observed previously[2] for Rh-A which is similar in structure to Rh6G without ethyl on the two amino groups and without the two methyl groups in the 3,7-positions (see Fig. 3 for the corresponding formulae). The hypsochromic effect can be attributed to the disappearance of the two *N*-ethyl substituents. There is no change in the absorption spectra due to the methyl groups at the aromatic rings.

Comparing the absorption and emission spectra of Rh-N with the spectra of Rh-A[2] brought us to the conclusion that the *N,N'*-ethyl groups of the secondary bisamine are replaced by hydrogen as a result of a photochemical process the mechanism of which is still to be clarified. These results are different from those obtained by *Davie* et al.[5] where thermal degradation of rhodamine 6G hydrochloride resulted first in the loss of the ethyl group from the ethyl carboxylate constituent whereas in our case the ethyl group from the ethyl amino constituent is lost first.

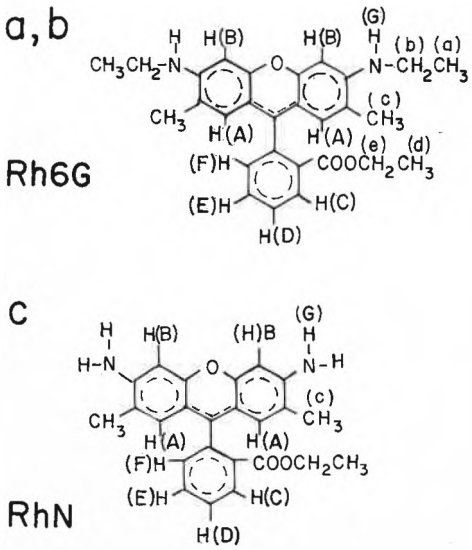


Fig. 3. Structure of Rh6G (a,b) and Rh-N (c). See also Fig. 4.

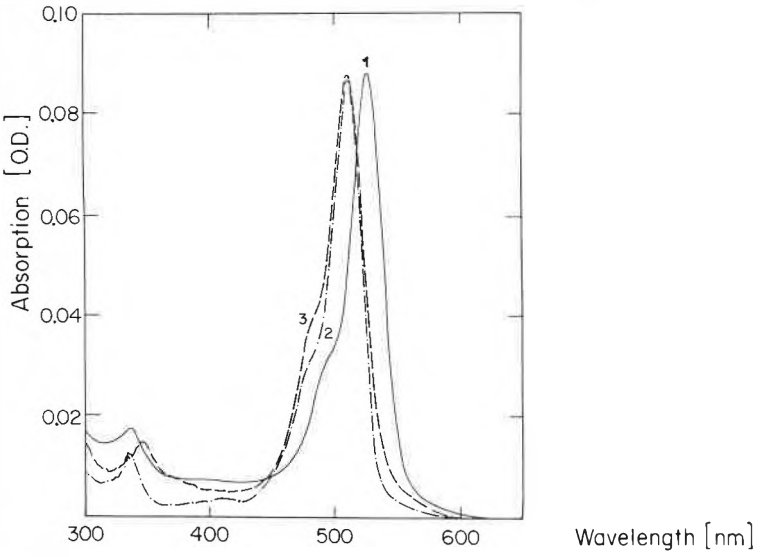


Fig. 1. Absorption spectra. Curve 1: Rh6G in methanol; curve 2: Rh-N in methanol; curve 3: Rh-N in chloroform.

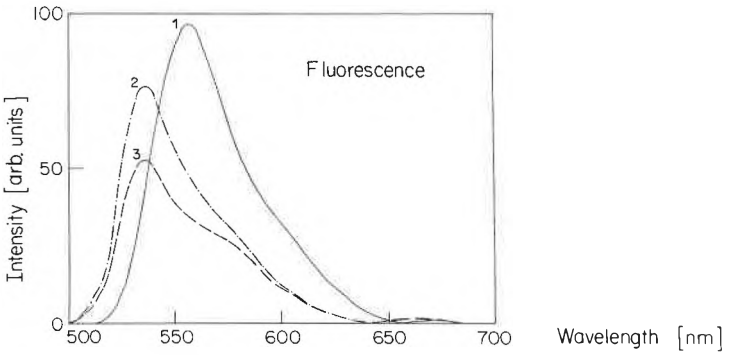


Fig. 2. Emission spectra. Curve 1: Rh6G in methanol; curve 2: Rh-N in methanol; curve 3: Rh-N in chloroform.

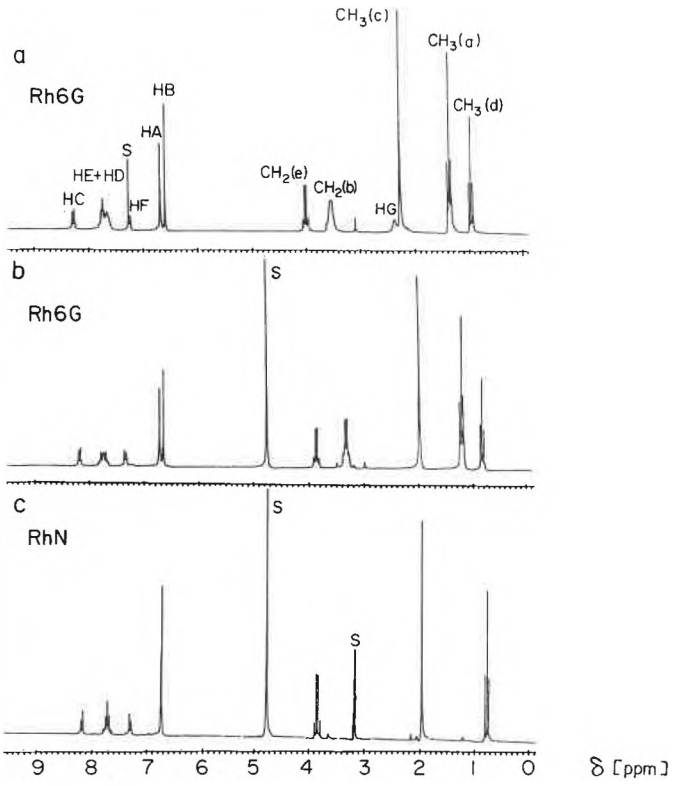


Fig. 4. ^{1}H-NMR spectra. (a) Rh6G deuterated chloroform; (b) Rh6G in deuterated methanol; (c) Rh-N in deuterated methanol.

Fig. 4 presents (a) the ^{1}H-NMR spectrum of Rh6G in deuterated chloroform (for assignment see Fig. 3) which is consistent with the spectrum reported previously by *Abramov* et al.[6]. Comparison of the NMR spectra of Rh6G and Rh-N in deuterated methanol (b and c) shows the absence of the two ethyl groups attached to nitrogen and a displacement of the chemical shift of proton H_B which comes very close to the proton H_A by a very small difference due to the missing ethyl groups making the new rhodamine more electrophilic as compared to the original Rh6G. In the last two spectra almost all the amino protons have been exchanged by the deuterium of the solvent in contrast to the first spectrum which was measured in $CDCl_3$. The amino protons appear as a multiplet at $\delta = 2.1$ and also the N–CH_2 signal is a multiplet at $\delta = 3.4$ due to the existence of *cis* and *trans* configurations in Rh6G[6].

The ^{13}C-NMR spectrum of the product is in good agreement with the proton spectrum where the signals corresponding to the *N*-ethyl groups in Rh6G are absent (in rhodamine they are found at 17 and 40 ppm for the CH_3 and CH_2 groups, respectively). The rest of the spectrum is the same as for Rh6G but again with the discrepancy of the chemical shifts which here are downfield due to the ethyl effect (see discussion above on absorption spectra).

Table 1. Absorption and emission maxima, lifetimes and quantum efficiencies of Rh6G and Rh-N ($c \approx 10^{-6}$ M).

Dye	Solvent	Absorption λ [nm]	Emission λ [nm]	Lifetime [s]	Quantum Efficiency [%]
Rh6G	MeOH	527	557	3.95	98
	$CHCl_3$	530	557	3.40	95
RhEA	MeOH	530 ± 10	580 ± 20	3.96	≈ 100
Rh-N	MeOH	512	536	3.90	75
	$CHCl_3$	511	536	3.40	45
Rh-A	EtOH	510 ± 10	560 ± 20	3.85	

Table 1 presents the absorption and emission maxima, lifetimes and quantum efficiencies of Rh6G and Rh-N at concentration $\approx 10^{-6}$ M as compared to RhEA and Rh-A[2].

The photodecomposition of Rh6G in chlorinated solvents is energetically favourable since the steric hindrance is prevented in the new material[7].

Received: February 24, 1989 [FC 161]

[1] R. Reisfeld, R. Zusman, Y. Cohen, M. Eyal, *Chem. Phys. Lett. 147* (1988) 142.
[2] M. Vogel, W. Rettig, R. Sens, K.H. Drexhage, *Chem. Phys. Lett. 147* (1988) 452.
[3] R. Reisfeld, M. Eyal, V. Chernyak, R. Zusman, *Sol. Energy Mater. 17* (1988) 439.
[4] L.V. Levshin, A.M. Saletskii, V.I. Yuzhakov, *Zh. Strukt. Khim. 26* (1985) 95; translation to English: *J. Struct. Chem. USSR 26* (1986) 913.
[5] E. Davie, J.H. Morris, W.E. Smith, *Org. Mass Spectrom. 9* (1974) 763.
[6] A.F. Abramov, S.S. Anufrik, G.R. Gineviz, W.A. Mostovnikov, A.N. Rubin, *Zh. Prikl. Spektrosk. 26* (1977) 1017.
[7] We are grateful to Dr. G. Seybold, BASF Aktiengesellschaft, D–6700 Ludwigshafen, for his suggestions on this point.

Chimia 43 (1989) 54–56
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Herstellung und Reaktion von Gliedern der Hollandit-Gruppe $M_xMn_8O_{16}$ (M = K, Rb, Cs, Ca, Sr, Pb; x = 1 und M = Na; x = 1.9)**

Rudolf Giovanoli* und Markus Faller

Abstract: Hollandite, cryptomelane, manjiroite, and coronadite were synthesized by hydrothermal methods at 500 °C and 2 kbar in order to determine their unit cell dimensions and analytical composition from fully crystalline samples. Analyses, X-ray diffraction, and electron microscopy have shown that the tunnel structure accommodates 1 K, Rb, Cs, Ca, Sr, or Pb but ca. 2 Na per unit Mn_8O_{16}. Crystalline samples show no conceivable ion exchange nor are they attacked by concentrated nitric acid at room temperature. Finely divided cryptomelane, however, is attacked by conc. HNO_3. The unit cell dimensions as well as the relations between ionic radius of the tunnel ion, symmetry, and composition are discussed.

Ein weitverbreitetes kaliumhaltiges Manganmineral wurde 1942 von *Richmond* und *Fleischer*[1] «Cryptomelane» benannt. Es gehört zur Hollandit-Gruppe mit der allgemeinen Formel $M_{1...2}Mn_8O_{16}$, zu der neben dem Mineral Hollandit (M = Ba) auch Manjiroit (M = Na) und Coronadit ($M = Pb^{II}$) gehören. Neben der tetragonalen Modifikation, die in der Raumgruppe I 4/m mit $a_0 = 9.82$ Å und $c_0 = 2.86$ Å kristallisiert, soll es auch eine monokline Form geben[2]. Letztere enthält jedoch neben Kalium noch Barium eingebaut. Die Hollandit-Struktur wurde von *Byström* und *Byström*[3] mit Einkristall-Röntgenmethoden aufgeklärt. Es handelt sich dabei um eine Tunnelstruktur, deren Wände aus kantenverknüpften MnO_6-Oktaeder-Doppelketten aufgebaut sind, die über Ecken mit den anderen Doppelsträngen verknüpft werden, so dass Tunnel entstehen, in denen grosse Kationen sitzen können.

Immer wieder wurde über Ionenaustauscheigenschaften des Kryptomelans berichtet[4, 5]. Die untersuchten Proben waren jedoch immer feinteilig und schlecht charakterisiert.

Die Synthese kristalliner Produkte sollte diese Probleme klären.

Experimentelles

In Goldröhrchen von 5 cm Länge und 5 mm Durchmesser wurden Gemische aus 35 mg γ-MnOOH, 250 mg Kaliumchlorat, 400 µL Wasser und 0.7 µL 0.5 M Kaliumchlorid-Lösung eingeschweisst. Für die Versuche mit Na, Rb, Cs, Ca, Sr und Mg wurden die Perchlorate und die entsprechenden Chloride verwendet. Der Versuch mit Pb wurde chloridfrei mit γ-MnOOH und Bleinitrat ausgeführt. Die Reaktion wurde eine Woche bei 500 °C und 2 kbar in einem Autoklaven durchgeführt. – Ein feinteiliger Kryptomelan wurde nach dem Verfahren von *Guyard*[6], modifiziert von *Tsuji* und *Abe*[5], hergestellt.

Alle Präparate wurden mit üblichen Pulver-Röntgen- und elektronenmikroskopischen Verfahren untersucht, mit einer Guinier-ENRAF-Kamera Typ IV und einem Elektronenmikroskop Hitachi H-600-2 mit Mikroröntgenspektrometer Tracor-Northern TN-5402. Für Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstanten wurde Tief-Quarz (α-SiO_2) verwendet. Die Zusammensetzung der Produkte wurde nach Auflösung in HCl/H_2O_2 (2:1) durch Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt.

* *Korrespondenz:* Prof. Dr. R. Giovanoli
Laboratorium für Elektronenmikroskopie
Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie
Universität Bern
Freiestrasse 3, Postfach 140, CH–3000 Bern 9

** Für die Erlaubnis zur Benützung der Autoklaven des Mineralogisch-Petrographischen Instituts danken wir Prof. Dr. T. Peters.

Zur Prüfung des Verhaltens beim Ionenaustausch wurden die Proben 20 h mit 0.1 M Lösungen von K-, Rb-, Cs- oder Ba-Nitrat gerührt und mehrmals ausgewaschen. Zur Behandlung der Proben mit Säure wurde 1 g in konzentrierter Salpetersäure ($\rho = 1.4$ g cm^{-3}) aufgeschlämmt und mit dieser Aufschlämmung eine Extraktionssäule gefüllt. Es wurde mehrere Tage mit konzentrierter Salpetersäure (1 mL/h) eluiert[5].

Durch hydrothermale Umsetzungen konnten für M = Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr und Pb kristalline und ausser für Ca (das Produkt enthielt α-Mn_2O_3) auch reine Hollandit-Phasen synthetisiert werden. Für M = Mg entstand die Ilmenit-ähnliche Phase $MgMnO_3$. Während die meisten Glieder eine Zusammensetzung etwa gemäss der Formel $M_{1-1.3}Mn_8O_{16}$ aufwiesen, lag für M = Na die Zusammensetzung $Na_{1.9}Mn_8O_{16}$ vor (siehe Tabelle 1). Die Verbindungen enthielten kein Kristallwasser. Die Produkte waren vollkristalline Nadeln von 1 bis 10 µm Länge und 0.1 bis 1 µm Breite (vgl. Fig. 2). Hingegen bildete der Kryptomelan, der durch Zusammenschütten schwefelsaurer Lösungen von Mangansulfat und Kaliumpermanganat bei 60 °C erhalten wurde, feine Nädelchen von 0.1 µm Länge und 0.01 µm Breite (Fig. 1). Die Röntgendiffraktogramme konnten je nach eingebautem Ion mit einer tetragonalen oder monoklinen Elementarzelle indiziert werden (Tabelle 1).

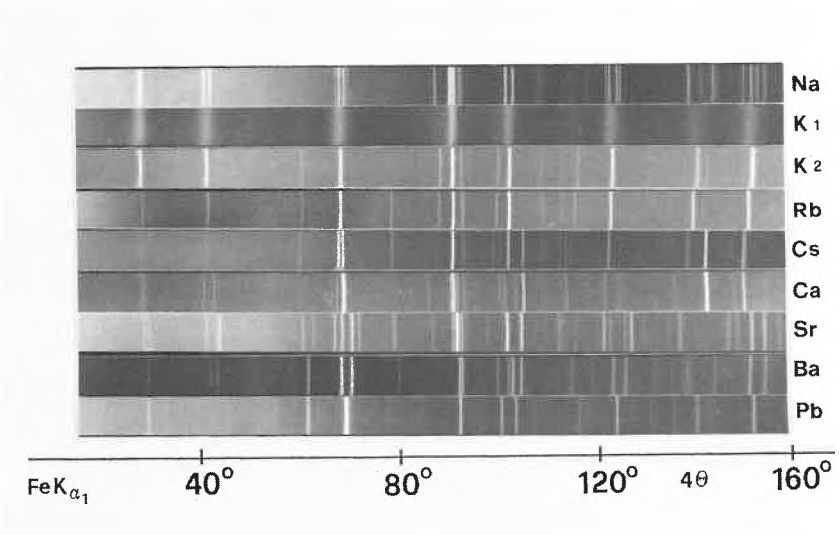


Fig. 3. Guinier-Röntgendiagramme der Syntheseprodukte. K1 = feinteiliger Kryptomelan (Fig. 1), K2 = vollkristalliner Kryptomelan (Fig. 2).

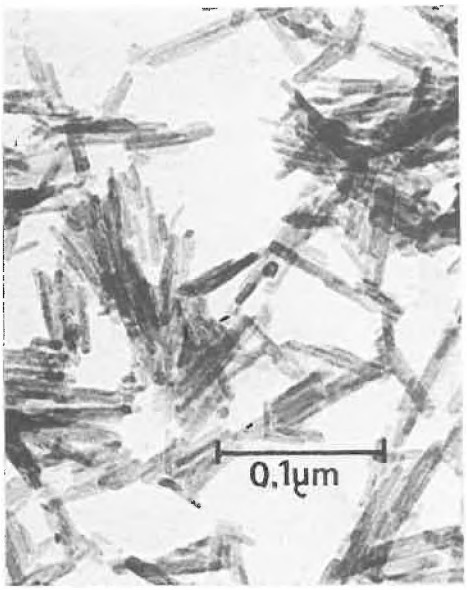


Fig. 1. Feinteiliger synthetischer Kryptomelan.

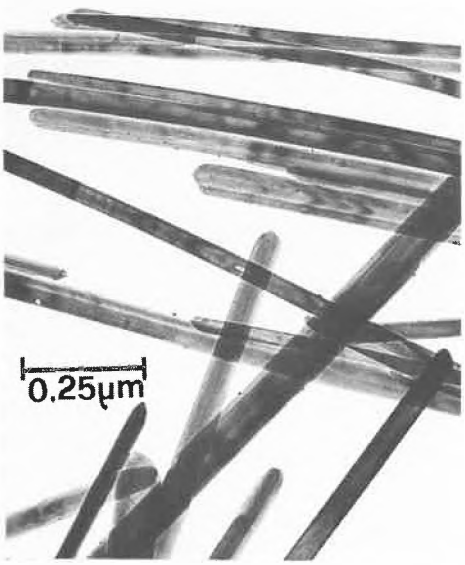


Fig. 2. Synthetischer Kryptomelan (vollkristallin).

Während an feinteiligen Kryptomelanen (z. B. dem nach dem Verfahren von *Guyard*[6] gefällten) die Aufnahme von Ionen beobachtet wurde[5], zeigten die kristallinen, durch Hydrothermalsynthese hergestellten Hollandit-Phasen keine Ionenaufnahme und auch keinen Ionenaustausch. Durch 200stündiges Einwirken von konzentrierter Salpetersäure in einer Extraktionssäule wurden die kristallinen Produkte nur an den Nadelenden angegriffen, wo dann auch Ionen, z. B. $Rb^{\oplus}$, aufgenommen werden konnten. Die feinteiligen Kryptomelane hingegen verloren den grössten Teil ihres K-Gehaltes.

Stabilität: Um Voraussagen über die Existenz einer Verbindung mit Hollandit-Struktur machen zu können, leiteten *Kesson* und *White*[8] einen Toleranzfaktor t_H (in Analogie zu t_P für die Perowskit-Struktur) aus geometrischen Überlegungen her. Unter der Voraussetzung, dass das Tunnel-Ion die Position 2(b) 0,1/2,0 besetzt, wo es von acht $O^{2\ominus}$ verzerrt kubisch koordiniert wird, gilt mit den Ionenradien r(M), r(Mn) und r(O):

$$t_H = \frac{\{[r(M) + r(O)]^2 - (1/2)[r(Mn) + r(O)]^2\}^{1/2}}{(3/2)^{1/2}\,[r(Mn) + r(O)]}$$

Tabelle 1. Zusammensetzung und Kristallgitterdaten der synthetischen Hollandit-Phasen $M_xMn_8O_{16}$.

Formel	Raumgruppe	a_0 [Å]	b_0 [Å]	c_0 [Å]	β [°]	V [Å^3]	Z	ρ_x [g cm^{-3}]
$Na_{1.9}Mn_8O_{16}$	I 2/m	9.902	2.860	9.537	90.93	270.08	1	4.56
$K_{1.0}Mn_8O_{16}$	I 4/m	9.768		2.843		271.29	1	4.50
$Rb_{1.05}Mn_8O_{16}$	I 4/m	9.841		2.848		275.80	1	4.70
$Cs_{0.8}Mn_8O_{16}$	I 4/m	9.930		2.850		281.04	1	4.89
$Ca_{0.8}Mn_8O_{16}$	I 2/m	10.104	2.846	9.665	91.47	277.82	1	4.40
$Sr_{0.72}Mn_8O_{16}$	I 2/m	10.117	2.854	9.529	91.97	274.97	1	4.73
$Ba_{1.0}Mn_8O_{16}$[a])		9.75	10.05	2.85		279.26	1	4.94
$Pb_{1.32}Mn_8O_{16}$	I 4/m	9.883		2.846		277.97	1	5.39

[a]) Werte eines Hollandits von *Giovanoli* und *Balmer*[7].

Tabelle 2. Ionenradien, Toleranzfaktoren t_H und Radienverhältnisse verschiedener Kationen.

Kation	Ionenradien[12] [Å] KZ = 6	KZ = 8	Toleranzfaktor t_H[a]) für KZ = 8	Radienverhältnisse[b]) r(Mn)/r(M) für KZ = 6
Na	1.02	1.18	0.91	0.53
K	1.38	1.51	1.07	0.39
Rb	1.52	1.61	1.12	0.36
Cs	1.67	1.74	1.18	0.33
Ag^I	1.15	1.28	0.96	0.47
Mg	0.72	0.89	0.76	0.78
Ca	1.00	1.12	0.87	0.56
Sr	1.18	1.26	0.95	0.47
Ba	1.35	1.42	1.02	0.41
Pb^{II}	1.19	1.29	0.95	0.47

[a]) $t_H = \frac{\{[r(M) + r(O)]^2 - (1/2)\,[r(Mn) + r(O)]^2\}^{1/2}}{(3/2)^{1/2}\,[r(Mn) + r(O)]}$; $r(O) = 1.40$ Å

[b]) Mit r(Mn) Mittelwert aus $r(Mn^{III}) = 0.645$ Å und $r(Mn)^{IV}) = 0.530$ Å

Für t_H-Werte zwischen 0.93 und 1.16 sollte die Hollandit-Struktur stabil sein. Theoretisch könnten daher die K-, Rb-, Ag-, Sr-, Ba- und Pb-Verbindung existieren, was durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt wird. Die t_H-Werte für die Na- und Ca-Verbindung liegen etwas unter dem Grenzwert, während der Wert für die Cs-Verbindung etwas darüber liegt (Tabelle 2). Die Grenzformel gilt allerdings nur für den Fall, dass das Tunnel-Ion acht $O^{2\ominus}$ als nächste Nachbarn hat. *Post* et al.[9] fanden, dass die kleinen $Na^{\oplus}$-Ionen in einem Kryptomelan der Zusammensetzung $(Na_{0.25}K_{0.94}Sr_{0.13}Ba_{0.1})(MnFeAl)_8(OOH)_{16}$ die Lage 2(a) 0,0,0 besetzen, auf der sie quadratisch-planar von vier $O^{2\ominus}$ umgeben sind. In dem von *Chang* und *Jansen*[10] synthetisierten Ag-Hollandit besetzen die kleinen $Ag^{\oplus}$-Ionen ebenfalls die Viererposition. LAZY PULVERIX-Berechnungen ergaben, dass die ionischeren $Na^{\oplus}$ in der synthetischen Na-Hollandit-Phase von acht $O^{2\ominus}$ umgeben werden[11]. Der t_H-Wert für einen theoretischen Mg-Hollandit liegt deutlich unterhalb des Grenzwertes und erklärt, warum diese Phase nicht gebildet wird.

Zusammensetzung: Um eine Vollbesetzung der Tunnel durch die M-Ionen zu erreichen, muss der Durchmesser des Tunnel-Ions kleiner oder gleich der Länge des *c*-Achsenabschnitts (bzw. *b*-Achsenabschnitts im monoklinen Fall) sein. Mit einem mittleren *c*-Achsenabschnitt von 2.86 Å ist dies nach Tabelle 2 bei einer Koordinationszahl von 8 für K, Rb und Cs nicht mehr möglich. Bei diesen Ionen träte bei einer Besetzung entsprechend der Formel $M_2Mn_8O_{16}$ eine starke Kation-Kation-Abstossung auf. Diese Tatsache erklärt die gefundene Halbbesetzung (MMn_8O_{16}) für diese Ionen. Allerdings scheint auch eine $^4/_3$-Besetzung möglich zu sein, wie die Strukturaufklärung von *Vicat* et al.[13] an $K_{1.33}Mn_8O_{16}$ zeigte. Die $K^{\oplus}$ sind innerhalb eines Tunnels in der Sequenz K-K-□ angeordnet. Dabei rücken die beiden benachbarten K-Ionen von ihrer Mittelposition in entgegengesetzte Richtungen voneinander weg, so dass die Repulsionskräfte ein Minimum erreichen. Die Na- und Ag^{I}-Ionen dagegen sind klein genug, um alle Tunnelpositionen ohne grössere gegenseitige Behinderung zu besetzen. In der Tat stimmen die gefundenen Zusammensetzungen der synthetischen Verbindungen mit den Formeln $Na_{1.9}Mn_8O_{16}$ und $Ag_{1.8}Mn_8O_{16}$[10] gut mit diesen Überlegungen überein. Alle zweiwertigen Kationen könnten aus Raumerfüllungsgründen – vielleicht mit Ausnahme von $Ba^{2\oplus}$ – eine Vollbesetzung der Elementarzelle erreichen, was jedoch bisher in keinem Fall beobachtet wurde. Dafür kann man wohl die höhere Ladung und damit die erhöhte gegenseitige Abstossung der zweiwertigen Ionen verantwortlich machen.

Monokline Verzerrung: Die ideale Hollandit-Struktur sollte eine tetragonale Symmetrie zeigen. In vielen Fällen tritt jedoch eine monokline Verzerrung auf, die nach *Post* et al.[9] eintreten soll, wenn das Radienverhältnis $r(Mn)/r(M) \geq 0.48$ (r für KZ = 6) wird. Nach Tabelle 2 sollten die Na- und Ca-Verbindung die monokline Verzerrung der tetragonalen Struktur aufweisen. Tatsächlich konnte bei diesen Verbindungen eine Symmetrieerniedrigung gefunden werden. Die Sr-Verbindung war trotz des Wertes von 0.47 monoklin verzerrt.

Elementarzellvolumen: Ein Vergleich der Elementarzellvolumina zeigt, dass diese mit der Grösse der Ionenradien zunehmen. Auffällig ist besonders, dass die Verbindungen mit zweiwertigen Kationen im allgemeinen ein grösseres Zellvolumen als die K-Verbindung haben, obwohl sie alle einen kleineren Ionenradius besitzen. Nach *Cheary*[14] ist die Grösse der Tunnel nicht allein von den Tunnel-Ionen abhängig, sondern wird vielmehr vom Oktaeder-Ion bestimmt. Und zwar nimmt das Zellvolumen mit der Grösse des Abstands Oktaederion–O zu. Die Verbindungen mit zweiwertigen Tunnelionen wie z.B. $CaMn_2^{III}Mn_6^{IV}O_{16}$ enthalten pro Elementarzelle ein Mn^{III}-Ion mehr als Kryptomelan $KMn^{III}Mn_7^{IV}O_{16}$. Nun ist das Mn^{III}-Ion grösser als das Mn^{IV}-Ion. Dadurch werden auch die Tunnel grösser, was das grössere Zellvolumen bei Einbau zweiwertiger Ionen gegenüber dem der grösseren einwertigen Ionen plausibel macht.

Ionenaustausch: Nur feinteilige Hollandit-Phasen zeigten Ionenaustauschverhalten. Die kristallinen Hollandite verloren ihre Tunnel-Ionen durch extreme Säurebehandlung nur an den Nadelspitzen der einzelnen Kristallite. Die Entleerung der Tunnel war weder durch Protonen noch durch andere Ionen zu erreichen. Dies würde ja auch einen Mechanismus voraussetzen, bei dem durch Ionenleitung z.B. die $K^{\oplus}$ des Kryptomelans langsam aus den Tunnel diffundieren, während die $H_3O^{\oplus}$ oder andern Kationen von der anderen Seite eindringen. Theoretische Berechnungen[10] zur Klärung des Potentialverlaufs entlang der Tunnel ergaben, dass zum Durchtreten der Fläche des Sauerstoffkubus eine erhebliche Aktivierungsenergie aufgebracht werden müsste. Tatsächlich fanden *Strobel* et al.[15] an einem kristallinen Kryptomelan keine Ionenleitfähigkeit.

Über natürlich vorkommende Glieder dieser Verbindungsreihe und ihre Mischkristalle wird an anderer Stelle berichtet[16].

Eingegangen am 9. Dezember 1988 [FC 159]

[1] W.E. Richmond, M. Fleischer, *Am. Mineral. 27* (1942) 607.
[2] A. McL. Mathieson, A.D. Wadsley, *Am. Mineral. 35* (1950) 99.
[3] A.M. Byström, A. Byström, *Acta Crystallogr. 3* (1950) 146.
[4] B.L. Sreenivas, R. Roy, *Econ. Geol. 56* (1961) 198.
[5] M. Tsuji, M. Abe, *Solvent Extr. Ion. Exch. 2* (1984) 253.
[6] A. Guyard, *Bull. Soc. Chim. Fr. (S. 2) 1* (1864) 89.
[7] R. Giovanoli, B. Balmer, *Chimia 35* (1981) 53.
[8] S.E. Kesson, T.J. White, *J. Solid State Chem. 63* (1986) 122.
[9] J.E. Post, R.B. von Dreele, P.R. Buseck, *Acta Crystrallogr. B 38* (1982) 1056.
[10] F.M. Chang, M. Jansen, *Rev. Chim. Minér. 23* (1986) 48.
[11] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr. 10* (1977) 73.
[12] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A 32* (1976) 751.
[13] J. Vicat, E. Fanchon, P. Strobel, D. Tran Qui, *Acta Crystallogr. B 42* (1986) 162.
[14] R.W. Cheary, *Acta Crystallogr. B 42* (1986) 229.
[15] P. Strobel, J. Vicat, D. Tran Qui, *J. Solid State Chem. 55* (1984) 67.
[16] E.-A. Perseil, R. Giovanoli, *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 68* (1988) 113.

COLUMNA ANALYTICA

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.

Chimia 43 (1989) 57–61
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Prozesstaugliche optische Sensoren: Die FIPPS-Familie

In letzter Zeit sind häufig und zum Teil spektakulär aufgemachte Berichte über Sensoren und deren Möglichkeiten veröffentlicht worden, und der am Geschehen nicht direkt beteiligte Leser mag sich zuweilen fragen, warum denn diese Wunderwerke der analytischen Technik nicht schleunigst allüberall zum industriellen Einsatz gelangen.

Tatsache ist allerdings, dass in der chemischen Industrie zur Prozess-Steuerung vorwiegend physikalische Messprinzipien verwendet werden, während doch gerade die auf Konzentrationen von Einzelsubstanzen ansprechenden Sensoren von Vorteil wären.

Unter dem Begriff *Sensoren* verstehen wir Messfühler, die einen physikalischen, chemischen oder biologischen Reiz wahrnehmen und in ein transportierbares Signal umwandeln können, das dann im angeschlossenen Analysengerät/Computer ausgewertet und interpretiert wird. Für die Signalübertragung standen zuerst lediglich die elektrischen Leiter zur Verfügung. Mit den faseroptischen Leitern ist jetzt auch die zielgerichtete Übermittlung optischer Signale möglich, was zu einem beachtlichen Aufschwung der optischen Sensoren – sogenannter Optoden oder Optroden – geführt hat. Andere Energieformen sollten sich in Zukunft ebenfalls zum raschen Transport über grössere Distanzen verwenden lassen.

Meistens können einfache physikalische Grössen ohne besondere Schwierigkeiten mit spezifischen einfachen Sensoren wahrgenommen werden. Ein typisches Beispiel eines solchen einfachen Sensors ist das Thermometer, das beim Messen der Temperatur in einem System kaum Matrixeffekte oder Querempfindlichkeiten (zum Beispiel gegenüber dem Druck) zeigt. Nach den Messgrössen könnte man zwischen physikalischen und chemischen Sensoren unterscheiden – und in der Tat sind diese Bezeichnungen üblich –, es ist aber sinnvoller, eine Unterscheidung nicht nach Messgrössen, sondern nach den Messprinzipien und dem dadurch bedingten Sensoraufbau, der «Sensorstruktur», vorzunehmen.

Im Grunde genommen basieren alle bekannten Sensoren primär auf physikalischen Messprinzipien und besitzen eine entsprechende physikalische «Primärstruktur». Lässt man es bei dieser Primärstruktur/Wirkungsweise bewenden, spricht man von *physikalischen Sensoren*. Beispiele dafür sind die Temperaturfühler, Druck-, Torsions-, Distanz-, Geschwindigkeits- und Beschleunigungsmesser.

Bei den *chemischen Sensoren* und *Biosensoren* bedarf es hingegen einer zusätzlichen «Sekundärstruktur», beispielsweise einer speziellen, auf der Oberfläche gebundenen chemisch aktiven Schicht oder immobilisierter Enzyme, durch die der Sensor auf chemische oder biologische Grössen anspricht. Im Gegensatz zu den physikalischen Sensoren wirkt ein chemischer Sensor selektiv. Er misst komplexe Grössen, wie Konzentrationen, und reagiert auf chemische Aktivitäten und ihre Veränderungen; er weist aber stets eine mehr oder weniger deutliche Querempfindlichkeit gegenüber anderen Komponenten des Systems auf und wird auch von Matrixeffekten beeinflusst. In der Entwicklung chemischer Sensoren geht es deshalb vor allem darum, störende Einflüsse einzudämmen. Das Problem ist in der analytischen Chemie nicht neu: Im klassischen Vorgehen des Analytikers hat die *Probenaufbereitung* – mit dem Ziel, solche Effekte auszuschliessen – eine, wenn meist auch unbeliebte, Sonderstellung, hängt doch der Erfolg einer analytischen Untersuchung entscheidend von der Güte der Probenaufbereitung ab. Man versucht daher, Teile der Probenaufbereitung in das Sensorprinzip zu integrieren. So werden oft selektiv durchlässige Membranen zur Diskriminierung störender Substanzen in der Sensortechnik verwendet. Der chemische Sensor kann aber bei einer analytischen Untersuchung nur einen Teil der Funktionen übernehmen, die in der klassischen Analytik mit einer grösseren Zahl von Einzelschritten bewirkt werden. Mit andern Worten: Im Gegensatz zum physikalischen Sensor, der aufgrund einfacher Messprinzipien als Meßsonde einstufig arbeitet, wird der chemische Sensor in einer komplizierten Umgebung eingesetzt und kann nur dann gut funktionieren, wenn der gesamte Messvorgang in mehrere Stufen unterteilt wird, von denen der Sensor einen Teil ausführt.

Wenn für Sensoren mit chemischer Aussagekraft eine *spektroskopische Messtechnik* benutzt wird, so ergibt sich unter Verwendung von faseroptischen Elementen ein sehr einfaches und nahezu problemloses Meßsystem. Man könnte in diesem Falle von *physikalisch-chemischen Sensoren* sprechen, weil bei solchen Sensoren zur chemisch-analytischen Aussage neben der physikalischen «Grundstruktur» keine zusätzliche chemische «Sekundärstruktur» benötigt wird.

Es verwundert aufgrund dieser Überlegungen kaum, dass derartige Sensoren bereits mannigfach industrielle Anwendung gefunden haben. Die Pionierrolle der Basler Chemischen Industrie im Einsatz solcher faseroptischen Sensoren bekundet einmal mehr den hohen Stellenwert, der hierorts modernsten instrumentalanalytischen Methoden zuerkannt wird.

Eine kurze Beschreibung solcher *optischer Sensoren* möchte ich mit dem Prinzip der *ATR-Spektroskopie* beginnen, das anhand eines aus dem Jahre 1717 stammenden Zitats *Isaac Newtons* (1642–1727) –

frei übersetzt – erläutert sei: «Lichtstrahlen, die vom Glas ins Vakuum austreten, werden zum Glas hin gebeugt. Treffen sie sehr schräg aufs Vakuum, werden sie in das Glas zurückgebogen und also total reflektiert. Diese Reflexion kann nicht mit dem Widerstand des absoluten Vakuums erklärt werden, sondern muss durch die Kraft des Glases verursacht sein, das die Strahlung anzieht, denn wird die Glasoberfläche mit Wasser, Öl oder klarem Honig benetzt, so gehen die Strahlen weiter, weil die Anziehung des Glases fast ausgeglichen wird durch die Anziehung der Flüssigkeiten. Dies ist noch offensichtlicher, wenn zwei Glasprismen so nahe aneinander gebracht werden, dass sie sich zwar nicht berühren, aber auch nicht zu weit entfernt sind. Dann wird das Licht durch das Vakuum zwischen den Gläsern ins zweite Prisma übertreten, nimmt man dieses jedoch weg, wird es wieder ins erste Glas zurückkehren und also reflektiert.»

Das Experiment von *Newton* ist in Fig. 1 schematisch dargestellt, wodurch sich der Begriff «attenuated total reflectance» (ATR), deutsch: gedämpfte Totalreflexion, erklärt. Selbst bei der Totalreflexion tritt also ein Lichtstrahl vor der Umlenkung über eine kurze Strecke in das optisch weniger dichte Medium ein und kann dort angekoppelt werden. Absorbiert dieses Medium Licht bestimmter Wellenlänge, so fehlen dem reflektierten Licht die absorbierten Anteile und es zeigt das Absorptionsspektrum der Substanz in der Nähe des Prismas.

Die ATR-Spektroskopie ist nichts Neues, die ersten Arbeiten erschienen vor rund 25 Jahren. Als früher Wegbereiter sei *Nicolas J. Harrick* (Phillips Labs, jetzt Harrick Scientific Corp., Ossining, New York) erwähnt. Bis vor kurzem war die Technik fast nur Infrarot-Spektroskopikern bekannt; insbesondere fehlten Arbeiten, die zeigten, dass sie auch im sichtbaren und ultravioletten Bereich des Lichts für analytische Zwecke nutzbringend ist. *Rudolf Schär* und *Rita Hofmann-Sievert* (Ciba-Geigy AG, Basel) haben in den Jahren 1981 bis 1984 die ATR-Spektroskopie im UV/VIS-Bereich als Grundlage zur Konstruktion entsprechender Sensoren *(ATR-Optoden)* gewählt und an vielen Beispielen die industrielle Tauglichkeit solcher Optoden demonstriert. Zur Einkopplung des Lichts in den eigentlichen Sensor, einen Kegelstumpf aus Saphir mit drei Reflexionsstellen, und zur Rückführung des Lichts in das Spektrophotometer verwendeten sie Lichtleiter. Fig. 2 zeigt das Schema eines ATR-Sensors.

Es stellt sich die Frage nach der Weglänge (wirksame Schichtdicke), die das reflektierte Licht im optisch dünneren Medium durchlaufen hat, bevor es in das optisch dichtere Medium zurückkehrt. Diese Strecke hängt von mehreren Parametern wie dem Einfallswinkel und der Wellenlänge des verwendeten Lichtes, dem Verhältnis der beiden Brechungsindices sowie der Polarisierbarkeit der Medien ab. Vereinfacht ausgedrückt liegt aber die fragliche Weglänge in der Grössenordnung der Wellenlänge des verwendeten Lichts, also für das sichtbare Licht im Bereich von 100 bis 1000 nm. Eine solche Reflexion entspricht daher einer Transmissionsmessung in einer ultradünnen Küvette von 10^{-3} bis 10^{-4} mm Weglänge.

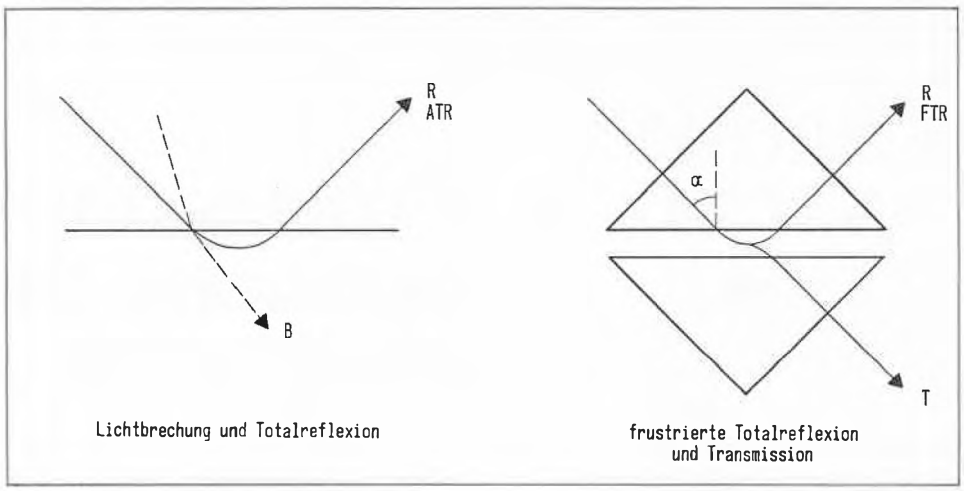


Fig. 1. a) Lichtbrechung (B) und Totalreflexion (R): falls im optisch weniger dichten Medium eine Absorption erfolgt, spricht man von «attenuated total reflectance» (ATR). – b) Frustrierte Totalreflexion (R) und Transmission (T) durch Einkopplung in ein zweites Prisma.

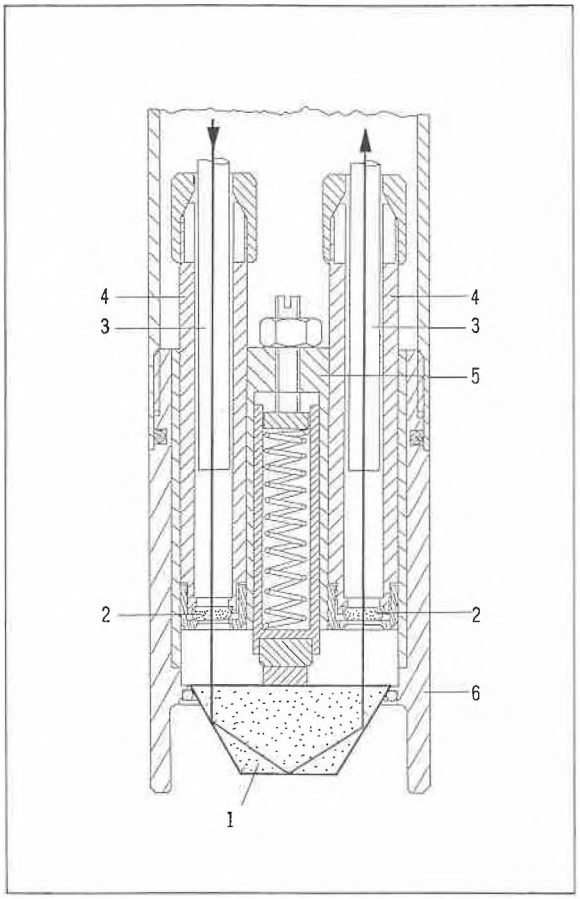


Fig. 2. Schema einer ATR-Optode. 1: ATR-Kristall (Kegelstumpf) aus Saphir; 2: optische Linsensysteme, die auf die zweite Reflexionsstelle (planare Grundfläche des Kegelstumpfs) fokussiert sind; 3: parallel angeordnete Lichtleiter; 4: Halterung; 5: inneres Gehäuse; 6: äusserer Mantel aus inertem Metall.

Dies lässt sich für hochkonzentrierte Farbstofflösungen, wie sie bei der Produktion von Farbstoffen entstehen, ausnützen, um direkt im Produktionskessel und ohne Probenaufbereitung (zum Beispiel 10000fache Verdünnung) Absorptionsmessungen durchführen zu können. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass im

allgemeinen eine solche Untersuchung auch an heterogenen Systemen möglich ist, weil etwa suspendierte Feststoffteilchen die Messung nicht stören, da sie selbst von einem Film des interessierenden flüssigen Mediums umgeben sind, und das in diesen Film eindringende Reflexionslicht am Festkörper gar nicht gestreut werden kann, weil es vorher umgelenkt wird. Eine andere Deutung besagt, dass das ins optisch dünnere Medium gelangende Licht eine stehende Welle darstellt (bei Lichtleitern spricht man von der «evanescent wave») und deshalb keine Streueffekte zeigen kann. Das erklärt den bemerkenswerten Befund, dass die ATR-Optode auch bei Aussalzvorgängen, wobei hohe Anteile von Festkörperpartikeln durch Fällung entstehen, tatsächlich funktioniert. In Fig. 3 ist die Endpunktsbestimmung eines Aussalzvorganges mit der ATR-Optode wiedergegeben.

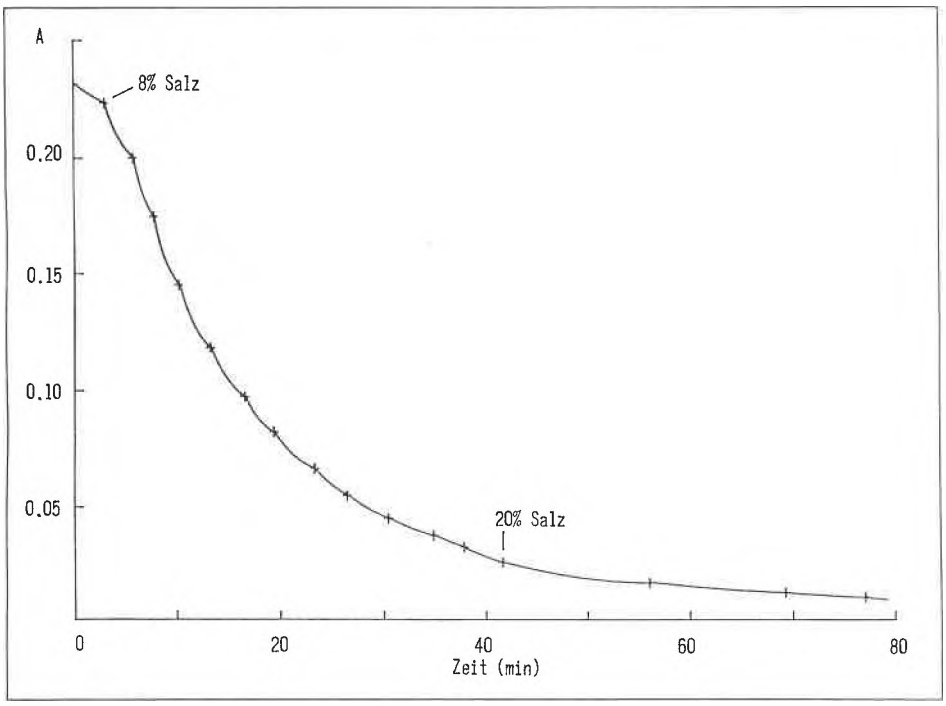


Fig. 3. Endpunktsbestimmung eines Aussalzvorganges mittels ATR-Optode. Mit dem Sensor kann die Abnahme der Konzentration des gelösten Stoffes anhand der Absorption (hier A = 347 nm) und somit der relative Anteil Ausgefälltes im Reaktionskessel gemessen werden (Urs Weber, Ciba-Geigy AG, Basel).

Für Proben mit normaler Absorptivität ist die wirksame Schichtdicke einer einzigen Reflexion zu klein, aber durch Mehrfachreflexionen in einem plattenförmigen Reflexionselement kann die Schichtdicke dem Problem angepasst und so die Lücke zwischen einfacher Reflexion (100 bis 1000 nm) und der Schichtdicke einer konventionellen Küvette (1 bis 10 mm) geschlossen werden.

Bei den von *Schär* und *Hofmann-Sievert* entwickelten ATR-Systemen ist die ATR-Sonde durch Glasfaserbündel mit einem konventionellen Spektrophotometer verbunden, wo sich auch die Lichtquelle und der Analysator befinden. Der optische Bereich für die Messung ist durch die Durchlässigkeit der Lichtleiter gegeben, und das Spektrum kann gemäss Ausbaustand des Photometers in seiner Gesamtheit abgefahren werden. Ein solches System hat auch Schwachstellen, die sich insbesondere für die Prozessleittechnik negativ auswirken. So lassen sich für ein effizientes Einkoppeln des Lichtes aus konventionellen Photometern nur Faserbündel als Lichtleiter verwenden; damit ist aber aus preislichen Gründen die Distanz zwischen ATR-Optode und Photometer auf wenige Meter limitiert.

Harald Danigel, Hugo Gross und *Werner Zumbrunn* (Ciba-Geigy AG, Basel) haben das Problem des Einkoppelns von genügend Licht in eine Einzelfaser ökonomisch gelöst und mit dieser Technologie ein spezielles *Fiberoptisches Prozess-Photometer-System (FIPPS)* für Fernmessungen in chemischen Prozessen entwickelt, das eine Übertragung von Messlicht – im allgemeinen $\lambda \gtrsim 250$ nm – über grosse Distanzen ermöglicht. Dabei können das Spektrometer und die Datenerfassung weit weg vom Messplatz installiert werden. Mit diesem System können neben der ATR-Optode auch Sonden für die Absorptions-, Transmissions-, Streulicht- und Fluoreszenzmessung eingesetzt werden.

Vorteile der Optoelektronik mit Einzelfasern liegen in der berührungsfreien Messung, der Beständigkeit gegen Temperatureinflüsse, der mechanischen Stabilität und Unempfindlichkeit gegen elektromagnetische Störungen, aber auch im Umstand, dass eine breite Palette von genormten Bauteilen aus der Fernmeldetechnik zur Verfügung steht. Als Lichtquelle dient eine Xenon-Blitzlampe, die sich durch lange Lebensdauer und hohe Leistungsabgabe pro Blitz auszeichnet. Bei einer Blitzdauer von 10 µs werden 0.3 J emittiert, was $3 \cdot 10^4$ W entspricht. Eigentlich dauert der Blitz nur etwa 1 µs; da dies zu kurz ist, wird durch einen elektrischen Schaltkreis der Entladungs-Peak gedehnt in Form einer Gauss-Glockenkurve mit einer von der Wellenlänge abhängigen Halbwertsbreite von mindestens 10 µs. Dank der hohen Plasmatemperatur entsteht ein weites Emissionsspektrum, dass sich für die meisten Untersuchungen bestens eignet.

Das faseroptische Signal besteht aus monochromatischem Licht, das durch Filter erzeugt wird. Benutzt wird ein Filterrad, das den Einbau von 18 verschiedenen Monochromatoren erlaubt. Ein Synchronmotor treibt das Filterrad mit einer Umdrehung pro Sekunde an und dient zugleich als Uhr des Systems. Über eine Lichtschranke wird die Position der Filter erfasst und der Lichtblitz im richtigen Zeitpunkt ausgelöst. Auf diese Weise werden pro Sekunde 18 monochromatische Lichtpulse unterschiedlicher Wellenlänge über den Lichtleiter zum Sensor und zurück

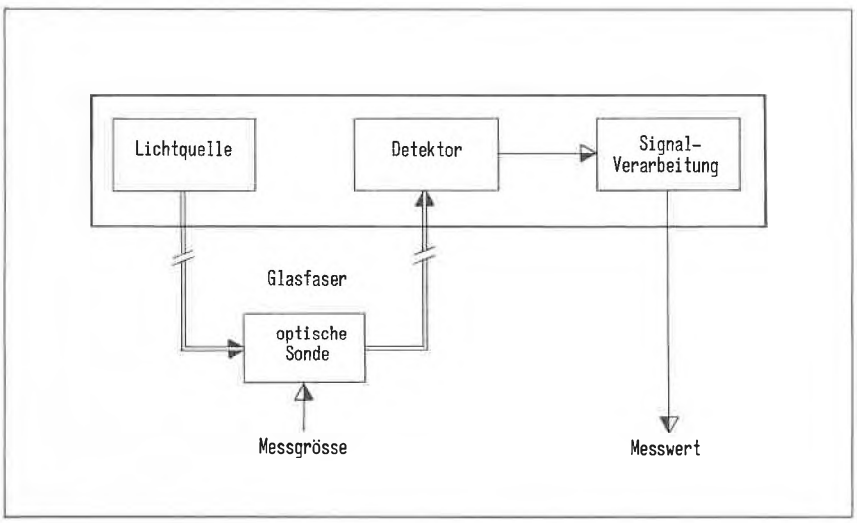


Fig. 4. Fiberoptisches Prozess-Photometer-System (FIPPS): Aufbau und Messprinzip.

zum Photometer geschickt. Es wird also nicht ein kontinuierliches, sondern aus einzelnen Punkten zusammengesetztes Spektrum registriert. In den meisten prozesstechnischen Anwendungen hat sich diese Einschränkung nicht nachteilig ausgewirkt.

Das Licht wird zuerst in eine etwa 1 m lange Glasfaser eingekoppelt und gelangt dann zu einem faseroptischen Strahlteiler, wo eine geräteinterne Referenz entnommen wird. Dadurch wird das Messresultat von Änderungen der Geräteparameter, wie Intensitätsschwankungen der Lampe oder Abweichungen im Monochromator und bei der Einkopplung des Lichts in die Glasfaser, unabhängig. Das Referenz-Signal wird direkt zu einem Detektor geleitet, während das Mess-Signal in der optischen Sonde von dem zu untersuchenden Medium in seiner Intensität verändert wird. In Fig. 4 ist das gesamte System vorgestellt.

Für die optischen Mess- und Referenzsignale werden im Bereich von 250 bis 1050 nm Silicium-Detektoren, im Bereich von 500 bis 1600 nm die wesentlich teureren Germanium-Detektoren verwendet. Von den Detektoren werden elektrische Signale über Vor- und Hauptverstärker, die automatisch ihren optimalen Arbeitsbereich suchen, den Integratoren zugeführt. Die Integration der Signale wird mit dem Blitz gestartet und dauert 10 µs, was ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis ermöglicht. Referenz- und Meßsignal ergeben geräteunabhängige Messwerte, die einer Nullpunktskorrektur unterzogen und mit einem gespeicherten Blind- oder Eichwert verglichen werden. Die Ergebnisse können einem beliebigen Computer zugeführt werden, der das FIPPS steuert sowie auch die Messergebnisse verarbeitet. So können die einzelnen Absorptionswerte zeitlich verfolgt und einer Multikomponentenanalyse unterzogen werden.

Im Dialog mit Anwendern entwickelten *Danigel, Gross* und *Zumbrunn* auf unterschiedliche Ansprüche abgestimmte Instrumentalsysteme, welche nun seit 1985 in den unterschiedlichsten Prozessleitsystemen erprobt worden sind. Sie bezeichneten diese Systeme mit *FIPPS, Mini-FIPPS, Multi-FIPPS* und *Q-FIPPS*. Deren gemeinsame Merkmale sind ein Optimum an Robustheit, einfache Handhabung und hohe Leistungsfähigkeit. Da sie auf der faseroptischen Lichtübertragung über grössere Distanzen basieren, kann die Messung *vor Ort* und unter *Ex-Schutz* vollzogen werden, während die Lichtquelle und der spektrophotometrische Analysator in einer isolierten Warte oder in einem Schaltraum aufgestellt und deshalb von Auflagen des Explosionsschutzes frei sind. Um Fernmessungen über beispielsweise 100 m vollziehen zu können, werden Monofasern von 600 µm Kerndurchmesser gebraucht. Bei unterschiedlichen Voraussetzungen werden verschiedene Glas- und Quarzfasern verwendet. Im Normalfall kommen Superguide® PCS (Nr. SPC 600 N), für besondere Verwendung im tiefen UV-Bereich aber Superguide® G (Nr. SFS 600 N) und im IR-Bereich Anhydroguide® PCS (Nr. APC 600 N) Fasern zum Einsatz. Ihre Übertragungsstrecke ist in Fig. 5 angegeben. Wie daraus zu ersehen ist, bestehen noch Probleme mit Fasern für den UV-Bereich: bei $\lambda = 200$ nm ist die Faserlänge auf ca. 1 m beschränkt; bei $\lambda = 240/250$ nm erreicht die realisierbare Länge bereits 10 m; ab $\lambda = 400$ nm können ohne weiteres Fasern von mehr als 100 m Länge eingesetzt werden; und das Maximum liegt bei $\lambda = 700$ nm, wo 1000 m lange Fasern in Frage kommen.

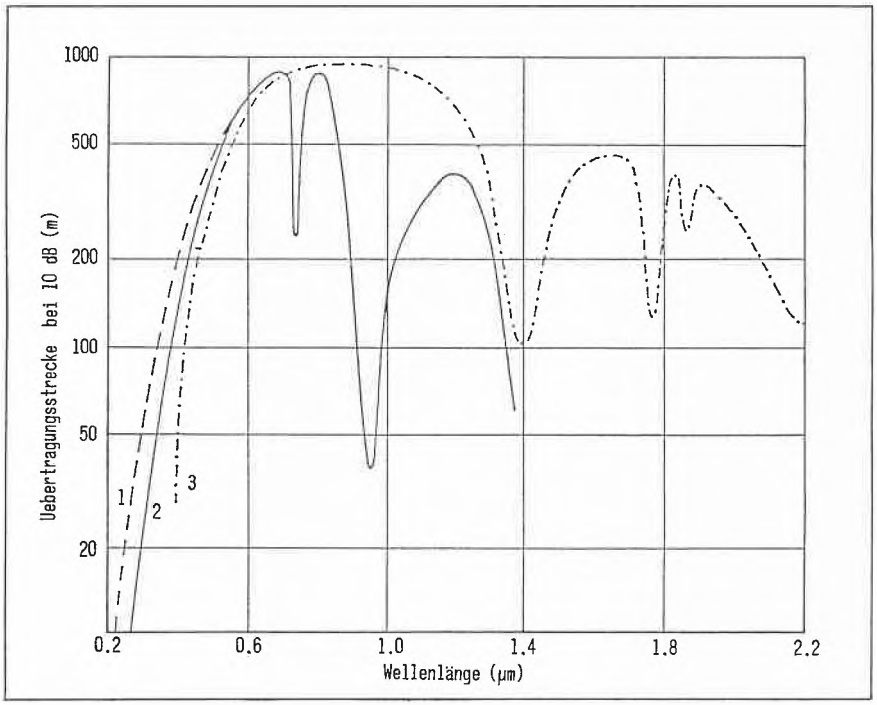


Fig. 5. Wellenlängenabhängige Übertragungsstrecke in Metern verschiedener Glasfasern (Fiberguide Industries, Stirling, New Jersey, USA) bei einer Dämpfung von 10 dB, das heisst einer Reduktion der Lichtintensität auf 10%. 1: Superguide G (Nr. SFS 600 N); 2: Superguide PCS (Nr. SPC 600 N); 3: Anhydroguide PCS (Nr. APC 600 N).

Quarzfasern (Suprasil®) enthalten gebundenes Wasser und sind deshalb im IR-Bereich undurchlässig; dort eignen sich Glasfasern (Infrasil®) besser, welche jedoch im UV-Bereich unbrauchbar sind. Für die Detektion im IR-Bereich, zum Beispiel bei der Bestimmung von Wasser, sind Ge-Detektoren erforderlich.

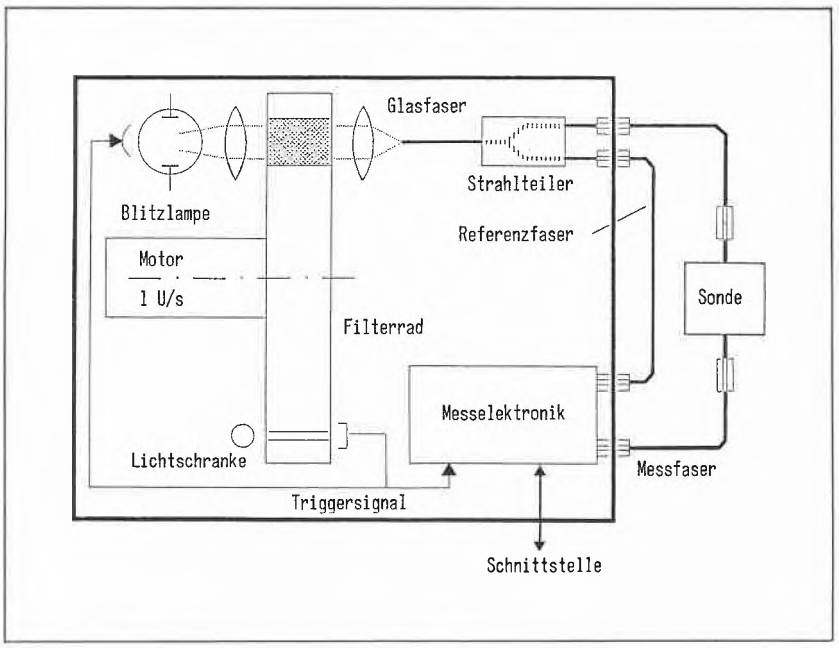


Fig. 6. Optischer Teil des FIPPS.

Obwohl im UV-Bereich die grösste Empfindlichkeit erreicht wird, aber bei hohen Konzentrationen auch eine entsprechend stärkere Störung auftritt, weicht man am besten in eine weniger empfindliche Region aus. Im IR-Bereich wird etwa 10^4mal weniger empfindlich gemessen, weshalb er sich für die Wahl der Referenz-Wellenlänge empfiehlt, die so weniger Störungen erfährt. Zum Beispiel wird Wasser in Lösungsmitteln am besten bei $\lambda = 1400$ nm bestimmt; dieser Bereich kommt aber auch für die Identifizierung der Lösungsmittel in Betracht.

Besondere Aufmerksamkeit wurde dem Ein- und Auskoppeln des Lichts in die bzw. aus der Monofaser gewidmet. Dies erfolgt bei konventionellen Geräten über Faserbündel. Nur bei wenigen bekannten HPLC-Detektoren (Spectra-Physics, Kratos, Photonetics) konnte wegen des speziellen Strahlenganges eine Monofaser direkt eingesetzt werden. Der optische Teil des FIPPS ist in Fig. 6 skizziert.

Im folgenden sollen die vier FIPPS-Varianten charakterisiert werden:

Das *FIPPS* repräsentiert das ursprüngliche System. Das optische Signal kann auch mit Informationen aus andern Messgrössen wie Temperatur oder Durchfluss integriert werden, um in spezifischer Software verarbeitbar zu sein. Das FIPPS überwacht sich selbst, und es weist viele Eingriffsmöglichkeiten auf. Es soll von den Bodenseewerken Perkin-Elmer in Überlingen kommerzialisiert werden. Dort ist man nun so weit, dass sich das Gerät schon in einer Testphase befindet als Vorbereitung zur Markteinführung.

Das *Multi-FIPPS* hat mehrere optische Anschlüsse, so dass in einem Durchgang das Licht in bis zu acht Lichtleiterfasern eingekoppelt, also acht Sensoren angeschlossen werden können, die dann auch an acht Detektoren angeschlossen werden müssen. Es ist eine Luxusausführung mit Multiplexmöglichkeiten.

Das *Mini-FIPPS* ist speziell konzipiert. Seine Bezeichnung erscheint etwas missverständlich, denn es handelt sich nicht um eine miniaturisierte Version. In diesem Gerät werden anstelle der Xe-Blitzlampe Leuchtdioden (LED) mit einer standardisierten Wellenlänge $\lambda = 890$ nm verwendet, doch kann durch andere LED auch Emissionslicht mit $\lambda = 1300$, 750 oder 630 nm erzeugt werden. Die Elektronik unterscheidet sich ebenfalls wesentlich von der im FIPPS. Das Mini-FIPPS ist gepulst und somit auch bei Tageslicht einsetzbar (wegkompensierbarer Untergrund). Es eignet sich nur für die Trübemessung. Die erste Generation des kommerzialisierten Geräts wird gegenwärtig von der Mettler Instrumente AG, Greifensee, auf dem Markt eingeführt.

Das *Q-FIPPS* ist der jüngste Spross der FIPPS-Familie und eine besonders ökonomische Variante. Da man bei prozesstechnischen Messungen oft mit zwei Wellenlängen (Mess- und Referenzwellenlänge) auskommt, wurde das FIPPS für solche Aufgaben vereinfacht, vor allem braucht es dafür eine weniger aufwendige Software. Das Q-FIPPS (Q = Quotient) ist äusserst funktionell konstruiert und hat einen Wellenlängeneinschub. Das Photometer ist hier wesentlich kleiner (Dimensionen 17 × 6.5 × 11 cm) und kostengünstiger als im FIPPS. Auch davon wird eine kommerzialisierte Form bei Mettler Instrumente AG in Greifensee entwickelt.

Im Zusammenhang mit der FIPPS-Familie haben *Danigel, Gross* und *Zumbrunn* sowie *Hansruedi Schatzmann* verschiedene Meßsonden entwickelt. Aus der Vielfalt der Bauformen optischer Sonden und der Einbaumöglichkeiten in bestehende Anlagen (siehe Fig. 7) sollen einige wenige herausgegriffen werden:

- Bei der Streulicht-Sonde des Mini-FIPPS bilden die Lichtfasern einen Winkel von 18°, um eine Reflexion am Fenster zu verhindern.
- Für Absorptionsmessungen mit kleinsten Weglängen gibt es Saphirklatschen mit Schichtdicken von 10 µm oder kleiner, wobei mit der Klatschvorrichtung jeweils der gemessene Film erneuert wird.
- Die modifizierte ATR-Sonde ist mit einem Schnellverschluss versehen, so dass eine leichte Reinigung der Oberfläche möglich ist. Diese Massnahme erweist sich als wichtig, da Ablagerungen, insbesondere solche von Kalk, Funktionsstörungen hervorrufen können.
- Zur Staubmessung in Luft wurde eine Gasmeßsonde mit einer Weglänge von 20 cm oder mehr entwickelt.

Die FIPPS sind für den Dauerbetrieb unter Prozessbedingungen geschaffen und unterscheiden sich dadurch von den «Guided-Wave»-Produkten, die reine Laborgeräte mit normalen Gittern und kontinuierlichem Licht sind.

Von den bereits reichlichen Applikationserfahrungen möchte ich erwähnen:

- Die Trübungsmessung oder Nephelometrie erweist sich als zuverlässige Messmethode für die Prozeßsteuerung und Umweltanalytik «on-line». Das Mini-FIPPS wurde speziell für solche Anwendungen in der chemischen Produktion konzipiert. Es eignet sich zur Untersuchung von Suspensionen und Emulsionen. So hat es sich bei der Überwachung des Filtrats aus Filterpressen sehr bewährt: einerseits zur Alarmierung in Störfällen, anderseits zur Regelung von Druck und Fluss.
- FIPPS eignen sich vorzüglich zur stöchiometrischen Endpunktsbestimmung, Filtrationskontrolle, Ausbeuteoptimierung sowie Qualitätssicherung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die optischen Sensoren für den schnellen, empfindlichen, zuverlässigen, in vielen Anwendungen auch selektiven analytischen Nachweis tauglich sind. Durch die Lichtleitertechnik, welche die störungsanfällige und leicht dejustierbare Optik ersetzt, gewinnen die Messeinrichtungen an Robustheit und Beweglichkeit. Überdies kann das Messgerät in einer Kommandozentrale untergebracht werden, während die Messzelle irgendwo im Produktionsstrom lokalisiert ist.

Das Zeitalter der prozesstauglichen optischen Sensoren hat gerade begonnen. Ihr weiter Einsatzbereich ergibt sich aus den Möglichkeiten, die den spektroskopischen Methoden ganz generell offenstehen, und die Prozesstauglichkeit wird durch die Fortschritte der Lichtleitertechnologie und Optoelektronik laufend verbessert.

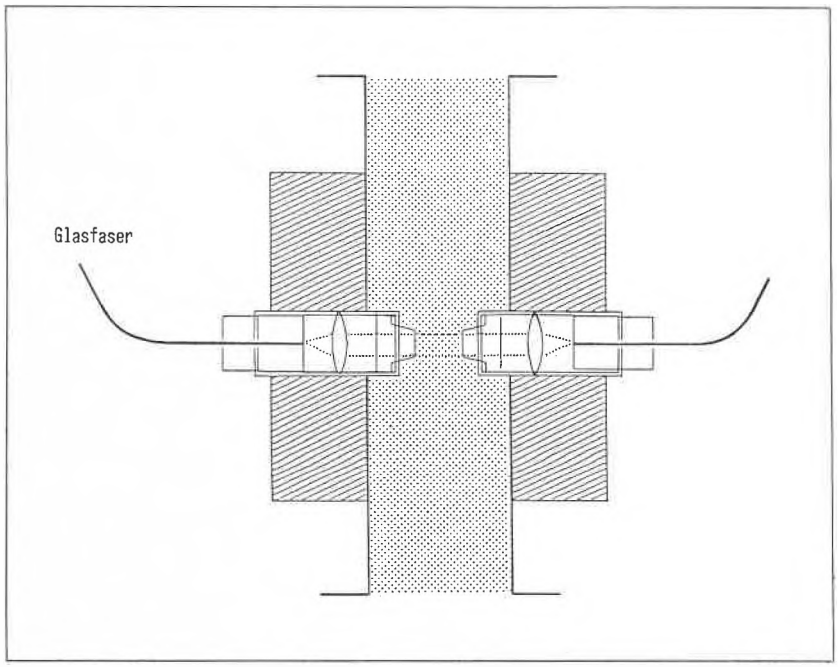


Fig. 7. Faseroptische Sonde für Transmissionsmessungen in einem Durchflussrohr.

Chimia 43 (1989) 62–67
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Reaction Calorimetry in Safety – The Nitration of a 2,6-Disubstituted Benzonitrile**

Wilfried Hoffmann*

Wilfried Hoffmann: Born 1952 in Essen, Federal Republic of Germany. Studied chemistry at the Ruhr-Universität in Bochum. Under the leadership of Prof. Dr. Wolfgang Roth his main interests have been Reaction Kinetics and Thermochemistry. After his diploma in 1976, he finished his study in 1982 with a dissertation on the influence of fluoro-substituents on the thermal rearrangements of vinylcyclopropanes. – In 1983 he joined the Gödecke AG in Freiburg, where he is now head of one of the two hazard-labs of the Warner Lambert Company.

Reaction Calorimetry is a powerful tool for the development of economic, ecologic, and safe chemical processes. Starting with a general introduction into this field, the present account points out the use of a reaction calorimeter, the interpretation of the generated data, and the consequences with respect to the goals of Process Development by means of a typical potentially hazardous process, namely the nitration of a substituted benzonitrile.

1. Introduction

This article is not a review of reaction calorimetry and the more interested reader is referred to the relevant literature[1–8]. However, for those readers who are unfamiliar with reaction calorimetry, some hints of theoretical background are given, but there is no claim for completeness.

Most chemical or physico-chemical transformations proceed with an enthalpy change and this is the reason for the wide use of thermal methods to monitor such processes, Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) with their numerous varieties being the most popular of them[9].

However, for monitoring a chemical process under production-like conditions, these microcalorimetric methods are not suited for a number of reasons and special types of calorimeters were designed, to account for such requirements like stirring, addition of liquid, solid or gaseous reagents, pH- and pressure-control, reflux conditions etc. These special instruments are called *reaction calorimeters* and have been commercially available for only a few years.

Because of this historic development the most important objective of these instruments is to provide thermal data of a desired reaction as a quantitative basis for reaction safety considerations and scale-up calculations. As these instruments are highly sophisticated computer-controlled chemical reactors, a second field of application is their use in laboratory automation, when preprogrammed experiments are carried out.

2. Measuring Principle

The goal of a reaction calorimeter is to monitor the heat production of a reaction as a function of time and this chapter will give an overview of the parameters, which have to be measured, and how this heat production can be derived.

First, reaction calorimeters are jacketed batch reactors with an operation volume of 0.5–2 L, i.e. heating and cooling of the reaction mass is performed by means of a heat transfer fluid, so that heat can be transferred in either direction through the reactor wall. If there is a heat generating process in the reaction mixture, then this heat is transferred out of the reaction mixture and/or this heat will be accumulated in the reaction mixture by increasing the reaction temperature.

So we can write down our first simple general heat balance equation, where $\dot{Q} = dQ/dt$ denotes a heat per time unit:

$$\dot{Q}_{produced} - \dot{Q}_{out} = \dot{Q}_{accu} \quad (1)$$

For a quantitative measurement of the heat production of a reaction, we now have to take a closer look to these different terms. $\dot{Q}_{produced}$ includes all heats, which are generated within the reactor. The unknown reaction heat term $\dot{Q}_r$, which is in complex reaction mixtures the sum of the heat productions of all simultaneously running processes, being one of them. These processes may be not only chemical reactions, but also include mixing effects and phase changes. Other terms are calibration heats $\dot{Q}_{cal}$, dosing heats $\dot{Q}_{dos}$ and, with minor importance, stirring heats $\dot{Q}_{st}$, which do not change significantly under normal operation conditions (low viscosities and low agitation rates).

Calibration heats can be regarded as well-known additional reaction heats and its use will be discussed later (Section 3.1).

Dosing heats $\dot{Q}_{dos}$, have to be considered very carefully and reflect the heat effects of added material, when the temperature (T_{dos}) of this added material at the entering of the reactor does not equal T_r. This dosing heat is expressed by

$$\dot{Q}_{dos} = c_{p,dos}(T_{dos} - T_r)\,dm_{dos}/dt \quad (2)$$

Putting all these things together, we get

$$\dot{Q}_{produced} = \dot{Q}_r + \dot{Q}_{st} + \dot{Q}_{cal} + \dot{Q}_{dos} \quad (3)$$

* *Correspondence:* Dr. W. Hoffmann
Chemische Entwicklung/Reaktionstechnik 11–013
Gödecke AG
Postfach 569
D–7800 Freiburg i. Br.
(Bundesrepublik Deutschland)

** Parts of this article were presented at the «2nd International Mettler RC1 User Forum» in Solothurn, October 3–4, 1988. The author received the Mettler Award 1988 for the best presentation (cf. *Chimia 42* (1988) 387).

The second term of Equation (1) $\dot{Q}_{out}$ combines all heat flows out of the reaction vessel, i.e. $\dot{Q}_{flow}$, which is that part of heat which flows through the wall into the heat transfer fluid, $\dot{Q}_{cond}$, which is the flow through a reflux condenser, and $\dot{Q}_{loss}$, which summarizes the heat losses through the lid or other heat sinks.

$$\dot{Q}_{out} = \dot{Q}_{flow} + \dot{Q}_{cond} + \dot{Q}_{loss} \quad (4)$$

The right hand term of Equation (1) $\dot{Q}_{accu}$ represents the stored energy and depends on the specific heat capactiy of the reaction mass, the heat capacity of the reactor inserts (stirrer, calibration heater, temperature sensors), and the temperature gradient.

$$\dot{Q}_{accu} = (m_r c_{p,r} + m_i c_{p,i})\, dT_r/dt \quad (5)$$

Now, all these terms have to be combined and solved for the unknown $\dot{Q}_r$. Assuming a standard reaction with no refluxing and negligible *changing* of $\dot{Q}_{loss}$ and $\dot{Q}_{st}$ throughout the reaction, which is initiated by adding a second reagent, then the result for the unknown heat flow $\dot{Q}_r$ is expressed by

$$\dot{Q}_r = \dot{Q}_{flow} - \dot{Q}_{dos} + (m_r c_{p,r} + m_i c_{p,i}) dT_r/dt \quad (6)$$

All these equations are quite general and are derived from simple heat flow balance considerations. So they are valid for all ideal batch reactors and also for reaction calorimeters.

However, the instruments differ strongly in the way how the term $\dot{Q}_{flow}$ is treated.

3. Heat Flow *versus* Heating Fluid Balance Method

3.1. Heat Flow Method

It was pointed out that $\dot{Q}_{flow}$ represents that part of heat, which is transferred through the wall into the heat transfer fluid. The driving force for this heat flow is a difference between the reaction mixture temperature, T_r, and the jacket temperature, T_j. As these temperature differences can be easily measured accurately and $\dot{Q}_{flow}$ is proportional to $(T_r - T_j)$, this term can be accessed by measuring this temperature difference. The proportionality factor UA has to be determined by calibration, which is simply done by switching on a built-in electrical resistance heater with a known power production and measuring the resulting temperature difference.

A high velocity of the circulating heat transfer fluid is required to avoid a large temperature difference between input and output of the jacket fluids. This is advantageous for a turbulent flow and therefore a good heat transfer from the jacket to the reactor walls and a high cooling capacity is provided.

In this way, $\dot{Q}_{flow}$ is accessed by Equation (7):

$$\dot{Q}_{flow} = UA\,(T_r - T_j) \quad (7)$$

The proportionality factor $U \cdot A$ is called the total heat transfer and is the product of the heat transfer coefficient U and the exchange area A.

Progenitor of this class of reaction calorimeters is the Bench Scale Calorimeter, developed at Ciba-Geigy and being now commercially available in an advanced version as the «RC1» from Mettler.

The transfer coefficient U is of fundamental importance for the general discussion of heat removal[10,11]. Values of 130–180 W/m^{2}K and UA values of 10 W/K are typical for the RC1, so that a cooling capacity of ca. 500 W is available when the temperature difference between T_r and T_j is allowed to be at the maximum of 50 °C. As UA may change with reaction time, calibrations have to be repeated and as a first approximation, UA can be interpolated linearly between starting and end of the reaction. If UA does not change linearly, as this is not rarely the case with polymerization reactions or with spontaneous crystallizations, supplemental calibrations have to be carried out or corrections for UA have to be done manually. So $\dot{Q}_{flow}$ may be not accurate enough and an alternative approach for this term may have advantages in these cases.

3.2. Heating Fluid Balance Method

To circumvent the problems with the heat transfer coefficient, the $\dot{Q}_{flow}$ term can be accessed by measuring differences not between the reaction mixture and the jacket temperatures but between input and output temperatures of the heat transfer fluid. If the heat capacity of the jacket fluid $c_{p,fl}$ is known and a very constant fluid flow dm_{fl}/dt can be achieved or can be measured at all times, then $\dot{Q}_{flow}$ can be expressed by

$$\dot{Q}_{flow} = c_{p,fl}\, dm_{fl}/dt\, (T_{in} - T_{out}) \quad (8)$$

Evidently, this method is independent of the heat transfer coefficient between the reactor and the jacket. However, in contrast to the fairly large temperature difference $T_r - T_j$ between the reactor and the jacket, the measuring signal is now the far smaller difference between inlet and outlet temperature of the jacket. To achieve a good resolution the mass flow of the fluid has to be slow, thus decreasing the heat transfer and also the cooling capacity. The reactor has to be perfectly isolated to prevent air-cooling of the jacket fluid and $c_{p,fl}$ as well as dm_{fl}/dt have to be known precisely under all operating conditions. So the advantage to be independent of changing of the heat transfer coefficient of the reaction mass has to be paid by other disadvantages.

The pioneer instrument with this method was developed at Sandoz and is now commercially available as the «Contalab» from Contraves.

Both methods have advantages and disadvantages, and it is with the user and the particular applications, which instrument is best suited for his purposes.

We made our choice for the Mettler instrument, and the data presented in the following sections are generated with the RC1 and the RC1-evaluation software. Section 4 will give an overview of the various hazard relevant data, which can be obtained with this instrument.

4. Hazard Relevant Thermal Data

4.1. Batch Mode

The first parameter, which should be measured, is the heat capacity of the reaction mixture $m_r c_{p,r}$, because according to Equation (5) this value is needed for an accurate calculation of $\dot{Q}_{accu}$ and can be obtained by applying a linear temperature ramp on the reaction mixture with measuring $\dot{Q}_{flow}$.

From the heat flow curve $\dot{Q}_r(t)$, the maximum heat production rate $\dot{Q}_{r,max}$ can be depicted directly and this gives the required cooling capacity for keeping the reaction temperature constant.

Obviously the integration of the heat flow curve gives the total reaction heat $\Delta H_{r,total}$ and together with the heat capacity of the reaction mixture the adiabatic temperature rise is obtained.

$$\Delta T_{ad,total} = \frac{\Delta H_{r,total}}{m_r c_{p,r}} \quad (9)$$

If the reaction is carried out in a perfectly adiabatic way, so that the total reaction heat remains stored in the reaction mixture, then this adiabatic temperature rise would have been observed, provided that there are no other reactions starting in the interval $T_{r,0} + \Delta T_{ad,total}$.

The resulting reaction temperature $T_r = T_{r,0} + \Delta T_{ad,total}$ with the forementioned provisions will be the maximum temperature under worst case conditions and is of fundamental importance in the case of batch processes, i. e. all reactants are added all at once and the reaction is initiated by increasing the temperature or by adding a catalyst.

4.2. Semi-Batch Mode

Batch reaction mode, however, is only a special case of the more general semi-batch mode. In semi-batch mode, one reagent is added during a certain time to the reactor, and as reagent addition can be controlled quite perfectly, the question, if there is any chemical energy accumulated in the reac-

tion at the end of the addition, is of interest in this case.

This accumulated energy, ΔH_{accu} is defined by Equation (10) as the difference between the total heat ΔH_{total} and the heat, which is already set free during the addition:

$$\Delta H_{accu} = \Delta H_{total} - \int_{t_0}^{t_{add}} \dot{Q}_r \, dt \qquad (10)$$

The accumulated reaction heat is always less or equals the total reaction heat, and therefore the adiabatic temperature rise due to this accumulated heat is also less or equal to the worst case batch-mode adiabatic temperature risings, thus allowing the safe performance of even the strongest exothermal reactions.

It should be pointed out here, that in contrast to $\Delta T_{ad,total}$ the temperature risings and also the final reaction temperature caused by the accumulated heat depend on both the addition rate and the reaction rate. This fact is very important for scale-up considerations, because very often, addition times are governed by the available cooling capacity to keep the reaction temperature below a certain limit and this is dependant on the reaction scale.

Two extreme cases can be discussed. The first one is the batch-mode case, which has been already mentioned. In this case the addition rate is far larger than the reaction rate, so that at the end of addition, essentially no product has been formed and we have a real batch-mode situation. Here ΔH_{accu} equals ΔH_{total} and the maximum adiabatic temperature rise $\Delta T_{ad,accu}$ is also equal to $\Delta T_{ad,total}$.

4.2.1. Dosing controlled mode

The other extreme case is the so-called dosing controlled reaction. Here the reaction rate is much larger than the addition rate, so that the formation of product is governed by this addition rate. A typical example is a titration reaction, and the heat flow curve of the titration of tris(hydroxymethyl)aminomethane (TRIS) with 1N hydrochloric acid is shown in Fig. 1.

With a constant addition rate, the heat flow curve in this case is a rectangle, and the accumulated heat is zero.

So, if there is an incident in this case of reaction type and the dosing is stopped at this moment, then there will be no temperature rise at all.

From a safety point of view, dosing-controlled reactions are to be preferred. However, there are a lot of chemical restrictions, so that it is not always possible to perform a reaction in this manner.

4.2.2. Non dosing controlled mode

Therefore, an interesting case is the case in between, i.e. the reaction rate and the addition rate are competing, and a typical heat flow profile of such a reaction between two reactands A + B→C is shown in Fig. 2, where reagent B is added at a constant rate to a solution of A.

The shape of the heat flow curve in relation to the dosing profile is the most striking feature with this type of reactions. In particular that part of heat which is accumulated, is of much concern for reaction safety purposes.

To quantify this relation the conversion function $con(t)$, defined by Equation (11), is helpful.

$$con(t) = \frac{\int_0^t \dot{Q}_r(t)\,dt}{\int_0^\infty \dot{Q}_r(t)\,dt} = \int_0^t \dot{Q}_r(t)\,dt/\Delta H_{total} \qquad (11)$$

This conversion function allows the expression of adiabatic temperature risings as a function of time for all modes of reactions (Equation (12)).

$$\Delta T_{ad}(t) = \frac{\alpha\,\Delta H_{total}\,(1 - con(t))}{m(t)\,c_p(t)} \qquad (12)$$

where
$\alpha = t/t_s$ for $t < t_s$ and $t < t_{add}$
$\alpha = 1$ else
t_s = stoichiometric point

α is a factor which takes into account that the toal reaction heat will be less when the dosing is stopped before one equivalent of reagent is added.

For safety statements it is of some relevance to know the time when in case of loss of cooling capacity the adiabatic temperature rise will be at a maximum[12,13]. It can

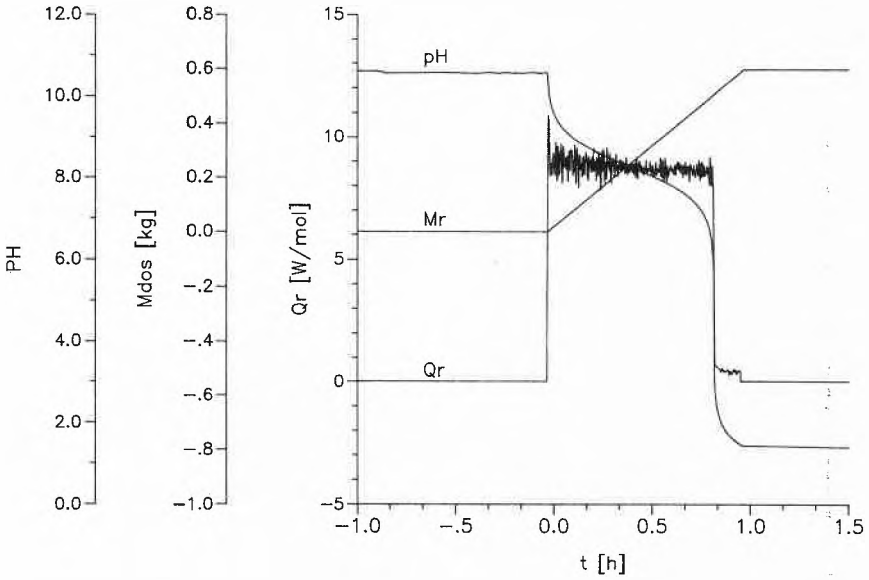


Fig. 1. Heat flow vs. time during titration of TRIS with 1N HCl as an example for a typical dosing controlled reaction.

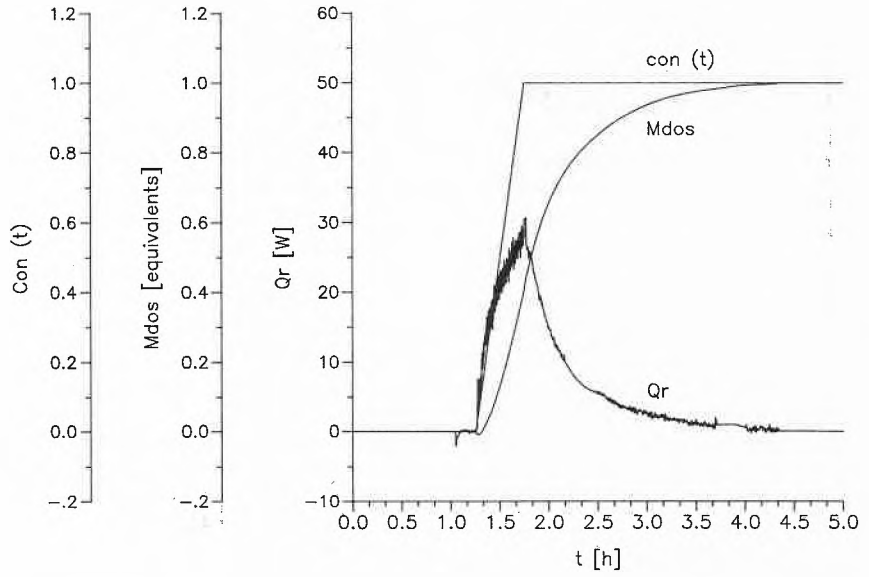


Fig. 2. Heat flow vs. time for a non dosing controlled reaction mode, where addition rate and reaction rate are competing.

be shown that for reactions, where one equivalent is added, the maximum adiabatic temperature rise will be just at the end of the addition.

4.3. Adiabatic Temperature Risings

In Table 1 adiabatic temperature risings are summarized for some special cases. In summary there can be obtained a lot of hazard-relevant information from one single reaction calorimetric run. Section 5 now will show the use of all these things by means of an example from practice, namely the nitration of a benzonitrile.

Table 1. Adiabatic temperature risings for batch-, dosing-controlled semi-batch and non dosing controlled semi-batch processes.

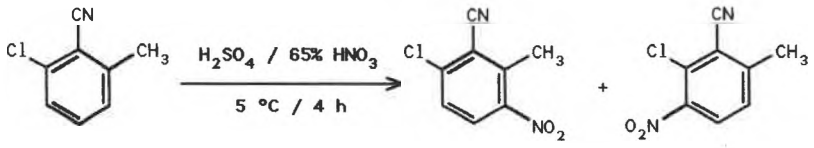
(1)	Batch Mode (all-at-once addition) $t_{add} = 0$ $\alpha = 1$ $con(t_{add}) = 0$	$\Delta T_{ad} = \Delta H_{total} (m_0 + m_{dos}) c_{p,\infty}$
(2)	Semi-Batch Mode (dosing controlled) $\int_0^t \dot{Q}_r(t)\,dt = \alpha \int_0^\infty \dot{Q}_r(t)\,dt$	$\Delta T_{ad} = 0$
(3)	Semi-Batch Mode (not dosing controlled, $t_s = t_{add}$) $t = t_{add}$ $\alpha = 1$	$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta H_{max}(1 - con(t_{add}))}{(m_0 + m_{dos}) c_{p,\infty}}$

5. The Nitration of a 2,6-Disubstituted Benzonitrile – a Potentially Hazardous Reaction

5.1. Old Process of Nitration

Nitration reactions are exothermic and very often are performed with an excess of nitric acid to increase the reaction rate. At higher temperatures the reaction mixtures tend to become thermally unstable due to secondary reactions and the thermal instability of nitro-compounds. This is why nitrations are well suited for demonstrating the use of reaction calorimetry in the field of reaction safety.

The particular reaction is the nitration of a 2,6-disubstituted benzonitrile, one of the earlier steps in a multistep synthesis of a pharmaceutically active compound.



This reaction had been carried out for many years with excellent yields and from a safety point of view, the reaction was intrinsically safe, i.e. even in the worst case situation of adiabatic performance, no thermal hazard came along with it. This is demonstrated by reaction calorimetric data given in Table 2.

According to the data of Table 2, starting at 5 °C, even in the worst case batch-mode, a loss of cooling capacity would not exceed a reaction temperature of 30 °C. At this temperature the reaction mixture is completely stable and so no thermal hazard goes along with this reaction.

The problem with this reaction, however, was the large amount of acid being used in excess: this excess of acid had to be neutralized and led to the waste stream. This was no longer tolerable for ecological reasons and the amount of acid had to be reduced significantly.

Two consequences of a reduction of the acid/nitrile ratio are obvious:

- Firstly, a reduction of the acid/nitrile ratio would inevitably reduce the total heat capacity of the system, so that the adiabatic temperature rise is increased.
- Secondly, a reduction of the acid/nitrile ratio would also reduce the reaction rate, so that the reaction temperature has to be raised for comparable reaction times.

Thus a reduction of the ratio would shift the process safety towards the direction of unsafetyness. The essential question to be answered now was: what shift is tolerable and what shift is not?

5.2. Reaction Calorimetric Problem Solving

The first part of the answer to this question can be obtained by means of reaction calorimetry and Fig. 3 shows a typical heat flow curve of the nitration reaction under discussion. The heat flow vs. dosing profile shows that we have not a dosing controlled reaction even at 30 °C.

The effect of the reaction temperature and the ratio of mixed acid/nitrile at constant addition times and at a constant ratio of sulphuric/nitric acid on the maximum adiabatic temperatures is summarized in Table 3. As can be seen from this table, the maximum reaction temperature in case of a loss of cooling capacity goes through a minimum at a molar ratio of 6–7 and a starting temperature of 30–35 °C.

That there is a minimum of the maximum adiabatic reaction temperature could be expected, because a high starting temperature although allowing a low mixed acid/nitrile ratio with a small adiabatic temperature rise would result in a high net adiabatic reaction temperature. At lower starting temperatures the reaction rate is low and the adiabatic temperature rise is

Table 2. Summary of reaction calorimetric data of old nitration process (large excess of mixed acid, low temperature).

$M_{r,0}$	M_{dos}	t_{add}	$T_{r,0}$	c_p
1818 g	102.5 g	10 min	5 °C	1.90–1.92 J/g K
ΔH_{total}	$\Delta T_{ad,total}$	$T_{r,max,total} = T_{r,0} + \Delta T_{ad,total}$		
− 78.0 kJ	21.4 °C	26.4 °C		
ΔH_{accu}	$\Delta T_{ad,accu}$	$T_{r,max,accu} = T_{r,0} + \Delta T_{ad,accu}$		
− 65.6 kJ	18.0 °C	23.0 °C		

Table 3. Adiabatic temperature risings of nitration reactions at various conditions (t_{add} = 15 min).

T_r [°C]	mixed acid / nitrile	$\Delta T_{ad,accu}$ [°C]	$T_r + \Delta T_{ad,accu}$ [°C]
5 ± 2	17.7	18	25
5 ± 2	6.94	72	79
30–35	6.94	20	55
30–35	6.42	23	58
30–35	5.76	28	63
40–45	4.82	42	87

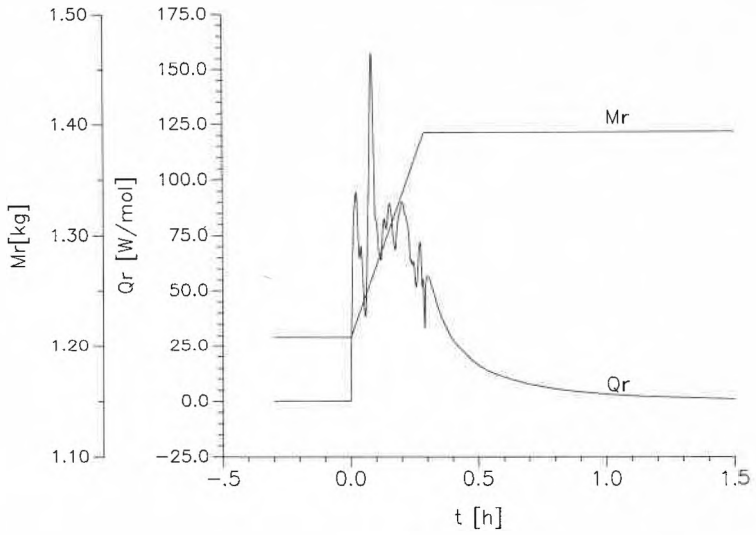


Fig. 3. Heat flow vs. time for nitration at reduced acid/nitrile ratio and increased reaction temperature.

high, also resulting in a high net adiabatic reaction temperature.

So from reaction calorimetry we get the information that at a reaction temperature of ca. 30 °C an acid/nitrile ratio of about 6–7 with a constant addition time will result in the lowest adiabatic reaction temperature.

This new optimized reaction conditions found exclusively by reaction calorimetry, are based only on the desired reaction and exclude secondary reactions, which may change the picture dramatically.

So the next fundamental questions are mandatory: Is this minimum adiabatic reaction temperature low enough or can we even accept a higher maximum temperature? What is the maximum acceptable temperature, $T_{r,limit}$, of our reaction mixture? These questions have to be answered separately.

5.3. *Thermal Stability Determination*

The limit temperature $T_{r,limit}$ is the starting temperature of undesired secondary thermal events. In the worst case this temperature is the starting temperature of an exothermal decomposition which leads to a thermal explosion. Most commonly this limit temperature can be obtained by DSC, Accelerating Rate Calorimetry[14] or other small-scale test methods.

In the case of our benzonitrile nitration heating up the reaction mixture in the cavity of a DSC apparatus resulted in the heat flow curve shown in Fig. 4. It can be depicted from this experiment that around 60 °C an exothermic side reaction starts with a maximum rate around 120 °C followed by a decomposition at higher temperatures.

The total released energy is high, but the heat flows are only moderate, so we tried an adiabatic experiment with the RC1 to obtain a limit temperature for further testing of various reaction conditions. The result of such an adiabatic RC1 run is shown on Fig. 5. For safety reasons the experiment was stopped at 80 °C and the reaction mixture was cooled down, when the heat production was approximately 20 W/kg.

It should be pointed out that the RC1 is not an adiabatic calorimeter to perform stability tests with unknown reaction masses and every adiabatic experiment with the RC1 should be checked by micromethods in advance.

These two experiments indicate that at about 60 °C a consecutive exothermic reaction starts and that 60 °C is therefore our limit temperature.

Some weeks later these results were confirmed by an experiment with an Accelerating Rate Calorimeter (ARC), when the starting of an exothermal reaction was detected at 59 °C and when at 186 °C the sample bomb was destroyed. For the reason of completeness, this ARC-run is shown in Fig. 6.

Starting at 60 °C, it will take 7.5 h till the explosion of the vessel. At 70 °C this time to maximum rate (TMR) will reduce to 3 h, and at 80 °C only 60 min will be left for countermeasures. This may be too short for large-scale batches.

Putting together the data from the RC1 measurements with the limit temperature of 60 °C, the optimized conditions for the nitration are a molar ratio of 6.5 and a starting reaction temperature of 30–35 °C.

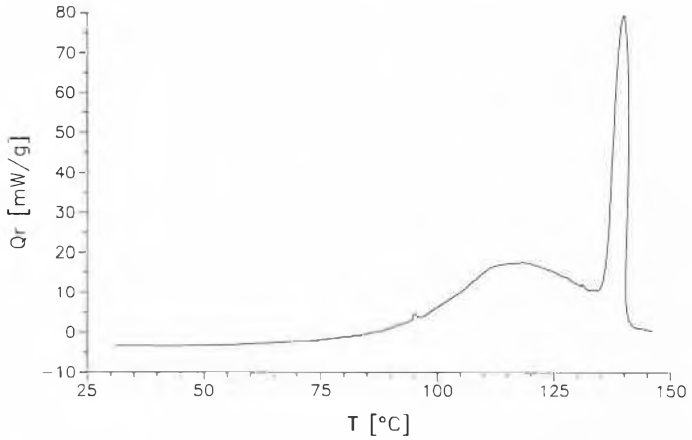


Fig. 4. Heat flow vs. temperature for heating up the reaction mixture by differential scanning calorimetry (heating rate 0.1 K/min).

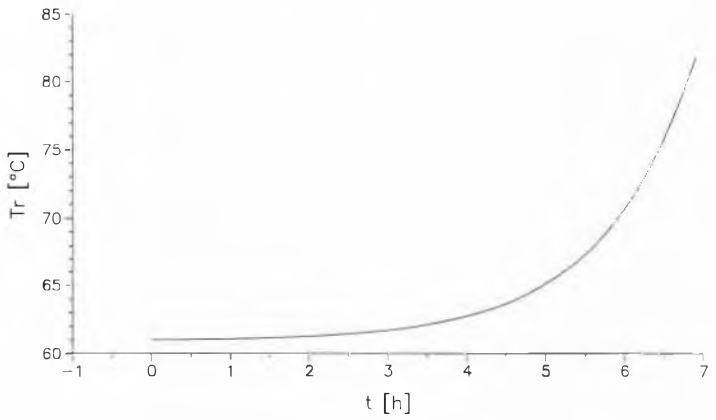


Fig. 5. Search for starting temperature of exothermal reaction with RC1 in adiabatic mode, stopped at 80 °C for safety reasons.

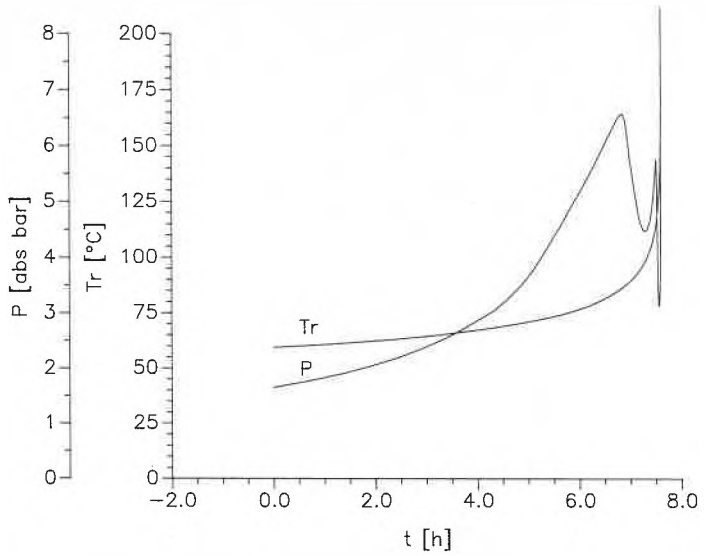


Fig. 6. Accelerating rate calorimetric experiment (bomb explosion at 186 °C, total pressure > 100 bar).

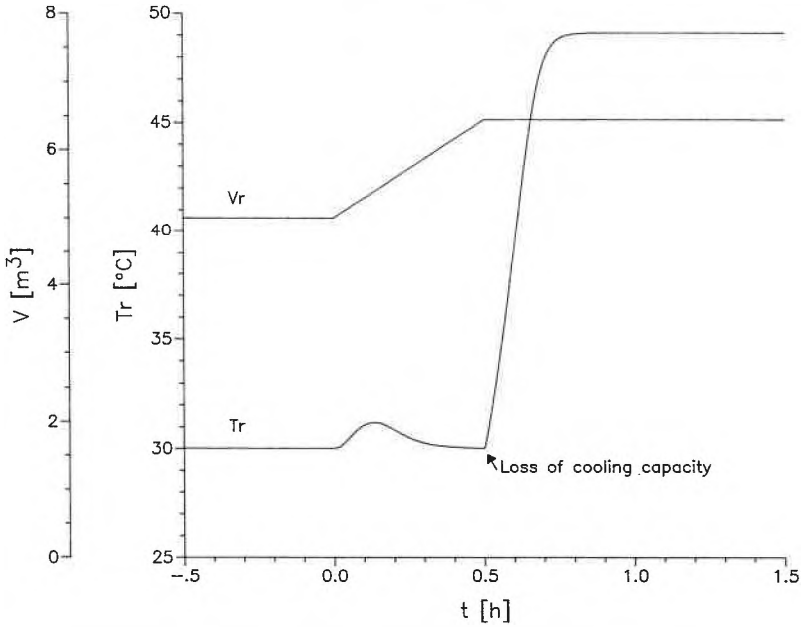


Fig. 7. Computer simulation of cooling capacity loss at the end of dosing in a production-scale nitration (5 m³ reaction volume in an 8 m³ stirred tank reactor with −10 °C jacket temperature).

In the case of complete loss of cooling capacity just at the end of the addition, the maximum reaction temperature will be below 60 °C. Keeping in mind, that even at 70 °C the time to explosion will be several hours, the process is ready for scaling up.

6. Closing Remarks and Outlook

Although the presented example was taken from recent practice, two important parameters (ratio sulfuric/nitric acid and addition time) were kept constant for the sake of clarity. The purpose of this article was to show a way for designing safe chemical processes with the tool of reaction calorimetry together with some micromethods.

In conclusion, I would like to add some remarks concerning these two parameters.

It has been shown by additional RC1 experiments, that the ratio of sulfuric to nitric acid has a significant influence on the reaction rate. An increase in rate would allow a lower mixed acid/nitrile ratio, because the accumulated reaction heat and therefore the adiabatic temperature rise is lower in this case.

The effect of the addition time is more complex. In the actual instruction the nitrile is added at such a rate that the reaction temperature is always kept at 30–35 °C. The time needed for this addition, however, depends on the cooling capacity of the reactor and this is a function of the reaction scale.

The method of choice to test the effect of addition times for large-scale reactions is a computer simulation. As the required data can be obtained by reaction calorimetry, this approach is straightforward. So Fig. 7 shows a simulated temperature profile of the benzonitrile nitration, performed in an 8 m³ reactor with a loss of cooling capacity at the end of the mixed acid addition by use of the software package REACTION[15].

In summary, it has been shown that reaction calorimetry together with micromethods and computer simulation are valuable tools for the design of economic, ecologic, and safe processes. As all chemical facilities should be obliged to use the state of the art in designing and operating safe manufacturing processes, it is hoped, that these kinds of tools will become more widespread in future and that the number of incidents due to lack of knowledge concerning exothermal reactions will decrease further.

Received: February 1; 1989 [TR 29]

[1] W. Regenass, *Chimia 37* (1983) 430.
[2] W. Köhler, O. Riedel, H. Scherer, *Chem. Ing. Tech. 44* (1972) 1216; *45* (1973) 1289.
[3] B. Hentschel, *Chem. Ing. Tech. 51* (1979) 823.
[4] W. Litz, *J. Therm. Anal. 27* (1983) 215.
[5] J. Schildknecht, *2nd Int. Symp. Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Heidelberg (1979), Preprints III*, 139.
[6] L. Hub, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. 49* (1977) 39.
[7] H. U. Moritz, K.-H. Reichert, *Chem. Ing. Tech. 57* (1985) 783.
[8] G. W. Stockton, S. J. Ehrlich-Moser, D. H. Chidester, R. S. Wayne, *Rev. Sci. Instrum. 57* (1986) 3034.
[9] W. Hemminger, G. Höhne: *Grundlagen der Kalorimetrie*, Verlag Chemie, Weinheim (1979).
[10] J. R. Bourne, M. Buerli, W. Regenass, *Chem. Eng. Sci. 36* (1981) 347.
[11] F. Stoessel, *Chimia*, in preparation.
[12] R. Gygax, *Chem. Eng. Sci. 43* (1988) 1759.
[13] P. Hugo, J. Steinbach, F. Stoessel, *Chem. Eng. Sci. 43* (1988) 2147.
[14] D. I. Townsend, J. C. Tou, *Thermochim. Acta 37* (1980) 1.
[15] A. Wright, V. Bramfitt, *Chem. Ind. (London)* (1988) 114.

IUPAC Analytical Chemistry Division:

Commission on Environmental Analytical Chemistry

A new commission of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) has been created, for the chemical and physico-chemical characterization of environmental samples and the assessment of the corresponding methodologies.

In solving today's environmental problems, one of the most important challenges to Analytical Chemistry is to unravel the extreme chemical and physical complexity of the different environmental compartments and their interconnections. It is more and more realized that the determination of the global parameters, like total concentrations or physico-chemical average «constants», can only be a first step in the correct representation of environmental properties. In order to obtain more refined information and to get closer to real analyses of environmental systems, new approaches must be found. In this respect, one could think of the combination of several analytical methods with complementary «windows» to increase the information content of the resulting data. Also one could think of sophisticated mathematical procedures (e.g. Fourier techniques, or artificial intelligence methods) to extract the detailed information that is sometimes hidden in average signals produced by classical analytical techniques. Although there is still a lot of work to be done in the aforementioned area, the current trends and intensity of activities in analytical chemistry, and its wide opening to all other scientific fields (biology, physics, mathematics) justifies the expectation that substantial progress will be made in the near future. Another important limitation to our understanding of environmental processes is related to the very large number of factors by which they may be affected and the fact that their relative importance is often ill or non evaluated. For a large part, this is also an analytical problem in the broad sense because such evaluations are presently made difficult because of the existence of many, still ill-defined, artefacts in methodologies, and of the lack of critical compilations of data.

Considerung the urgent character of many environmental problems the new IUPAC Commission on Environmental Analytical Chemistry will deal with:

1) the identification of (i) qualitative factors which control the state and dynamics of environmental compartments, and (ii) physico-chemical parameters which enable their quantitative characterization;
2) the compilation of numerical values available for the parameters as mentioned under 1);
3) the critical evaluation and standardization of the relevant current methodologies;
4) the development of standardized procedures to validate and interpret experimental data in terms of sound physico-chemical parameters;
5) the identification of future conceptual and methodological needs.

The general goal of the commission's activities is to provide the society (government, industry) with the relevant chemical information necessary to take proper decisions about quality control of the environment.

Because environmental chemistry is an undissociable part of a very broad interdisciplinary field, the Commission of Environmental Analytical Chemistry has been given a structure as flexible as possible, including:

- A so-called steering group, each member of which is competent for a particular environmental compartment and in charge of promoting and harmonizing the corresponding projects. They also participate to specific projects. The present composition of this steering group is:
  J. Buffle (chairman and coordinator for freshwaters and sediments)
  H. P. van Leeuwen (secretary and expertise in physical and colloid chemistry)
  D. Klockow (coordinator for atmosphere)
  J. Tarradellas (coordinator for soils)
  A. Zirino (coordinator for oceans)
  J. Jordan (advisor from the Analytical Division Committee)
- A number of members who are willing to prepare specific projects (recommendations, critical compilations, etc.). They are invited amongst the international community, on the basis of their excellence in their particular field, without limitation on the nature of their expertise (e.g. biologists, physicists are as welcome as analytical chemists for problems where their competence is needed). To allow a maximum of exchange of expertise inside the Commission, any membership lasts only for the duration of the corresponding project, but it may be renewed for a new project.

The Commission on Environmental Analytical Chemistry has provisionally reviewed the general factors and processes that control the various environmental compartments. On this basis, and taking into account the topics for which evaluation of concepts and methodologies are particularly urgent, it has listed its «Principal Activities» for the coming years, as given in Table 1. Problems related to particle sampling, characterization, and behaviour have been currently considered as most important, for all the environmental compartments. A common general program, entitled «sampling and characterization of environmental particles» has therefore been started. This will include a number of specific projects discussing critically, for each compartment:

- the nature, behaviour, and interactions of the most important particles and colloids;
- the experimental methods for measuring the relevant properties or reactions;
- the methods for the interpretation of the data;
- the values and meaning of the parameters reported in the literature.

The goal of the Commission is that all the specific projects of the program be as harmonized as possible amongst the various compartments. Publication of the

Table 1. Principal Activities of the Commission on Environmental Analytical Chemistry (each topic cited below will include a number of specific projects).

I: Problems related to Particles and Colloids

1) *Characterization of non-living particles and colloids*
   - sampling and pretreatment
   - «particulate» vs. «non-particulate» material: definition and methods of measurements
   - size distribution of particles and colloids
   - charge, porosity, degree of hydration of particles and colloids
   - chemical nature of particles (bulk, surface, degree of chemical and physical homogeneity)
   - molecular nature of species adsorbed on or included in particles

2) *Kinetic and equilibrium aspects of exchange reactions on non-living particles and colloids (complexation, adsorption, acid-base effects)*
   - methods of study
   - interpretation modes of the data
   - meaning and compilation of relevant physico-chemical parameters

3) *Processes related to the transfer of matter by particles and colloids*
   - sedimentation rates of particles and colloids
   - dissolution-precipitation reactions (SiO_2, $CaCO_3$, Fe and Mn oxides, clays, mineralization of organic debris): mechanisms and methods of study
   - transfer by wet deposition in atmosphere: methods for collecting samples and analysis of organics

4) *Role of the living particles (plankton and bacteria)*
   - physico-chemical characterization of cell walls and plasmalemma
   - adsorption and uptake, methods of study
   - toxicity and beneficial effects of particular species

II: Transfer of Matter at Interfaces

5) *Air-water interface studies and methodology*
   - methods of sampling and analysis of films
   - gas-exchange processes
   - aerosol formation
   - in-cloud and out-cloud processes

6) *Transfer by molecular and eddy diffusion, and bioturbation*
   - methods of measurements
   - comparison and interpretation of data

7) *Transfer between saturated and non-saturated zones of soils*
   - definition of the interface
   - methods of study of the related processes

III: Other Problems

8) *Factors affecting biological productivity: methods and interpretation*

9) *Speciation of soluble compounds by specific analysis of species (organic compounds, N- and P-containing compounds, organo-metallic species ...)*

10) *Speciation of soluble compounds by kinetic and equilibrium studies of exchange reactions: metal complexation, acid-base, interactions between organics*
   - methods of study (in particular free metal ions)
   - interpretation modes of the data
   - meaning and compilation of relevant physico-chemical parameters

11) *Redox processes and eutrophication*
   - rates and mechanisms of redox processes
   - methods of measurements of organic and inorganic compounds formed in these processes
   - redox potential measurements and interpretation

resulting documents is intended to be in accordance with these intentions, that is in the form of comprehensive accounts. For instance thematic monographs will be preferred to separate publications.

The success of the Commission's activities will depend primarily on the cooperative dynamism and openmindness of many experts in the field. We therefore appeal to the environmental scientific community to support its work, either by direct cooperation in specific projects, or by reacting positively to requests for data or any other information. In any case, suggestions and/or comments about the above intentions are most welcome.

Dr. *J. Buffle* (chairman)
Department of Inorganic, Analytical and Applied Chemistry
Université de Genève, Sciences II
30, quai Ernest-Ansermet
CH–1211 Genève 4

Dr. *H. P. van Leeuwen* (secretary)
Laboratory for Physical and Colloid Chemistry
Wageningen Agricultural University
Dreijenplein 6
NL–6703 HB Wageningen

Frühjahrstagung der Polymer-Gruppe der Schweiz (PGS):

Industrielle F + E-Tätigkeiten auf dem Polymer-Gebiet in der Schweiz

Fribourg-Pérolles, 6. April 1989

In einem neuen, an dieser Tagung beginnenden Vortragszyklus bietet die PGS den in der Schweiz tätigen Firmen eine Möglichkeit, über ihr Tätigkeitsgebiet zu berichten.

Programm

10.00 Begrüssung
10.05 Du Pont de Nemours SA, Genève
Referent: Dr. *A. Dahl*

11.05 Sika AG, Zürich
Referent: *L. Zabel*

12.05 Mittagspause

14.00 Ems Chemie AG, Domat/Ems
Referent: Dr. *H. J. Schultze*

15.00 Tetra Pak Romont SA, Romont
Referentin: Dr. *A. C. Roulin-Moloney*

Diskussionsleiter:
Dr. *S. Zahir*, Ciba-Geigy AG, Fribourg;
Dr. *W. Caseri*, Institut für Polymere, ETH Zürich

Die Tagung findet im grossen Hörsaal der Université de Fribourg statt.

Informationen/Anmeldung:
● Sekretariat der PGS am Institut für Polymere der ETHZ
Universitätsstrasse 6
CH–8092 Zürich
Tel.: (01) 256 30 58

Wachstumstrend bei schweizerischen Kunststoff-Erzeugern hält an

Gemäss den soeben ermittelten Zahlen der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) hat sich die günstige Entwicklung der Kunststoff-Erzeugerindustrie auch im Jahre 1988 fortgesetzt.

Die Produktion von Kunststoff-Rohstoffen erhöhte sich im Jahr 1988 gegenüber dem Vorjahr um 7.9% auf 139438 Tonnen (1987: 129191 t). Die Umsätze konnten um 10% von 682 auf 751 Millionen Franken gesteigert werden. Die Anzahl Mitarbeiter im Kunststofferzeuger-Sektor erhöhte sich in der Berichtsperiode um 100 Personen auf 1884 Beschäftigte.

Die in der Schweiz erzeugten Kunststoff-Rohstoffe werden überwiegend in dauerhaften Gütern des technischen Bereichs eingesetzt.

(*Infochemie* Nr. 3/13. März 1989)

Die Wettbewerbsfähigkeit der Schweizer Chemie im Blick auf den EG-Binnenmarkt

Anlässlich des Wirtschaftpolitischen Kolloquiums der Bundesverwaltung am 28. Februar 1989 in Interlaken hielt Dr. *Albert Bodmer*, Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) und Vizepräsident des Verwaltungsrates der Ciba-Geigy AG, einen Vortrag zum Thema «Die Wettbewerbsfähigkeit der chemischen Industrie im Hinblick auf die Vollendung des EG-Binnenmarktes», der grosse Beachtung fand. Auszüge daraus sind im folgenden wiedergegeben (Quelle: *Infochemie* Nr. 3/13. März 1989).

Die schweizerische chemische Industrie ist hinsichtlich der Produkte und Produktionsverfahren ausserordentlich vielfältig, und der Binnenmarktprozess ist ebenfalls ein sehr vielschichtiges Unterfangen, das kaum vollständig überblick werden kann. Es ist aus dieser Situation heraus nicht leicht, die Auswirkungen der Entwicklungen in der EG auf die Wettbewerbsfähigkeit unserer Branche zu beurteilen. Deshalb sind diese Ausführungen nur als vorläufige Überlegungen und Ansatzpunkte für ein weiteres Nachdenken zu verstehen.

Zunächst seien aber *drei wesentliche Merkmale unserer Branche Chemie* in Erinnerung gerufen, die unseren Blickwinkel in der Diskussion über die Wettbewerbsfähigkeit wesentlich bestimmen, nämlich die herausragende Bedeutung von Forschung und Entwicklung, die starke internationale Verflechtung und das grosse öffentliche Interesse an den Tätigkeiten unseres Wirtschaftssektors.

1. Die *Spezialitätenstrategie* ist bekanntlich der eigentliche Schlüssel zum Erfolg der schweizerischen chemischen Industrie. Wir produzieren keine chemischen Massengüter, sondern Erzeugnisse mit hoher Wertschöpfung, deren Produktion erhebliches Know-how erfordert. Diese Strategie bedingt dauernde Anstrengungen in der Forschung und Entwicklung, um ältere auslaufende Erzeugnisse rechtzeitig durch neue innovative Produkte ersetzen zu können.

2. Die mit der Spezialitätenstrategie verbundenen hohen Fixkosten der Forschung und Entwicklung – sie belaufen sich für ein innovatives Arzneimittel zur Zeit beispielsweise auf rund sFr. 200 Mio – und der kleine Binnenmarkt verlangen in der Regel eine *weltweite Vermarktung*. Diese erfolgt in der chemischen Industrie durch Exporte von Zwischen- und Endprodukten aus der Schweiz in alle Länder und durch Tochtergesellschaften in über 60 Staaten. Diese Tochterunternehmen verfügen teilweise über alle unternehmerischen Funktionen von der Forschung bis hin zum Verkauf und bilden eine starke Basis in vielen ausländischen Märkten, auch in den EG-Ländern.

3. Die Tätigkeiten unserer Industrie unterliegen in vielen Ländern einer strengen *öffentlichen Kontrolle*. So sollen Regelungen die Sicherheit chemischer Produkte bei der Herstellung, beim Transport und bei der Lagerung gewährleisten. Andere Vorschriften wollen die Gesundheit von Mensch und Tier schützen oder die Umwelt vor schädigenden Einflüssen bewahren. Wieder andere Vorschriften dienen dem Verbraucherschutz und bestimmen beispielsweise, welche Informationen auf der Packung eines Medikaments stehen müssen. Oft gibt es zudem Marktzulassungsprüfungen oder Registrierungen, und häufig werden sogar die Verkaufspreise staatlich fixiert.

Welche Folgerungen ergeben sich daraus für die Beurteilung der Wettbewerbsfähigkeit? Aus unserer Sicht erscheinen folgende Aspekte besonders wichtig:

1. Wettbewerbsfähigkeit heisst in der chemischen Industrie: *Bestehen unserer Produkte auf den Weltmärkten.* Wir müssen uns immer mit dem für uns gefährlichsten Mitbewerber vergleichen, und der stammt nicht unbedingt aus einem EG-Land.

2. Die Wettbewerbsfähigkeit in unserer Branche wird wesentlich von der *Innovationskraft* der Unternehmen bestimmt. Häufig entscheiden Produktmerkmale wie beispielsweise der Innovationsgehalt, die Qualität, der Dienstleistungsanteil etc. über den Markterfolg eines Produkts und nicht der Preis.

3. Es gibt nicht nur einen Wettbewerb der Produkte um die Gunst der Käufer, sondern auch einen *Wettbewerb der Staaten um die Standortgunst* der Unternehmen. Auch dieser Wettbewerb ist international und beschränkt sich nicht auf Europa.

Was bedeutet vor diesem Hintergrund die Vollendung des EG-Binnenmarktes für die Wettbewerbsfähigkeit der schweizerischen chemischen Industrie? Bei der Beantwortung dieser Frage möchte ich in zwei Schritten vorgehen: zuerst werden die Wirkungen auf den Produktwettbewerb und nachher auf den Standortwettbewerb untersucht.

Wenden wir uns vorerst dem *Produktwettbewerb* zu. Wie bereits erwähnt, ist dies ein internationaler Wettbewerb, der sich für unsere Branche nicht ausschliesslich auf die Preise konzentriert. Die Vollendung des Binnenmarktes wird nun voraussichtlich durch die Angleichung oder gegenseitige Anerkennung nationaler Vorschriften und durch einen verstärkten EG-internen Wettbewerb für verschiedenste Produkte die Kosten unserer Konkurrenten senken, die aus den EG-Ländern operieren. Beispielsweise wird bei pharmazeutischen Produkten das Erfordernis der nationalen Marktzulassung in jedem EG-Land voraussichtlich entfallen und durch eine zentrale Registrierung oder die gegenseitige Anerkennung von nationalen Marktzulassungen ersetzt werden. Die daraus erwachsenden Kostenvorteile der in der EG tätigen Konkurrenten können diese entweder direkt durch entsprechende Preissenkungen oder durch zusätzliche Forschungsanstrengungen in einen effektiven Markterfolg umzusetzen versuchen. Ob ihnen dies vollumfänglich gelingen wird, ist äusserst schwierig abzuschätzen.

Dieses Bild des potentiellen zukünftigen Wettbewerbsvorteils der EG-Unternehmen ist allerdings einseitig; auch Konkurrenten aus Drittländern – wie z. B. aus der Schweiz – können an diesen Kostensenkungen teilhaben. Zum einen profitieren auch diese Drittlandunternehmen von kostengünstigeren Importen aus der EG und den erwähnten administrativen Vereinfachungen im EG-Raum und zum anderen können sie durch Tochtergesellschaften innerhalb der EG vollständig gleiche Vorteile ausnützen wie die EG-Unternehmen selbst. Der Wettbewerbsvorteil der EG-Unternehmen dürfte somit nicht allzu gross ausfallen, falls die Drittlandunternehmen ihre Chancen nicht versäumen. Schmerzliche Anpassungsprozesse sind allerdings nicht ausgeschlossen. Vor allem Firmen, die ihre Produkte in der Schweiz und nur für den schweizerischen Markt herstellen, dürften ernsthafte Konkurrenzschwierigkeiten bekommen.

Für jedes einzelne schweizerische Unternehmen mit seinen spezifischen Produkten stellt sich eine schwierige Aufgabe: jedes Unternehmen muss beurteilen, wie sich sein Umfeld verändern wird. Dabei sind grundsätzlich drei Aspekte zu berücksichtigen, nämlich:

- wie verändert die Rechtssetzung der EG-Kommission und die Rechtsprechung des Europäischen Gerichtshofs den rechtlichen Rahmen innerhalb der EG-Länder?
- wie wirken sich diese rechtlichen Veränderungen auf die Marktstrukturen und Konkurrenzverhältnisse der Lieferanten und Abnehmer innerhalb und ausserhalb der EG aus?
- welche Integrationsfortschritte können von der Schweiz bis zu einem bestimmten Zeitpunkt erreicht werden?

Diese schwierige Beurteilungsaufgabe kann nur von den Unternehmen bewältigt werden, weil nur sie über die nötigen produkt- und marktbezogenen Kenntnisse verfügen. Die unternehmerische Verantwortung für diese Einschätzung kann ihnen niemand abnehmen, weder die Verbände noch der Staat.

Hingegen ist es eine wichtige Aufgabe der Branchenorganisationen, ihren Mitgliedern bei der Informationsbeschaffung und -beurteilung zu helfen. Die aktive Mitarbeit der SGCI in verschiedenen europäischen

Branchenverbänden schafft dabei die optimalen Voraussetzungen, diesen Aufgaben nachzukommen.

Wenden wir uns nun dem *Standortwettbewerb* zu. Als international tätige Branche muss sich die Chemie für neue Produkte und Produktionsanlagen immer wieder mit der Frage auseinandersetzen, wo der optimale Standort der Forschung und Entwicklung, der Produktion, der Lagerung und Vertriebsorganisation ist. Je nach Unternehmensstruktur stellt sich die Frage natürlich etwas unterschiedlich. Für eine kleine, nur in der Schweiz tätige Unternehmung kann dies im Extremfall «Betriebsschliessung: ja oder nein» heissen. Für eine mittelgrosse Firma ist vielleicht der Entscheid zu treffen, in einem EG-Land eine Tochterunternehmung zu gründen oder eine Zusammenarbeit mit einem EG-Unternehmen zu betreiben. Eine Grossunternehmung schliesslich kann sich überlegen, ihre gesamte internationale Unternehmensstruktur anzupassen. Grundsätzlich kann ich heute versichern, dass unsere Branche sich als schweizerische Industrie versteht und weiterhin in der Schweiz stark vertreten sein will. Dies hat keineswegs nur folkloristische und emotionale Gründe, sondern beruht auch auf der Tatsache der international hervorragenden Forschungseffizienz in der Schweiz. Und damit Forschung in der Schweiz finanziert werden kann, müssen wir in der Schweiz produzieren und exportieren.

Wie schon begründet, führt die Vollendung des Binnenmarktes zu Vereinfachungen und Kostensenkungen im EG-Raum, an denen wir als schweizerische Branche nicht voll teilhaben können, da die Schweiz kein Mitglied der EG ist und wohl auch nicht so bald sein wird. Um nun aus den sich bietenden Chancen in Europa vollen Nutzen ziehen zu können und um einen starken Industriestandort in der Schweiz erhalten zu können, streben wir einen grossen einheitlichen europäischen Wirtschaftsraum an, der EG- und EFTA-Länder umfasst. Mit anderen Worten: Die SGCI unterstützt vollumfänglich das 1984 in der gemeinsamen EG/EFTA-Ministererklärung von Luxemburg formulierte Ziel.

Zu diesem Ziel führen unserer Ansicht nach drei Wege, die es gleichzeitig zu beschreiten gilt, nämlich:

1. Wir müssen durch die aktive Mitarbeit der SGCI an den Arbeiten der europäischen Branchenverbände bei der Ausarbeitung der EG-Richtlinien und Verordnungen sicherstellen, dass unsere Unternehmen nicht diskriminiert werden und ein späterer Brückenschlag zwischen EG und EFTA-Ländern möglichst einfach vollzogen werden kann;
2. wir müssen die Harmonisierungsarbeiten im Rahmen der EFTA als Vorstufe zum erwähnten Brückenschlag fördern;
3. wir müssen in der Schweiz die Europaverträglichkeit unserer Vorschriften und die generellen Rahmenbedingungen für unsere Industrie verbessern.

Heute kann ich dazu feststellen, dass die SGCI in all diesen Richtungen seit langem nach Kräften tätig ist. Insbesondere möchte ich darauf hinweisen, dass gerade in diesen Wochen die Vorarbeiten im Rahmen der EFTA für Beseitigung technischer Handelshemmnisse für Pharmazeutika und Chemikalien begonnen haben. Überdies ist die SGCI daran, in einer umfassenden Studie darzulegen, welche Änderungen an schweizerischen Regelungen aus der Sicht der Europa- und Wettbewerbsfähigkeit vorzunehmen sind. Mit besonderer Freude haben wir in diesem Zusammenhang von der entsprechenden bundesrätlichen Erklärung im Integrationsbericht vom letzten Herbst Kenntnis genommen, die dasselbe Ziel wie wir postuliert.

Die Vollendung des Binnenmarktes ist eine Herausforderung für uns alle, für den Staat, die Wirtschaftsverbände und vor allem für die Unternehmen:

Staat und Wirtschaftsverbände sind aufgerufen, die politische Marginalisierung der Schweiz zu verhindern und gleichzeitig eine möglichst grosse staatliche Autonomie zu bewahren. Durch aktive Mitarbeit am Luxemburger Prozess, an den Arbeiten der europäischen Branchenverbände und durch die Stärkung der generellen Rahmenbedingungen in der Schweiz erscheint das Ziel erreichbar.

Die Unternehmen sind aufgerufen, sich auf den neuen Märkten zu behaupten und ihre Geschäftsbasis zu stärken. Durch die konsequente Überprüfung und Ausrichtung ihrer Strategien auf die neuen Wettbewerbsverhältnisse erscheint auch dieses Ziel erreichbar.

Vor diesem Hintergrund ist Panik fehl am Platz. Was uns not tut, ist das Vertrauen in die bewiesene Fähigkeit, die sich bietenden Chancen kreativ zu nutzen.

Continuing Education Course:

Solvent Extraction Technology

Bradford, 15–18 May 1989

The Institution of Chemical Engineers is sponsoring a four-day course on solvent extraction to be held at the University of Bradford during the week commencing 15th May, 1989.

The course is designed to cover the chemical and chemical engineering aspects of solvent extraction relevant to metals extraction; petrochemicals; and biochemical systems. Emphasis will be laid on those recent developments which are of importance to industrialists. Prior knowledge of the subject is not essential.

Further details may be obtained from:
● Dr. P. J. Bailes
Department of Chemical Engineering
University of Bradford
Bradford, West Yorkshire, BD7 1DP
(Great Britain)
Telephone: (0274) 73 34 66; Fax: (0274) 30 53 40

Personalia

Geburtstage

Walter Hauschild, Dr. Ing. Chem., Zürich, Mitglied des SChV, feiert am 30. 04. 89 den 80. Geburtstag.

Kuno Meyer, Dr. phil., Dr. sc. nat. h.c., emeritierter Prof. für Pharmazie an der Universität Basel, feiert am 25. 04. 89 den 75. Geburtstag.

Alphonse Miserez, Dr. sc. nat., Bern, Mitglied des SChV, feiert am 16. 04. 89 den 70. Geburtstag.

Ernst Zünd, Dr. Ing. Chem., Präsident/Delegierter VR der Typon AG, Burgdorf, Mitglied des SChV, feiert am 27. 04. 89 den 70. Geburtstag.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SChV)

Jahresbericht 1988 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Das abgelaufene Berichtsjahr war gekennzeichnet durch eine Konsolidierung in der Verbandsführung. Unter dem Vorsitz des geschäftsführenden Vizepräsidenten, Dr. *Walter Graf*, wurden vor allem die Ressort-Leitungen verstärkt und in operativ selbständige Führungsbereiche umgewandelt. Die Verbandsführung ist gegenwärtig wie folgt strukturiert:

- Geschäftsleitung
  H. Pfander (Präsident)
  W. Graf (geschäftsführender Vizepräsident)
  J. Portmann (Vizepräsident)
  U. Girard (Aktuar)
  B. Zigerlig (Quästor)
- Wissenschaftliche und technische Fortbildung
  P. Müller
  G. Haas
  W. Graf
  J. Portmann
- CHIMIA
  W. Graf
  H. G. Leuenberger
  D. Seebach
- Preise
  D. Seebach
  U. Girard
- Mitglieder
  V. Humbel
- ILMAC
  B. Glutz
  G. Haas
  H. G. Leuenberger
  H. Pfander
  J. Portmann
  W. Richarz
  L. H. Senti

Im verflossenen Jahr behandelte der Vorstand an vier Sitzungen hauptsächlich zwei zukunftsorientierte Themata: die Kooperation des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SChV) mit der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (SCG) sowie die gemeinsame Herausgabe der Chimia und der Helvetica Chimica Acta durch die beiden Organisationen.

Nachdem die Vorstände des Verbandes und der Gesellschaft Kooperationsgesprächen zugestimmt haben, wurde eine Kommission unter der Leitung des Präsidenten des Comité Suisse de la Chimie (CSC), Prof. *A. von Zelewsky*, eingesetzt. Mitglieder dieser Kommission sind: Dr. *G. Haas* und Dr. *W. Graf* (SChV) sowie Prof. *W. von Philipsborn* und Dr. *K. Heusler* (SCG). Das Ziel der Gespräche wurde an der ersten Sitzung im Dezember 1988 wie folgt umrissen: Es sollen mögliche Lösungen aufgezeigt werden, wie die bisher getrennt verlaufenen Aktivitäten des Verbandes und der Gesellschaft in Zukunft kooperativ zugunsten der schweizerischen Chemie erbracht werden können. Im Laufe des Jahres 1989 sollen erste Resultate vorliegen, so dass in etwa einem Jahr eine Orientierung der Mitglieder erfolgen könnte.

Eine Kommission unter der Leitung von Prof. *D. Seebach* mit den SChV-Mitgliedern Dr. *H. G. Leuenberger* und *U. Girard* sowie den SCG-Mitgliedern Prof. *E. Heilbronner*, Prof. *H.-J. Hansen* und Dr. *M. V. Kisakürek* studiert Möglichkeiten, wie die Chimia und die Helvetica Chimica Acta unter einheitlicher Redaktion und mit aufeinander abgestimmten Konzepten in Zukunft publiziert werden können. Im Laufe des Jahres 1989 sollten auch für diesen Problemkreis erste Lösungsvorschläge vorliegen.

Wintertagung

Die Wintertagung 1988 fand am Freitag, 25. März 1988, bei Henkel & Cie. AG in Pratteln statt. Das Tagungsthema «Waschen und Reinigen – gestern und heute» stiess bei den Tagungsbesuchern auf reges Interesse, sind doch gerade auf dem Gebiet der Waschmittelforschung in den letzten Jahren bedeutsame, umweltrelevante Fortschritte erzielt worden.

Die vier Vorträge, die einen vertieften Einblick in Forschung, Entwicklung und Produktion sowie Marketing in der Waschmittelindustrie gaben, wurden zum Teil von Gästen aus dem Henkel-Stammhaus in Düsseldorf bestritten (vgl. Protokoll der 69. GV des SChV, *Chimia 42* (1988) 275).

Zum Schluss der Veranstaltung fand noch eine Besichtigung der Produktionsanlagen der in diesem Jahr 75jährig gewordenen Henkel & Cie. AG statt.

Generalversammlung

Das Protokoll der 69. Generalversammlung wurde in der *Chimia 42* (1988) 275 publiziert.

CHIMIA

Im abgelaufenen Jahr fanden vier Sitzungen der Chimia-Kommission statt. Das Hauptthema war die Erneuerung des Ende 1988 ausgelaufenen Vertrages mit der Birkhäuser AG. Diese Arbeiten führten zu einem neuen Vertrag, der eine Laufzeit von 2 Jahren

hat. Aus organisatorischen Gründen werden ab 1989 neu zwei Doppelnummern herausgegeben.

Im Jahr 1988 wurden in der Chimia 110 Artikel publiziert: 50 in der Rubrik Forschung, 19 in der Rubrik Technologie und 11 in der Analytik-Kolumne. Der Gesamtumfang betrug 431 Seiten, wovon 352 Seiten auf wissenschaftliche und technische Beiträge entfielen, 44 Seiten beanspruchte die Rubrik Information, und 35 Seiten umfasste der Chimia-Report mitsamt den Anzeigen.

Wissenschaftliche Fortbildung und Symposien

Vom 4. bis 6. Mai wurde unter der Leitung von Prof. *S. A. Benner*, ETH Zürich, ein Symposium mit dem Thema «Redesigning the Molecules of Life» in Interlaken mit ca. 120 Teilnehmern durchgeführt. Prof. *Benner* hat es verstanden, hierfür ausgezeichnete Referenten aus dem Grenzbereich von Organischer Chemie, Biochemie und Molekularbiologie zu gewinnen, die für einen sehr hohen wissenschaftlichen Gehalt der Veranstaltung besorgt waren und die Teilnehmer mit ihren Vorträgen zu fesseln vermochten (vgl. *Chimia 42* (1988) 309). Ein zweites Symposium mit interdisziplinärem Einschlag «From Biological Activity to Structure» wurde vom 5. bis 7. September unter der Leitung von Prof. *U. P. Schlunegger*, Universität Bern, in Interlaken mit 70 Teilnehmern durchgeführt. Diese Veranstaltung wurde ebenfalls von hervorragenden Referenten getragen und war von hohem Gehalt (vgl. *Chimia 42* (1988) 420).

Der interdisziplinäre Charakter der beiden Symposien, mit denen der SChV Neuland beschritt, brachte es mit sich, dass die Teilnehmerzahlen wesentlich unter den Erwartungen zurückblieben, wobei der Anteil der Studenten ausserordentlich hoch war. Dementsprechend ergab sich eine erhebliche finanzielle Einbusse, und es zeigte sich, dass in Zukunft bei der Übernahme der Organisation von Symposien, die sich nicht im gewohnten Themenkreis des SChV bewegen, eine stärkere finanzielle Absicherung notwendig ist.

In der näheren Zukunft sind folgende Symposien geplant: 1989 Modern Synthetic Methods, 27./28. April, Interlaken. 1990 Makromolekulares Symposium, 20./21. September, Interlaken. 1991 15th International Symposium on Column Liquid Chromatography, 3.–7. Juni, Basel, und Internationales Farbensymposium, 7.–10. Oktober, Montreux.

Technische Weiterbildung

Die technische Weiterbildung wurde nach dem Hinschied von *Leo Scheck* neu organisiert. Verantwortlich zeichnet jetzt Prof. *J. Portmann*, dem Dr. *L. H. Senti* zur Seite steht. Gegenwärtig wird ein Lenkungsausschuss mit Fachleuten aus der Industrie zusammengestellt, der die beiden Verantwortlichen des SChV unterstützt. Das nächste Symposium findet am 29./30. März 1990, voraussichtlich in Fribourg, statt und hat den Titel «Marketing – Forschung – Produktion».

Mitglieder

Am 31.12.1988 verzeichnete der SChV 1077 Mitglieder. Neben 25 Neueintritten waren 61 Austritte und Ausschlüsse zu verzeichnen.

Unserem Vorstandsmitglied Frau *Veronika Humbel* kommt das grosse Verdienst zu, die Mitgliedschaftsverwaltung neu organisiert und à jour geführt zu haben. Ihre grosse Arbeit kulminierte in der Herausgabe eines neuen Mitgliederverzeichnisses, das 1989 allen Mitgliedern zugestellt werden wird. Frau *Humbel* sowie der Sandoz AG, die den Druck des Verzeichnisses übernommen hat, möchte ich an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Auszeichnungen

An der Generalversammlung 1988 wurde der Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes verliehen an: Dr. *Erich Hochuli*, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, für seine Arbeiten über die «Metallchelat-Affinitätschromatographie zur Reinigung von Proteinen im präparativen Maßstab» und an Dr. *Ole Winneche Sørensen*, ETH Zürich, für seine Beiträge «zur Entwicklung neuer Techniken der Kernresonanzspektroskopie wie z. B. COSY, SOFT-COSY und 3D-Spektroskopie».

Zum zweiten Mal seit 1981 konnten gleich drei Max-Lüthi-Auszeichnungen für hervorragende praktische Diplomarbeiten aus den Chemieabteilungen der Ingenieursschulen verliehen werden. Die Preise erhielten *Francisco Alonso*, HTL Fribourg («Analyse du flunitrazepam et ses métabolites dans l'urine par HPLC»), *Thomas Berger*, HTL Burgdorf («Reinigung tetrachlorethylen-belasteter Abwässer durch Luftstrippen und Adsorption an Aktivkohle») und *Alexander Zurkinden*, HTL Muttenz («Herstellung und Eigenschaften von dialkylierten Anilinderivaten mit aromatischen Carbonsäuren»).

Dank

An dieser Stelle danke ich vor allem meinen Vorstandskollegen. Nach dem unvermuteten Ausscheiden von Prof. *Hanspeter Pfander* aus der aktiven Verbandsleitung ist es ihrem Einsatz zu verdanken, dass wir im vergangenen Jahr unser Vereinsschiff in ruhige Wasser lenken konnten. Allen voran gebührt mein Dank Prof. *Seebach* für seine aktive und engagierte Rolle bei der Einleitung der Gespräche mit der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft. Gespräche, die, so hoffen wir, einen Markstein im Verbandsleben setzen werden.

Ausblick

Am 14. April 1989 findet die 70. Generalversammlung und Wintertagung 1989 bei der Sika AG in Zürich-Altstetten statt. Das Thema der Wintertagung ist der «Bauchemie» gewidmet.

Im weiteren findet 1989 das 5th International Seminar on Modern Synthetic Methods statt unter der bewährten wissenschaftlichen Leitung von Prof. *R. Scheffold*, Institut für Organische Chemie, Universität Bern.

Walter Graf
(Geschäftsführender Vizepräsident)

Neue Mitglieder

Faller Markus, Dr. phil. nat. (Universität Bern), Schwarztorstrasse 1, 3007 Bern.

Giorgetti Aldo, Dr. ès sci. (Université de Lausanne), Rixheimerstrasse 35, 4055 Basel.

Poettgen Rainer, Dipl. Chem. (Universität Münster), Mallinckrodtstrasse 13, D–5778 Meschede.

Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

Neue Schweizer Vertriebsfirma für Laboratoriumsbedarf: Labotrade AG

Die Vertriebsfirma Labotrade AG (im Juli 1988 aus der Handelsabteilung der Firma Labomatic AG entstanden) bietet sich an, wenn es um allgemeinen Laborbedarf geht. Das Angebot umfasst:
- Schläuche jeglicher Art;
- Ventile (manuell oder pneumatisch);
- Verbindungen, Fittings für HPLC-Zwecke;
- Separationshilfen wie Filter oder Dialyseschläuche;
- Separationshilfen wie Filter oder Dialyseschläuche;
- Einmalgebrauchsartikel aus Kunststoffen;
- Nährböden für Kulturen

die aus dem ständig wachsenden Programm schnell und mit gewünschter Qualität geliefert werden. Für anwendungstechnische Probleme ist auch Hilfestellung durch das Applikationslabor möglich.
Labotrade AG ist exklusiver Distributeur von Valcor und ebenso werden die Produkte der Markenhersteller Upchurch, Heipha und Spectrum vertrieben.

► Labotrade AG, Im Kirschgarten 30, CH–4124 Schönenbuch, Tel.: (061) 63 64 54, Telefax (061) 63 92 62.

Leserdienst 51

Das Atomabsorptions-Emissions-Spektrometer 5100 PC ist nun auch IBM PS/2-kompatibel

Mit dem Spektrometer 5100 PC können vollautomatische Multielementanalysen durchgeführt werden, und zwar in Flammen- und Zeeman-Graphitrohrtechnik. Das Gerät wird von einem Graphik-Software-Interface gesteuert, das sowohl auf dem IBM PS/2-Computer als auch auf einem IBM/AT-kompatiblen Computer läuft. Ein wesentliches Merkmal dieses Spektrometers ist der ausgeklügelte Aufbau seines optischen Systems.

Die Bedienungseinheit verfügt über eine Farbgraphik mit hohem Auflösungsvermögen, Menu-, und Fensterdarstellungen sowie über Hilfs- und Anweisungsfunktionen. Die Systemsteuerung erfolgt durch Element-, Multielement- und ID/Weight-Dateien. Der Aufbau der Software gewährleistet eine schnelle und einfache Bedienung des Geräts.

Die Umschaltung von der Flammen-AAS zur Zeeman-Graphitrohrtechnik erfolgt beim Modell 5100 PC durch die einfache Betätigung eines Drehknopfs. Mit einer einzigen Methode können damit bis zu 12 Elemente automatisch bestimmt werden. Es weist überdies alle Vorteile des reichlich dokumentierten Konzepts des «Graphitrohrofens im thermischen Gleichgewicht» auf (STPF = Stabilized Temperature Platform Furnace), wobei entweder die gewöhnliche oder die Zeeman-Graphitrohrtechnik verwendet wird.

► Perkin-Elmer AG, Kohlrainstrasse 10, CH–8700 Küsnacht, Tel.: (01) 913 31 11, Telefax (01) 910 60 34.

Leserdienst 52

Neue Firmenvertretung

GMP SA hat die Generalvertretung von EG&G Reticon in der Schweiz und im Fürstentum Liechtenstein übernommen. Diese Firma ist ein führender Hersteller auf dem Gebiet der Linear- und Flächendiodenarrays sowie CCD-Kameras für Spektroskopie, Automatisation und Bildverarbeitung.

► GMP SA, Electro-optic/Laser/Telecom, 19, avenue des Baumettes, CH–1020 Renens 1, Tel.: (021) 634 81 81, Telefax (021) 6 353 295

Leserdienst 53

IBM-kompatible Software für die IR-Spektrometrie

Perkin-Elmer hat für die IR-Spektrometrie ein Sortiment neuer Software-Pakete auf den Markt gebracht, die auf einem IBM PS/2- oder Epson-PC laufen. Das «Infrared Data Manager»-Programm (IRDM) dient z. B. zum Betrachten und Manipulieren von IR-Spektren. Unter Verwendung des JCAMP-DX und des Lotus® Format 1-2-3 können Daten entnommen oder hinzugefügt werden. Zusätzlich dazu sind Software-Pakete zur Steuerung der IR-Spektrometer von Perkin-Elmer lieferbar.

PC SEARCH ist ein spezialisiertes Spektren-Interpretations-Programm. Daneben sind viele kommer-

zielle Software-Bibliotheken, einschliesslich der ganzen Sadtler-Kollektion, erhältlich.

Das ganze Software-Sortiment ist logisch und bedienungsfreundlich aufgebaut, ist menu-orientiert und unterstützt Fensterdarstellungen mit Maussteuerung.

► Perkin-Elmer AG, Kohlrainstrasse 10, CH–8700 Küsnacht, Tel.: (01) 913 31 11, Telefax (01) 910 60 34.

Leserdienst 54

Prognose für optische Datenspeichermedien in USA (in Millionen Einheiten)

	1990	1992	1995	2000
CD-ROM				
Laufwerke	5.6	8.7	13.2	29.1
Platten	33.8	69.2	79.1	232.9
WORM				
Laufwerke	3.8	9.4	17.7	34.3
Platten	15.2	37.5	70.9	137.2
E-Media				
Laufwerke	1.3	5.4	11.5	24.6
Platten	15.3	64.9	139.2	294.9

Leserdienst 55

Für die Datentechnik der Zukunft: Optische Speichermedien

Der Markt für optische Speichermedien wird sich bis Ende der 90er Jahre als Ersatz für die magnetische und mikrographische Technik durchgesetzt haben. Bis 1995 wird nach einer Prognose der Mobay-Marktforschung das System der optischen Speicherung von Daten einen Marktanteil von 40% am US-amerikanischen Datenspeicher-Markt erreichen, für den ein Gesamtvolumen von 80 Milliarden Dollar veranschlagt wird. Die Mobay Corporation, ein Tochterunternehmen der Bayer USA Inc., Pittsburgh (Pennsylvania), stellt für den US-Markt das hochreine Polycarbonat ®Makrolon CD 2000 her, das zur Produktion von Compact Discs und optischen Speichermedien verwendet wird. Parallel zum amerikanischen Markt werden die anderen Märkte von der Bayer AG mit dem gleichen bewährten Makrolon-Typ beliefert.

Die grundlegenden Vorteile der optischen Datenspeicherung liegen vor allem in den niedrigen Kosten pro Megabyte gespeicherter Daten und in der Möglichkeit, den Forderungen nach immer grösserer Speicherkapazität zu entsprechen. Ausserdem bietet die optische Datenspeicherung neben der hohen Datendichte und der damit verbundenen grossen Kompaktheit des Speichermediums auch die Austauschbarkeit und Transportfähigkeit des Datenträgers sowie den bei Platten üblichen Vorzug des Direktzugriffs auf eine – in diesem Falle dichtgepackte – Daten-Oberfläche.

Der Zuwachs der optischen Speichermedien ist vor allem dank der Vielzahl von Anwendungen und der gebotenen enormen Speicherkapazität gesichert. Damit sich das neue System in kurzer Zeit im Markt etablieren kann, bedarf es einiger noch zu schaffender Rahmenbedingungen. Dies gilt vor allem unter dem Gesichtspunkt, dass das neue System nicht technologie-, sondern anwendungsorientiert ist. So sind beispielsweise für die optische Datenspeicherung von der Software-Industrie neue effektive Steuerprogramme zu entwickeln. Gleichzeitig fehlt es noch an installierten optischen Laufwerken und an Standards für optische Platten. Das Preis/Leistungs-Verhältnis, derzeit nur für einen ausgewählten Teil des gesamten Datenspeicher-Marktes attraktiv, dürfte sich mit zunehmenden Einsatz und Bekannheitsgrad des Systems im Markt günstiger gestalten und somit für einen zusätzlichen Nachfrageschub in vielen Bereichen der Datenverarbeitung sorgen.

Die Zukunftsaussichten stehen also gut. Die neue Technologie dürfte sich zunächst in den Anwendungsbereichen erfolgreich durchsetzen, die eine umfangreiche Dokumentation oder häufige Publikation, also ein einmaliges Schreiben und wiederholbares Lesen erfordern, wie es z. B. im Bereich der Archivierung oder bei der Verteilung von Daten der Fall ist. Hierbei handelt es sich um die einmalige Erfassung von stets abrufbereiten Daten auf einem Speichermedium. Systeme wie CD-ROM (Read Only Memory) und WORM (Write Once Read Many, vom Benutzer einmalig beschreibbare Speicher) können diese Anforderungen an ein Daten/-Bild-Speicher- bzw. Distributionsmedium erfüllen.

Löschbare optische Datenspeichermedien, E-Media (Erasable Media), hingegen lassen sich zur Erstellung von Datenverzeichnissen und als «zeitlich begrenzte» Speicher für das Arbeiten am Computer, z. B. bei der Ausarbeitung von Zeichnungen, Grafiken, Statistiken oder zur Finanzplanung einsetzen.

Die Prognosen für diese drei optischen Datenspeichermedien bis zum Jahr 2000 sind dementsprechend günstig.

► Bayer (Schweiz) AG, Grubenstrasse 6, Postfach, CH–8045 Zürich

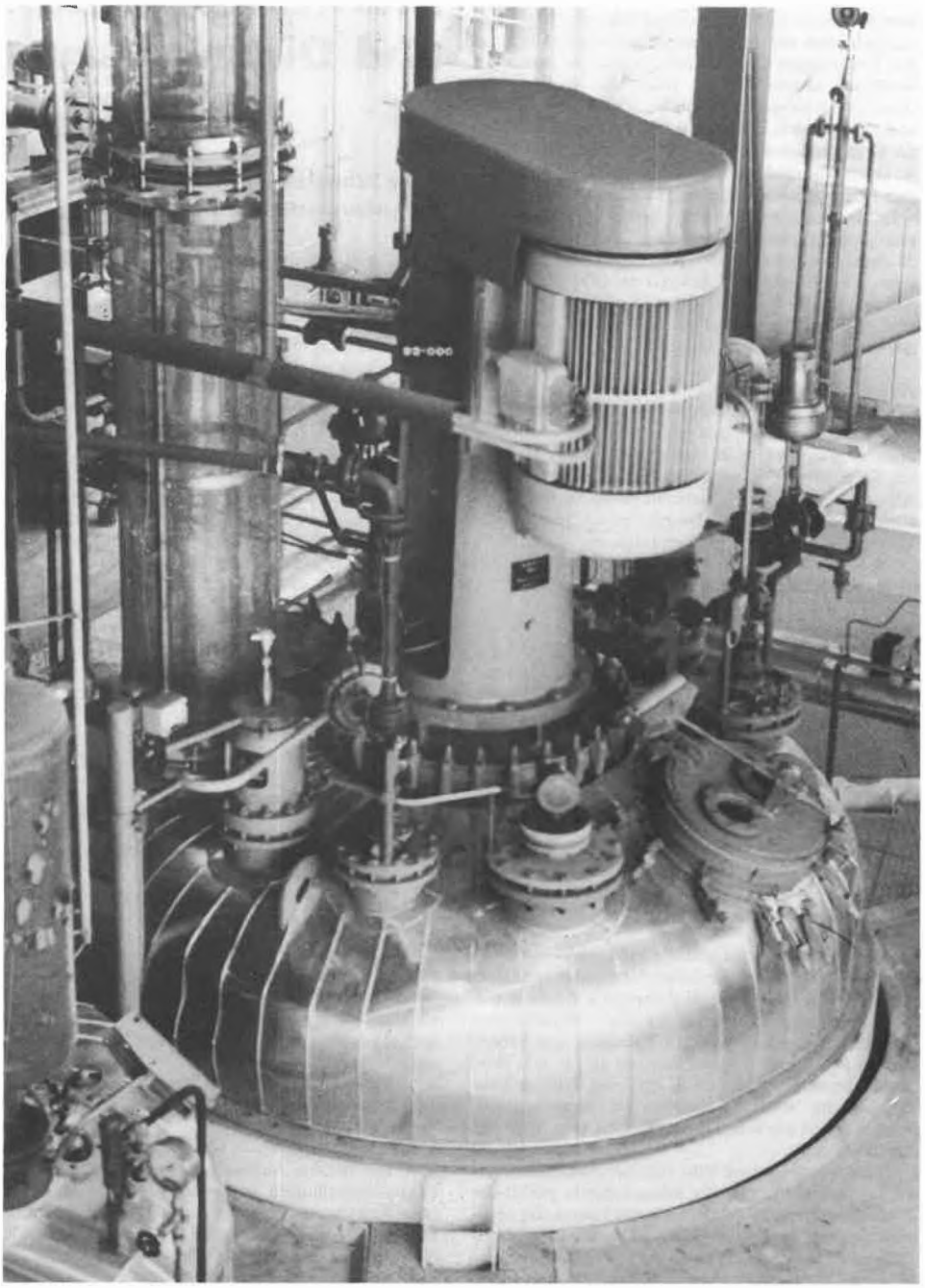
Reaktoren auf Wägezellen

Der im Bild gezeigte Batch-Reaktor mit festen Rohrleitungen, Rührwerk, Destillationskolonne und Heizmantel steht auf Wägezellen. Die statischen Scherstabwägezellen übertragen das Meßsignal mit hoher Genauigkeit (besser 0.1%) zur Wägeelektronik. Die notwendigen Einbauelemente sind ein Bestandteil des Meßsystems und gehören immer zum Lieferumfang.

Das Meßsystem arbeitet ohne Kontakt mit dem Medium. Dosieraufgaben können mit der nachgeschalteten Elektronik und Dosierventilen auf einfache Weise realisiert werden. Auf wartungsaufwendige Volumenzähler kann verzichtet werden. Das Wägesystem ist geeignet zum Einsatz im Ex-Bereich. Die Montage ist sehr einfach, und die wartungsfreie Technik gewährleistet einen langjährigen kostengünstigen Betrieb.

► Helios AG, Erlenstrasse 56, CH–4106 Therwil, Tel.: (061) 73 23 76, Telefax (061) 73 23 75

Leserdienst 56



Gesamtkohlenwasserstoff-Analysator mit FID in Flachbauweise

Erstmals ist es gelungen, einen vollwertigen Gesamtkohlenwasserstoff-Analysator mit FID so kompakt zu bauen, dass er in einem 19″-Einschub von nur 132 mm Höhe (3 HE) Platz findet. Das Gerät zeichnet sich durch ausgezeichnete Langzeitstabilität von Null- und Endpunkt aus. Bemerkenswert ist die sehr geringe Sauerstoff-Querempfindlichkeit, welche ohne die Beimengung von Helium zum Brenngas erreicht wird.

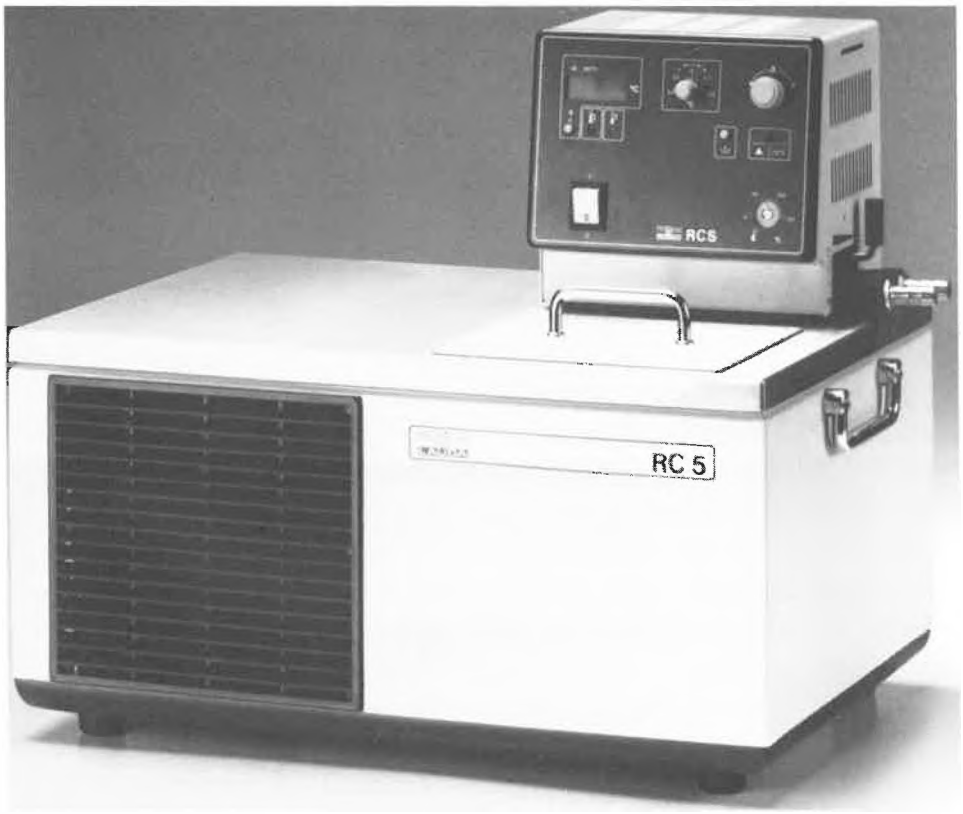
Typische Applikationen sind unter anderem Abluftmessungen an Lackier-, Rollenoffset- und Lösungsmittel-Rückgewinnungsanlagen sowie an thermischen und katalytischen Nachverbrennungsanlagen.

Im Parallelbetrieb zum simultanen Messen an mehreren UEG-Meßstellen ist dieses Gerät mit integrierten Grenzwertmeldern eine preisgünstige Alternative zu den bekannten Mehrkanal-Analysatoren.

► Kull Instruments, Baslerstrasse 11, CH–4665 Oftringen, Tel.: (062) 41 22 33.

Leserdienst 57

Kältethermostaten auf oder unter den Labortisch



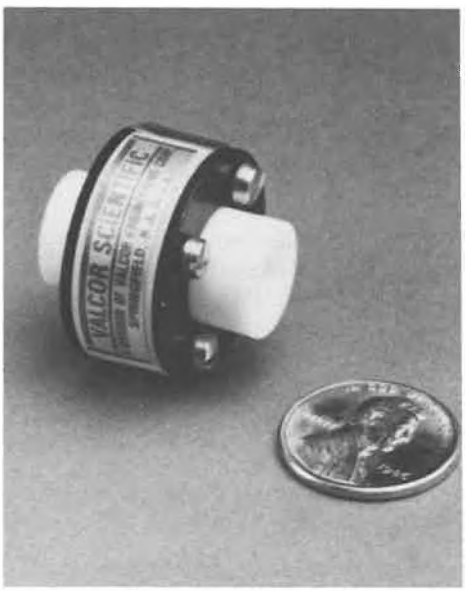
Hat es auf dem Tisch für den Compact-Kältethermostaten RCS-6 keinen Platz, so hat es vielleicht darunter für dessen Bruder RCS-5. Die beiden unterscheiden sich lediglich in den Aussenabmessungen, die technischen Daten sind gleich: Arbeitstemperaturbereich − 30...150 °C; Temperaturkonstanz ± 0.02 °C; Heizleistung 0...2000 W; effektive Kühlleistung 180 W bei 0 °C.

Die Proportionalkühlung macht Schluss mit der Energievergeudung. Eine kräftige Umwälzpumpe sorgt für eine gute Durchmischung des Bades und erlaubt ein präzises Thermostatisieren von externen Verbrauchern. Als Option wird ein Extern-Regler angeboten, welcher das Regeln der Temperatur im Verbraucher ermöglicht. Sicherheit ist vorrangig, Klasse 2 nach DIN 12879, d.h. bei einer Störung wird das Gerät allpolig abgeschaltet. Über den Multifunktionsausgang können Programmgeber, PC's, Störmelder etc. angeschlossen werden.

► IG Instrumenten-Gesellschaft AG, Räffelstrasse 32, CH–8045 Zürich, Tel.: (01) 461 33 11. Für eine unverbindliche Vorführung und Beratung stehen Ihnen Mitarbeiter in Bern, Basel und Zürich zur Verfügung.

Leserdienst 58

Ultramikro-Rückschlagventil aus Teflon mit niedrigem Innenvolumen



Eine ganz neue Serie von Ultramikro-Rückschlagventilen des Herstellers Valcor Scientific mit niedrigem Innenvolumen ist jetzt über die Labotrade AG lieferbar. Die als «SV-111T bezeichneten Ventile sind sehr klein, haben keine Betriebsteile aus Metall, benetzte Oberflächen aus Teflon® und Kalrez® und eine dichte Absperrung. Sie lassen sich bei Systemen einsetzen, wo korrosive oder hochreine Flüssigkeiten verwendet werden, wie etwa in der Medizin, Biotechnologie und bei Analyseinstrumenten in der Chemie; zu erwähnen wären da Blutanalysenapparate, Protein- und DNA-Synthesegeräte und Detektoren der Flüssig-Chromatographie.

Das «SV-111T» ist ein Kreisschieberventil, das nur eine Flussrichtung zulässt. Weil das Ventil ohne Metallfeder auskommt, kann das Totvolumen auf ein Minimum begrenzt werden. Spezifikationen: Durchmesser 2.54, Länge 2.4 cm; Innenvolumen 130 µL; Anschlüsse ¼–28 Zoll, Gewindeanschlüsse mit niedrigem Totvolumen; Ansprechdruck 0.03–0.1 bar; Arbeitsdruck max. 7 bar; Gewicht 21.3 g; Cv-Wert 0.12.

► Labotrade AG, Im Kirschgarten 30, CH–4124 Schönenbuch, Tel.: (061) 63 64 54, Telefax (061) 63 92 62.

Leserdienst 59

New Book Describes Advantages of Diode-Array Spectroscopy

For scientists learning about or using UV/VIS spectrophotometers, a 64-page book has been published and translated that describes the advantages of diode-array over conventional mechanical-scanning technology in many applications.

For teaching purposes, there are sections that outline the history and theory of UV/VIS spectrophotometric techniques. Detailed explanations of how diode-array spectrophotometers work and how to get the best results for different applications provide a clear picture of when to use a particular capability.

The book fully explains the advantages of diode-array technology, including faster, more accurate and precise results, higher productivity, greater reliability, and lower cost of ownership.

This book is available in English, German and French. To get a copy free of charge, write to

► Hewlett-Packard (Schweiz) AG, Analytical Department, Allmend 2, CH–8967 Widen, Tel.: (057) 312 364, Telefax (057) 31 24 75.

Leserdienst 60

Wärmetechnische Anlagen: Behälter- und Reaktorenbeheizung

Mit einem Computer-Programm können elektrische Heizsysteme für Behälter, Reaktoren, Silos, Trichter, Rohrleitungen etc. innert kürzester Zeit berechnet und geliefert werden.

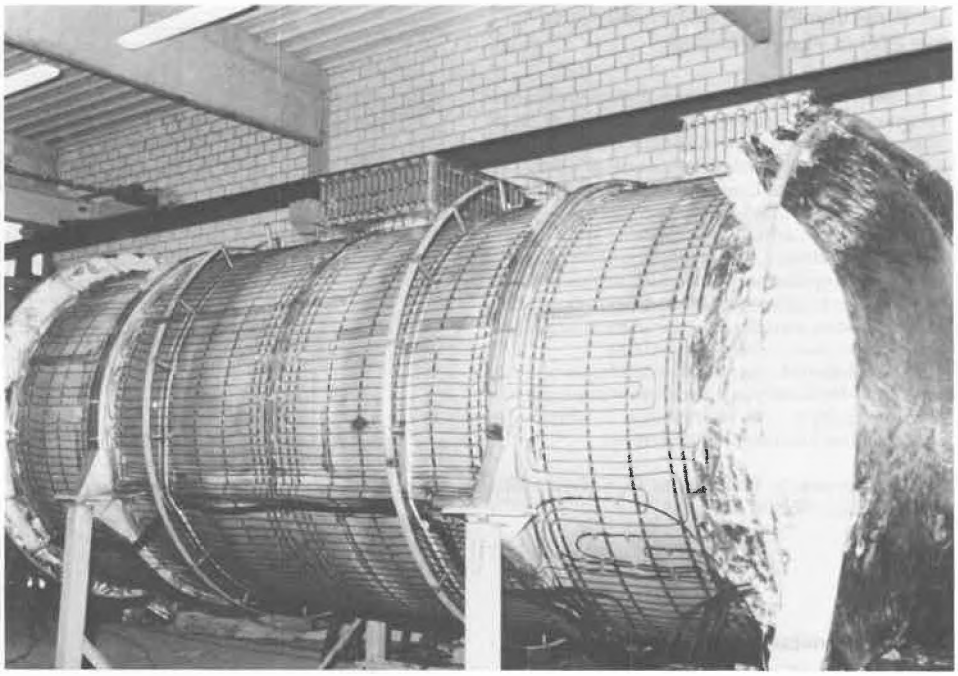
Das speziell für diese Anwendungen entwickelte Beheizungssystem hat sich im Einsatz sehr bewährt. Je nach Anwendungsfall wird der gesamte Behälter oder nur der untere Teil beheizt. Um die Montagezeit zu verkürzen, können vorgefertigte Heizmatten (siehe Bild) verwendet werden, welche mit einem Befestigungselement am Behälter angebracht werden.

Da die meisten zu lagernden Stoffe (Gase, Flüssigkeiten, Schüttgüter) nicht nur temperaturabhängig, sondern auch temperaturempfindlich sind, ist das Regelsystem so ausgelegt, dass an der gesamten Behälterwand gleiche thermische Verhältnisse gegeben sind. Das Medium kann somit einwandfrei geregelt werden.

Der Temperaturbereich kann von 20–600 °C gewählt werden. Das Beheizungssystem ist auch für Ex-Bereiche lieferbar. Sonderausführungen werden im weiteren für transportable Behälter hergestellt.

► Wisag Wissenschaftliche Apparaturen und Industrieanlagen AG, Oerlikonerstrasse 88, CH-8057 Zürich, Tel.: (01) 311 40 40, Telefax: (01) 311 56 36.

Leserdienst 61



Wir suchen für unsere Farbstoff-Produktion einen jüngeren

Chemiker oder Chemieingenieur

als Betriebsleiter-Assistenten

Aufgaben:

- Optimierung bestehender Betriebsverfahren
- Trouble Shooting: Bearbeitung chemischer, ökologischer und technischer Probleme
- Betriebsbezogene Entwicklungsarbeiten
- Planung und Überwachung der Fabrikation von Zwischenprodukten

Später ist die selbständige Führung eines Zwischenprodukte-Fabrikationsbetriebes vorgesehen.

Anforderungen:

- Abgeschlossenes Studium in Chemie oder chemischer Verfahrenstechnik an der ETH oder einer Universität
- gute Führungseigenschaften, Selbständigkeit und Teamfähigkeit
- Einige Jahre Berufserfahrung sind erwünscht

Interessenten für diese ausbaufähige Stelle bitten wir um eine schriftliche Bewerbung.

Sandoz AG, Personalabteilung, Ref. 9504, Postfach, 4002 Basel, Tel. 061 24 49 54 (Dr. F. Herman)

SANDOZ

Leserdienst Nr. 16

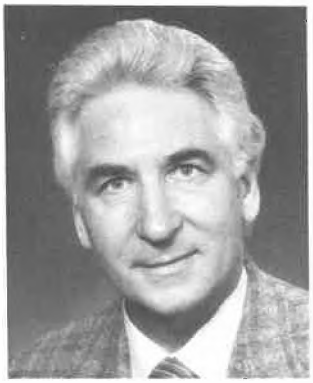
ERWEITERTES EDITORIAL

TOPICAL COMMENTARY

Chimia 43 (1989) 75–76
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Biotechnologie, Gentechnologie und Gesellschaft

Jakob Nüesch*



Jakob Nüesch: Geboren 1932 in Balgach, Kanton St. Gallen. Ausbildung zum Diplomlandwirt und Studium zum Ingenieur-Agronom an der ETH Zürich; 1958 Dipl. Ing.-Agr. und Assistent am Institut für Spezielle Botanik der ETH Zürich (Prof. Dr. E. Gäumann); 1960 Promotion zum Dr. sc. tech. und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut (Phytopathologie, Mikrobiologie). – 1961 Eintritt in die Ciba AG, Basel; nach Aufenthalten in Kanada, den USA und Deutschland 1965 Technischer Leiter der Gruppe für Fermentationsmikrobiologie. 1968 Leiter des Bereichs Technische Mikrobiologie, Forschung und Entwicklung der Division Pharma von Ciba-Geigy AG, Basel. 1972 Habilitation an der Universität Basel und Ernennung zum Direktionsmitglied der Ciba-Geigy AG. Seit 1978 a. o. Professor für Mikrobiologie an der Universität Basel mit Lehrtätigkeit am Biozentrum. 1980 Ressortleiter Biotechnologie, 1987 Leiter der Pharma-Forschung und Direktor (1988) der Ciba-Geigy AG, Basel. – Mitglied der Beratenden Kommission der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), des Wissenschaftlichen Beirats der Schweizerischen Akademie der Technischen Wissenschaften (SATW), des Schweizerischen Koordinationsausschusses für Biotechnologie (SKB); Vertreter des SKB im Executive Committee der European Federation of Biotechnology.

Biotechnologie ist – pragmatisch definiert – eine multidisziplinäre, anwendungsorientierte Naturwissenschaft, die Organismen und deren Stoffwechselleistungen produktiv nutzt.

Ohne sich der naturwissenschaftlichen Zusammenhänge bewusst gewesen zu sein, hat der Mensch seit Jahrtausenden angewandte Biotechnologie betrieben, z. B. bei der Herstellung von Brot, Käse und alkoholischen Getränken. Neu hinzukamen in der Mitte des 20. Jahrhunderts die Antibiotika, mehrere Industrie- und Feinchemikalien sowie andere Verfahren zur Produktion von Nahrungsmitteln. Diese natürlichen biochemischen Prozesse der klassischen Biotechnologie nutzen die Stoffwechselleistungen von Mikroorganismen – meist von Bakterien und Pilzen. Ihre artspezifischen Enzyme spielen dabei als Biokatalysatoren für viele chemisch-technische Produktionsverfahren eine zentrale Rolle. In modernen Waschmitteln werden Enzyme als Schmutzlöser gebraucht, in Kläranlagen bauen Mikroorganismen Schadstoffe ab.

Der Mensch hat immer versucht, Pflanzen und Tiere zu nutzen und diese nach seinen Wünschen und Wertvorstellungen zu verändern. Er hat Wildpflanzen und -tiere gekreuzt und gezüchtet und so die natürliche Evolution durch neue Sorten und Rassen ergänzt. Aus dem Wolf beispielsweise entstanden Dutzende von Hunderassen und aus Gräsern ertragreiche und widerstandsfähige Getreidesorten.

Bei diesen Eingriffen in die Evolution durch
- Mutation und Selektion von Mikroorganismen,
- Züchtung von neuen Pflanzensorten,
- Züchtung von neuen Tierrassen

handelt es sich um nicht sehr exakt steuerbare genetische Veränderungen, die, verglichen mit dem Erbgut des ursprünglichen Lebewesens, ein beträchtliches Ausmass erreichen können.

Die molekularen Mechanismen der Vererbung und die Rolle der Gene sind in den letzten drei Jahrzehnten weitgehend aufgeklärt worden. Mit den Restriktionsenzymen («DNA-Scheren») und Genvektoren kann man heute Teile des Erbguts eines Organismus durch Übertragung von isolierten Genen oder künstlichen DNA-Sequenzen gezielt und über die Artgrenzen hinweg verändern. Allerdings handelt es sich vorläufig um relativ kleine Veränderungen, die meistens nur ein einzelnes Gen betreffen.

Es ist nun möglich, die Informationen des genetischen Codes einer Zelle neu zu kombinieren und ihre Proteinsynthese neu zu programmieren. So kann z. B. ein Mikroorganismus dazu gebracht werden, einen Eiweißstoff des Menschen (z. B. Insulin) zu produzieren. Es ist aber ein schwerwiegender Fehler, in diesem Mikroorganismus eine neue Art zu sehen, geschweige denn, ihm a priori eine Vielfalt zusätzlicher, meist negativer Eigenschaften wie Pathogenität etc. zuzuschreiben. In keiner Weise soll dies heissen, dass die Klärung von Risiken vernachlässigt werden darf. Gentechnologische Neukombinationen des Erbguts sind aber gezielte Massnahmen, die eine wesentlich einfachere Kontrolle erlauben als ungezielte Mutation und Selektion. Das gleiche gilt für eine Nutzpflanze oder ein Nutztier. Durch die Übertragung eines Resistenzgens, auch wenn es aus einer anderen Art stammt, bleibt Weizen eben Weizen. Die neue Sorte unterscheidet sich einzig dadurch, dass ihr Erbgut eine zusätzliche Eigenschaft aufweist.

Die Methodik, die es ermöglicht, mit der chemischen Trägersubstanz des Erbguts gezielt zu experimentieren, wird als Gentechnologie bezeichnet. Ergänzt durch neue Methoden aus dem weiten Gebiet der Molekularbiologie – wie Zellfusion, immunologische Techniken etc. – hat sie die Pflanzen- und Tierzucht, aber auch die zur Medizin gehörenden Fortpflanzungstechniken und nicht zuletzt die biologische und medizinische Grundlagenforschung im allgemeinen entscheidend beeinflusst.

Während die klassische Biotechnologie, die sich seit Beginn dieses Jahrhunderts zu einem wichtigen Industriezweig entwickelt

* *Korrespondenz:* Prof. Dr. J. Nüesch
Pharma-Forschung, K-125.15.20
Ciba-Geigy AG
CH-4002 Basel

hat, kaum das Interesse der breiten Öffentlichkeit erweckte, sind mit der Entwicklung der Gentechnik schlagartig Fragen des Risikos in den Brennpunkt öffentlichen Interesses gerückt. Handelt es sich um ein gesellschaftliches Problem, etwa eine Veränderung der Wertvorstellungen in bezug auf zivilisatorische Ziele, das sich an der Gentechnologie und ihrer Anwendung beispielhaft entzündet oder handelt es sich vielmehr um Sorgen und Ängste, die sich aus dem gewaltigen Erkenntnisschub bei den biologischen Wissenschaften innerhalb der letzten vier Jahrzehnte und der ungenügenden, zu wenig allgemein verständlichen Information der Öffentlichkeit erklären lassen? Welche Bedeutung hat die Tatsache, dass sich die Besorgnis und teilweise Ablehnung der Gentechnologie vor allem in den mittel- und nordeuropäischen Ländern manifestiert, während die lateinischen Völker Europas und der Osten die neue Technologie teilweise hoffnungsvoll bejahen oder ihr neutral gegenüberstehen? Im anglo-nordamerikanischen Kulturkreis überwiegt heute ein positiv-kritisches Verhältnis. Kritische Denkanstösse, gekoppelt mit einer pragmatischen, experimentell abgestützten, fallweisen Risikoabschätzung haben seit Beginn der Gentechnologie ihre anwendungsorientierten Forschungsaktivitäten begleitet. In Japan, dem wichtigsten Industrieland des Fernen Ostens, hat eine anfänglich zögernde Haltung jetzt einer breiten Bejahung der Gentechnologie und intensiven Bearbeitung nach strengen Sicherheitsrichtlinien Platz gemacht.

Wenn in einem Teil unserer Bevölkerung und insbesondere bei gewissen politischen Gruppierungen eine Opposition unverkennbar ist, so kann doch kaum von einer tiefgreifenden Veränderung der Wertvorstellungen gesprochen werden. Viele Indikatoren, besonders die Ansprüche in materiellen Dingen, weisen auf andere Motive hin. Unverkennbar ist andererseits der allgemeine Wunsch nach einer risikoarmen, materiell hohen Ansprüchen genügenden, und überdies mit geringen negativen Einflüssen auf die Umwelt behafteten Zivilisation. Die Redlichkeit verlangt, sich bewusst zu machen, dass kein Nutzen ohne Risiko zu haben ist. Wir müssen uns auch eingestehen, dass die Auswirkungen der zivilisatorischen Tätigkeit wegen unserer hohen Ansprüche, aber auch durch das starke Wachstum der Erdbevölkerung ein globales Ausmass angenommen haben. Wir betrachten es als selbstverständlich, dass Pocken und Kinderlähmung zum Erlöschen gebracht wurden. Ebenso selbstverständlich empören wir uns über technische Unfälle, die sich meist auf menschliche Unzulänglichkeiten zurückführen lassen. Die technische Weiterentwicklung darf nicht ins Gigantische und dadurch Fehlerfeindliche eskalieren, vielmehr müssen wir uns bemühen, fehlertolerierende Entwicklungen anzubahnen, d.h. Entwicklungen, die auf unsere menschlichen Unzulänglichkeiten Rücksicht nehmen.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage nach der zukünftigen Bedeutung der Gentechnologie in den vielen Anwendungsgebieten, so in der Biotechnologie (der Chemie mit biologischen Mitteln), aber auch in der Tier- und Pflanzenzucht, und nicht zuletzt in bezug auf die Fortpflanzungstechniken der Humanmedizin. Es gilt Strategien zu entwickeln, die nicht die Wissenschaft als Ganzes unterbinden wollen. Vielmehr muss es gelingen, die Anwendung in gesellschaftlich und individuell akzeptierbare Bahnen zu lenken, dabei jedoch auch Anwendungsverzicht aufgrund des aktuellen Standes der Erkenntnis nicht von vornherein auszuschliessen, d.h. wissenschaftliche Erkenntnis als kulturellen Akt zu erfahren, ohne dass alles und jedes unmittelbar der Anwendung anheimfällt. Unter diesen Voraussetzungen verheissen die Gentechnologie und ihre Anwendung gute Aussichten für die Entwicklung der menschlichen Zivilisation.

Die Biotechnologie begann vor mehreren Jahrtausenden mit der Auslese von Nutzpflanzen, der Domestizierung von Wildtieren und der Herstellung von Lebens- und Genussmitteln. Die im 19. Jahrhundert einsetzende experimentelle biologische Forschung ermöglichte unter Zuhilfenahme von Erkenntnissen aus der Chemie und der Verfahrenstechnik den Bau von Kläranlagen, die Herstellung von Penicillin und von Impfstoffen. Die Menschheit hat eine lange Erfahrung mit der Nutzung der Biologie. Die Biotechnologie selbst weist seit ihrer industriellen Entwicklung eine ausserordentlich günstige Sicherheitsstatistik auf. Dass sich die Wissenschafter seit den Anfängen der Gentechnologie aus Eigenverantwortung mit dem Problem der Sicherheit befasst haben und dass sie auch die bei uns in der Schweiz erst seit kurzem angelaufene öffentliche und politische Auseinandersetzung bejahen, gibt zur Hoffnung Anlass, dass eine Versöhnung der Technik mit der Biologie keine utopische Vorstellung zu bleiben braucht.

Die Abteilung für Chemie am Technikum Winterthur Ingenieurschule (TWI) bietet ein einjähriges Nachdiplomstudium an:

Biotechnologie für Chemiker

Dieses Studium dauert zwei Semester à 19 Wochen mit je 30 Wochenstunden. Es wird erstmals vom 13.11.1989 bis 13.10.1990 durchgeführt.
Ausbildungsziel ist die theoretische und praktische Einführung in die Biotechnologie und deren Anwendung in den Gebieten

Bioverfahrenstechnik, Analytik und Ökologie.

Der Kurs richtet sich an Chemiker, die sich für praktische Anwendungen biotechnischer Verfahren interessieren, sowie an weitere Interessenten mit geeigneter Vorbildung und Praxis.
Die Teilnehmerzahl ist auf 12 beschränkt.

Interessenten erhalten weitere Informationen* bei:

Technikum Winterthur Ingenieurschule
Prof. Dr. G. Wolf
Postfach
CH–8401 Winterthur
Telephon (052) 82 63 23/64, Kanzlei: (052) 82 61 61
Telefax (052) 82 63 83

* Vgl. dazu G. Wolf, *Chimia 42* (1988) 242.

Chimia 43 (1989) 77–86
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Gentechnologie für Entwicklungsländer – Chancen und Risiken**

Klaus M. Leisinger*

According to the latest scientific findings, there is guarded hope that genetic engineering might be conducive to solving the problems faced by developing countries. More productive and more efficient technologies are presumed to bring about the progress that is so needed in the sectors of health care, agriculture, and environmental protection. However, as in the nature of most things, the flip side of the coin shows the risks accompanying the use of advanced technology. Yet the impact of risks cannot be completely anticipated. Risks and benefits have to be weighed in a comprehensive and continuous process of interdisciplinary and international assessment, involving natural and non-natural scientists. – Experiences in development policy reveal that many of the actual problems of health care, agriculture, and environmental protection can be tackled with conventional technologies – and by means of wise, farsighted, and prophylactic behaviour. As there are no technical solutions to social problems, and as the fruits of technological progress favour the existing patterns of income distribution and ownership, the focus of attention should be on social reforms and political restructuring. This is a necessary precondition if genetic engineering is to be turned to good account by a majority of the people in developing countries. Technological progress is a weapon that cuts both ways – it is especially true for genetic engineering. We must wield this weapon with utmost care, responsibility, and strong moral conviction.

Klaus M. Leisinger: Geboren 1947 in Lörrach (Baden). Studium der Wirtschafts- und Sozialwissenschaften an der Universität Basel; Promotion 1975 bei Prof. K. William Kapp über sozio-ökonomische Probleme der Entwicklungsländer. Habilitation 1984 über «Entwicklungssoziologie» an der Universität Basel. – Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Stab «Beziehungen zur Dritten Welt» bei Ciba-Geigy AG, Basel, 1974–1977; Regionaler Verkaufsleiter Ost- und Zentralafrika mit Sitz in Nairobi, 1978; Divisionsleiter Pharmazeutika Ost- und Zentralafrika, 1979–1981, in Nairobi; Leiter des Stabes «Beziehungen zur Dritten Welt» seit 1. Oktober 1982 und Leiter des Stabes «Internationale Beziehungen» seit 1. Januar 1989 (Ciba-Geigy AG, Basel). – Berater der Wirtschaftskommission für Lateinamerika der UNO, Santiago de Chile 1977; Privatdozent für Entwicklungssoziologie an der Philosophisch-historischen Fakultät der Universität Basel mit Lehrauftrag; Mitglied der Beratenden Kommission für Internationale Entwicklungszusammenarbeit des Schweizerischen Bundesrates; Beratender Experte des Schweizerischen Nationalfonds; Mitglied des Business and Industry Advisory Committee der OECD, Paris.

1. Einleitung

Nach drei Jahrzehnten nationaler und internationaler Entwicklungspolitik und trotz erheblichem wirtschaftlichem und sozialem Fortschritt lebt heute einer von fünf Erdenbewohnern in absoluter Armut[1]. Es sind dies Lebensumstände, die durch Unterernährung, Krankheit, hohe Säuglings- und Kindersterblichkeit, niedrige Lebenserwartung und Analphabetismus gekennzeichnet sind. Die Länder Afrikas südlich der Sahara sind in besonderem Masse betroffen: Hohes Bevölkerungswachstum, stagnierende oder gar sinkende landwirtschaftliche Produktion sowie klimatische Veränderungen haben zu einer nachhaltigen wirtschaftlichen Krise und einer Verschärfung der Armutsprobleme geführt. In zwanzig afrikanischen Ländern war im Jahre 1985 der Kalorienkonsum pro Kopf niedriger als 1965; in sechzehn Ländern Afrikas und Lateinamerikas waren die Pro-Kopf-Einkommen 1985 niedriger als zwanzig Jahre zuvor, zwölf weitere Länder dieser Regionen verzeichneten in derselben Zeitspanne Einkommenszuwächse von weniger als ein Prozent[2].

Angesichts dieser Probleme und des dadurch verursachten Ausmasses an menschlichem Elend ist es geradezu eine sittliche Verpflichtung, nach neuen Wegen aus der Krise zu suchen. Deshalb müssen auch neue Technologien auf ihre Tauglichkeit für Lösungen untersucht werden, Lösungen, die durch anhaltend hohes Bevölkerungswachstum vor allem in den ärmsten Entwicklungsregionen von Jahr zu Jahr schwieriger werden. Die Frage nach der Relevanz der Gentechnologie für Entwicklungsländer ist deshalb höchst aktuell.

Selten wurden mit der Entwicklung neuer technischer Möglichkeiten so viele Befürchtungen und Ängste geweckt. Kaum je hat eine neue Technologie so viele Hoffnungen und Erwartungen wachgerufen. *Gentechnologie*, «die gezielte Veränderung des ererbten genetischen Materials von lebenden Organismen durch Hinzufügen, Wegnehmen oder Austauschen von einem oder mehreren Genen mit der Folge einer Weitervererbung dieser veränderten genetischen Information an Nachkommen»[3], hat allein schon durch ihre kontroverse Diskussion Auswirkungen auf gesellschaftliches Handeln. Gentechnologie ist abzugrenzen von *Biotechnologie*, «der integrierten Anwendung von Biochemie, Mikrobiologie und Verfahrenstechnik mit dem Ziel, die technische Anwendung des Potentials der Mikroorganismen, Zell- und Gewebekulturen sowie Teilen davon zu erreichen. Die Biotechnologie behandelt folglich den Einsatz biologischer Prozesse im Rahmen technischer Verfahren und industrieller Produktionen»[4]. Gentechnologie für sich ist noch keine Biotechnologie, sie ist nur Mittel zum Zweck.

Polarisierte Standpunkte sind verständlich, denn die Gentechnologie stellt für viele Menschen eine neue Dimension der Verfügungstiefe über prinzipielle Bausteine der Natur dar: «Gentechnologie ist nicht einfach ein Handeln gemäss der Natur, in der auch genetische Neukombinationen vorkommen. Sie ist eine neue, vom Menschen entwickelte Technologie. Sie ermöglicht das Überschreiten von genetischen Barrieren zwischen verschiedenen Arten sowie die Neukombination von Genen und den Einbau von synthetischen Genen in das Erbgut von Lebewesen[5]».

Die damit verbundenen neuen Entscheidungslasten und neuen Dimensionen der Verantwortung ängstigen viele Menschen. Dass Gentechnologie nur besonders qualifizierten Wissenschaftlern wirklich ver-

* *Korrespondenz:* Priv.-Doz. Dr. K. M. Leisinger
Leiter des Stabes «Internationale Beziehungen»
Ciba-Geigy AG
CH-4002 Basel

** Nach einem Vortrag der Reihe «Interdisziplinäres Forum Gentechnologie» im Wintersemester 1988/1989 an der Universität Basel (Leitung: Prof. Dr. *W. Arber*).

ständlich ist, trägt dabei nicht unbedingt zur Beruhigung bei[6]. Das, was dem Wissenschaftler als Beweis gilt, muss der Laie glauben oder nicht glauben. Die Tatsache, dass es heute zu jedem Problem mindestens zwei entgegengesetzte Meinungen gibt, für die auch Nobelpreisträger der jeweiligen Disziplinen eintreten, führt zu weit verbreiteten Zweifeln, dass es gültige Wahrheiten gibt[7].

Röglin und *von Grebmer* weisen auf einen weiteren Sachverhalt hin, der die Diskussion über Gentechnologie heute belastet: die Moralisierung von Sachproblemen. Eine sachliche Auseinandersetzung um Gentechnologie würde eigentlich erfordern, dass alle Gesprächspartner die technisch-wissenschaftlichen Grundlagen für eine Diskussion beherrschen. Wenn jedoch Zweifel darüber bestehen, dass diejenigen, die Entscheidungen treffen, nicht ganzheitlich oder gar nicht wahrheitsgemäss argumentieren, findet häufig eine Moralisierung von Sachproblemen statt: «Von dem Moment an, da der Einsatz einer Technologie als eine Frage der Moral definiert wird, kann man auch ohne Detailkenntnisse über Funktion und Auswirkungen einer bestimmten Technologie mitdiskutieren. Es genügt die Tatsache, dass prinzipiell negative Auswirkungen möglich sind und damit moralischen Kategorien unterliegen. ... Wenn aber Positionen zu einer Technologie mit moralischen Positionen gleichgesetzt werden, dann enden technische Diskussionen in moralischen Auseinandersetzungen und in gegenseitigen Schuldzuschreibungen. Dann gibt es keine Diskussion mehr über die Zweckmässigkeit einer Technologie, sondern nur noch um die moralische Bewertung der Befürworter oder Gegner»[8].

Wenn Konflikte in Sachfragen so zu Gesinnungsfragen gemacht werden, werden einvernehmliche Lösungen äusserst schwierig. Die Neigung, das zu tun, was *Jonas* fordert, nämlich «der Unheilsprophezeiung mehr Gehör zu geben als der Heilsprophezeiung»[9a] und die «Aufbietung des dem Vorgestellten angemessenen Gefühls»[9b] wächst in einer solchen Situation. Befürchtungen und ungute Gefühle gehören wesentlich zum Evaluationsprozess einer Technologie, denn es gibt Grenzen rationaler Erkenntnis. Es stimmt wohl auch, dass «das Fühlen seine eigene Rationalität, seine eigene Logik»[10] hat. Entscheidend ist, wie der Einzelne und die Gesellschaft damit umgehen. Sich ausschliesslich Gefühlen hinzugeben und mit Schreckensutopien Orwellscher Prägung zu argumentieren, wird dem Sachverhalt nicht gerecht. Die alleinige Berücksichtigung negativer Aspekte verstellt den Blick auf das bestehende Nutzenpotential. Herablassendes Belächeln, überhebliches Beiseiteschieben oder selbstgerechtes Ignorieren negativer Empfindungen und unkritisches Projizieren kühner Nutzenerwartungen dienen einer nüchternen Abwägung genauso wenig. Beide, Risiken und Chancen, «Unheil» und «Heil» müssen in die Beurteilung einer Technologie einbezogen werden.

Gentechnologie befindet sich heute noch immer in der Grundlagenforschung oder in der frühen Entwicklungsphase. Viele hier diskutierte Forschungsziele werden – wenn überhaupt – erst in 10–20 Jahren erreicht werden und in der Praxis zum Tragen kommen. Wir bewegen uns heute in vielerlei Hinsicht im Bereich des Spekulativen. Umfassende Abschätzungen von Technologiefolgen sind deshalb schon für Industrieländer schwierig. Noch problematischer erscheint heute das Abwägen von Chancen und Risiken, Nutzen und Kosten sowie Vor- und Nachteilen gentechnologischer Möglichkeiten für Entwicklungsländer. Die folgenden Überlegungen können deshalb nicht mehr als ein erster Schritt in diese Richtung sein.

2. Gentechnologie als Chance für Entwicklungsländer

Eine vollständige und abschliessende Auflistung der Anwendungsbereiche der Gentechnologie ist gegenwärtig noch nicht möglich. Ihre Befürworter sehen jedoch momentan Chancen, die allesamt ein grosses Nutzenpotential auch für Länder der Dritten Welt haben.

2.1. Das Nutzenpotential für Landwirtschaft und Ernährung

Swaminathan, einer der Väter der «Grünen Revolution», sieht in der Gentechnologie eine Möglichkeit, das grosse Produktionsreservoir der Dritten Welt zu erschliessen, das aus der Lücke zwischen den möglichen und tatsächlichen Erträgen besteht[11]. Dies kann im Pflanzenbau und in der Viehhaltung geschehen:

a) Gentechnologische Verfahren machen leistungsfähigere Pflanzensorten möglich. Folgende Forschungsziele betreffend Nutzpflanzen sind für die Länder der Dritten Welt von Bedeutung:
- Resistenz gegen Pflanzenschädlinge (Insekten, Milben, Nematoden, Pilze, Bakterien, Viren) und somit verminderte Notwendigkeit für den Einsatz von chemischen Pflanzenschutzmitteln;
- Anpassung an widrige Umweltbedingungen (Trockenheit, Böden minderer Qualität etc.)[12];
- Verbesserte Stoffwechsel, d. h. vor allem die Fähigkeit, Stickstoff direkt aus der Luft zu verwerten (Verringerung der Düngenotwendigkeit).

Gegenüber der klassischen Saatzucht haben gentechnologische Methoden den Vorteil, schneller und effizientere Ergebnisse zu bringen.

Für die Erfordernisse des integrierten Pflanzenschutzes bietet die Gentechnologie ebenfalls neue Möglichkeiten: «Massgeschneiderte» Pflanzenschutzmittel wären – nach heutigen Erwartungen – in bezug auf Toxizität und Umweltverträglichkeit sehr viel unbedenklicher. Ferner können gentechnologische Methoden zur Herstellung biologischer Abwehrstoffe herangezogen werden (z. B. *Bazillus thuringiensis*).

b) Für die Viehhaltung und -zucht stehen folgende Forschungsziele im Vordergrund:
- Vorbeugung gegen und Behandlung von Infektionskrankheiten;
- Parasitenkontrolle und verbesserte Tierhygiene;
- Leistungs- und Wachstumsförderung oder bessere Futterverwertung.

Das Erreichen dieser Ziele würden den Nutzen der Viehhaltung deutlich erhöhen. Die Erhöhung der Produktivität der Nutztierhaltung könnte in ariden und semiariden Zonen auch dazu genutzt werden, die Anzahl der gehaltenen Tiere zu vermindern, ohne dass dadurch Einbussen bei der Fleisch- oder Milchproduktion hinzunehmen wären. Da beispielsweise im Sahel zu hohe Tierbestände ein Hauptgrund für die fortwährende Bodenvernichtung in Wüstenrandgebieten sind, könnten daraus wichtige ökologische Vorteile resultieren. Darüber hinaus stünden fruchtbare Landstriche, besonders in Afrika südlich der Sahara, zur landwirtschaftlichen Nutzung offen, die heute wegen vektorübertragener Viehkrankheiten (z. B. Nagana durch die Tsetsefliege, aber auch Rinderpest, Tollwut sowie Maul- und Klauenseuche) nur beschränkt brauchbar sind.

Insgesamt bedeutet dies, dass der Dritten Welt für Ackerbau und Viehzucht mehr nutzbares Land zur Verfügung stünde. Da dieses zusätzliche Land wegen seiner heutigen Mängel (Trockenheit, Versalzung, Schädlingslast etc.) nicht oder nur marginal genutzt wird, könnte der Einsatz der Gentechnologie mit einem Unterstützungsprogramm für *landlose* Bauern verbunden werden. Die Bebauung bisher marginaler Böden wäre zudem in vielen Fällen eine flankierende Massnahme zur Abwendung von Erosion und Versteppung oder Verwüstung.

2.2. Das Nutzenpotential für Gesundheit

Der mögliche Nutzen gentechnologischer Verfahren und Produkte im medizinischen Bereich wird ebenfalls als hoch eingeschätzt.

Die Enquête-Kommission des 10. Deutschen Bundestages sieht folgende Schwerpunkte[13]:
- Herstellung «körperfremder» und «körpereigener» Substanzen zur Therapie und Vorbeugung von Krankheiten;
- Herstellung neuer Impfstoffe in verbesserter Qualität;
- Entwicklung diagnostischer Methoden zur Erkennung von Krankheiten und Krankheitserregern;
- Grundlagenforschung zum Verständnis molekularer Abläufe im Stoffwechselgeschehen und zur Entwicklung neuer the-

Fig. 1. «Grüne Revolution»: Reisanbau in Thailand.

rapeutischer und diagnostischer Möglichkeiten.

Besonders Impfstoffe gegen weitverbreitete Tropenkrankheiten wie Malaria und Bilharziose, aber auch Leishmaniose, Filariose, Lepra und Tuberkulose sind im Brennpunkt des Interesses[14]. Von diesen Krankheiten sind heute etwa 700 Millionen Menschen betroffen, weitere 2 Milliarden sind in Ansteckungsgefahr. Neue Medikamente mit höherer Wirksamkeit und geringeren Nebenwirkungen gegen andere (auch parasitäre und infektiöse) Krankheiten liegen im Bereich konkreter Erwartungen.

Langfristig bietet Gentechnologie auch die Chance, dass Arzneimittel kostengünstiger herstellbar werden. Wenn dies der Fall wäre und die Kostenvorteile an den Patienten weitergegeben würden, könnte daraus ein besserer Zugang zu Medikamenten für die ärmeren Schichten in der Dritten Welt resultieren. Somit wäre eine zwar wichtige, allerdings nicht die einzige Hürde genommen. Der aus geographischen und kulturellen Gründen mangelhafte Zugang zu professionellen Gesundheitsdienstleistungen bliebe fortbestehen: Noch immer werden 70–80 Prozent der öffentlichen Gesundheitsmittel für eine städtische Bevölkerungsminderheit ausgegeben, während die Mehrheit der Landbewohner in den letzten 25 Jahren kaum Verbesserungen in ihrer Versorgung zu spüren bekam[15].

Auch ein letzter potentieller Nutzen ist für die Menschen in der Dritten Welt von Bedeutung: Je früher eine Krankheit erkannt und effektiv bekämpft wird, desto weniger Leiden sowie private und gesellschaftliche Kosten entstehen. Daher ist die gentechnologische Entwicklung besserer und schnellerer diagnostischer Methoden und Mittel auch für die Dritte Welt wünschenswert.

2.3. Das ökologische Nutzenpotential

Die in den letzten Jahren zunehmend offenkundig gewordenen Umweltprobleme in Entwicklungsländern[16] sind ein anderes wichtiges Anwendungspotential der Gentechnologie. Konkrete Forschungsprojekte zielen auf:

- Abbau von heute noch nicht abbaubaren Schadstoffen;
- Beschleunigter Abbau von Schadstoffen;
- Umwandlung umweltbelastender Chemikalien in unproblematische Stoffe oder in solche mit besserer Umweltverträglichkeit;
- Verminderungen bei der Entstehung von Schadstoffen.

Hier kann man auch die Reduktion des Verbrauchs nicht erneuerbarer Ressourcen sowie diejenigen Umweltprobleme, die aus Energieknappheit resultieren (z. B. Raubbau an Wäldern), in die Diskussion des gentechnologischen Nutzenpotentials einbeziehen. Biomasse lässt sich für die Gewinnung von Energie und die Nutzung von Rohstoffen (z. B. Ethanol, Methan) verwenden. Ebenfalls von ökologischer Bedeutung ist ein anderer Zusammenhang: Sofern im jeweiligen Land Stickstoffdünger hergestellt wird, hat eine Stickstoff-Gewinnung aus der Luft durch Gentechnologie grossen Einfluss auf die Energieversorgung. Für jede Tonne Stickstoffdünger, die weniger verbraucht wird, könnten je nach Verfahren etwa 1000 Liter Rohöl eingespart werden, die zu seiner Synthese erforderlich sind.

Fazit: Angesichts der Ernährungs- und Gesundheitsprobleme, denen heute hunderte von Millionen Menschen in Entwicklungsländern ausgesetzt sind, und angesichts der schnell wachsenden Umweltprobleme in Teilen der Dritten Welt sind die potentiellen Nutzen gentechnologischer Verfahren von höchster Bedeutung. Das gilt auch für Afrika südlich der Sahara, diejenige Entwicklungsregion, welche in der Vergangenheit die geringsten Fortschritte bei allen relevanten sozialen und wirtschaftlichen Parametern gemacht hat[17].

3. Gentechnologie als Risiko für Entwicklungsländer

Den Chancen und potentiellen Vorteilen der Gentechnologie stehen Risiken und potentielle Nachteile entgegen. Wenn im folgenden von den Risiken der Gentechnologie gesprochen wird, dann nur von denen, die ganz speziell für Entwicklungsländer von Bedeutung sind. Das heisst aber nicht, dass Risiken, die in der generellen Diskussion erörtert werden (z. B. Gefährdung genetischer Vielfalt), oder übergeordnete ethische Bedenken für Entwicklungsländer geringere Bedeutung hätten – diese Risiken und Bedenken bestehen für alle Anwender gleichermassen. Da es jedoch für die Dritte Welt spezifische zusätzliche Risiken gibt, wird zur Diskussion der generellen Risiken auf weiterführende Literatur verwiesen[18].

3.1. Das Risikopotential für Landwirtschaft und Ernährung

Die Probleme der Landwirtschaft in der Dritten Welt und somit die Ursachen für Hunger und Unterernährung sind überwiegend politischer, sozialer und wirtschaftlicher Natur. Die Gentechnologie lässt zweifellos wichtige Beiträge für Landwirtschaft und Ernährung in Entwicklungsländern erwarten. Ohne grundlegende Reformen, z. B. des Boden- und Pachtrechts, ohne massgeschneiderte Entwicklungs- und Unterstützungsprogramme für Kleinbauern und landlose Arbeiter, und ohne höhere entwicklungspolitische Priorität für ländliche Entwicklung werden jedoch nur wenige in Armut lebende Menschen von den Vorteilen der neuen Technologie profitieren können.

Ohne die erwünschten sozialen Breitenwirkungen besteht die Gefahr, dass etablierte Feudalsysteme gestärkt, Einkommens- und Besitzungleichheiten vergrössert und sozialverträgliche Entwicklung unter Teilnahme einer Mehrheit der Bevölkerung an politischen und wirtschaftlichen Entscheidungen und Prozessen erschwert werden. Nach wie vor – wenn auch für verschiedene Länder in sehr unterschiedlichem Masse – haben die Aussagen *Myrdals* über den Zusammenhang von Einkommensungleichheit und politischer

Macht Gültigkeit: «Der begrenzte und ungleichmässig verteilte Landbesitz ist fast überall die Hauptstütze dieser Ungleichheit und der Starrheit, mit der sie aufrechterhalten wird. Die ungleiche Klassenstruktur, gekennzeichnet durch Besitz oder Nicht-Besitz von Land, wird durch Unterschiede in der ethnischen Herkunft und Kasten oder kastenähnliche Unterscheidungen untermauert. Land zu besitzen, verleiht Status und Macht, während landlos zu sein heisst, deklassiert und abhängig zu sein. Und da Macht – sowohl national als auch besonders lokal – in der Regel von den Oberschichten monopolisiert wird, gleich welche Regierungsform besteht, hat die ungleiche Organisation der Agrargesellschaft politischen Widerstand gegen Landreformgesetze zur Folge und oft dazu geführt, dass solche Gesetze nach ihrer Verabschiedung gänzlich ineffektiv angewendet wurden»[19].

Für die Lösung der Hungerprobleme in der Dritten Welt sind Erhöhungen der Produktionsmengen, wie man sie sich von der Gentechnologie verspricht, eine notwendige Voraussetzung. Sie sind jedoch nicht ausreichend. Ohne politische und soziale Reformen zur Überwindung der Massenarmut ist die Wahrscheinlichkeit, dass neue Technologien und somit auch die Gentechnologie einen wesentlichen Beitrag zur Beseitigung des Hungers in der Welt leisten können, gering.

Dazu kommt, dass an sich erwünschte Auswirkungen der Gentechnologie, nämlich die Erhöhung der Leistungsfähigkeit von Pflanzensorten, für Entwicklungsländer zum Bumerang werden können: Ohne veränderte landwirtschaftliche Rahmenbedingungen in den Industrieländern besteht die hohe Wahrscheinlichkeit anhaltender, wenn nicht sogar noch steigender Überschüsse. Diese wurden in der Vergangenheit für den Export unter anderem in die Dritte Welt subventioniert und trugen dort oftmals dazu bei, dass die Preise für lokal produzierte Nahrungsmittel zu niedrig blieben, als dass einheimische Bauern einen Anreiz zur Produktion gehabt hätten. Dadurch bildete sich ein fataler Teufelskreis, der die Importabhängigkeit und die Zahlungsbilanzprobleme vieler Entwicklungsländer verstärkte.

Befürchtungen, die schon heute im Zusammenhang mit Saatforschung geäussert werden, erhalten im Zusammenhang mit der Gentechnologie neuen Auftrieb:

- Gefährdung der Artenvielfalt dadurch, dass herkömmliches Saatgut durch ein paar wenige gentechnisch verbesserte Sorten verdrängt wird;
- grössere Verwundbarkeit durch neue Krankheiten und Schädlinge bei der Entwicklung genetisch identischer Pflanzen.

Eine weitere Bedrohung der Landwirtschaft einiger Entwicklungsländer geht von der gentechnischen Herstellung solcher Produkte aus, die bis anhin nur in den Tropen angebaut werden konnten. Ein Beispiel ist Vanille: Die Herstellung echten Vanille-Geschmacks anderenorts würde allein in Madagaskar 70000 Kleinbauern das Einkommen nehmen[20]. Ein weiteres Beispiel ist die gentechnische Herstellung des Süssstoff-Proteins Thaumatin[21]: Länder, die einen wesentlichen Anteil ihrer Exporterlöse mit Zuckerrohr erwirtschaften, gerieten unverzüglich in grösste Bedrängnis, wenn die industrielle Herstellung von Thaumatin eine Substitution von Zuckerrohr zur Folge hätte. Gentechnologische Fertigkeiten dieser Art würden die Industrieländer des Nordens immer unabhängiger von tropischen Importen machen: Das Ergebnis wäre wirtschaftlich für die betroffenen Entwicklungsländer katastrophal. Aus globaler Sicht sollte die Abwägung der sozialen und wirtschaftlichen Nutzen und Kosten solcher Substitutionen zur politischen Einsicht und Selbstverpflichtung führen, bestimmte Produkte (wie Kautschuk-Substitute oder Vanillin) *nicht* in Industrieländern herzustellen.

3.2. Das Risikopotential für Gesundheit

Den Hoffnungen, mittels Gentechnologie bisher unbehandelbare Krankheiten heilen oder lindern zu können, oder ihnen durch Impfung vorzubeugen, steht die Realität der heutigen Mängel im Gesundheitswesen der Dritten Welt gegenüber: Zur Bewältigung ihrer grossen Gesundheitsprobleme verfügt die Bevölkerung über zu geringe finanzielle Mittel, zu wenige Ärzte und zu wenige Krankenhausbetten. Die grosse Mehrheit der ländlichen Bevölkerung hat heute noch kaum Zugang zu professionellem, medizinisch geschultem Personal. Acht von zehn Patienten in der Dritten Welt werden von traditionellen Heilern, Medizinmännern und Hexendoktoren versorgt. Angemessene Gesundheitsprogramme – obwohl mit hohem wirtschaftlichem und sozialem Nutzen verbunden – haben eine erschreckend niedrige Priorität für die meisten Regierungen in der Dritten Welt[22].

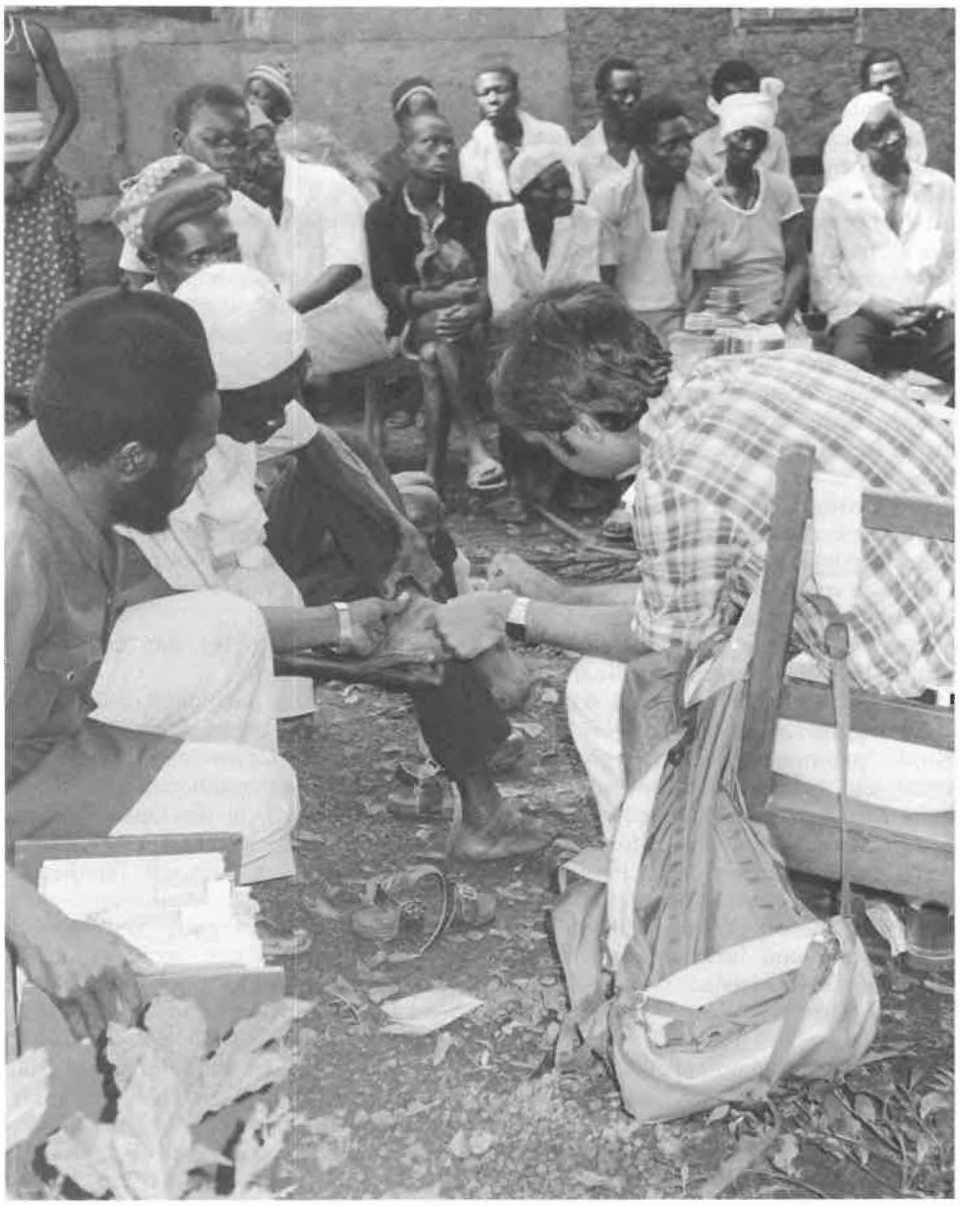


Fig. 2. Lepra-Kontrolle in Sierra Leone.

Wenn Befürworter der Gentechnologie erwarten, dass neue Technologien mit geringer zeitlicher Verzögerung auch der Masse der Menschen in der Dritten Welt zugutekommen, übersehen sie dabei zwei wesentliche Probleme:

- die *staatlichen Ausgabeprioritäten* sind noch immer so, dass für Rüstung ein Vielfaches mehr ausgegeben wird als für Gesundheit[23];
- die weit verbreitete *individuelle Armut* verhindert, dass eine Mehrheit der betroffenen Menschen sich mit eigener Kaufkraft das erwirbt, was ihnen der Staat über seine Verteilungskanäle nicht zukommen lässt.

Dies hat zur Folge, dass selbst heute vorhandene Lösungen für heutige Probleme unzureichend genutzt werden. Lepra, beispielsweise, ist heute heilbar. 80 Prozent der Leprakranken (paucibazilläre Fälle) können in etwa 6 Monaten mit Medikamenten zum Preis von etwa 4 Franken, die restlichen 20 Prozent (multibazilläre Fälle) in etwa 3 Jahren mit Medikamentenkosten von etwa 80 Franken geheilt werden. Ähnliches gilt für Tuberkulose und viele andere Infektionskrankheiten. Mangel an politischem Willen sowie organisatorischen Fähigkeiten verhindert die technologisch mögliche Ausrottung vieler Krankheiten. An solchen Rahmenbedingungen kann auch die Gentechnologie nichts ändern.

Während das Vollzugsdefizit als solches mit oder ohne Gentechnologie besteht, könnte der Verweis auf zukünftige gentechnologische Lösungen politisch als Alibi missbraucht werden: Jetzt nicht ungeduldig zu sein, sondern auf den grossen Durchbruch zu warten, der dann alle Probleme leichter lösen lässt. Warten auf die gentechnologischen Wunder wäre ein «Warten auf Godot».

3.3. Das ökologische Risikopotential

Die Verschmutzung von Boden, Wasser und Luft, der Raubbau an nicht erneuerbaren Ressourcen und die dauernde Übernutzung von Wäldern haben in grossen Teilen der Dritten Welt erschreckende Ausmasse angenommen[16,24]. Umweltprobleme lassen sich nur dann nachhaltig lösen, wenn durch Bewusstseinswandel sich das Verhalten der Verursacher ändert. Die Anwendung gentechnologischer Verfahren ohne Bewusstseinswandel wäre lediglich ein «Reparaturmittel», dessen erhoffte zukünftige Verfügbarkeit dazu verleiten könnte, nach altem, ökologisch destruktivem Verhaltensmuster weiterzumachen. Zu diesem «psychologischen» Risiko kommen technische: Für eine Reihe von Anwendungsbereichen der Gentechnologie, vor allem in den Bereichen Umweltschutz und biologische Schädlingsbekämpfung, wird eine gezielte *Freisetzung gentechnisch veränderter Organismen* in die Umwelt erwogen. In ihrer Tragweite bisher ungenügend absehbare Probleme könnten daraus resultieren:

- unbekannte Wechselwirkungen zwischen gentechnisch veränderten und unveränderten Organismen;
- unkontrollierte Folgewirkungen auf das Ökosystem.

Dadurch können ökologische, medizinische und wirtschaftliche Probleme entstehen. Nicht vorauszusehen ist heute, wie solche komplexen Vorgänge begrenzbar oder ob sie umkehrbar wären. Das Beurteilungsspektrum der damit verbundenen Risiken reicht von der Einschätzung, sie seien sehr gering[25], bis zur Auffassung, dass die Wahrscheinlichkeit unerwünschter Folgen zwar gering, die potentiellen Auswirkungen jedoch besorgniserregend und letztlich nicht vorhersagbar seien[26].

Die Enquête-Kommission «Gentechnologie» des Deutschen Bundestags weist in diesem Zusammenhang auf den wohl kritischsten Punkt für die Risikobeurteilung hin: «Bisher liegen keine Erfahrungen über die Auswirkungen des Eindringens von gentechnisch verändertem biologischem Material in die Umwelt vor»[13b]. Die Kommission betont zwar, dass alle bisherigen Erfahrungen mit den Gentechnologie gegen die Hypothese sprächen, es könnten ganz neue und gar nicht definierbare Gefahrenpotentiale mit der Neukombination von Nucleinsäuren verbunden sein. Die Wahrscheinlichkeit, neue Gefahrenpotentiale im Laufe der unzähligen Experimente zu entdecken, wäre gross gewesen. Gleichwohl bleiben Sicherheitsprobleme offen.

Um dem daraus resultierenden ökologischen Risikopotential adäquat zu begegnen, empfiehlt die Enquête-Kommission umfassende Beschränkungen, Sicherheitsrichtlinien und die Mitwirkung einer Kommission für biologische Sicherheit. Ein hochqualifiziertes und interdisziplinär zusammengesetztes Gremium soll fortwährend Risiko-Nutzen-Abwägungen vornehmen. Nur so könne für neu erforderliche Beurteilungen der jeweils letzte Stand der Wissenschaft zugrunde gelegt werden. Das mag für Industrieländer praktikabel sein – die meisten Länder der Dritten Welt wären damit überfordert. Dort gibt es nicht genügend Ökologen, Toxikologen, Evolutionsbiologen und andere Spezialisten, die für solche Beurteilungen notwendig wären. Darüber hinaus ist es sehr wahrscheinlich, dass eine entsprechende Gesetzgebung gleichermassen unzulänglich umgesetzt wird, wie dies in der heutigen Rechtswirklichkeit geschieht. Alles in allem sind das schlechte Voraussetzungen für den ökologisch unbedenklichen Umgang mit gentechnisch veränderten Lebewesen.

Zur Umgehung strikter Gesetzesauflagen wurden schon in Industrieländern verbotene, ökologisch bedenkliche Produktionsprozesse in Entwicklungsländer ohne entsprechende Rechtsnormen verlegt. Ebenso könnten Länder der Dritten Welt, in denen die Genforschung unzureichend oder gar nicht geregelt ist, für Freilandversuche missbraucht werden, die in Industrieländern verboten sind: Dies ist in Argentinien illegal bereits mit gentechnisch hergestelltem Tollwut-Vakzin geschehen[27]. Diesem Problemkreis müssen nationale und internationale Organisationen sowie die Industrie besondere Beachtung zuwenden. Die Dritte Welt darf auch nicht zum Versuchsterrain für diejenigen Technologien werden, die zwar in Industrieländern genutzt, dort aber komplexen Sicherheitsbestimmungen unterworfen sind. Bei solchen Technologien müssen mehr Erfahrungen unter optimalen Bedingungen und ohne Zeitdruck gewonnen werden. Erst dann kann man die potentiellen Risiken der Anwendung unter den häufig viel schlechteren Rahmenbedingungen in Ländern der Dritten Welt adäquat beurteilen.

Gentechnologische Verfahren, die Umweltbelastungen verringern, Abfallstoffe möglichst schadlos beseitigen und zur Entsorgung von Altlasten beitragen können, sind auch für Entwicklungsländer von grosser Bedeutung. Die nachhaltige Lösung der Gesamtproblematik liegt jedoch eher in der Prävention und in problemadäquatem Verhalten:

- *Bewusstseins- und Verhaltensänderung* beim individuellen «Abfallverhalten»;
- *Vermeidung* von Abfällen durch Wiederverwenden (Recycling) und durch verbesserte Produktionsprozesse;
- *Verminderung* von Abfällen durch Modifizieren von Produktionsprozessen;
- *Verzicht* auf Produkte und Produktionsprozesse, die zu Abfällen führen, deren umweltverträgliche Beseitigung nicht gewährleistet ist.

Komplementär zu solchem Verhalten kann bei der umweltschonenden Entsorgung von Abfällen in Zukunft auch die Gentechnologie eine wichtige Rolle spielen. Sie ist jedoch kein Ersatz für ökologischen Bewusstseinswandel.

Schliesslich, und dies sei besonders vor dem Hintergrund der Verfolgung ethnischer oder religiöser Minderheiten und kriegerischer Auseinandersetzungen oder dem Bau von Giftgas-Fabriken in der Dritten Welt ins Gedächtnis gerufen, besteht auch die Möglichkeit des destruktiven militärischen Gebrauchs der Gentechnologie. Die damit verbundenen Risiken betreffen alle Bereiche, die für die Lebensqualität der Menschen relevant sind.

4. Abwägung von Chancen und Risiken

Wissenschaftlich-technologischer Fortschritt ist immer ambivalent, d.h. seine Verwendbarkeit steht guten und schlechten Zwecken offen. Dies ist nicht neu. Neu aber sind die Dimensionen, die Geschwindigkeit und potentielle Unumkehrbarkeit, in denen sich heute technischer Fortschritt oft manifestiert. Den neu entstehenden Chancen stehen immer neue oder als neu empfundene Risiken gegenüber. Die Risiken dürfen nicht bagatellisiert werden, sie müssen mit gleichem Gewicht wie die Chancen in den Abwägungsprozess einbezogen werden.

Den Befürwortern der Gentechnologie erscheint diese als ein erhebliches Innovationspotential, das bei der Bekämpfung oder Vermeidung von Krankheiten, Hunger und Umweltverschmutzung völlig neue Möglichkeiten eröffnet. Die Befürworter verweisen auch darauf, dass neue Technologien wirtschaftliches Wachstum ermöglichen und neue Produktivitätsdimensionen erschliessen, deren Vorteile letztlich allen Mitgliedern der Gesellschaft zugutekommen. Nicht zuletzt führe dies auch zur Entschärfung von Verteilungskämpfen, da die soziale Ungleichheit auf ein ständig höheres Wohlstandsniveau verschoben werden kann.

Chancen dieser Art dürfen nicht gering bewertet werden. Es könnte zukünftiger Fortschritt sein im Interesse derer, die am heutigen noch nicht teilhaben – Fortschritt, der, wie *Gollwitzer* mahnt, nur von denen «gering geschätzt, pessimistisch herabgesetzt wird..., die ihn behaglich geniessen: Kulturpessimisten an gedeckter Tafel, die Hungernde und Sklaven belehren, wie wenig mit materiellem Glück getan sei»[28]. Es könnte Fortschritt sein, der letztlich auch «knechtende Ordnungen, Selbstbehauptungsmethoden und Moralen der bisherigen Mangelgeschichte» überflüssig macht, «zusammen mit all den Herrschaften, die sich durch sie bisher legitimierten»[28].

Aber, und hier setzen die Kritiker an, es könnte auch ein Fortschritt sein, der die Lage für späteres Sein und Handeln so verändert, dass sie nicht mehr dieselbe ist wie für den anfänglich Handelnden, sondern zunehmend davon verschieden und immer mehr ein Ergebnis dessen, was schon getan ward, wie das *Jonas* befürchtet[9c].

Die Kritiker und Gegner der Gentechnologie bewerten die bis heute nur ungenügend bekannten Risiken, die heute unzureichend beherrschbaren Gefahren und eventuell irreversiblen Folgen für Mensch und Umwelt als zu hohen Preis für einen falsch verstandenen Fortschritt. Anstatt mittels neuer Technologien lediglich Mängel im System zu reparieren, sollten aus ihrer Sicht durch Bewusstseinswandel und entsprechende Verhaltensänderungen die strukturellen politischen und sozialen Rahmenbedingungen der wirtschaftlichen Probleme überwunden werden.

Über alledem stehen grundsätzliche Zweifel an der ethischen Legitimität einer Technologie, die in die genetischen Grundlagen des Lebens in einem bisher unvorstellbaren Ausmass eingreift und sie geplant nach Nützlichkeitskriterien verändert: das Können stösst an die Grenzen des Sollens.

Was bedeutet all dies für die Dritte Welt?

Angesichts der immensen Probleme in den Bereichen, in denen die Gentechnologie positive Auswirkungen haben könnte, kann das Nutzenpotential gar nicht hoch genug veranschlagt werden.

Und die Risiken? Angesichts der bestehenden Unzulänglichkeiten der politischen Führung, der Verwaltung und der staatlichen Kontrolle in so vielen Entwicklungsländern erscheinen auch sie sehr hoch.

Bei der Abwägung von Chancen und Risiken werden zwangsläufig Werturteile über das Gewicht der verschiedenen Auswirkungen eingebracht. Was die Risiko-Nutzen-Abwägung der Gentechnologie für die Dritte Welt betrifft, so sollten die Bewertungskriterien die bestehenden Probleme widerspiegeln:

- Trägt Gentechnologie dazu bei, die Massenarmut zu verringern oder das Niveau der Grundbedürfnisbefriedigung zu erhöhen?
- Trägt Gentechnologie dazu bei, die enormen sozialen Ungleichheiten abzubauen?
- Verbessert die Gentechnologie die Wettbewerbschancen der Entwicklungsländer auf dem Weltmarkt?
- Trägt sie zur Erhöhung des Selbstversorgungsgrades bei?

Antworten nach dem Ja/Nein-Schema können angesichts der politischen, sozialen und wirtschaftlichen Vielfalt, die sich hinter dem Begriff «Dritte Welt» verbirgt, zwar nicht gegeben werden, aber die Erfahrungen mit herkömmlichen Technologien sind nicht gerade ermutigend. Die Geschichte der Entwicklungspolitik ist eine Geschichte der Vollzugsdefizite: Der Wissenschaft ist heute bekannt, welche institutionellen Rahmenbedingungen die beste Gewähr für eine erfolgreiche Überwindung von Armut bieten. Die Wissenschaftler in Nord und Süd sowie diejenigen Politiker, die es wissen wollen, haben Kenntnis von den verschiedenen entwicklungspolitischen Konzeptionen und ihren Erfolgsaussichten. Sie verfügen auch über genügend Erfahrungen in bezug auf die Vermeidung sozialer Kosten technologischer Innovation. Das Wissen über die sich gegenseitig unterstützenden Massnahmenbündel aus Technologie, politischer Reform und institutionellem Wandel ist also vorhanden. Die jeweils politisch Verantwortlichen in den Ländern der Dritten Welt haben es in der Hand, dieses Wissen entsprechend den spezifischen Anforderungen ihrer Länder umzusetzen. Angesichts der politischen Realitäten in vielen Ländern der Dritten Welt überwiegt – mit oder ohne Gentechnologie – die Skepsis über eine problemadäquate, d.h. schnelle Umsetzung des theoretisch Möglichen.

4.1. Das gesellschaftliche Umfeld

Gentechnologie kann für sich allein weder die Probleme der ländlichen Entwicklung noch die des Gesundheitssektors noch die Umweltprobleme lösen: *Es gibt keine technologischen Lösungen für politische Probleme.*

Gentechnologie kann nur unter der Voraussetzung geeigneter politischer Massnahmen einen Beitrag zur Lösung der verschiedenen Probleme leisten. Die Realisierung der entwicklungspolitischen Vorteile hängt vom politischen und sozialen Umfeld ab.

Dies aber macht höchst differenzierte Aussagen über die Relevanz der Gentechnologie für die Dritte Welt notwendig: Für Länder, in denen es Landreformen gab, und wo Kleinbauern durch Ausbildung, technische Hilfe und bei der Vermarktung ihrer Produkte unterstützt werden, werden gentechnologische Innovationen in der Landwirtschaft völlig andere (wünschenswerte!) soziale Auswirkungen haben als für solche, in denen eine verschwindend kleine Land-Oligarchie alles und eine «Reservearmee» landloser Arbeiter nichts besitzt.

Wo Landbesitzstrukturen, Pachtsysteme und andere institutionelle Rahmenbedingungen einen zahlenmässig sehr kleinen Teil der Gesellschaft begünstigen und die anderen benachteiligen, kann auch technologischer Fortschritt nicht verteilungsneutral sein. Da sich dessen Vorteile meist im Verhältnis zur bestehenden Eigentums- und Einkommensverteilung auswirken, ist zu erwarten, dass in dualistischen Gesellschaften die bestehenden Ungleichheiten durch Gentechnologie verstärkt werden. Wo institutionelle Reformen zugunsten der unteren Schichten erfolgt sind, wo das bestehende staatliche Dienstleistungs- und Versorgungsnetz diejenigen vor dem Absturz ins Elend bewahrt, die sich aus eigener Kraft noch nicht helfen können, und wo die Bedürfnisse der Kleinbauern im Mittelpunkt ländlicher Entwicklungspolitik stehen, werden gentechnologische Neuerungen die erwünschten sozialen Breitenwirkungen haben. Technologischer Wandel beschleunigt sozialen Wandel – die Richtung dieses Wandels ist jedoch nur sehr begrenzt eine Konsequenz der Technologie. Hier besteht ein Primat der Politik.

Entsprechende Erfahrungen liegen für die Ausbreitung der «Grünen Revolution» vor, jenem Paket aus Hochertrags-Saatsorten, Düngemitteln, Bewässerung und Pflanzenschutz, das seit den späten fünfziger Jahren in Teilen der Dritten Welt zur Anwendung kommt. Die «Grüne Revolution» wurde bei ihrer Einführung zunächst nur von einer elitären Bauernschicht übernommen. Diese hatte in bezug auf Bodenbesitz, Kapitalausstattung, Bildung und moderne Denk- und Verhaltensweisen Startvorteile und profitierte deshalb früher und mehr. Dabei blieb es aber nicht. Nach einigen Jahren machte auch die Mehrheit der Kleinbauern von der neuen Technologie Gebrauch. Heute ist die «Grüne Revolution» unabhängig von Betriebsgrösse oder Pachtstatus überall dort implementiert worden, wo passende Sorten für den Anbau vorhanden sind. Die neuen Saatsorten tragen dazu bei, die Mindestgrösse für eine überlebensfähige Farm zu senken. Dies kommt überwiegend den ärmeren Schichten zugute. *Lipton* hält aus heutiger Sicht der «Grünen Revolution» zugute, dass durch sie insgesamt das Ausmass der Armut geringer geworden ist[29]. Gleich-

wohl haben die reicheren Schichten erheblich mehr profitiert. Ob die Verschlechterung der relativen Einkommensverteilung ein akzeptabler entwicklungspolitischer Preis ist, der für eine absolute Erhöhung der Einkommen unterer Schichten bezahlt werden kann, ist wissenschaftlich nicht entscheidbar. Unterschiedliche Werturteile werden hier zu unterschiedlichen Beurteilungen führen. Was wir heute aufgrund der Erfahrungen mit der «Grünen Revolution» wissen, ist als politische Forderung an gentechnologische Innovationen in der Dritten Welt zu stellen: Flankierende Massnahmen sozial-, struktur- und landwirtschaftspolitischer Art sind vorzuschalten, um Implementationsreibungen zu vermindern, verteilungspolitische Übergänge zu beschleunigen und schnelle direkte Wohlstandseffekte für untere Einkommensschichten auszulösen. *Auch die Gentechnologie kann entwicklungspolitisch nur so gut sein wie der soziale Boden, auf dem sie genutzt wird*[30].

Mit entsprechenden politischen – auch forschungspolitischen – Rahmenbedingungen können gentechnologische Durchbrüche auf die Bedürfnisse der armen Schichten zugeschnitten werden. Ein Beispiel wäre die Entwicklung von krankheitsresistenten Cassava-Hochertragssorten, ein anderes die Herstellung von Impfstoffen gegen verbreitete Rinderkrankheiten in Afrika südlich der Sahara[31]. Dabei kommt staatlichen Interventionen die Aufgabe zu, dafür zu sorgen, dass diejenigen, die wegen fehlender Kaufkraft ihre Bedürfnisse nicht auf privaten Märkten befriedigen können, gleichwohl Zugang zu den Früchten gentechnologischer Forschung haben. Gerade bei Impfstoffen wäre eine Finanzierung oder Subvention auch im Rahmen der Entwicklungshilfe denkbar.

Gleiches gilt für den Gesundheitssektor: Es gibt Länder in der Dritten Welt, in denen städtische, hochmoderne Krankenhäuser zu finden sind, die eine Infrastruktur für Operationen am offenen Herzen, Organtransplantationen und sonstige Spitzenleistungen medizinischer Technologie bieten, während schon 20 Kilometer ausserhalb der Stadtgrenzen Kinder an Tetanus oder Durchfallkrankheiten sterben, weil Basismedikamente fehlen. Und es gibt andere Länder, die mit einer Basisgesundheitspolitik der grossen Mehrheit der Bevölkerung Zugang zu medizinischen Dienstleistungen und Arzneimitteln ermöglichen. Impfkampagnen mit neuen gentechnologisch hergestellten Vakzinen hätten im zweiten Fall erhebliche Breitenwirkungen, im ersten käme wegen der mangelnden ländlichen Infrastruktur wohl nur eine Minderheit in den Genuss der Prävention.

Die Gentechnologie leistet einen potentiell wichtigen Beitrag zu *technischen* Lösungen von Problemen, die in der Dritten Welt einen überwiegend sozialen und politischen Hintergrund haben. Insofern unterscheidet sich die Gentechnologie nicht von anderen modernen Technologien. Die aus dieser Erkenntnis zu ziehenden Konsequenzen sind daher politischer Natur. Durch internationale Dialoge, durch faire Handelsbeziehungen, durch selektive Unterstützung mit Entwicklungszusammenarbeit, durch Kooperation mit Nicht-Regierungsorganisationen und somit durch Förderung von angemessenen Entwicklungsprogrammen kann problemadäquates entwicklungspolitisches Handeln auf der Makro-Ebene von aussen unterstützt, erleichtert, vielleicht beschleunigt werden.

So sehr unser aller Schicksal langfristig von einer nachhaltigen und gewaltlosen Lösung der Probleme in der Dritten Welt abhängt, so wenig können wir aktiv von aussen uns sinnvoll erscheinenden sozialen und politischen Wandel beeinflussen. Die Grenzen der Einmischung sind durch das Recht auf Selbstbestimmung eng gesteckt.

Dies gilt nicht nur im unterstützenden, positiv beeinflussenden Sinn: Die Dritte Welt darf auch nicht von der Gentechnologie abgekoppelt werden. Es wäre nicht legitim, aus heutigen Vollzugsdefiziten folgernd, der Dritten Welt das Nutzenpotential der Gentechnologie vorenthalten zu wollen und damit in manchen Bereichen für die Zukunft eine technische Zweitklassigkeit festzuschreiben. Da aus gen- und biotechnologischen Anwendungsbereichen erhebliche wirtschaftliche Vorteile erwartet werden, würde eine Abkopplung der Dritten Welt den Nord-Süd-Graben noch vertiefen und neue Abhängigkeiten entstehen lassen. Der Weg muss vielmehr in die andere Richtung gehen: Verbreiterung des Einbezugs in die internationale Forschergemeinschaft, Stärkung der wissenschaftlichen und technischen Fähigkeiten, Informationsaustausch und somit auch Transparenzgewinn über das, was ohnehin schon in Gang gesetzt ist[32]. Da – im Gegensatz zur «Grünen Revolution» – die Gentechnologie hauptsächlich aus privaten Forschungsressourcen gespeist wird, wäre verstärkte öffentliche Forschung in Industrie- und Entwicklungsländern zu fordern und zu fördern. Ein erster Schritt in diese Richtung ist der Aufbau zweier UNO-Forschungszentren für Biotechnologie in Indien und Triest, deren Forschungsziele die besonderen Bedürfnisse der Dritten Welt berücksichtigen sollen.

Die prinzipielle entwicklungspolitische Verantwortung verbleibt gleichwohl bei den Menschen in der Dritten Welt, vielmehr bei ihren politischen Repräsentanten. Damit ist individuelle Verantwortungsethik angesprochen.

4.2. Das ethische Dilemma

Tut der Gentechnologe recht und stellt den Erfolg den Politikern oder den Anwendern seines Gedankenguts anheim? Oder setzen wir uns als Zauberlehrlinge einem Prozess aus, dessen Eigendynamik uns in eine Zukunft führt, die wir nicht mehr steuern können und gar nicht wollen? Entscheidet erst die Art des Einsatzes über das «gut» oder «böse» der Gentechnologie – oder ist es, angesichts dessen, was uns die Geschichte lehrt, vorbei mit dem, was *Beck* die unbefleckte Empfängnis technischer Errungenschaften nennt?[33] Ist, wie *Kant*

Fig. 3. In der Dritten Welt überwuchern Slums die Umgebung von Großstädten.

resignierend feststellte, der Mensch aus so «krummem Holz» gewachsen, dass nichts «Gerades aus ihm gezimmert» werden kann?[34] Moral ist nicht erzwingbar, edles menschliches Handeln deshalb nicht unbedingt und ausschliesslich zu erwarten. Das gilt natürlich für alle Menschen und nicht nur für diejenigen der Dritten Welt. Die gentechnologische «Rechnung» darf nicht ohne den «Wirt», d. h. ohne den konkreten Menschen gemacht werden mit seinem Aggressionstrieb, seinem Machthunger, seinen Prestigebedürfnissen[35]. Es ist also zu befürchten, dass irgendwo und irgendwann von irgendwem auch mit gentechnologischem Wissen unverantwortlich umgegangen wird. Aufgrund der Doppelgesichtigkeit gentechnologischen Fortschritts entsteht mit dem Nutzen auch ein Potential an Missbrauch und somit Bedrohung. Bedrohungspotentiale zu erkennen, Missbräuche zu verhindern oder ihre Wahrscheinlichkeit zu verringern, ist deshalb eine grosse Herausforderung. Sie ist jedoch der Gentechnologie weder inhärent, noch ist sie spezifisch für eine bestimmte Art von Technologie.

Dieser Herausforderung kann nicht durch Verbote begegnet werden. Angesichts des heutigen Standes der Genwissenschaften und der immensen Anstrengungen, die weltweit unternommen werden, ist es wenig sinnvoll, einen Verzicht auf weitere Forschung zu fordern. Das, was *Dürrenmatt* seinen Physiker Möbius über Atomphysik sagen lässt, gilt auch für die Gentechnologie: «Was einmal gedacht wurde, kann nicht mehr zurückgenommen werden». Im Gegenteil, das einmal «Angedachte» muss nun so ganzheitlich, so verantwortungsvoll und so vorausschauend wie irgend möglich weitergedacht werden. *Carl Friedrich von Weizsäcker* verglich einen Verzicht auf weitere Forschung bei sensiblen Technologien mit einer Rakete, die abstürzt, wenn sie im Flug angehalten wird; sie müsse stattdessen «ins richtige Ziel gelenkt werden»[36].

Dieser Lenkungsprozess ist auf drei miteinander verknüpften Ebenen möglich:
- durch angemessene nationale und internationale Rechtsnormen, die dem sich verändernden Wissensstand angepasst werden;
- durch wirksame Richtlinien der professionellen naturwissenschaftlichen Vereinigungen;
- durch die Verantwortungsethik der einzelnen mit Gentechnologie arbeitenden Menschen.

Die Wahrnehmung von Verantwortung ist auf allen drei Ebenen notwendig. Keine Verantwortungsebene – vielleicht im Idealfall mit Ausnahme der dritten – ist für sich allein hinreichend. Verantwortung wächst mit den technologischen Möglichkeiten.

Weber hat den wichtigen Unterschied zwischen «Gesinnungsethik» und «Verantwortungsethik» diskutiert. Der Gesinnungsethiker fühlt sich nur dafür verantwortlich, dass «die Flamme der reinen Gesinnung... nicht erlischt»[37]. Diese «Gesinnung» könnte z. B. lineares, eindimensionales Fortschrittsdenken oder blinde doktrinäre Technologiegläubigkeit sein. Der Verantwortungsethiker gibt sich Rechenschaft darüber, dass er für die Folgen seines Handels aufzukommen hat. Deshalb rechnet er «mit eben jenen durchschnittlichen Defekten der Menschen. Er hat, wie *Fichte* richtig gesagt hat, gar kein Recht, ihre Güte und Vollkommenheit vorauszusetzen, er fühlt sich nicht in der Lage, die Folgen eigenen Tuns, soweit er sie voraussehen konnte, auf andere abzuwälzen. Er wird sagen: diese Folgen werden meinem Tun zugerechnet»[37]. Was die Analyse der Folgen gentechnologischen Tuns betrifft, so ist mehrdimensionales, interdisziplinäres Forschen erforderlich. Während die Naturwissenschaftler uns sagen können, welche technischen Entwicklungen möglich und welche Chancen und Risiken mit ihrer Einführung verbunden sind, verlangt die Abwägung von Chancen und Risiken zur Erreichung gesellschaftlicher Akzeptanz einen breiteren Ansatz. Interdisziplinär zusammengesetzte Kommissionen, deren Mitglieder sich ihrer Verantwortung auch gegenüber nachfolgenden Generation bewusst sind, müssen sich in offener und engagierter Auseinandersetzung an diese Aufgabe machen.

Ethische Urteilsfindung darf sich nicht nur auf Nutzen-Kosten-Berechnungen stützen. Gentechnologie – wie übrigens alle anderen Technologien – darf nicht ausschliesslich aus technischer und wirtschaftlicher Perspektive beurteilt werden. Gerade für Länder in der Dritten Welt muss die Analyse auch soziale und kulturelle Fragen beinhalten. Immaterielle Werte müssen einbezogen, angemessene Normen entwickelt und in den Prozess der Abwägung eingebracht werden. Die Validität der Beurteilung hängt wesentlich davon ab, dass keine relevanten Fragen «ausgelassen» werden.

Das Abwägen von Risiken und Chancen ist ein mühsamer, anspruchsvoller und vielschichtiger Prozess. Angesichts der Blockbildung in der heutigen öffentlichen Diskussion und besonders im Lichte der Tatsache, dass viele Menschen durch ein Gefühl des Ausgeliefertseins und der Machtlosigkeit gegenüber Gentechnologie Unbehagen, ja Angst empfinden, besteht ein erheblicher Bedarf an öffentlicher Diskussion. Sie muss auch mit naturwissenschaftlichen Laien geführt werden. Die Verzögerung bei der Implementation gentechnologischer Verfahren in der Dritten Welt, die durch den Prozess der öffentlichen Diskussion – bei uns wie in der Dritten Welt selbst – eintritt, gehört mit zu den Kosten einer akzeptablen Einführung. Ohne mehrheitliche Zustimmung der Gesellschaft ist weder die Entwicklung noch die nachhaltige Nutzung einer Technologie möglich.

Allein schon der abwägende Vorgang der Entscheidungsfindung im Dialog mit anderen gesellschaftlichen Kräften hat einen sensibilisierenden, das Bewusstsein für Verantwortung schärfenden Effekt. Bei Entscheidungs- oder Vernehmlassungsprozessen um komplexe Sachverhalte wie dem der Gentechnologie gibt es immer fachlich und ethisch vertrauenswürdige Befürworter *und* Gegner. Wichtig ist, dass alle am Dialog Beteiligten Gehör finden, dass alle gesellschaftlichen Gruppen, die zu Lösungen beitragen können, dazu auch die Möglichkeit erhalten und dass das Ergebnis aus allen Argumenten entsteht. Sachverständige Kritik führt immer zu besseren Resultaten, da jede Wissenschaft sich entsprechend den Problemen entwickelt, für die sie Lösungen zu suchen hat. Ein frühzeitig einsetzender und nachhaltig geführter interdisziplinärer Informations-, Erfahrungs- und Meinungsaustausch über den verantwortbaren Umgang mit Gentechnologie wird die Sensibilität für Sicherheitsaspekte in Wissenschaft und Industrie schärfen und die Richtung künftigen Forschungsbedarfs beeinflussen. Dies eröffnet auch die Chance, möglichen gesellschaftlichen Wandel aufgrund der Gentechnologie zu antizipieren und zu lenken. In diesem Prozess muss es auch zu einer Auseinandersetzung über die den jeweiligen Sachverhalt begleitenden *Werturteile* kommen: Zum Sachverhalt der Werturteile wurde von Philosophen, Theologen und Sozialwissenschaftlern eine ausreichende Diskussionsgrundlage geschaffen[38]. Aussagen zu sozialen Gegebenheiten, Vorstellungen über die Gestaltung der Zukunft und daraus abgeleitete Handlungsempfehlungen haben keine *objektive* Gültigkeit. Sie sind durchsetzt mit subjektiven Werturteilen, d. h. von Vorstellungen über das aus der jeweils individuellen Sicht Wünschenswerte. Damit sind sie auch verknüpft mit umfassenden Vorstellungen über die menschliche Natur und die Gesellschaft und so beeinflusst von sozialen, politischen und ökonomischen Interessen. Wo sich werturteilsbestimmte Ermessensentscheide häufen, steigt die Notwendigkeit zum gesellschaftlichen Dialog. Er vermindert die Gefahr der selektiven Wahrnehmung sozialer und technischer Realitäten.

Die ethische Abwägung wird dadurch nicht einfacher, denn, wie *Weber* vor fast sechzig Jahren festhielt: «Keine Ethik der Welt kommt um die Tatsache herum, dass die Erreichung ‹guter› Zwecke in zahlreichen Fällen daran gebunden ist, dass man sittlich bedenkliche oder mindestens gefährliche Mittel und die Möglichkeit oder die Wahrscheinlichkeit übler Nebenerfolge mit in Kauf nimmt, und keine Ethik der Welt kann ergeben: wann und in welchem Umfang der ethisch gute Zweck die ethisch gefährlichen Mittel und Nebenerfolge ‹heiligt›»[37].

Wobei hier, was die Gentechnologie betrifft, eine wesentliche Einschränkung zu machen ist: Der menschliche genetische Code stellt, wie das *Beck* hervorhebt, «ein Handlungszentrum eigener Qualität» dar[39]. Auf das Missbrauchspotential der Gentechnologie für eugenische Zwecke

kann vor dem Hintergrund der grauenvollen Erfahrungen allein in diesem Jahrhundert nicht deutlich genug aufmerksam gemacht werden. Das gilt besonders dann, wenn Eingriffe nicht mehr der Heilung von Krankheit, sondern der Manipulation des Gesunden etwa im Hinblick auf ein bestimmtes Anforderungsprofil dienen[40]. Der Eingriff in die Keimbahn sowie die Arbeit mit menschlichen Keimzellen und Embryonen mit dem Ziel der Veränderung des menschlichen Erbguts sind nur in wenigen Ausnahmefällen ethisch vertretbar. Ein solches Beispiel wäre die gentherapeutische Behandlung von schweren Erbleiden dann, wenn es keine anderen Therapiemöglichkeiten gibt und die getroffenen Massnahmen von der Risiko-Nutzen-Abwägung her zu verantworten sind.

5. Vorläufige Bilanz

Leistungsfähige Nutzpflanzen, die resistent sind gegen Schädlinge, denen schlechte Böden und widrige klimatische Bedingungen nicht schaden und die in der Lage sind, sich selbst zu düngen – Nutzpflanzen dieser Qualität liegen im Erwartungsbereich gentechnologischer Forschung. Neue Diagnosemethoden, bessere und neue Impfstoffe gegen weitverbreitete Tropenkrankheiten und neue Heilmittel für heute nicht heilbare Krankheiten werden durch Gentechnologie wahrscheinlich. Ebenso rechnet man mit neuen Problemlösungen im Umweltschutz und bei der Wiederherstellung zerstörter Biotope.

All dies brächte der Dritten Welt und den dort lebenden Menschen Vorteile: Ein erheblicher Teil der entwicklungspolitischen Probleme würde durch die Verfügbarkeit gentechnologischer Verfahren und entsprechend hergestellter Produkte leichter lösbar.

Die Risiken der Gentechnologie für Länder der Dritten Welt sind in technische und in gesellschaftspolitische zu trennen. Was die *technischen Risiken* betrifft, so ist für Laien heute nicht abschätzbar, inwieweit völlig neue, unbekannte Gefahren mit unbegrenzbaren und unumkehrbaren Konsequenzen mit Gentechnologie einhergehen. Deshalb müssen in diesem Bereich bei strengen Sicherheitsrichtlinien und mit grosser Transparenz laufend neue Risikoanalysen vorgenommen und in stets neue Beurteilungsprozesse eingebracht werden. Anders verhält es sich mit den *gesellschaftspolitischen Risiken* der Gentechnologie – hier verfügen wir über mehr Erfahrung: Die technischen Grundlagen für Lösungen zu schaffen, ist in vielerlei Hinsicht eine notwendige Voraussetzung. Für nachhaltige Fortschritte bei der Überwindung von Hunger und Krankheit sind bessere Technologien jedoch nicht hinreichend. Es bedarf substantieller Verbesserungen der Lebensbedingungen der unteren Bevölkerungsschichten – dafür jedoch wäre auch politischer und sozialer Wandel erforderlich.

Die Geschichte zeigt, dass neue Technologien nie in einem Vakuum angewendet werden. Ihre Einführung erfolgt in ein vorhandenes wirtschaftliches, soziales und politisches System. Das hat zur Folge, dass unterschiedliche Bevölkerungsschichten in unterschiedlichem Masse von Vor- und Nachteilen betroffen werden. Die leidvolle Erfahrung mit vielen technologischen Innovationen ist die, dass die unteren Schichten – und sie verkörpern das zentrale entwicklungspolitische Problem – meist mehr unter den Nachteilen zu leiden hatten als die oberen und in geringerem Masse von Vorteilen profitieren konnten als jene, die ohnehin schon Startvorteile hatten. Die Erfahrungen mit der «Grünen Revolution» zeigen allerdings, dass mit der Zeit auch die ärmeren Schichten von neuen Technologien profitieren können.

Die Herausforderung an die Sozialwissenschaften und an den gesunden Menschenverstand der Politiker in Nord und Süd ist, gesellschaftliche Rahmenbedingungen für gentechnologische Innovationen zu finden und zu schaffen, die eine Teilhabe der unteren Schichten, einen Abbau von Abhängigkeiten und eine Verminderung der Einkommens- und Besitzungleichheiten ermöglichen. Eine Verstärkung der gegenwärtigen Ungleichheiten zwischen Industrie- und Entwicklungsländern sowie innerhalb der Länder der Dritten Welt ist nicht vereinbar mit einer konfliktfreien Zukunft für unseren Planeten.

Für die politischen Herausforderungen einer Einführung von Gentechnologie in Gesellschaften mit grossen Einkommens- und Besitzungleichheiten gibt es keine schnellen und einfachen Lösungen. So sehr man sich wünschen würde, dass in vielen Ländern der Dritten Welt soziale Reformen der Einführung neuer, hocheffizienter Technologien vorgelagert wären, so wenig kann darauf von privater und öffentlicher Seite in Industrieländern Einfluss genommen werden. Deshalb gilt auch für die politisch Verantwortlichen in der Dritten Welt das, was *von Weizsäcker* als Mahnung an die Menschen in Industrieländern richtet: «Bewusstseinswandel ist notwendig, wenn die Probleme der Lösbarkeit nähergeführt werden sollen, die sich heute einem sorgfältigen Blick als politisch unlösbar am Horizont der Zukunft darstellen»[41]. Erst danach wird die Wahl der technologischen Alternativen bedeutsam.

Die Ambivalenz der Gentechnologie ist nicht überwindbar. Gentechnologie ist eben auch nur Fortschritt im Sinne von *Gollwitzer* und also «dauernder Kampf um das Erringen seiner positiven Aspekte, das Bestehen seiner ihn begleitenden Gefahren und das Verwinden der von ihm verursachten Einbussen»[28b].

Eingegangen am 28. Februar 1989 [TR 30]

[1] Vgl. J.D. Lewis, et al.: *Strengthening the Poor; What Have We Learned?*, Overseas Development Council, Washington D.C. (1988); M. Lipton: *The Poor and the Poorest*, World Bank Discussion Papers, Washington D.C. (1988).
[2] *Social Indicators of Development 1987*, World Bank, Washington D.C. (1987), p. 6f.
[3] K. Dohmen (Ed.): *Gen-Technologie, die andere Schöpfung?*, J.B. Metzler, Stuttgart (1988), p. 5.
[4] H. Dellweg: *Biotechnologie, Grundlagen und Verfahren*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1987), p. 1.
[5] *Bericht der Expertenkommission Humangenetik und Reproduktionsmedizin (Bern, 19.08.88)*, J. Schweitzer Verlag, München (1988), p. 88.
[6] Vgl. Meinungs- und Einstellungsumfragen zur Gentechnologie in: *Das Parlament*, Bonn (1986), No. 11/86.
[7] Vgl. E. Noelle-Neumann, H. Maier-Leibnitz: *Zweifel am Verstand*, Edition Interforum, Zürich (1987).
[8] H.-C. Roeglin, K. von Grebmer: *Pharma-Industrie und Öffentlichkeit*, BaZ-Verlag, Basel (1988), p. 60f.
[9] a) H. Jonas: *Das Prinzip Verantwortung*, Suhrkamp, Frankfurt am Main (1984); Exlibris, Zürich (1987), p. 70; b) *ibid.* p. 65; c) *ibid.* p. 27.
[10] E. Fromm: «Die moralische Verantwortung des modernen Menschen», in: *Gesamtausgabe, Band 9*, Deutsche Verlags-Anstalt, Stuttgart (1981), p. 326.
[11] M.S. Swaminathan: *Science and the Conquest of Hunger*, Concept Publ. Comp., New Delhi (1983), p. 94f.
[12] K.A. Barton, W.J. Brill: «Prospects in Plant Genetic Engineering», *Science 219* (1977) 671.
[13] a) W.-M. Catenhusen, H. Neumeister (Ed.): *Enquete-Kommission des Deutschen Bundestages / Chancen und Risiken der Gentechnologie*, J. Schweitzer Verlag, München (1987), p. 116; b) *ibid.* p. 215f.
[14] UNIDO: *Application of Genetic Engineering and Biotechnology for the Production of Improved Human and Animal Vaccines with Particular Reference to Tropical Diseases* (ID/WG, 382/2 ADD.4) Wien, September (1982).
[15] K.M. Leisinger: *Health Policy for Least Developed Countries*, 2. Aufl., Social Strategies, Vol. 16 (1985).
[16] Vgl. V. Hauff (Ed.): *Unsere gemeinsame Zukunft – Der Brundtland-Bericht der Weltkommission für Umwelt und Entwicklung*, Eggenkamp Verlag, Greven (1987).
[17] UNIDO: *The Promise of Biotechnology and Genetic Engineering for Africa*, Mbana (Swaziland), October (1984).
[18] Vgl. W.-M. Catenhusen, H. Neumeister (Ed.): *Enquete-Kommission des Deutschen Bundestages / Chancen und Risiken der Gentechnologie*, J. Schweitzer Verlag, München (1987), Abschnitt D und die dort zitierte Literatur; Schweizerische Arbeitsgruppe Gentechnologie: *Materialien zur Bio-, Gen- und Fortpflanzungstechnologie*, Zürich (1988).
[19] G. Myrdal: *Aufsätze und Reden*, Suhrkamp, Frankfürt am Main (1971), p. 24. Myrdal macht diese Aussagen für Asien, sie sind jedoch auch für lateinamerikanische und in zunehmendem Masse für einige Länder Afrikas südlich der Sahara von Bedeutung.
[20] Kiai Wambui, «New threat to cash crops», *Sunday Times*, Nairobi, 20. November (1988), p. 11.
[21] Vgl. Rural Advancement Fund International, «Biotechnology and natural sweeteners», *Development* (J. Soc. Int. Dev., Rome) No. 4 (1987), p. 33–36.
[22] Vgl. K.M. Leisinger: *Armut, Krankheit und Arzneimittel – eine unheilige Allianz?*, Bundesverband der Pharmazeutischen Industrie, Frankfurt am Main (1987).
[23] Siehe *Weltentwicklungsbericht 1988*, World Bank, Washington D.C. (1988), Tabelle 23, p. 304.
[24] L.R. Brown: *Worldwatch Institute: Zur Lage der Welt 88/89, Daten für das Überleben unseres Planeten*, S. Fischer, Frankfurt am Main (1988).
[25] W.J. Brill, «Safety concerns and genetic engineering in agriculture», *Science 227* (1985) 381.
[26] J. Alexander: Testimony before U.S. House Committee on Science and Technology, Hearing on Environmental Implications of Genetic Engineering, Washington D.C. (1983); F.E. Sharples: Testimony before U.S. House Committee on Science and Technology, Hearing on Environ-

mental Implications of Genetic Engineering, Washington D.C. (1983).
[27] Vgl. «Secret U.S. Vaccine Test attacked», in: *International Herald Tribune*, 8. April (1988), p. 1.
[28] a) H. Gollwitzer: *Krummes Holz – Aufrechter Gang; Zur Frage nach dem Sinn des Lebens*, 10. Aufl., Chr. Kaiser Verlag, München (1985), p. 133; b) *ibid.* p. 142.
[29] M. Lipton, «Wie ist die Grüne Revolution aus heutiger Sicht zu beurteilen?», in: *Entwicklungspolitik*, epd Materialien VII/87, Evangelischer Pressedienst, Frankfurt am Main (1987).
[30] Vgl. K.M. Leisinger, «Die ‹Grüne Revolution› im Wandel der Zeit: Technologische Variablen und soziale Konstanten», in K.M. Leisinger, P. Trappe (Ed.): *Social Strategies Forschungsberichte*, Vol. 2, No. 2, Basel (1987); R. Barker, R.W. Herdt: *The Rice Economy of Asia*, Resources for the Future Inc., Washington D.C. (1985), chapter 10: «Who benefits from the new technology?».
[31] D. Dembo, C. Dias, W. Morehouse, «Biotechnology and the Third World: Caveat Emptor», *Development* (J. Soc. Int. Dev., Rome) No. 4 (1987), p. 11–17.
[32] K.S. Chern, «Biotechnology in China», in: *ASM-News*, Vol. 54, No. 10 (1988), p. 555–559; N. Kumar, «Biotechnology in India», *Development* (J. Soc. Int. Dev., Rome), No. 4 (1987) p. 51–56.
[33] U. Beck: «Eugenik der Zukunft», in: *Der Spiegel*, No. 47 (1988), p. 236.
[34] I. Kant, in W. Weischedel (Ed.): *Ideen zu einer allgemeinen Geschichte in weltbürgerlicher Absicht, Kant Werke*, Band 6, Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt (1964), p. 41.
[35] H. Thielicke: *Theologische Ethik*, Band 2: Entfaltung, 2. Teil «Ethik des Politischen», 4. Aufl., J.C.B. Mohr, Tübingen (1987), p. 817.
[36] C.F. von Weizsäcker: *Bewusstseinswandel*, Hanser, München (1988), p. 65.
[37] M. Weber: *Gesammelte politische Schriften*, 5. Aufl. (UTB) J.C.B. Mohr, Tübingen (1988), p. 552.
[38] Vgl. W.W. Lowrance: *Modern Science and Human Values*, Oxford University Press, Oxford (1985); G. Myrdal: *Das Wertproblem in der Sozialwissenschaft*, Verlag Neue Gesellschaft, Bad Godesberg (1975); M. Riedel: *Norm und Werturteil*, Reclam, Stuttgart (1979); H. Klages, P. Kmieciak (Ed.): *Wertewandel und Gesellschaftlicher Wandel*, Campus, Frankfurt am Main (1979).
[39] U. Beck: *Gegengifte – Die organisierte Unverantwortlichkeit*, Suhrkamp, Frankfurt am Main (1988), p. 17.
[40] H.P. Schreiber, «Gentechnologie am Menschen und Schöpfungsglaube – ein Widerspruch?», Vortrag, Universität Basel, 13. Dezember (1988).
[41] C.F. von Weizsäcker, «Bewusstseinswandel», in: *Das Ende der Geduld*, Hanser, München (1987), p. 137.

Chimia 43 (1989) 86–97
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Anwendungen des positiven Myons als Sonde in der Radikalchemie am Beispiel des Cyclohexadienyl-Radikals**

Emil Roduner*

Emil Roduner: Geboren 1947 in Teufen, Kanton Appenzell-Ausserrhoden. Ausbildung zum Primarlehrer in Kreuzlingen mit anschliessender Tätigkeit in Hundwil. Chemiestudium an der Universität Zürich. Ein Austauschjahr am Rensselaer Polytechnic Institute in Troy, N Y (USA), wurde 1975 mit Graduierung zum Master of Science abgeschlossen. Promotion bei Prof. Hanns Fischer am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich mit einer Arbeit über Myoniumchemie. Seither Oberassistent und Leiter einer Forschungsgruppe mit internationaler Zusammenarbeit. 1988 Habilitation und Auszeichnung mit dem Werner-Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft. – Forschungsinteressen: Radikalchemie in Lösung und an Oberflächen, Reorientierungsdynamik in anisotroper Umgebung.

What is a short-lived elementary particle good for in chemistry? A lifetime of two microseconds does not allow the production of bottles of new compounds. However, it is more than wishful thinking that in 10^{-10} seconds a positive muon can be substituted in organic free radicals where it plays the role of a proton and serves as an excellent probe to study structure and behaviour of the radical. Using cyclohexadienyl as a selected example it is shown how experiments with muons are conducted and what information of chemical interest is retrieved.

1. Einleitung

Die unaufhörliche Entwicklung neuer experimenteller Techniken mit grösserer Zeitauflösung ermöglicht die direkte Beobachtung von immer kurzlebigeren Zwischenprodukten chemischer Prozesse. Nicht selten handelt es sich bei diesen Transienten um freie Radikale[1]. Die Aufklärung ihrer Struktur und der Prinzipien ihres Reaktionsverhaltens hat nicht nur viel zum Verständnis von in der Natur vorkommenden Prozessen beigetragen, sondern auch zu ihrer «Zähmung» und damit zur gezielten Anwendung im Laboratorium des synthetisch arbeitenden Chemikers geführt. Ein besonderes Verdienst bei der Charakterisierung der Radikale gebührt den Techniken der Magnetresonanz in ihren verschiedensten Variationen, da die auf diese Weise erhaltenen Spektren detaillierte Aussagen über Struktur und Dynamik erlauben.

Die hier vorgestellten zwei Varianten der Technik der Myon-Spin-Rotation (μSR) basieren ebenfalls auf der Beobachtung magnetischer Wechselwirkungen[2]. Sie sind daher bezüglich der theoretischen Grundlagen und der Interpretation der Daten der magnetischen Resonanz verwandt, unterscheiden sich jedoch beträchtlich in der Methode der Erzeugung und der Detektion der Radikale. Im Experiment werden energiereiche, spinpolarisierte positive Myonen in der zu untersuchenden Probe gestoppt. Dabei werden nach bekannten Regeln Radikale erzeugt, in denen die Myonen als Spinsonden eingebaut sind. Die nachfolgende zeitliche Spinent-

* *Korrespondenz:* Privatdozent Dr. E. Roduner
Physikalisch-chemisches Institut
der Universität Zürich
Winterthurerstrasse 190
CH-8057 Zürich

** Kurzfassung mit Ergänzungen einer soeben in englischer Sprache erschienenen Schrift der Reihe *Lecture Notes in Chemistry* [2].

wicklung im äusseren Magnetfeld entspricht einem «freien Induktionszerfall», wie er in der «gepulsten magnetischen Resonanz» auftritt. Seine Detektion basiert jedoch auf einer Einzelteilchen-Zähltechnik aus dem Instrumentarium der Teilchenphysiker. Sie macht sich die Anisotropie des Myonzerfalls in ein Positron und zwei Neutrinos zunutze, die sich darin zeigt, dass aus Spinerhaltungsgründen das Positron bevorzugt in der momentanen Spinrichtung des Myons emittiert wird.

Das positive Myon (μ^+) ist ein Elementarteilchen aus der Gruppe der Leptonen. In der Vorstellung des Chemikers entspricht es einem leichten Proton mit einer Masse von 1/9 der Protonenmasse und einer mittleren Lebensdauer von 2.2 µs. Dementsprechend ist sein gebundener Zustand mit einem negativen Elektron, genannt Myonium ($Mu \equiv \mu^+e^-$), ein H-ähnliches Atom, das sich ausser in Masse und Lebensdauer nicht wesentlich von den schwereren Isotopen H, D und T unterscheidet[3]. Abgesehen von gelegentlich beträchtlichen Isotopeneffekten verhält es sich denn auch chemisch ganz analog. Die physikalischen Eigenschaften von μ^+ und von Mu sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Wir unterscheiden zwischen Myonen in diamagnetischer Umgebung, atomarem Mu und Mu-substituierten freien Radikalen. Die Verteilung zwischen diesen Zuständen erfolgt in weniger als einer Nanosekunde in radiolytischen Prozessen am Ende der Ionisationsspur des thermalisierenden Myons. Sie hängt von der chemischen Zusammensetzung der Probe ab.

– *Myonen in diamagnetischer Umgebung* werden in allen organischen Substanzen mit einem Anteil von 10–100% beobachtet. Aufgrund der Myonlebensdauer können jedoch chemische Verschiebungen und Kern-Kern-Kopplungen nicht aufgelöst werden, so dass über die Natur entsprechender Zustände bestenfalls spekuliert werden kann. Sie spielen nur eine Rolle im Zusammenhang mit strahlenchemischen Prozessen. Diese werden hier aber nicht diskutiert.

– *Atomares Myonium* wird in mehreren gebräuchlichen gesättigten Lösungsmitteln (lineare, cyclische und fluorierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Alkohole, Wasser und Tetramethylsilan) auf einer Mikrosekunden-Zeitskala beobachtet, da es durch Abstraktion wesentlich langsamer reagiert als H. Im Vergleich mit H dient es vor allem dem Studium von kinetischen Isotopeneffekten. Wegen der Beobachtbarkeit in Gasphase wie in Lösung ist es aber auch geeignet zur Aufklärung von Lösungsmitteleffekten auf elementare Radikalreaktionen[4].

– *Mu-substituierte Radikale* werden formal gebildet durch Mu-Addition an ungesättigte Stellen organischer Moleküle (C=C, C≡C, C=O, C=S, C=N, N=N). Sie wurden bisher vorwiegend in flüssiger Phase studiert, konnten aber in günstigen Fällen auch in der Gasphase, in kristallinem und polykristallinem Material und adsobiert auf Oberflächen beobachtet werden. Dabei dient das Myon als Sonde zur Aufklärung der Struktur sowie der Reaktions- und Reorientierungsdynamik, was hier am Beispiel von einfachen und substituierten Cyclohexadienyl-Radikalen gezeigt werden soll. Für eine ausführlichere Darstellung der Möglichkeiten und Grenzen der Technik mit weiteren Anwendungen in der Radikalchemie sei auf die Literatur[2] verwiesen.

Tabelle 1. Eigenschaften des positiven Myons und des Myoniumatoms.

μ^+	Masse	0.1126 Protonenmassen
	Mittlere Lebensdauer	2.197 µs
	Spin	½
	Magnetisches Moment	3.1833 Protonenmomente
	Larmorfrequenz	13.55 kHz/Gauss
Mu	Masse	0.1131 H-Atommassen
	Bohr-Radius	1.0043 a_0(H)
	Ionisationspotential	0.9957 I(H)

Chemische Untersuchungen mit Myonen erfordern Beschleuniger mit hochintensiven Myonenquellen, wie sie nur an wenigen Orten zur Verfügung stehen. Die Forschung auf diesem Gebiet konzentriert sich auf die am besten geeigneten Einrichtungen, nämlich das Paul-Scherrer-Institut (PSI) in Villigen, die Three University Meson Facility (TRIUMF) in Vancouver und das KEK in Tokyo. Parallel werden an den gleichen Orten sowie an ein paar weiteren Beschleunigern mit denselben Experimentiereinrichtungen auch festkörperphysikalische Probleme angegangen[5,6].

2. Experimentelle Techniken und Interpretation der beobachteten Signale

2.1. Entstehung und Zerfall der Myonen

«Natürliche» Myonen entstehen folgendermassen: Leichte Kerne, vor allem Protonen, aus der kosmischen Strahlung treffen mit hoher Energie auf die Moleküle der oberen Atmosphäre. Dabei entstehen neue Teilchen, unter ihnen das positive Pion, welches mit einer Lebensdauer von 26 ns in ein positives Myon und ein Neutrino zerfällt:

$$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu \qquad (1)$$

Das Pion ist ein spinloses Teilchen. Das Neutrino aber hat Spin ½ mit negativer Helicität, d.h. mit dem Drehimpuls entgegengesetzt zur Flugrichtung im Ruhemassensystem des zerfallenden Pions. Aus Gründen der Drehimpulserhaltung hat deshalb das positive Myon ebenfalls Spin ½ und negative Helicität[5].

Im Laboratorium werden Myonen ganz analog erzeugt: Protonen oder Elektronen werden über eine der Pionenruhemasse entsprechende Schwellenenergie hinaus beschleunigt und auf ein Produktionstarget gelenkt. Entstehende Pionen mit der gewünschten Ladung und dem geeigneten Impuls werden durch einen Dipolmagneten in einen supraleitenden Solenoid gelenkt, wo sie im Fluge über eine Strecke von mehreren Metern zerfallen. Aufgrund der oben beschriebenen Zerfallscharakteristik des Pions kann durch eine zweite Impulsauslese am Ende dieses Kanals ein spinpolarisierter Myonenstrahl erzeugt werden.

Das Myon zerfällt gemäss:

$$\mu^+ \rightarrow e^+ + \bar{\nu}_\mu + \nu_e \qquad (2)$$

Da auch bei diesem Zerfall in drei Teilchen Energie, Impuls und Drehimpuls erhalten bleiben müssen, erscheint das Zerfallspositron in einem Winkel θ zur Myon-Spinrichtung mit einer Verteilungsfunktion proportional zu $1 + \alpha \cdot \cos\theta$, d.h. bevorzugt in der momentanen Richtung des Myonspins. Änderungen der Myonpolarisation können deshalb als Änderungen in der Zählrate von Zerfallspositronen in einer vorgegebenen Richtung registriert werden, was in allen Varianten der µSR-Technik ausgenutzt wird[5].

2.2. Zeitdifferentielle µSR in transversalem Magnetfeld

Dies ist die am weitesten verbreitete Variante der Technik der Myon-Spin-Rotation. Der Aufbau ist schematisch in der linken Hälfte von Fig. 1 gezeigt. Ein Spulenpaar in der Helmholtz-Anordnung erzeugt am Ort der Probe ein Magnetfeld von bis zu 5000 Gauss transversal zur Spinrichtung der Myonen im polarisierten Strahl. Szintillationszähler (b, f) beidseits der Probe registrieren das einfallende Myon und das zugehörige Zerfallspositron. Eine Uhr misst das Zeitintervall zwischen den beiden Ereignissen mit einer Auflösung von einer Nanosekunde. Eine schnelle Koinzidenzlogik unterscheidet zwischen guten und schlechten Ereignissen. Werden beispielsweise während einer Lebensdauer mehrere Myonen gestoppt, so werden diese Ereignisse verworfen. Die Anzahl N der registrierten Zerfallspositronen wird als Funktion der zugehörigen Myonlebensdauer in einem Histogramm aufgesammelt. In Abwesenheit von Präzession oder für unpolarisierte Myonen ergibt dies eine durch τ_μ charakterisierte radioaktive Zerfallskurve. Präzession polarisierter Myonen äussert sich durch eine überlagerte Modulation, die in der FT-NMR dem Freien Induktionszerfall (FID) nach einem 90°-Puls für einen Kern mit Spin ½ entspricht. Sie ist allgemein gegeben durch eine Summe von Beiträgen der Form

$$F_i(t) = A_i \cdot e^{-\lambda_i t}\cos(\omega_i t + \phi_i) \quad (3)$$

wobei die Frequenzen ω_i, die Anfangsamplituden A_i, die Phasen ϕ_i und die Dämpfungen λ_i die interessierenden Grössen sind. Wie in der Magnetresonanz entsprechen die Frequenzen Übergängen zwischen Energiezuständen. Sie sind gemäss analoger Auswahlregeln erlaubt oder verboten.

Wir klassifizieren die Zustände nach den Quantenzahlen für die z-Komponenten der Spin-Drehimpulse von Myon, Elektron und Kernen und ihrer Summe $M = m^\mu + m^e + \Sigma_k m^k$. Im Falle eines Musubstituierten Radikals beobachten wir im Hochfeld zwei Frequenzen, die der Auswahlregel $\Delta M = \Delta m^\mu = \pm 1$ und damit der ENDOR-Bedingung

$$|\omega_i| = 2\pi|\nu_\mu \pm \tfrac{1}{2}\cdot A_\mu| \quad (4)$$

gehorchen. Daraus lässt sich sofort die Myon-Elektron-Hyperfeinkopplung A_μ ermitteln[7].

Die Dämpfung λ lässt sich ausdrücken als Summe eines physikalischen Beitrags λ_0 (Restlinienbreite) und einer chemischen Reaktionskonstante erster Ordnung, λ_{chem}. Im Falle einer bimolekularen Reaktion des betrachteten Radikals mit einem Substrat S gilt $\lambda_{chem} = k \cdot [S]$. Da im Verlaufe eines Experiments nur etwa 10^8 Myonen in der Probe gestoppt werden, ist [S] konstant und die Reaktion von idealer pseudoerster Ordnung[4].

Tabelle 2 gibt einen Vergleich typischer Grössen in der μSR und der NMR. Entsprechende Werte der gepulsten ESR liegen meist dazwischen. In der NMR ist die Zeitauflösung begrenzt durch die Dauer des Anregungspulses. Dieser erübrigt sich in der μSR, da die Myonen bereits transversal eingeschossen werden, was zu einer inhärent besseren Auflösung führt. Die Frequenzauflösung andererseits ist gegeben durch die Dauer des FID, der in der μSR durch die Myonlebensdauer beschränkt ist. Ein NMR-Signal ist proportional der Besetzungsdifferenz der Energieniveaus, was im Gleichgewicht einer kleinen, temperaturabhängigen Polarisation entspricht. In der μSR ist sie durch die Strahlpolarisation gegeben. Aus diesem Grunde genügen in der μSR weit weniger Spins zur Aufnahme eines einfachen Spektrums. Die Empfindlichkeit wird weiter gesteigert durch die Einzelteilchen-Zähltechnik.

2.3. Zeitintegrale μSR in longitudinalem Magnetfeld

Eine neuere Technik geht zurück auf eine Idee von *Abragam*[8]. Sie benutzt gestoppte Myonen mit einer anfänglichen Spinausrichtung parallel zum angelegten Magnetfeld (rechte Seite von Fig. 1). Somit lassen sich die Spinsysteme über weite Feldbereiche durch einzelne Zeeman-Zustände beschreiben, und es findet keine Zeitentwicklung der Spinpolarisation statt. Es gibt jedoch Feldstärken, bei denen sich zwei Energieniveaus des betrachteten Spinsystems nahe kommen ohne zu kreuzen (*Avoided Level Crossing*, ALC). Über beschränkte Feldbereiche muss deshalb der Zustand durch eine zeitabhängige Mischung der zwei beteiligten Zeeman-Zustände beschrieben werden. Unterscheiden sich diese Zustände in der z-Komponente des Myonspins, so ist die Zeitentwicklung mit einer Oszillation der Myonpolarisation verbunden. Diese wird meist zeitintegral durch einfaches Zählen der Zerfallspositronen in positiver (N_+) und negativer (N_-) Magnetfeldrichtung nachgewiesen. Bei einer Auftragung der Asymmetrie, $A = (N_+ - N_-)/(N_+ + N_-)$, gegen das Feld erscheint sie als scharfe Resonanz[9,10].

In Lösungen von nicht zu hoher Viskosität werden durch die rasche Reorientierung der Moleküle anisotrope Anteile der Hyperfeinwechselwirkungen ausgemittelt. In hohen Feldern sind dann nur Übergänge der Auswahlregel $\Delta M = \Delta(m^\mu + m^k) = 0$ erlaubt, wobei die Spinpolarisation zwischen dem Myon und jeweils einem Kern ausgetauscht wird. Sie erscheinen näherungsweise bei einem angelegten Feld

$$B_r(\Delta M = 0) = \frac{|A_\mu - A_k|}{2(\gamma_\mu - \gamma_k)} \quad (5)$$

wobei A_k die Kern-Elektron-Hyperfeinkopplung und $\gamma_{\mu,k}$ die gyromagnetischen Verhältnisse von Myon und Kern bedeuten. Bei bekanntem A_μ kann also A_k mit seinem Vorzeichen relativ zu A_μ bestimmt werden.

Bei anisotroper Wechselwirkung werden zwei weitere Übergänge erlaubt[11]. Davon ist einer ein Doppelquantenübergang mit $\Delta M = \Delta(m^\mu + m^k) = \pm 2$, der nur für spezielle Orientierungen der Hyperfeintensoren im Magnetfeld von Bedeutung ist.

Tabelle 2. Vergleich von μSR und FT-NMR.

	μSR	FT-NMR
Zeitauflösung	1 ns	1 μs
Frequenzauflösung	0.5 MHz	0.1 Hz
Kernpolarisation	0.7	10^{-5}
Minimale Anzahl von Spins für einfaches Spektrum	10^7	10^{17}
Detektionsmethode	Einzelteilchen-Zähltechnik	Induktionsspulen

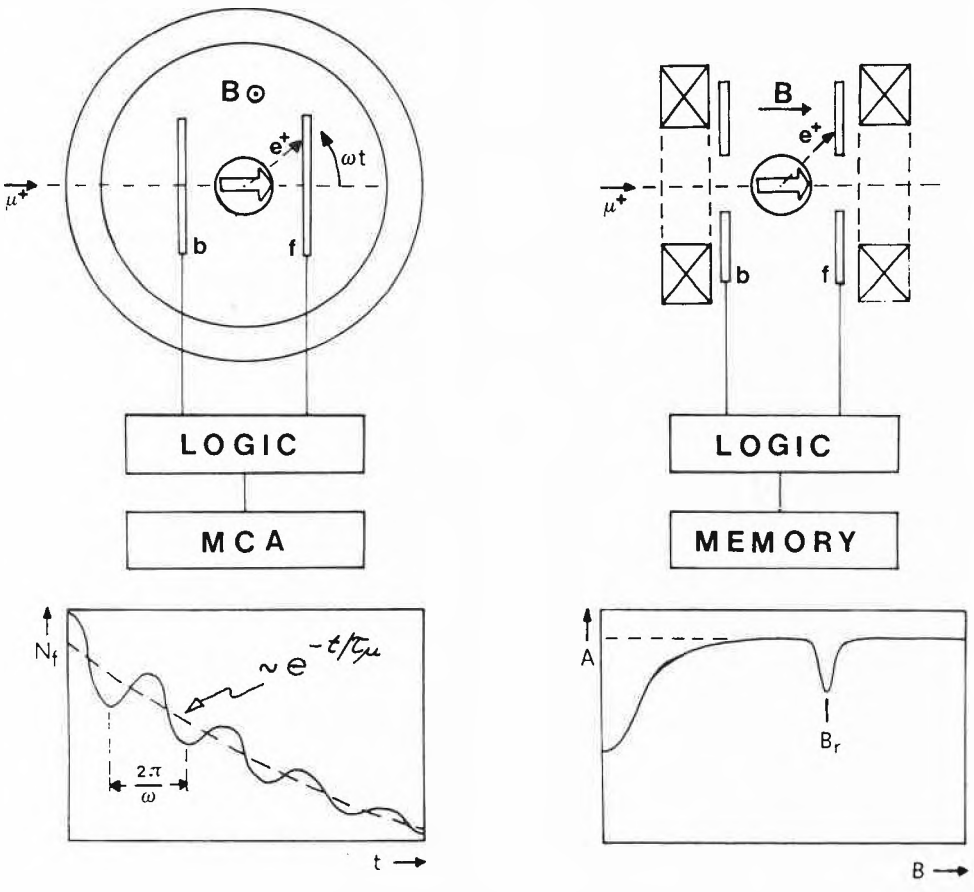


Fig. 1. Blockschema der μSR-Apparaturen für zeitdifferentielle Experimente in transversalen (links) und für zeitintegrale Experimente in longitudinalen Magnetfeldern (rechts). Im Zentrum der Magnetspulen befindet sich die Probe, umgeben von Szintillationszählern, die eintretende Myonen und Zerfallspositronen registrieren. Die Signale werden mit einer schnellen Koinzidenzlogik verarbeitet. Typische Histogramme sind schematisch im untern Bildteil dargestellt.

Je nach Grösse und Ausrichtung der Anisotropien liegt er im Spektrum leicht verschoben von

$$B_r(\Delta M = 2) = \frac{|A_\mu + A_k|}{2(\gamma_\mu + \gamma_k)} \quad (6)$$

der Position, die er bei isotroper Kopplung einnehmen würde.

Viel wichtiger ist ein Übergang mit $\Delta M = \Delta m^\mu = \pm 1$ bei

$$B_r(\Delta M = 1) = \frac{|A_\mu|}{2\gamma_\mu} \quad (7)$$

Fig. 2. zeigt eine Simulation von Pulverspektren für verschiedene Anisotropien ΔA_μ. Die Resonanz erscheint bereits bei ΔA_μ von 0.06 MHz, erreicht bei < 1 MHz die volle Grösse und wird bei weiterer Zunahme nur noch breiter, ohne aber an Intensität einzubüssen. Die Linienbreite ist der Anisotropie in guter Näherung proportional. Das Signal ist deshalb speziell geeignet zum Studium der Reorientierungsdynamik von Radikalen in Umgebungen mit ausrichtender Wechselwirkung, z. B. bei Adsorbaten auf Oberflächen sowie bei Einschlüssen in Flüssigkristallen oder normalen Kristallen, besonders wenn sie eine plastische Phase aufweisen.

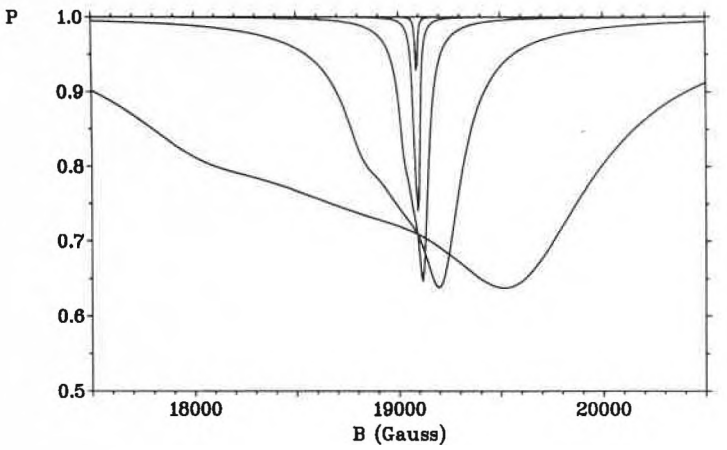


Fig. 2. Simulierte Longitudinalfeldresonanz der Auswahlregel $\Delta M = \pm 1$ im Pulverspektrum des Cyclohexadienyl-Radikals für Hyperfein-Anisotropien $\Delta A_\mu = (x,x,-2x)$ mit $x = 0.06, 0.25, 1.0, 4.0, 16$ MHz (von innen nach aussen).

3. Das Cyclohexadienyl-Radikal

3.1. Beobachtung in flüssiger Phase

3.1.1. Transversalfeld-μSR

Das Cyclohexadienyl-Radikal, C_6H_7, wurde mit ESR-Methoden in bestrahltem Benzol nachgewiesen[12]. Im Falle von γ-bestrahltem Deuteriobenzol in Adamantan wurde auch C_6D_6H gefunden[13]. Die Mu-substituierten Isotopomeren, C_6H_6Mu und C_6D_6Mu, gehören zu den ersten organischen Radikalen, die mittels μSR beobachtet wurden[14].

Ausschnitte aus FT-μSR-Spektren im Bereich der Radikallinien sind in Fig. 3 gezeigt. Wie in allen Spektren organischer Verbindungen erscheint bei tieferer Frequenz (hier bei 40.6 MHz) eine weitere, starke Linie, die zu Myonen in diamagnetischer Umgebung gehört. Die Radikallinien sind symmetrisch angeordnet bezüglich der gestrichelten Linie bei $\frac{1}{2}A_\mu$ (Gleichung (4) für $A_\mu > 2\nu_\mu$). In hohen Feldern, hier 3000 Gauss, werden nur zwei Linien beobachtet. Die Summe der zugehörigen Frequenzen, 514.6 MHz für C_6H_6Mu und 520.0 MHz für C_6D_6Mu, entspricht gerade A_μ. Die entsprechenden *reduzierten* Werte

$$A'_\mu = A_\mu \cdot \mu_p/\mu_\mu = 0.3142 \cdot A_\mu \quad (8)$$

betragen 161.7 MHz und 163.4 MHz. Bei mittleren Feldern werden die Linien aufgespalten, da die Hochfeldnäherung nicht mehr gilt und die Protonenspins nicht mehr genügend vom Myon entkoppelt sind. Die weitaus grösste Protonenkopplung gehört zum dem Myon benachbarten Methylenkern. Ist er ein Proton, wie in C_6H_6Mu, so spaltet er die Linien bereits bei 1000 Gauss auf[7]. Ist er ein Deuteron, so sind wegen seines viel kleineren magnetischen Moments die Linien beim gleichen Feld noch unaufgespalten (vgl. C_6D_6Mu). Dieser Effekt kann in substituierten und selektiv deuterierten Verbindungen zur Zuordnung der Isomeren verwendet werden[15].

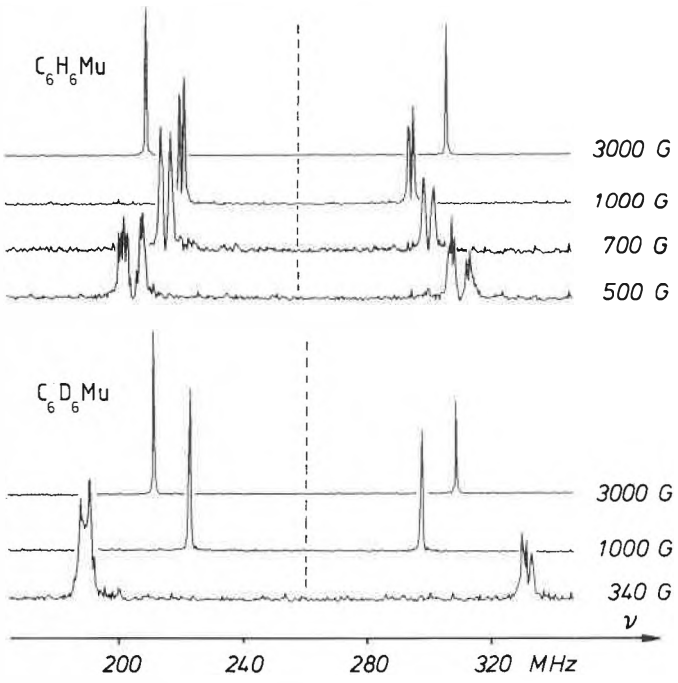


Fig. 3. μSR-Fourierspektren von Cyclohexadienyl-Radikalen, beobachtet bei der Bestrahlung von Benzol und Perdeuteriobenzol in mittleren und hohen transversalen Magnetfeldern. Die unterschiedlichen Aufspaltungsmuster sind auf die ungleichen magnetischen Momente von H und D zurückzuführen.

3.1.2. ALC-μSR

Für C_6H_6Mu in flüssiger Lösung erwartet man vier ALC-Resonanzen (vgl. Abschnitt 2.3), je eine für jeden Satz von äquivalenten Kernen. Eine Simulation unter Verwendung von $A'_\mu = 161.7$ MHz und von Literaturdaten[16] für A_p von 126.1 MHz für das Methylenproton und −25.1 MHz, +7.5 MHz bzw. −36.2 MHz für die Protonen in *ortho-*, *meta-* bzw. *para*-Stellung ist in Fig. 4 abgebildet. Sie zeigt, dass grosse Kernkopplungen grosse Signale geben und dass die Linien im Spektrum nach dem Vorzeichen der Kernkopplung geordnet erscheinen, was bei konventionellen Techniken der magnetischen Resonanz nicht der Fall ist. Die intensiveren drei der zuge-

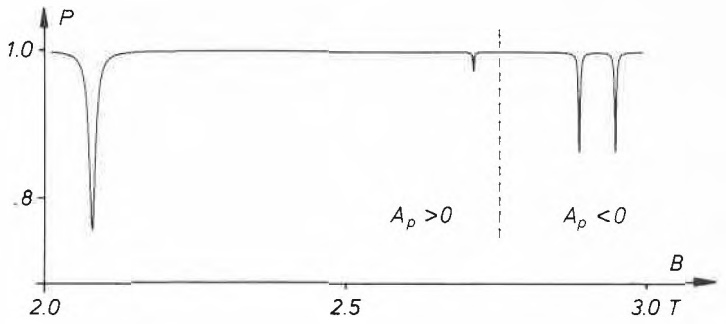


Fig. 4. Simulation des ALC-μSR-Spektrums von C_6H_6Mu bei isotroper Kopplung. Die vier Resonanzen gehören zu den Protonen in methylen-, meta-, ortho- und para-Position (von links nach rechts).

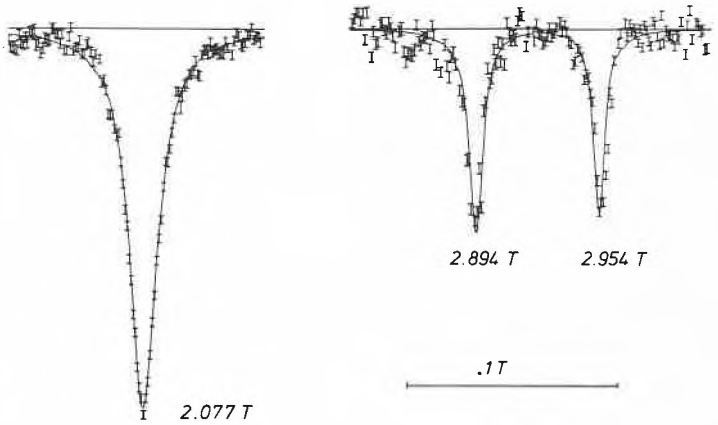


Fig. 5. Experimentelle ALC-Resonanzen, beobachtet in flüssigem Benzol bei 293 K (1 Tesla entspricht 10^4 Gauss).

hörigen experimentellen Linien sind in Fig. 5 wiedergegeben.

3.2. Beobachtung in andern Phasen

3.2.1. Festkörper

Schon früh wurde C_6H_6Mu unter Anwendung der Transversalfeldtechnik in polykristallinem Benzol beobachtet[17]. Die Linien sind jedoch inhomogen verbreitert. Erfolgreich war auch die Untersuchung eines Durol-Einkristalls. Aus der Orientierungsabhängigkeit der Spektren wurde die Anisotropie des Hyperfeintensors bestimmt[18].

Fig. 6 zeigt einen Ausschnitt aus dem ALC-Spektrum von gefrorenem Benzol. Das Signal bei 2.08 Tesla entspricht der stärksten Linie in flüssiger Phase (Fig. 5). Die zwei zusätzlichen Linien fehlen im Flüssigkeitsspektrum. Es handelt sich um die Übergänge, die nur bei anisotroper Kopplung erlaubt sind. Der kleinere entspricht $|\Delta M| = 2$ (Gleichung (6)). Da er nur in bestimmten Orientierungen von Kristallen auftritt, folgern wir, dass beim einfachen Abkühlen der Flüssigkeit ein Einkristall gewachsen ist. Dieses Verhalten ist für Benzol nicht ungewöhnlich. Fig. 6 zeigt ebenfalls eine Simulation des Spektrums, wie es aufgrund der in Durol gemessenen Anisotropie für Methylenkerne erwartet wird[18]. Die Linienpositionen stimmen mit dem Experiment überein, aber die Breite des Übergangs $|\Delta M| = 1$ ist in der Simulation um einen Faktor 3.5 zu gross. Dies kann mit einer speziellen Orientierung des Radikals im Magnetfeld zusammenhängen. Alternativ ist der Befund so zu deuten, dass C_6H_6Mu im Benzolkristall noch um eine Achse rotieren kann, so wie es auch für das Benzolmolekül bekannt ist[19]. Messungen der Temperaturabhängigkeit, die zwischen den beiden Interpretationen unterscheiden können, stehen noch aus. Analoge Experimente mit Norbornen in der plastischen Phase haben aber gezeigt, dass Radikale sehr wohl auch im Festkörper noch sehr beweglich sein können[20] und dass der Übergang $|\Delta M| = 1$ sich ausgezeichnet zum Studium der verbleibenden Anisotropie eignet.

3.2.2. Ein oberflächenadsorbiertes Radikal

NMR-Spektroskopie ist eine gebräuchliche Technik, um Wechselwirkung und Beweglichkeit von diamagnetischen Adsorbaten auf Oberflächen zu studieren. Über Radikale ist diesbezüglich wenig bekannt. Kürzlich gelang es mittels μSR, das dynamische Verhalten eines Radikals vom Allyl-Typ auf der Oberfläche von Quarzpulver als Funktion der Temperatur zu untersuchen[21]. Wie in Fig. 7 gezeigt, konnte aber auch das Cyclohexadienyl-Radikal in einer unimolekularen Schicht von Benzol auf einer SiO_2-Oberfläche beobachtet werden[22]. Die Amplitude der hochfrequenten Linie ist sehr klein. Dies ist auf einen Verlust der Phasenkohärenz des Myons wegen der Spinentwicklung während einer nicht vernachlässigbaren Lebensdauer des Radikalvorläufers zurückzuführen. Der Effekt beweist einerseits die Existenz von Mu als transientem Zustand, zeigt aber anderseits auch eine Grenze der Transversalfeld-μSR auf. Die Myonpolarisation in Radikalen, deren Bildung nicht innerhalb von 10^{-9} s nach dem Stoppen des Myons erfolgt, ist schon beträchtlich reduziert. Man kann deshalb mit dieser Technik Radikale nur in reiner Substanz oder in relativ konzentrierter Lösung beobachten.

ALC-μSR-Experimente zur Untersuchung von oberflächenadsorbierten Cy-

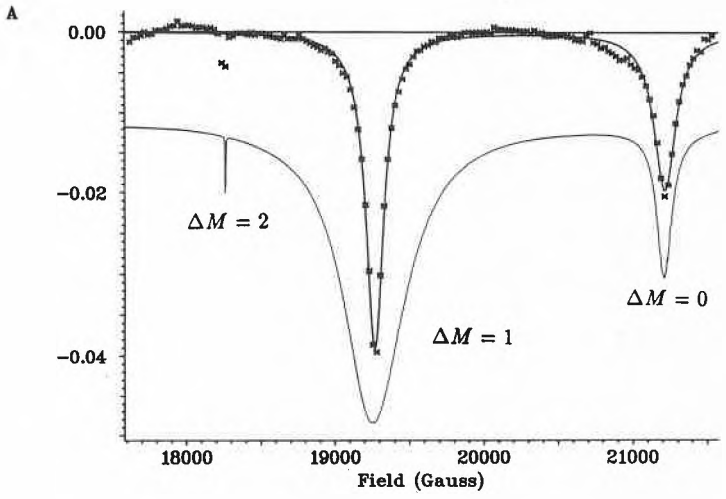


Fig. 6. Ausschnitt aus dem ALC-μSR-Spektrum bei der Bestrahlung von festem Benzol. Die intensivste Resonanz reagiert sehr empfindlich auf Hyperfeinanisotropie (vgl. Fig. 2). Unter Annahme von polykristallinem Material entspricht sie hier $\Delta A_\mu = (1.8, 1.8, -3.6)$ MHz. Versetzt darunter ist das auf der Basis der Durol-Daten erwartete Einkristallspektrum mit $\Delta A_\mu = (9.6, 0.8, -10.4)$ MHz gezeigt.

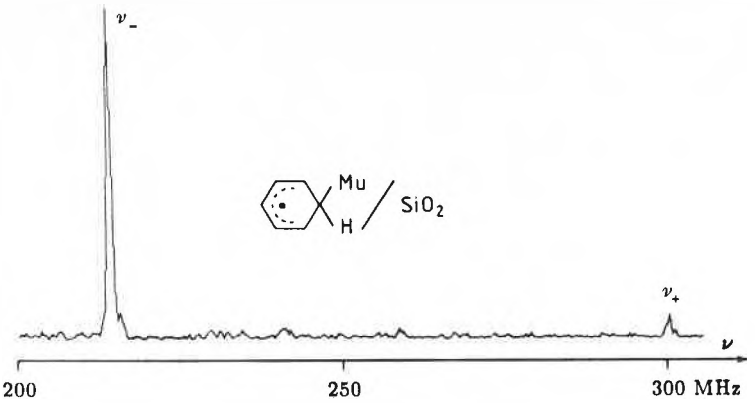


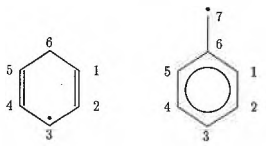
Fig. 7. μSR-Fourierspektrum eines oberflächenadsorbierten Cyclohexadienyl-Radikals, beobachtet im transversalen Magnetfeld von 3000 Gauss bei der Bestrahlung von SiO_2-Pulver mit unimolekularer Benzol-Bedeckung der Oberfläche.

clohexadienyl-Radikalen stehen zur Zeit noch aus. Es wird aber erwartet, dass die Longitudinalfeldtechnik hierfür viel besser geeignet ist, da keine transversale Phasenkohärenz erforderlich ist. Es genügt, dass das Radikal innerhalb der Myonlebensdauer gebildet wird. Dies ermöglicht eine Beobachtung noch bei einer um drei Grössenordnungen längeren Lebensdauer des Radikalvorläufers[2]. In der Tat wurde das Cyclohexadienyl-Radikal unter Anwendung der ALC-Technik bereits in verdünnten Lösungen mit einer Benzolkonzentration $< 10^{-3}$ M beobachtet.

4. Struktur und Hyperfeinkopplungen des Cyclohexadienyl-Radikals im Vergleich mit dem Benzyl-Radikal

4.1. Räumliche Struktur

Radikale von Cyclohexadienyl-Typ sind mittels μSR einfach zugänglich. Mittels ESR wurden sie wegen der grossen Linienzahl im Spektrum nicht sehr häufig untersucht[12]. Hingegen gibt es systematische ESR-Studien über Radikale des Benzyl-Typs[23–28]. Die beiden Radikaltypen sind allerdings in ihrer elektronischen Struktur verwandt, und ein Vergleich von Substituenteneinflüssen auf Kopplungskonstanten (Abschnitt 5.2) zeigt eine erstaunliche Korrelation.



MNDO-Rechnungen ergeben erwartungsgemäss für beide Radikale eine planare Struktur. Dies erlaubt die Unterscheidung von Wellenfunktionen der σ- und π-Symmetrie und somit die Diskussion von induktiven und mesomeren Effekten. Die Bindungslängen des Kohlenstoffgerüsts sind in Tabelle 3 angegeben. Im Ring liegen sie abwechslungsweise unter und über dem entsprechenden Wert von Benzol (0.1407 nm), wobei die Abweichungen für Benzyl beträchtlich kleiner sind als für Cyclohexadienyl. C^1–C^6 ist in beiden Fällen die längste Bindung, aber sie ist immer noch kürzer als eine C–C-Einfachbindung (0.1539 nm in c-C_6H_{12}). Es ist zu erwarten, dass dies zur ungewöhnlich hohen Kopplung der Methylenprotonen in Cyclohexadienyl beiträgt.

4.2. Elektronenstruktur und Hyperfeinkopplungen

Wir sind gewohnt, das Cyclohexadienyl-Radikal als System mit 5 π-Elektronen zu betrachten. Die beiden 1s-Orbitale der Methylen-H-Atome präsentieren sich aber wie die Lappen eines p-Orbitals und konjugieren deshalb mit dem π-System des Rings[29]. Zusammen mit p_z von C^6 ergibt sich damit ein zum Benzyl-Radikal isoelektronisches System mit 7 π-Elektronen.

Die UHF-INDO-Methode ermöglicht die Berechnung je eines separaten Satzes von Wellenfunktionen für Elektronen mit Spin α und für solche mit Spin β. Fig. 8 zeigt die Resultate für die α-π-Orbitale beider Radikale, basierend auf der Geometrie in Tabelle 3. Die Flächen der Kreise entsprechen dem Quadrat der Koeffizienten der Atomorbitale, im Falle der Methylen-H-Atome von Cyclohexadienyl der Summe beider Atome. Die Verwandtschaft zwischen den beiden Radikalen ist offensichtlich.

Für jedes α-MO existiert ein entsprechendes, ähnliches β-MO. Sind beide besetzt, so kompensieren sich die Beiträge zur Spindichte bis auf einen kleinen Rest, genannt Spinpolarisation. Wegen der ungeraden Anzahl von Elektronen in einem Radikal ist das dem höchsten besetzten α-MO entsprechende β-MO, $3B_2$ in unserem Falle, unbesetzt. $3B_2$ bestimmt daher weitgehend die Spindichteverteilung im Radikal. Wegen der Knoten auf C^2, C^4 und C^6 beschränkt sich die Spinpopulation im wesentlichen auf die *ortho*- und *para*- sowie auf die exocyclische Position. Am Beispiel der Methylenprotonen von Cyclohexadienyl lassen sich die unterschiedlichen Beiträge der verschiedenen Orbitale aufzeigen: 71.5% der Spinpopulation stammt von $3B_2$, 10.4% von den restlichen π-Orbitalen und 18.1% von den σ-Orbitalen. Die beträchtliche Polarisation des σ-Systems durch $3B_2$ erschwert eine saubere Unterscheidung von induktiven und mesomeren Effekten, zeigt aber, dass auch energetisch tiefliegende Substituentenorbitale die Spindichteverteilung im Ring erheblich beeinflussen können.

Der Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Kopplungskonstanten in Tabelle 4 zeigt eine weitgehende Übereinstimmung. Die Abweichung in der *meta*-Position ist typisch für Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome mit negativer Spinpopulation gebunden sind. Sie deckt sich mit allgemeinen Erfahrungen mit der INDO-Methode.

4.3. Isotopeneffekte

Ein Vergleich der Kopplungskonstanten für die Methylenkerne in C_6H_6Mu (161.7 MHz für A'_μ und 126.1 MHz für A_p) mit denen in C_6H_7 (134.1 MHz) zeigt beträchtliche Isotopeneffekte auf. Sie beruhen auf der Anharmonizität der Bindung, die dazu führt, dass C–Mu im dynamischen Mittel um fast 5% länger ist als C–H[30].

Tabelle 3. MNDO-Resultate für C–C-Bindungslängen [nm].

	r_{12}	r_{23}	r_{16}	r_{67}
Cyclohexadienyl	0.1370	0.1426	0.1504	
Benzyl	0.1397	0.1408	0.1437	0.1399

Tabelle 4. Proton-Hyperfeinkopplungskonstanten [MHz].

	ortho	*meta*	*para*	C^6/C^7	Ref.
Cyclohexadienyl					
Experiment	(–)25.3	7.8	(–)37.1	134.1	[13]
INDO-Rechnung	–28.6	12.5	–33.3	193.1	
Benzyl					
Experiment	(–)14.4	4.8	(–)17.2	45.7	
INDO-Rechnung	–20.0	12.0	–18.8	45.8	

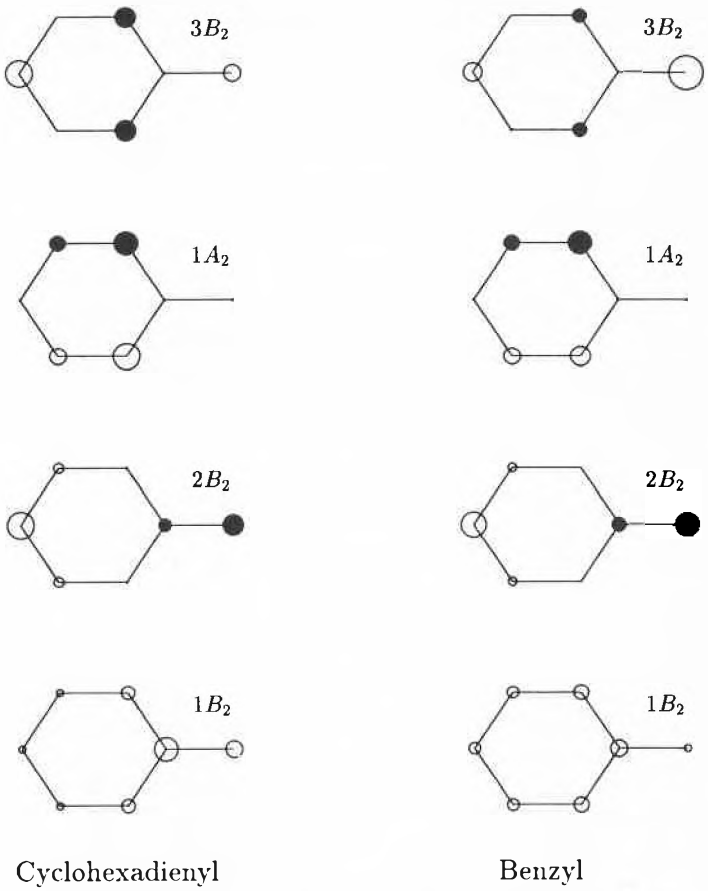


Fig. 8. INDO-Wellenfunktionen für mit Spin α besetzte π-MOs. Die Ähnlichkeit zeigt den isoelektronischen Charakter von Cyclohexadienyl und Benzyl.

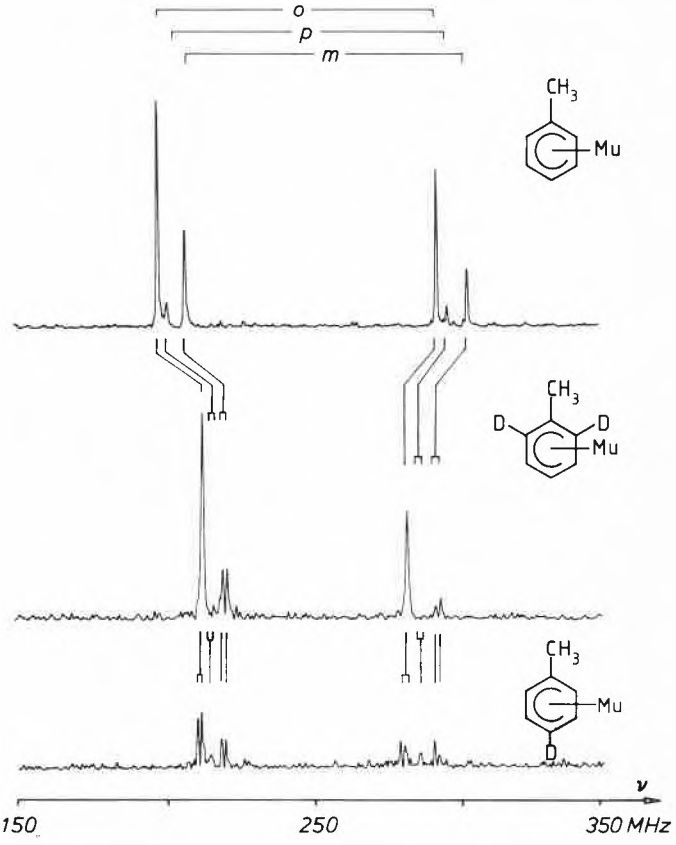


Fig. 9. μSR-Fourierspektren von isotopomeren Toluolen bei 3000 Gauss (oben) und bei 1000 Gauss (Mitte und unten). Anhand der Aufspaltung von Linien (vgl. Fig. 3) lassen sich die Linien den drei Isomeren zuordnen.

5. Substituenteneinflüsse auf Hyperfeinkopplungskonstanten

5.1. Einfach substituierte Radikale

Der Einfluss von Substituenten auf Kopplungskonstanten ist bei Cyclohexadienyl-Radikalen oft nicht sehr gross. Deshalb ist bei der Zuordnung von Strukturen zu Spektren besondere Vorsicht geboten. Das Vorgehen sei hier anhand der Isomeren des methylsubstituierten Radikals illustriert.

Fig. 9 zeigt drei Spektren, die bei der Bestrahlung von Toluol mit positiven Myonen gemessen wurden[15]. Im transversalen Magnetfeld von 3000 Gauss werden drei Linienpaare beobachtet (oberes Spektrum). Die zugehörigen reduzierten Kopplungskonstanten A'_μ betragen 153.8 MHz, 155.9 MHz und 160.0 MHz. Sie weichen also um weniger als 5% vom Wert 161.7 MHz des unsubstituierten Radikals ab und sind offensichtlich typisch für Cyclohexadienyl-Radikale. Wie Fig. 3 zu entnehmen ist, erwartet man in einem mittleren Feld von 1000 Gauss eine Aufspaltung der Linien, sofern sich in der Methylengruppe des Radikals neben dem Myon noch ein Proton befindet. Die Aufspaltung verschwindet, wenn der zweite Methylenkern ein Deuteron ist. Die zwei intensiven, nicht aufgespaltenen Linien, die mit *ortho*-Dideuteriotoluol (mittleres Spektrum) beobachtet werden, lassen sich deshalb dem *ortho*-Mu-Addukt zuordnen. Analog identifiziert das kleine Signal, das bei *para*-Deuteriotoluol (unteres Spektrum) unaufgespalten erscheint, das *para*-Mu-Addukt. Das *ipso*-Addukt hat kein Proton in der Methylengruppe und darf deshalb keine Aufspaltung zeigen; es wird hier nicht beobachtet. Das verbleibende Linienpaar gehört deshalb zum *meta*-Mu-Addukt.

Der Substituenteneinfluss ist am kleinsten in der *meta*-Position. Dies war zu erwarten, da das die Spindichteverteilung im Radikal hauptsächlich bestimmende Orbital ($3B_2$ in Fig. 8) an dieser Stelle einen Knoten aufweist. Weiter nehmen wir zur Kenntnis, dass das *ortho*-Methylcyclohexadienyl-Radikal auch mittels ESR-Spektroskopie beobachtet wurde und dass der Substituenteneinfluss der Methylgruppe in Übereinstimmung ist mit der Zuordnung der μSR-Spektren.

Die Signalamplituden entsprechen einer Verteilung der Myonpolarisation von 48% für das *ortho*-, 35% für das *meta*- und 17% für das *para*-Addukt. Eine ähnliche, nahezu statistische Verteilung wurde bei der Addition von thermischem Tritium an Toluol gefunden[31]. Dies zeigt, dass kinetische Isotopeneffekte bei der Addition von Wasserstoffatomen an Arene die Verteilung auf die verschiedenen Isomere kaum beeinflussen.

Aufgrund der Erfahrungen, dass ein Substituent in *meta*-Stellung einen geringeren Einfluss auf die Kopplungskonstanten hat als in *ortho*- oder *para*-Stellung und dass die *ortho*- und *meta*-Addition

statistisch gegenüber der *para*-Addition um einen Faktor zwei begünstigt sind, lassen sich die 73 bisher beobachteten monosubstituierten Cyclohexadienyl-Radikale zuordnen[32]. Kontrollen durch Vergleich mit Daten von deuterierten Verbindungen oder aus ESR-Experimenten brachten bisher keinen Widerspruch. Dabei ist zu bemerken, dass Substituenten, die mit dem π-System des Radikals konjugieren und dadurch Spindichte aus dem Ring abziehen können, die Kopplungskonstanten wesentlich stärker beeinflussen als Methyl. Beispiele dafür sind in Fig. 10 gezeigt. Schwieriger zu verstehen ist die Tatsache, dass bei konjugierenden Substituenten der Effekt in *para*-Stellung oft grösser wird als in *ortho*-Stellung. Diese Komplexität spiegelt die Vorhersage der INDO-Rechnung, dass das höchste besetzte Orbital ($3B_2$) nicht allein verantwortlich ist für die Spindichteverteilung.

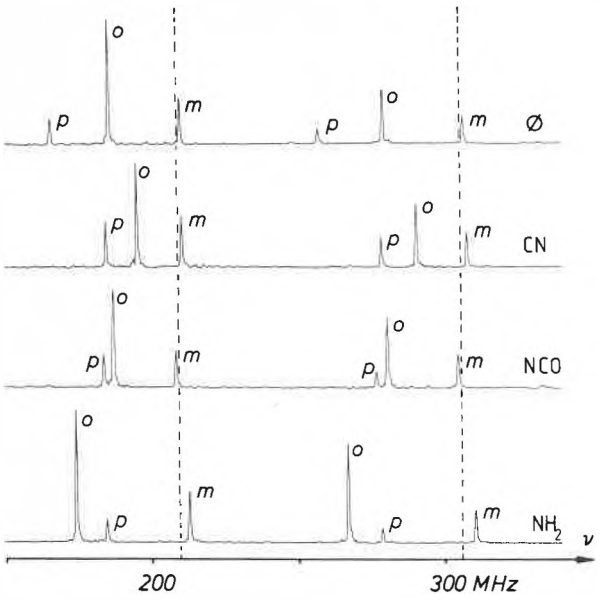


Fig. 10. μSR-Fourierspektren, beobachtet mit (von oben nach unten) Biphenyl, Benzonitril, Phenylisocyanat und Anilin im transversalen Magnetfeld von 3000 Gauss. Die Substituenten haben einen markanten Einfluss auf die Kopplungskonstanten (Linienpositionen) und auf die Intensitätsverteilung. Letztere erscheint verstärkt, da üblicherweise das Betragsquadrat der Fourier-Amplitude aufgetragen wird.

5.2. *Vergleich mit ESR-Daten für das Benzyl-Radikal*

Fig. 8 zeigte eine grosse Ähnlichkeit der berechneten Molekülorbitale von Cyclohexadienyl und Benzyl. Es ist nun interessant zu prüfen, ob sich diese isoelektronische Struktur auch experimentell bestätigen lässt. Zur Beantwortung dieser Frage definieren wir in Anlehnung an ESR-Untersuchungen über die Kopplung von α-Protonen im Benzyl-Radikal[23] für Cyclohexadienyl einen Substituentenparameter $\dot{\sigma}_X$

$$A'_\mu = A'^0_\mu(1 - \dot{\sigma}_X) \qquad (9)$$

wobei $A'^0_\mu = 161.7$ MHz die Kopplung im unsubstituierten Radikal bedeutet. In 21 Fällen existieren sowohl μSR-Daten für das Cyclohexadienyl- als auch ESR-Daten aus verschiedenen Quellen[23–28] für das Benzyl-Radikal. Die zugehörigen $\dot{\sigma}_X$-Werte sind in Fig. 11 gegeneinander aufgetragen. Mit Ausnahme des etwas umstrittenen Punktes für *ortho*-F finden wir eine klare Korrelation. Diese ist besonders bemerkenswert, da anhand der Benzylprotonen die ausschliesslich auf Spinpolarisation zurückzuführende Spindichte in der Knotenebene des π-Systems gemessen wird, während die Kopplung des Myons im Cyclohexadienyl-Radikal primär auf die maximale π-Spindichte anspricht. Damit ist nicht nur der isoelektronische Charakter der Radikale bestätigt, sondern auch die McConnell-Relation, die besagt, dass sich die Spindichte auf α-Protonen im gleichen Mass ändert wie die Spinpopulation auf dem benachbarten Kohlenstoffatom[33].

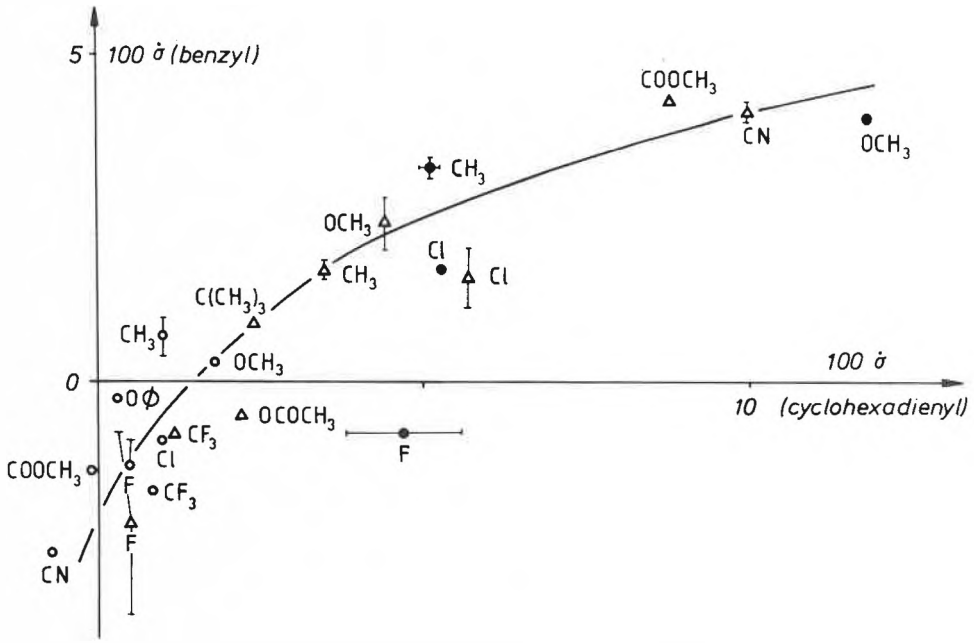


Fig. 11. Die Korrelation der Substituentenparameter $\dot{\sigma}_X$ der Hyperfeinkopplung von α-Protonen von Benzyl und des Myons in Cyclohexadienyl bei ortho- (●), meta- (○) und para-Substitution (△) zeigt den isoelektronischen Charakter der beiden Radikale.

5.3. *Mehrfach substituierte Cyclohexadienyl-Radikale*

5.3.1. *Methylsubstitution*

Die Substituenteneinflüsse auf die Kopplungskonstanten von mehrfach substituierten Radikalen werden in Analogie zu Gleichung (9) beschrieben durch[2]

$$A'_\mu = A'^0_\mu \Pi_X(1 - \dot{\sigma}_X)\Pi_{XY}(1 - \Delta_{XY}) \qquad (10)$$

Dabei ist $\Pi_X(1 - \dot{\sigma}_X)$ der kumulative Einfluss aller Einfachsubstitutionen. $\Pi_{XY}(1 - \Delta_{XY})$ korrigiert für alle paarweisen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten. Dies wird anhand der mehrfach methylsubstituierten Cyclohexadienyl-Radikale in Fig. 12 veranschaulicht. Aus der Analyse der Daten von Toluol kennen wir die Substituentenparameter $\dot{\sigma}_o = 0.0486$, $\dot{\sigma}_m = 0.0103$ und $\dot{\sigma}_p = 0.0354$. Unter Vernachlässigung der Wechselwirkung können wir damit eine erste Vorhersage für die Kopplungen in mehrfach substituierten Radikalen machen. Diese stimmt noch schlecht mit dem Experiment überein (○). Aus den zweifach substituierten Radikalen bestimmen wir nun die Wechselwirkungsparameter $\Delta_{o,o'} = -0.0013$, $\Delta_{o,p} = -0.0045$, $\Delta_{m,p} = -0.0099$, $\Delta_{m,m'} = +0.0001$, $\Delta_{o,m} = \Delta_{1,2} = -0.0181$ und $\Delta_{o,m'} = \Delta_{1,4} = +0.0036$. Diese Korrektur bringt definitionsgemäss sechs der

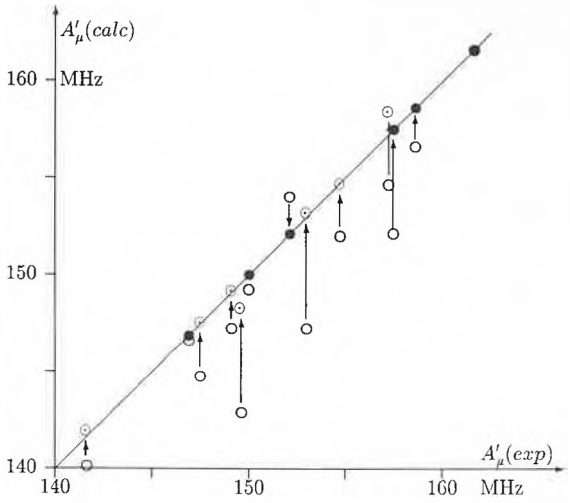


Fig. 12. Auftragung der Korrelation von berechneten und experimentellen Myon-Hyperfeinkopplungen zur Untersuchung von Substituentenwechselwirkungen in mehrfach methylsubstituierten Cyclohexadienyl-Radikalen (Bedeutung der Symbole im Text).

Werte in Fig. 12 auf die Gerade (●). Bemerkenswert ist, dass somit auch die Werte für die drei- und vierfach substituierten Radikale (⊙) annähernd auf die Gerade fallen. Dies zeigt, dass höhere Wechselwirkungen vernachlässigt werden können. Es lässt den Schluss zu, dass auch mehrere benachbarte Methylgruppen die Planarität des Radikals kaum beeinträchtigen. Eine ähnlich gute Korrelation wurde auch für bis fünffach fluorsubstituierte Cyclohexadienyl-Radikale erhalten.

Bezüglich der Selektivität der Mu-Addition gilt ein analoges kumulatives Verhalten wie für die Kopplungskonstanten (Gleichung (10)), wobei die Wechselwirkungsterme vernachlässigt werden können. Wie schon die Verteilung der Myonpolarisation in Toluol gezeigt hat, ist Addition in *ortho*-Stellung zur Methylgruppe leicht bevorzugt. Bei mehrfach substituierten Benzolen wird auch *ipso*-Addition beobachtet, sie ist jedoch gegenüber den unsubstituierten Positionen um einen Faktor ≈ 3 unterdrückt[2,32]. Generell wird für Mu-Addition eine im Vergleich zu H-Addition etwas geringere, aber qualitativ gleiche Selektivität gefunden.

5.3.2. Die Frage der capto-dativen Stabilisierung

Es ist weitgehend anerkannt, dass *capto-dative* Substitution eines Radikalzentrums zu einer Stabilisierung führt, welche die Summe der Stabilisierungen durch einzelne Substituenten übersteigt, während die Kombinationen Acceptor/Acceptor und Donor/Donor eine destabilisierende Wirkung haben. Dieses Prinzip wird in der Organischen Chemie bei Synthesen mit radikalischen Zwischenstufen erfolgreich angewendet[34].

Stabilisierung beruht oft auf zusätzlicher Delokalisation von Elektronen. Da dabei gleichzeitig die Spindichte delokalisiert wird, wurde vorgeschlagen, dass das Ausmass von *capto-dativer* Stabilisierung besonders leicht anhand der Abnahme von Kopplungskonstanten nachgewiesen werden könnte. Die Kopplungen der Methylprotonen in 3,7- und 7,7-cyano-methoxy-substituierten Benzyl-Radikalen zeigten in der Tat ein entsprechendes Verhalten[35].

In der Darstellung durch Gleichung (10) erwarten wir nach diesem Konzept positive Wechselwirkungsparameter Δ_{XY} für *capto-dative* Substitution und negative Werte, wenn beide Substituenten Acceptoren oder beide Donoren sind. 36 Werte aus einer systematischen Untersuchung sind in Tabelle 5 zusammengetragen. Darin gilt CN als typischer Acceptor und OCH_3 als typischer Donor, während CH_3, F und Cl relativ schwache Substituenten sind. Mit Ausnahme des schwach positiven Wertes für *o,p*-Cl-Substitution ist die Erwartung bezüglich Vorzeichen bei *o,o'*- und bei *o,p*-Substitution erfüllt. Sobald jedoch die *meta*-Position substituiert ist, zeigen die Vorzeichen kein systematisches Verhalten mehr. Dies bedeutet kaum, dass *capto-dative* Stabilisierung hier nicht in Kraft wäre. Aufgrund der Spinpolarisationseffekte, die gerade bei den delokalisierten Systemen ausserordentlich wichtig sind, ist die Spindichteverteilung kein gutes Mass mehr für die Elektronendelokalisation. Dies gilt insbesondere für Atome mit negativer Spindichte, wie sie in *meta*-Stellung anzutreffen sind.

Ortho/meta-Substitution kann entweder in den Positionen 1,2 oder 1,4 (Tabelle 5) erfolgen. Dies führt zu sehr unterschiedlichen Δ_{XY}-Werten. Eine solche Asymmetrie kann durch Zumischung von A_2-Charakter zum Leitorbital der Spindichteverteilung erreicht werden. Weiters sind die kleinen Werte für Chlor bemerkenswert; offensichtlich wechselwirken zwei Chloratome kaum über den Ring.

6. Radikalkinetik

6.1. Sekundäre Isotopeneffekte

Ein kinetischer Isotopeneffekt wird sekundär genannt, wenn im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion die Bindung zum Isotop weder gebildet noch gebrochen wird. Trotzdem können beachtliche Effekte auftreten, wenn sich Kraftkonstanten von Normalschwingungen, an denen das Isotop wesentlich beteiligt ist, zwischen Edukt und Übergangszustand ändern. Dies ist oft bei Hybridisierungsänderungen der Fall[36].

Aufgrund der Bildung durch Mu-Addition ist das Isotop in Mu-substituierten Radikalen in β-Stellung zum reaktiven Zentrum, bei delokalisierten Radikalen wie Cyclohexadienyl allenfalls noch weiter entfernt, gebunden. β-Deuterium-Isotopeneffekte wurden vor allem bei Solvolysereaktionen vom Typ S_N1 gefunden, wo sie etwa 5–15% pro Deuteriumatom ausmachen[36]. Sie werden mit der isotopenabhängigen hyperkonjugativen Stabilisierung des Carbeniumions erklärt. In radikalischen Prozessen, wo das p-Orbital halb besetzt und deshalb weniger elektronenziehend ist als im Carbeniumion, machen die Effekte nur noch etwa 2% aus pro Deuteriumatom.

Es ist schwierig, kinetische Daten zu finden, die einen exakten Vergleich der Reaktionskonstanten von Mu-substituierten Radikalen und deren H-Analogen zulassen. Die Isotopeneffekte scheinen oft im Bereich der Messfehler zu liegen. Einen besseren Anhaltspunkt erhält man durch die Betrachtung von reversiblen Reaktionen, bei denen Mu-Substitution die Symmetrieentartung von Edukt und Produkt bricht. Ein gutes Beispiel ist die Ringinversion des Cyclopentyl-Radikals, bei der Mu-Substitution eine Energiedifferenz von 1.4 kJ·mol^{-1} zwischen den beiden Konformeren verursacht[30]. Dies entspricht kinetischen Isotopeneffekten von je ca. 30%

Tabelle 5. Parameter für die Wechselwirkung zweier Substituenten in Einheiten von $100\Delta_{XY}$.

Position von X, Y	X = CH_3 Y = CH_3	F F	Cl Cl	OCH_3 OCH_3	OCH_3 CN	CN OCH_3
1,5 ≡ *o, o'*	−0.13	−1.93	−0.24	−2.62	+2.62	+2.62
1,2 ≡ *o, m*	−1.81	−1.62	−0.46	−7.07	+0.72	−2.60
1,4 ≡ *o, m'*	+0.36	+1.12	−0.07	+4.44	−1.20	−2.96
1,3 ≡ *o, p*	−0.45	−0.71	+0.04	−3.37	+5.17	+6.98
2,4 ≡ *m, m'*	+0.01	−0.90	−0.40	−1.45	−1.18	−1.18
2,3 ≡ *m, p*	−0.99	+1.53	+0.08	−2.53	−2.59	−1.37

für die Hin- und die Rückreaktion, was mit Fehlern von normalerweise 20–50% bei der Bestimmung von absoluten Geschwindigkeitskonstanten mit konventionellen Methoden zu vergleichen ist. In Fällen ohne eine so eindeutige Konformationsänderung dürften die Effekte kleiner sein. Das Myon wird damit zu einer Sonde zur Bestimmung genauer, absoluter kinetischer Konstanten für schnelle Radikalreaktionen, die mit konventionellen Techniken teilweise schwer zugänglich sind.

6.2. Elektronentransfer-Reaktionen

Cyclohexadienyl-Radikale reagieren mit Chinonen durch Elektronentransfer. Bei der Transversalfeld-μSR äussert sich chemische Reaktion im Zeithistogramm in der Dämpfungskonstanten λ (Gleichung (3)). Im Fourierraum entspricht der Zunahme von λ eine Zunahme der Linienbreite[37]. Dies verdeutlicht Fig. 13, wo eine Linie des Cyclohexadienyl-Radikals bei verschiedenen Konzentrationen von Durochinon gezeigt ist. Wegen der idealen Verhältnisse pseudo-erster Ordnung verläuft die Zunahme der Linienbreite linear mit der Konzentration des Reaktionspartners, wobei die Steigung direkt die Reaktionskonstante ergibt (Fig. 14). Für die Reaktion von C_6H_6Mu mit Durochinon erhalten wir $0.62(6)\cdot 10^8$ $M^{-1}s^{-1}$, was innerhalb des experimentellen Fehlers mit dem Wert von $0.56(6)\cdot 10^8$ $M^{-1}s^{-1}$ für C_6D_6Mu übereinstimmt. Die Tatsache, dass sechsfache Deuteriumsubstitution keinen signifikanten Isotopeneffekt bewirkt, ist in Übereinstimmung mit der Erwartung, dass auch einfache Mu-Substitution keinen allzu grossen Einfluss hat.

Fig. 15 zeigt die Fourierspektren von bestrahltem Anisol mit und ohne Zusatz von Benzochinon. Die Signale der drei Isomere sind sehr gut aufgelöst, was bei Anwendung konventioneller kinetischer Techniken wie Messung der Leitfähigkeit oder optischen Absorption in diesen Systemen nicht behauptet werden kann. Die unterschiedlichen Signalhöhen bei Zugabe des Chinons spiegeln sehr schön den unterschiedlichen Einfluss auf die Linienbreite bzw. die unterschiedliche Reaktivität. Das *meta*-Isomer reagiert nur um einen Faktor 1.6 schneller als das unsubstituierte Radikal, das *ortho*-Isomer dagegen 4mal und das *para*-Isomer gar 8mal schneller. Eine Diskussion dieser Daten findet man in der Originalliteratur[38].

6.3. Andere Reaktionen

Iod wird oft als Radikalfänger benutzt, gemäss der Reaktion

$$C_6H_7 + I_2 \rightarrow C_6H_7I + I \qquad (11)$$

Die Geschwindigkeitskonstante von $2.5\cdot 10^9$ $M^{-1}s^{-1}$, bestimmt mittels μSR, ist in der Nähe der diffusionskontrollierten Limite und bestätigt damit die Effizienz der Reaktion.

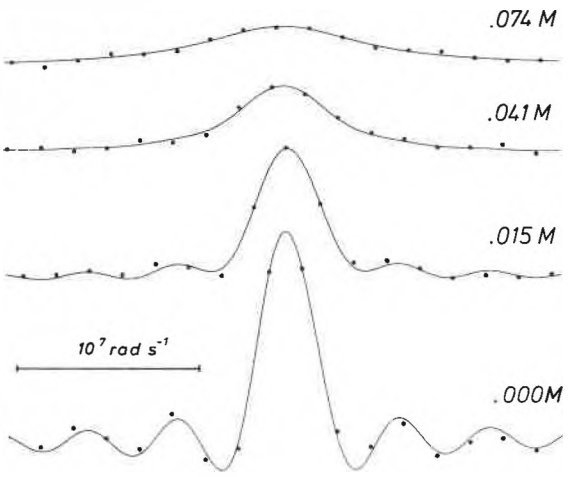


Fig. 13. Linienbreiteneffekt auf einer Frequenz von C_6H_6Mu, hervorgerufen durch chemische Reaktion mit Durochinon bei verschiedenen Konzentrationen in Benzol.

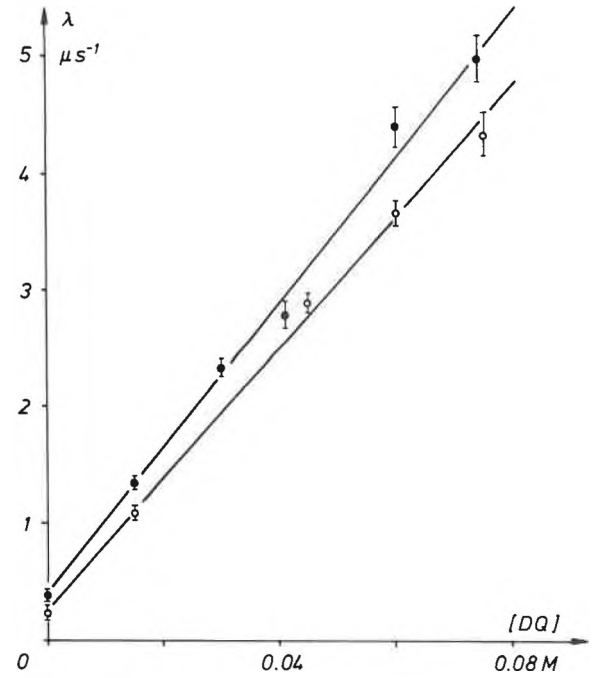


Fig. 14. Linienbreitenparameter λ für C_6H_6Mu (●) und C_6D_6Mu (○) als Funktion der Konzentration von Durochinon. Die Geradensteigung ergibt direkt die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion.

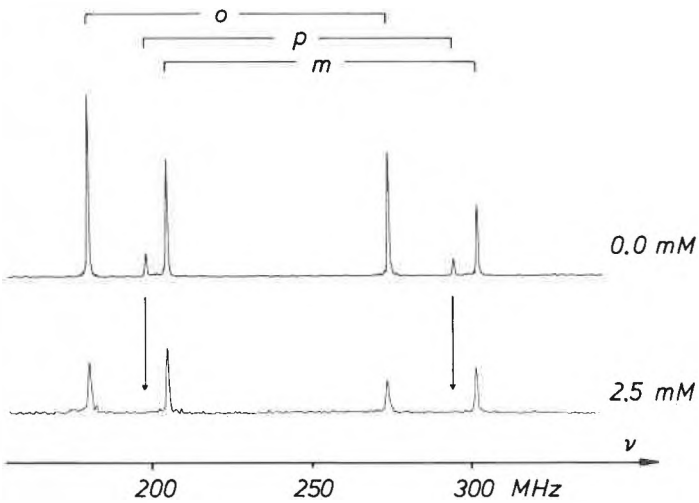


Fig. 15. Transversalfeld-μSR-Spektrum von bestrahltem Anisol (oben) und einer Lösung von Benzochinon in Anisol (unten). Chemische Reaktion führt zu recht unterschiedlichen Linienverbreiterungen für die drei isomeren Radikale.

Die Kombination von Transversalfeld-μSR und ALC-Technik in longitudinalen Feldern ermöglicht die Separation von chemischer Reaktion und Heisenberg-Spinaustausch. Dies wurde kürzlich verifiziert anhand des Systems Cyclohexadienyl/2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH)[39]. Hierbei wurde für Spinaustausch ein dreimal grösserer Reaktionsquerschnitt gefunden wie für die chemische Reaktion. Auch erst vor kurzem gelangte man mit konventionellen Methoden der magnetischen Resonanz an anderen Systemen zum selben Schluss[40], was eindrucksvoll die Möglichkeiten der μSR deutlich macht.

7. Übersicht über weitere Anwendungen

7.1. Bisher beobachtete Radikaltypen

Mindestens 250 verschiedene Mu-substituierte Radikale wurden bisher beobachtet, viele davon in den ersten Jahren, als die Prinzipien der Bildung und die Beziehung zwischen Strukturen und Kopplungskonstanten im Vordergrund des Interesses standen. Die Erfahrung hat gezeigt, dass sich Mu qualitativ ganz analog verhält wie H und dass die spektralen Parameter in gleicher Weise von der Struktur abhängen wie dies aus der ESR bekannt war.

Fast die Hälfte der beobachteten Radikale sind vom Cyclohexadienyl-Typ. Primäre Alkylradikale entstehen von terminalen Olefinen. Sekundäre und insbesondere tertiäre Radikale sind aber stabiler und werden bevorzugt gebildet. Die gleichen Prinzipien gelten bei der Bildung von allylischen Radikalen ausgehend von Dienen.

Auch eine Reihe von chlorierten Alkyl-Radikalen wurde erhalten. Weitere wurden wahrscheinlich gebildet aber nicht beobachtet, weil sie durch Umlagerung oder Elimination weiterreagierten. Gewisse Substituenten X in der β-Position führen wegen starker hyperkonjugativer Wechselwirkung mit dem Radikalzentrum zu relativ starren Konformationen. Mu-substituierte Beispiele mit X = Cl, $SiMe_3$, $Si(OMe)_3$, $PO(OEt)_2$, SO_2, $SO_3^{\ominus}$ und $Sn(n\text{-}Bu)_3$ wurden beobachtet. Auch hier sind die strukturellen Erkenntnisse in Einklang mit bisher Bekanntem.

Mu addiert wie H auf der Seite des Sauerstoffs von C=O-Bindungen in Aldehyden, Ketonen, Estern und Amiden. Auch mit der Nitrogruppe von Nitrobenzol reagiert es durch Addition an O. Im Gegensatz zu C=O wird C=S in der Regel auf der C-Seite attackiert. Nur in Thiobenzophenon wird wegen der grösseren Stabilisierung des Produkts am Schwefel addiert. C=N-Bindungen reagieren am Kohlenstoff. Mu-Addition an N=N-Bindungen führt zu Hydrazylradikalen.

In einigen Fällen wurde Mu-Addition an Dreifachbindungen beobachtet. Auch hier ist Reaktion am unsubstituierten Ende bevorzugt. Die entstehenden Radikale haben sehr grosse Myon-Hyperfeinkopplungen, sowohl im linearen Addukt an Phenylacetylen als auch in den gewinkelten Radikalen vom Vinyl-Typ, die mit $SiMe_3$-substituierten Acetylenen entstehen.

7.2. Untersuchung kinetischer Isotopeneffekte

Massenabhängige Reaktionskonstanten sind von Interesse, weil sie die Prüfung von kinetischen Theorien und Aussagen über Reaktionsmechanismen ermöglichen. Der grosse Massenunterschied zwischen Mu und H führt naturgemäss zu sehr grossen primären Effekten. Sie können zwei Grössenordnungen übersteigen. Dabei wird in der Regel gefunden, dass Mu bei Abstraktionen aufgrund der erhöhten Schwingungs-Nullpunktsenergie im Übergangszustand langsamer reagiert als H. Bei Additionen ist es meist umgekehrt, was mit der erhöhten Tunnelwahrscheinlichkeit des leichten Mu-Atoms in exothermen Reaktionen erklärt wird. Für eine Übersicht sei auf die Literatur[4] verwiesen.

7.3. Weitere kinetische Untersuchungen an Radikalen

Die wichtigste Anwendung des Myons als kinetische Sonde war die Bestimmung absoluter Geschwindigkeitskonstanten von Radikalumlagerungen[37]. Konventionell werden diese oft durch Wettbewerbskinetik relativ zu bekannten Reaktionen gemessen. Es ist deshalb von grosser Bedeutung, zuverlässige Werte für solche Referenzreaktionen zu haben. Wo ein Vergleich möglich war, stimmten die μSR-Werte bezüglich Genauigkeit mit den Literaturwerten überein, und es waren keine signifikanten Isotopeneffekte festzustellen.

Weitere Untersuchungen unimolekularer Reaktionen betrafen die *cis/trans*-Isomerisierung von teilweise delokalisierten Radikalen und Ringinversionen. Beispiele für bimolekulare Reaktionen sind die Addition von *tert*-Butyl an Acrylonitril sowie von 2-Hydroxypropyl an Dimethylbutadien[4]. Neue Messungen zeigen, dass schwefelzentrierte Radikale mit Dienen mit $k \approx 10^8\ M^{-1}s^{-1}$ reagieren, mit Olefinen und insbesondere mit Arenen dagegen beträchtlich langsamer.

7.4. Strahlenchemische Prozesse

Mu-substituierte Spezies bilden sich am Ende der Ionisationsspur des thermalisierenden Myons. Bis diese Spur dissipiert hat, d. h. in den ersten zehn Nanosekunden nach dem Stoppereignis, können sie daher mit anderen Radiolyseprodukten zusammentreffen und reagieren oder in Spinaustausch verwickelt werden. Diese Prozesse sind wegen der beschränkten Zeitauflösung der Experimente kaum direkt beobachtbar. Indirekt werden über die Abhängigkeit von Signalamplituden und Phasen vom angelegten Magnetfeld sowie von der Konzentration zugesetzter Elektronen- oder Radikalfänger manche Informationen erhalten. Sie sind jedoch oft nicht genügend spezifisch und erlauben keine zuverlässige Charakterisierung dieser komplexen Kurzzeitprozesse.

8. Möglichkeiten und Grenzen der neuen Technik

Der Chemiker ist vertraut mit spektroskopischen Techniken, die mittels elektromagnetischer Strahlung Information über molekulare Eigenschaften liefern. Er kennt auch die Techniken der Strukturbestimmung mittels Streuung energetischer Elektronen oder Neutronen. Das positive Myon hingegen gehört üblicherweise nicht zu seinem Instrumentarium, und die Vorstellung, dass ein kurzlebiges Elementarteilchen ordnungsgemäss die Rolle eines Elements im Periodensystem übernehmen kann, erscheint ihm vorerst zumindest ungewöhnlich. Auf den zweiten Blick sind durchaus Analogien zu vertrauten Techniken erkennbar. Die Verwandtschaft zur magnetischen Resonanz wurde ausführlich diskutiert. Ähnlichkeit besteht aber auch zur laserinduzierten Fluoreszenz, bei der ein eingestrahltes Photon ein Molekül in einen angeregten Zustand bringt, der mit einer charakteristischen Lebensdauer unter Aussendung eines Photons grösserer Wellenlänge wieder zerfällt. Im Gegensatz zum Photon besitzt das eingestrahlte Myon eine Ruhemasse. Das gebildete Radikal ist vergleichbar mit dem angeregten Zustand, und das Zerfallspositron entspricht dem Fluoreszenzquant. Bedeutung erlangt die Technik für den normalen Chemiker deshalb, weil das Myon seine Rolle als «Ersatzproton» so ausgezeichnet spielt und dabei Information über Struktur und Reaktivität von Radikalen liefern kann, die auf konventionellem Wege oft nur schwer zugänglich ist.

Natürliche Grenzen erwachsen der Technik aus der Lebensdauer des Myons. Es sind nur Prozesse beobachtbar, die innerhalb von zwei Mikrosekunden ablaufen. Gerade diese Zeitskala aber wurde für Radikale in Lösung bisher schlecht abgedeckt. Bei konventionellen Methoden ist aus Empfindlichkeitsgründen die Radikalkonzentration so hoch, dass Reaktionen mit einer Kinetik erster Ordnung in der Regel zusammen mit Prozessen zweiter Ordnung (Radikaltermination) auftreten. Es ist deshalb wichtig, eine homogene Verteilung zu erreichen und die Konzentration der Transienten zu kennen. In der μSR beobachten wir die Radikale in unendlicher Verdünnung, so dass die Prozesse immer von idealer (pseudo-)erster Ordnung sind. Was bei herkömmlichen Techniken zur Bestimmung *absoluter* Geschwindigkeitskonstanten die grösste Schwierigkeit ausmachte, ist somit für die μSR-Technik nicht relevant.

Bei der μSR liegt eine weitere Einschränkung darin, dass nur Radikale beobachtbar sind, die sich formal durch Mu-Addition an ungesättigte Moleküle bilden. Das Beispiel der substituierten Cyclohexadienyl-Radikale hat aber gezeigt, dass damit das Spektrum der bisher beobachtbaren Spezies trotzdem beträchtlich erweitert wurde.

Die Verfügbarkeit von polarisierten Myonen bedeutet einen nicht zu unterschätzenden Vorteil der μSR im Vergleich zu konventionellen Techniken der magnetischen Resonanz. Letztere müssen mit thermischen Polarisationen arbeiten und sind daher oft auf tiefere Temperaturen beschränkt. Viele chemische Prozesse sind aber nur bei Raumtemperatur oder darüber von Interesse, was für die μSR keine Einschränkung bedeutet.

In transversalen Magnetfeldern geht die Phasenkohärenz verloren, wenn die Lebensdauer des Radikalvorläufers Mu 10^{-9} s übersteigt. Dies hat zur Folge, dass die Konzentration des ungesättigten Moleküls in der Lösung mindestens 0.05 M sein muss, sogar bei diffusionskontrollierter Addition. Diese Einschränkung gilt allerdings für die noch junge ALC-Technik nicht. Es genügt hierbei, dass die gewünschte Spezies während der Myonlebensdauer auch gebildet wird. Dies sollte eine ganze Klasse von Radikalen neu zugänglich machen, die bisher wegen langsamer Bildung nicht beobachtbar waren.

Die ALC-Technik ist generell flexibler, und ihre Möglichkeiten müssen erst noch ausgelotet werden. Vielversprechend erscheint insbesondere die Aussicht, die Dynamik anisotroper Reorientierung in schwach orientierender Umgebung zu studieren. Dabei ist vor allem an Adsorbate auf Oberflächen sowie Einlagerungen in Flüssigkristallen, plastischen Kristallen, Clathraten und amorphen Matrices gedacht. Radikale auf Oberflächen spielen eine entscheidende Rolle als Transienten in Prozessen der Heterogenkatalyse. Über die spezifischen Kräfte der Adsorptionswechselwirkung und ihren Einfluss auf die Mobilität und die chemische Reaktivität ist wenig bekannt. Der Übergang mit der Auswahlregel $\Delta M = 1$ ist speziell geeignet zur Untersuchung dieser Phänomene, da er sehr empfindlich auf kleine Änderungen der Hyperfeinanisotropie reagiert. Da er in isotroper Lösung nicht auftritt, kann auch vollständig zwischen Oberfläche und «Bulk» diskriminiert werden.

Neben der festen Phase wird auch die Gasphase erschlossen werden. Bisher gab es keine Technik, die eine selektive Beobachtung grösserer Radikale in der Gasphase erlaubte.

Die hier vorgestellten Arbeiten wurden vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Technische und finanzielle Hilfe verdanken wir auch dem Paul-Scherrer-Institut in Villigen. Ein besonderer Dank gebührt den ehemaligen und gegenwärtigen Mitarbeitern für ihre sorgfältige Arbeit und viele bahnbrechende Ideen sowie meinem Lehrer und Vorgesetzten, Prof. Hanns Fischer, für seine tatkräftige Unterstützung des Projekts.

Eingegangen am 1. März 1989 [FR 64]

[1] H. Paul, in Z. B. Alfassi (Ed.): *Chemical Kinetics of Small Organic Radicals*, Vol. *1*, CRC Press, Boca Raton (1988).
[2] E. Roduner: *The Positive Muon as a Probe in Free Radical Chemistry*, Lecture Notes in Chemistry, Vol. *49*, Springer-Verlag, Berlin (1988).
[3] D.C. Walker, *J. Phys. Chem. 85* (1981) 3960.
[4] E. Roduner, *Prog. React. Kinet. 14* (1986) 1.
[5] J. Chappert, R.I. Grynszpan (Ed.): *Muons and Pions in Materials Research*, Elsevier, Amsterdam (1984).
[6] D.C. Walker: *Muon and Muonium Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge (1983).
[7] E. Roduner, H. Fischer, *Chem. Phys. 54* (1981) 261.
[8] A. Abgragam, *C.R. Acad. Sci. 299, Ser. II/3* (1984) 559.
[9] M. Heming, E. Roduner, B.D. Patterson, W. Odermatt, J. Schneider, H. Baumeler, H. Keller, I.M.Savić, *Chem. Phys. Lett. 128* (1986) 100.
[10] R.F. Kiefl, S.R. Kreitzman, M. Celio, R. Keitel, G.M. Luke, J.H. Brewer, D.R. Noakes, P.W. Percival, T. Matsuzaki, K. Nishiyama, *Phys. Rev. A 34* (1986) 681.
[11] R.F. Kiefl, G.M. Luke, S.R. Kreitzman, M. Celio, R. Keitel, J.H. Brewer, D.R. Noakes, Y.J. Uemura, A.M. Portis, V. Jaccarino, *Phys. Rev. B35* (1987) 2079.
[12] H. Fischer, K.-H. Hellwege (Ed.): *Landolt-Börnstein; Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group II*, Vol. *9b* (1977) und Vol. *17b* (1987), Springer-Verlag, Berlin.
[13] M.B. Yim, D.E. Wood, *J. Am. Chem. Soc. 97* (1975) 1004.
[14] E. Roduner, P.W. Percival, D.G. Fleming, J. Hochmann, H. Fischer, *Chem. Phys. Lett. 57* (1978) 37.
[15] E. Roduner, G.A. Brinkman, P.W.F. Louwrier, *Chem. Phys. 73* (1982) 117.
[16] P.W. Percival, R.F. Kiefl, S.R. Kreitzman, D.M. Garner, S.F.J. Cox, G.M. Luke, J.H. Brewer, K. Nishiyama, K. Venkateswaran, *Chem. Phys. Lett. 133* (1987) 465.
[17] E. Roduner, *Hyperfine Interact. 8* (1981) 561.
[18] E. Roduner, *Chem. Phys. Lett. 81* (1981) 191.
[19] F. Fujara, W. Petry, W. Schnauss, H. Silescu, *J. Chem. Phys. 89* (1988) 1801.
[20] M. Riccò, R. De Renzi, E. Roduner, *Phys. Lett. A129* (1988) 390.
[21] M. Heming, E. Roduner, *Surf. Sci. 189/190* (1987) 535.
[22] M. Heming, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 151* (1987) 35.
[23] J.M. Dust, D.R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc. 105* (1983) 1221, 6531.
[24] P. Neta, R.H. Schuler, *J. Phys. Chem. 77* (1973) 1368.
[25] R.V. Lloyd, D.E. Wood, *J. Am. Chem. Soc. 96* (1974) 659.
[26] S. Dinçtürk, R.A. Jackson, M. Townson, H. Ağirbaş, N.C. Billingham, G. March, *J. Chem. Soc. Perkin II* (1981) 1121.
[27] A. Hudson, J.W.E. Lewis, *Mol. Phys. 19* (1970) 241.
[28] K. Münger, persönliche Mitteilung.
[29] H. Fischer, *J. Chem. Phys. 37* (1962) 1094.
[30] E. Roduner, I.D. Reid, *Isr. J. Chem.*, im Druck.
[31] W.A. Pryor, T.H. Lin, J.P. Stanley, R.W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc. 95* (1973) 6993.
[32] E. Roduner, G.A. Brinkman, P.W.F. Louwrier, *Chem. Phys. 88* (1984) 143.
[33] H.M. McConnell, *J. Chem. Phys. 24* (1956) 764.
[34] H.G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi (Ed.): *Substituent Effects in Radical Chemistry*, Reidel, Dordrecht (1986).
[35] H.-G. Korth, P. Lommes, R. Sustmann, L. Sylvander, L. Stella, in H.G. Viehe et al. (Ed.): *Substituent Effects in Radical Chemistry*, Reidel, Dordrecht (1986).
[36] L. Melander, W.H. Saunders: *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, Wiley, New York (1980).
[37] P. Burkhard, E. Roduner, J. Hochmann, H. Fischer, *J. Phys. Chem. 88* (1984) 773.
[38] E. Roduner, G.A. Brinkman, P.W.F. Louwrier, *Hyperfine Interact. 17–19* (1984) 797.
[39] M. Heming, E. Roduner, I.D. Reid, P.W.F. Louwrier, J.W. Schneider, H. Keller, W. Odermatt, B.D. Patterson, H. Simmler, B. Pümpin, I.M. Savić, *Chem. Phys. 129* (1989) 335.
[40] D.M. Bartels, A.D. Trifunac, R.G. Lawler, *Chem. Phys. Lett. 152* (1988) 109.

Chimia 43 (1989) 98
© *Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293*

Einfache Herstellung von 5-Trifluormethylthio-2′-desoxyuridin**

Alois Haas*, Max Lieb und Bernd Steffens

Abstract: 5-Trifluoromethylthio-2′-deoxy-uridine has been synthesized by silylation of the 5-trifluoromethylthio-uracil and reaction with a protected 2-deoxy-β-D-ribofuranosyl chloride.

Antivirale Eigenschaften machen die Nucleoside zu einem Ziel pharmakologischen Interesses. So sind nach Entdeckung der HIV-inhibitiven Wirkung von 3′-Azido-3′-desoxythymidin (AZT) und von 2′,3′-Didesoxycytidin in letzter Zeit auch fluorhaltige Derivate dieser Substanzklasse mit potentieller Anti-HIV-Wirksamkeit vorgestellt worden.

Unter diesem Aspekt erschien uns die Synthese von trifluormethylthio-substituierten Nucleosiden (die F_3CS-Gruppe kann als «Parahalogen» betrachtet werden[1]) erstrebenswert. Solche Verbindungen waren mit Ausnahme einiger 5-Halogenalkylthio-6-azauridine[2] bisher unbekannt.

Anknüpfend an frühere Arbeiten[3,4] konnten wir durch Umsetzung von 5-SCF_3-Uracil (**1**) mit Bis(trimethylsilyl)amin zunächst 5-Trifluormethylthio-2,4-bis(*O*-trimethylsilyl)uracil (**2**) erhalten, das mit 3,5-Di(*p*-toluoyl)-2-desoxy-β-D-ribofuranosylchlorid[5] zum geschützten Nucleosid (**3**) reagiert (Schema 1). Die Abspaltung der Schutzgruppen durch Methanolyse ergibt in guter Ausbeute das Uridin-Monohydrat (**4**).

Auf diesem Syntheseweg sind bei analogem Verfahren weitere 5-SCF_3-substituierte Nucleoside zugänglich, beispielsweise 5-Trifluormethylsulfonyl-2′-desoxyuridin sowie 5-Trifluormethylthio-2′-desoxycytidin[6,7].

Experimentelles

Arbeitsvorschriften: NMR: δ-Werte (ppm), 15prozentige Lösungen in $CDCl_3$, Bruker WM 250 FT, Standards: TMS (^1H, ^{13}C), $CFCl_3$ (^{19}F); IR: Bruker FT 2 FS 85; MS: Varian-MAT-CH 7.

5-Trifluormethylthio-2,4-bis(*O*-trimethylsilyl)uracil (**2**): 10 g (47 mmol) **1**[3,4] und 70 mL $(Me_3Si)_2NH$ werden 17 h auf 125 °C erhitzt. Das überschüssige $(Me_3Si)_2NH$ wird im Vakuum entfernt und das Reaktionsprodukt bei 65 °C/0.08 Torr destilliert. Ausbeute: 13.2 g (78.6% bezogen auf **1**) $C_{11}H_{19}F_3N_2O_2SSi_2$ (356.52). – ^1H-NMR: 0.03 (s), 8.1 (s); ^{13}C-NMR: 0.2 (s) CH_3, 101.6 (s) C-5, 130.3 (q) CF_3, 166.2 (s) C-4, 168.6 (d) C-6, 171.6 (s) C-2; ^{19}F-NMR: –43.9 (s). – IR: 2958 (s), 1560 (s), 1220 (s), 1099 (s), 806 (s) cm^{-1}. – MS: *m/z* 341 (44%), 287 (100%), 73 (71%).

1-(2-Desoxy-3,5-ditoluoyl-β-D-ribofuranosyl)-5-trifluormethylthiouracil (**3**): Zu 7.55 g (21 mmol) **2**, gelöst in 70 mL wasserfreiem CH_2Cl_2, werden unter Argonatmosphäre 8.0 g (21 mmol) chlorierter Zucker[5] und 0.1 mL $CF_3SO_3SiMe_3$ gegeben. Dieses Gemisch wird 3d bei Raumtemperatur gerührt, sodann 50 mL CH_2Cl_2 zugegeben und anschliessend mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und dreimal mit 30 mL H_2O gewaschen. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und nach Filtration und Abdampfen des Solvens im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 9.9 g (85%) $C_{26}H_{23}F_3N_2O_7S$ (564.54); *m.p.* 70 °C (Zers.) – ^1H-NMR: 2.35 (s), 4.55 (m), 4.95 (m), 5.6 (m). 6.2 (m), 7.2 (m), 7.65 (m), 8.15 (s); ^{13}C-NMR: 21.5 (q) CH_3, 38.9 (t) C-2′, 74.5 (d) C-3′, 85.7 (d) C-4′, 88.3 (d) C-1′, 98.0 (s) C-5, 125.7 (s) Ph, 126.3 (d) Ph, 128.6 (q) SCF_3, 129.3 (d) Ph, 144.2 (s) Ph, 144.8 (s) C-4, 149.7 (s) C-4, 149.7 (s) C-2, 165.5 (d) C-6, 166.0 (s) C=O; ^{19}F-NMR: –44.2 (s). – IR: 2944 (s), 1598 (s), 1139 (vs), 1105 (vs), 802 (s), 769 (s) cm^{-1}.

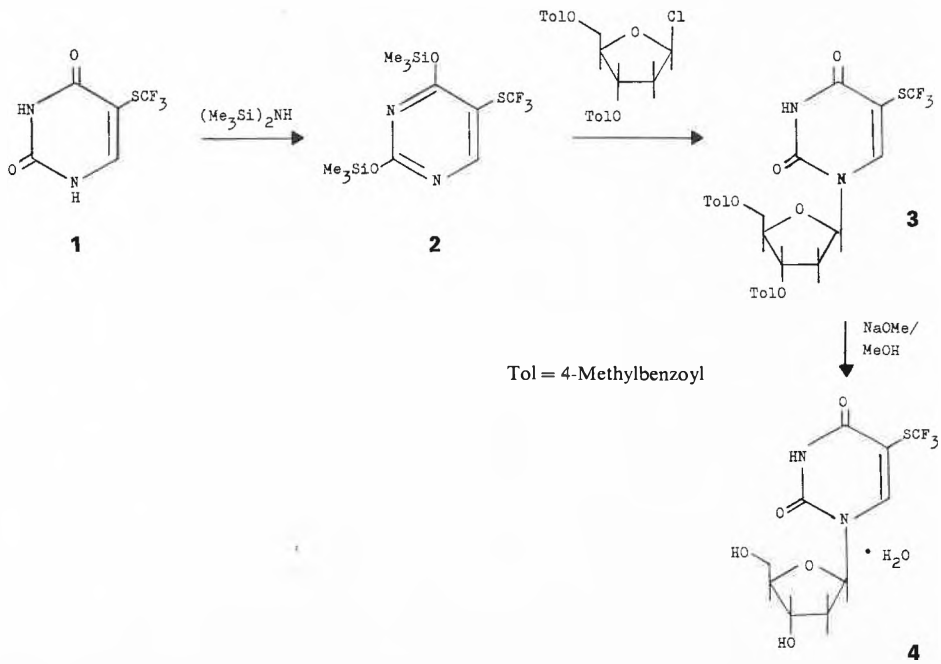
1-(2-Desoxy-β-D-ribofuranosyl)-5-trifluormethylthiouracil-monohydrat (**4**): 0.6 g Na werden in 60 mL Methanol gelöst, dann 3.0 g (5.3 mmol) **3** zugegeben und 4d unter Rückfluss erhitzt. Methanol wird abdestilliert, der sirupartige Rückstand in 150 mL H_2O aufgenommen und dreimal mit je 40 mL Diethylether gewaschen. Nach Abdampfen des Wassers bei vermindertem Druck erhält man 1.5 g braunen Feststoff. Dieser wird in 30 mL heissem Wasser gelöst und auf etwa 20 mL eingeengt. Das Produkt fällt nach mehreren Tagen bei –10 °C als grau-weisser Feststoff aus. Ausbeute: 190 mg (10%) $C_{10}H_{13}F_3N_2O_6S$ (346.29); *m.p.* 146 °C. – ^1H-NMR (DMSO): 4.55 (m), 4.90 (m), 5.6 (m), 6.3 (m), 8.20 (s); ^{13}C-NMR (DMSO): 40.5 (t) C-2′, 61.7 (t) C-5′, 70.6 (d) C-3′, 86.4 (d) C-4′, 89.3 (d) C-1′, 104.0 (s) C-5, 129.5 (q) SCF_3, 149.6 (s) C-4, 155.1 (s) C-2, 168.1 (d) C-6; ^{19}F-NMR (DMSO): – 44.1 (s). – IR: 3394 (s), 2939 (s), 1598 (s), 1135 (vs), 1109 (vs), 771 (s) cm^{-1}. – MS: *m/z* 212 (100%), 169 (14%), 142 (28%), 117 (44%), 99 (22%), 69 (52%).

Eingegangen am 17. März 1989 [FC 162]

* *Korrespondenz:* Prof. Dr. A. Haas
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
Ruhr-Universität Bochum
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1
(Bundesrepublik Deutschland)

** Diese Arbeit wurde vom Bundesgesundheitsamt in Berlin, AIDS-Zentrum, gefördert (Förderkennzeichen Nr. II-065-88).

Schema 1



1 2 3 4

Tol = 4-Methylbenzoyl

[1] A. Haas, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 28* (1984) 167; *Kontakte (Darmstadt)* (1988), Nr. 3, p. 3.
[2] V.I. Kobylniskaya, T.A. Dashevskaya, A.S. Shalamai, S.P. Suleimanov, A.N. Kharchuk, G.V. Protopva, *Khim. Farm. Zh. 21* (1987) 290.
[3] A. Haas, W. Hinsch, *Chem. Ber. 104* (1971) 1855.
[4] A. Haas, M. Lieb, *J. Heterocycl. Chem. 23* (1986) 1079.
[5] M. Hoffer, *Chem. Ber. 93* (1960) 2777.
[6] A. Haas, M. Lieb, B. Steffens, noch unveröffentlicht.
[7] Pharmakologische Prüfung: Paul-Ehrlich-Institut, Frankfurt am Main.

Chimia 43 (1989) 99–100
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Commentaire: Pourquoi les Expériences de «Fusion Froide» de Deutérium Sont-elles Si Difficiles à Reproduire?

Jan Augustynski*

Abstract: The particular conditions of the experiments described by *Fleischmann* and *Pons,* relative to "cold nuclear fusion" are examined. The possible role played by the platinum anode and the alkaline LiOD solution is discussed. A series of less expected electrochemical reactions leading to a possible lithium deposit (incorporation) on/to the palladium cathode are considered.

La récente annonce par *Martin Fleischmann* et *Stanley Pons* de la réussite des expériences de fusion de deutérium, à température ambiante, induite par voie électrochimique, a suscité un large intérêt de l'opinion publique et un grand émoi dans les milieux scientifiques. Les conférences données fin mars par le Professeur *Fleischmann* à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) et au Centre Européen pour la Recherche Nucléaire (CERN) à Genève, ont apporté un certain nombre de précisions sur la nature et les résultats des expériences réalisées depuis cinq ans à l'University of Utah par les deux électrochimistes. Rappelons que ces expériences ont consisté en une série d'électrolyses prolongées d'une solution 0.1M de LiOD dans D_2O à 99.5% entre des cathodes en palladium massif de différentes configurations et des anodes en platine. De larges excès de chaleur ainsi que de faibles quantités de tritium et de neutrons enregistrés au cours de ces expériences ont été attribués à des réactions de fusion:

$$^2H + {}^2H \rightarrow {}^3H(1.01\ MeV) + {}^1H(3.02\ MeV) \quad (1)$$

$$^2H + {}^2H \rightarrow {}^3He(0.82\ MeV) + n(2.45\ MeV) \quad (2)$$

Depuis trois semaines, plusieurs laboratoires à travers le monde s'affairent à reproduire ces expériences. Une note préliminaire, qui vient de paraître dans le *Journal of Electroanalytical Chemistry* [1] n'apporte pratiquement pas d'éléments nouveaux par rapport aux conférences de Lausanne et de Genève, sauf évidemment celui de constituer la première publication scientifique sur le sujet.

Comme l'écrivent les auteurs de l'article, les résultats de leurs expériences soulèvent plus de questions qu'ils n'apportent de réponses. Les incertitudes sont encore accrues par l'absence de plusieurs données essentielles sur les conditions des expériences décrites, et en premier lieu sur l'évolution du potentiel des cathodes en palladium au cours des électrolyses. Dans cette situation, nous sommes pour l'instant réduits à faire des hypothèses. Pour commencer, une quasi certitude: c'est un travail de thèse, effectué sous la direction du Prof. *Fleischmann* à l'University of Southampton et soutenu il y a vingt ans [2, 3], qui est à l'origine des recherches menées plus tard par *Fleischmann* et *Pons* à l'University of Utah. La note préliminaire [1] mentionne, en effet, comme élément clef l'observation du fait que le coefficient de séparation isotopique pour l'hydrogène et le deutérium pénétrant le réseau de palladium

$$H_2O + e^{\ominus} \rightarrow OH^{\ominus} + H_{ad} \rightarrow H_{réseau} \quad (3)$$

$$D_2O + e^{\ominus} \rightarrow OD^{\ominus} + D_{ad} \rightarrow D_{réseau} \quad (4)$$

atteint, à des potentiels négatifs, des valeurs élevées – proches de 10. Cela signifie, qu'en réalisant l'électrolyse de l'eau lourde sur une cathode en palladium, il faut s'attendre à ce que la formation de la phase β-Pd-D s'accompagne de surtensions nettement plus élevées que celles nécessaires à la formation de la phase β-Pd-H dans l'eau légère. Mais cela n'implique nullement que l'électrolyse de l'eau lourde doive automatiquement permettre de charger le palladium avec le deutérium au-delà de la composition de la phase-β, proche de $PdD_{0.6}$.

Or, lors de la conférence donnée à l'EPFL, *Fleischmann* a bien mentionné qu'au cours des électrolyses s'accompagnant d'un fort dégagement de chaleur excédentaire, la concentration de deutérium dans le palladium dépassait largement la composition stoéchiométrique de $PdD_{0.6}$. Un tel résultat pourrait laisser supposer la présence dans la solution d'une substance, telle que par exemple la thiourée, agissant comme inhibiteur de dégagement de deutérium (et d'hydrogène) et conduisant à un accroissement de l'activité de D (ou de H) dans le métal [4]. Mais la note préliminaire [1] ne mentionne l'utilisation d'aucun additif de ce genre.

Dans ce contexte, on doit, également, s'interroger sur le rôle exact joué par l'anode en platine. On sait que, lors des électrolyses prolongées, aussi bien en milieu alcalin [5] qu'en milieu acide [6], l'électrode de platine subit une faible dissolution anodique, ce qui aboutit à un dépôt de ce métal sur la contre-électrode (dans le cas des expériences de *Fleischmann* et *Pons* – l'électrode en palladium). Le platine et le palladium sont les deux matériaux cathodiques ayant le courant d'échange pour le dégagement d'hydrogène le plus élevé (c'est-à-dire la surtension la plus faible). La dispersion des résultats cités dans la littérature [7] ne permet pas d'affirmer lequel de ces métaux présente réellement la plus faible surtension en milieu alcalin (précisons que les mesures citées ont été effectuées dans des solutions de soude caustique et non d'hydroxyde de lithium). Ce qui est le plus important est que, apparemment, la désorption électrochimique d'hydrogène (de deutérium) constitue l'étape lente de la réaction sur une cathode en platine en milieu alcalin. Par conséquent, on ne peut pas écarter l'idée que les ilots de platine, formés sur les cathodes en palladium au cours des expériences décrites par *Fleischmann* et *Pons,* puissent agir comme inhibiteur de dégagement de deutérium, favorisant ainsi l'augmentation de la surtension et la «surcharge» du palladium en deutérium. On ne peut pas non plus totalement exclure que le platine soit présent à la cathode non pas sous forme de métal, mais comme un composé du type $Li_xPt_3O_4$ connu comme conducteur électronique et catalyseur de la réaction de réduction d'oxygène [8] (un composé de ce genre ne pourrait être réduit que très lentement, même à des potentiels très cathodiques). Dans les deux cas, un effet du type synergique, correspondant à un certain degré de recouvrement du palladium par le platine métallique (ou $Li_xPt_3O_4$), est très probable. L'obtention d'un effet inhibiteur optimal serait alors fonction des densités de courant anodiques et cathodiques, du volume de la solution, de la durée de l'électrolyse et de l'intensité de l'agitation.

En présence de surtensions suffisamment élevées sur la cathode en palladium, on doit également envisager la possibilité d'un dépôt de lithium. Même si le potentiel standard correspondant à la réaction

$$Li^{\oplus} + e^{\ominus} \rightarrow Li \quad (5)$$

en milieu aqueux est très négatif ($E^0 = -3.045$ V), il ne faut pas oublier que le lithium forme une série d'alliages avec le palladium (jusqu'à la composition $PdLi_{0.06}$ l'alliage maintient la structure cubique face centrée) [9]. Par conséquent, le dépôt du lithium sur une cathode de palladium en milieu alcalin pourrait être possible du point de vue thermodynamique au même

* *Correspondence:* PD Dr. J. Augustynski
Département de Chimie minérale,
analytique et appliquée
Université de Genève
Quai Ernest Ansermet 30
CH-1211 Genève 4

titre que le dépôt des différents métaux alcalins et alcalino-terreux sur une cathode de mercure. Un tel dépôt débuterait vraisemblablement par la formation d'atomes de lithium adsorbés du type UDP (underpotential-deposited) ce qui aurait pour effet prévisible l'augmentation de la surtension du dégagement de deutérium à la cathode. Rappelons que *Fleischmann* et *Pons* imposent à leur cathode en palladium une densité de courant constante[1]. On peut alors imaginer un effet auto-catalytique où le dépôt du lithium, avec l'augmentation du degré de recouvrement, provoque l'augmentation de la tension cathodique, favorisant à son tour le dépôt successif de Li et la surcharge de la cathode en deutérium. Ce qui rend encore plus plausible un tel processus est le fait que, contrairement aux autres cations alcalins, $Li^{\oplus}$ présente apparemment une affinité très comparable pour D_2O et H_2O (l'énergie libre standard du transfert H_2O/D_2O pour le cation $Li^{\oplus}$ est de −80 cal/mol alors qu'elle vaut 0 pour le cation $Na^{\oplus}$)[10,11].

A cet égard, il serait important de savoir si, malgré son rayon ionique ($r = 0.68$ Å) largement plus grand que celui de $D^{\oplus}$, le cation $Li^{\oplus}$ est en mesure de s'intercaler dans le réseau de Pd-D.

Le composé $PdLiD_{0.7}$ a bien été identifié par diffraction de neutrons[12] et d'autres alliages ternaires de ce type pourraient être formés par voie électrochimique. Dans le cas du dépôt de lithium à la cathode en Pd-D une réaction avec D_2O serait plus que probable. On ne peut alors pas écarter la possibilité qu'il se forme à la surface un composé du type $Li_xPd(Pt)_yO_z$. Si un tel composé s'avérait être un semiconducteur du type-p, parallèlement à l'électrolyse classique, on pourrait avoir affaire avec un phénomène de conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique. Pour exclure toute hypothèse d'un processus photochimique, les résultats obtenus par *Fleischmann* et *Pons* devraient être confirmés par les expériences réalisées à l'abri de la lumière. On pourrait alors se poser deux questions suivantes:

1) Comment la présence du lithium dans l'alliage influence la charge effective et la probabilité d'interaction des deuterons à l'intérieur du réseau?

2) Quelle est la probabilité de la réaction de fusion

$$^6Li + {}^2H \rightarrow {}^4He + {}^4He + \text{chaleur}$$

dans un tel hydrure binaire (^6Li constitue 7.5% du lithium présent dans la nature)?

Cette dernière question sera développée plus amplement dans le commentaire à paraître dans la prochaine édition[13].

Reçu le 17 avril 1989 [FC 163]

[1] M. Fleischmann, S. Pons, *J. Electroanal. Chem. 261* (1989) 301.
[2] B. Dandapani, Ph.D. Thesis, Southampton University (1969).
[3] B. Dandapani, M. Fleischmann, *J. Electroanal. Chem. 39* (1972) 323.
[4] T. Maoka, M. Enyo, *Surf. Technol. 9* (1979) 147.
[5] R. Thacker, *Electrochim. Acta 14* (1969) 433.
[6] S.B. Brummer, *J. Electrochem. Soc. 112* (1965) 633.
[7] A.J. Appleby, H. Kita, M. Chemla, G. Bronoël, in A.J. Bard (Ed.): *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. *IXA*, Marcel Dekker, New York (1982), p. 524.
[8] R.D. Shannon, T.E. Gier, P.F. Carcia, P.E. Bierstedt, R.B. Flippen, J. Vega, *Inorg. Chem. 21* (1982) 3372.
[9] H.P.J. Wijn (Ed.): *Landolt-Börnstein; Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III*, Vol. *19*, Subvol. *c* (1988), Springer-Verlag, Berlin, p. 285.
[10] B.E. Conway: *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics*, Elsevier, Amsterdam (1981), p. 551.
[11] Cela implique que, malgré la présence au début de l'électrolyse[1] d'environ 0.3 mol/L de H_2O dans D_2O, la couche de solvatation des cations $Li^{\oplus}$ entrant dans la double couche électrique sera, vraisemblablement, constituée de D_2O.
[12] B. Nacken, W. Bronger, *J. Less-Common Met. 52* (1977) 323.
[13] C.K. Jørgensen, *Chimia 43* (1989), in press.

COLUMNA ANALYTICA

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.

Chimia 43 (1989) 100–115
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

40th Anniversary: PITTCON '89 in Atlanta

The 40th Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (PITTCON '89) took place in Atlanta, during the week of March 6–10, 1989. It was the first time that the show convened in the capital of Georgia, after it had grown out facilities in Pittsburgh (1950–1967) and Cleveland (1968–1979), and had moved to Atlantic City (1980–1984, 1986, 1987) and New Orleans (1985 and 1988) to accommodate the expanding technical program. Some 30000 scientists, students, industry representatives, and publishers attended PITTCON'89. It is interesting to note that, despite the gigantic size the conference assumed during the last forty years, it remained a volunteer-driven organization. Only a small paid staff maintains an office in Pittsburgh, but the Conference itself and the societies (Society for Analytical Chemists of Pittsburgh, SACP, and Spectroscopy Society of Pittsburgh, SSP) sponsoring it are incorporated as non-profit corporations. Every committee member pursues a professional career in addition to the demanding committee assignments. Next year PITTCON will meet in New York City on March 5–9, and later will take place in Chicago (1991) and New Orleans (1992), and reconvene once more in Atlanta in 1993.

The technical sessions, including seminars, lectures and posters as well as educational and award giving events, and the gigantic exposition were held in the Georgia World Congress Center, the third largest convention center in the USA.

The scope of the technical program was expanded to include for the first time the *life sciences* and *materials research*. As before, a well-organized Employment Bureau attracted a large number of candidates seeking new jobs.

The symposia with distinguished, invited speakers, were of high quality and the

other lectures provided a welcome forum for particularly young scientists to report on their own research activities.

It is impossible to review all the events. We attempt only to describe some of the highlights, which reflect major trends in analytical chemistry and analytical instrumentation. During the last few years PITTCON threw its shadow not only on professional activities, but was able to, increasingly, have an educational and political impact on the communities hosting the convention. This is best illustrated by the fact that during PITTCON'89 the Governor of the State of Georgia, *Joe F. Harris,* proclaimed a state-wide Science Week, and the Mayor of Atlanta, *Andrew Young,* a Science Week in Atlanta, to create more public awareness of science education and for the need to acquaint students with potential careers in science. The Governor's proclamation was issued in the following wording: «Today's rapidly changing science and technology are transforming our economy and our way of life and are creating exciting new challenges for present and future generations; and as the rate of scientific discovery increases, and the world becomes even more competitive, it is important that we seek new ways to acquaint larger numbers of young people with opportunities in science and technology; and all students, whether they pursue careers in science or not, should understand the scientific method and appreciate the contributions science and technology make to our society; and the 40th Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy will hold its international meeting at the World Congress Center during the week of March 6, 1989; and this event provides an opportunity for scientists, teachers, students and science enthusiasts to focus attention on science and its important relationship to our everyday lives and to the future progress of our nation; now I, Joe Frank Harris, Governor of the State of Georgia, do hereby proclaim the week of March 5–11, 1989, as "Science Week" in Georgia, and do further welcome all participants of the 40th Pittsburgh Conference and Exposition to our state and Capital City and urge all our citizens, especially our young people, to recognize the importance of science and science education in this age of advancing technology.»

There were several lectures and discussions held in which the declining interest of young people in chemistry, and especially analytical chemistry, and the need for science promotion were addressed. There was even a suggestion that, during future PITTCONs, a "Science Week" should be proclaimed for the entire nation.

The Award Program

Nine scientists, who contributed significantly to analytical chemistry and applied spectroscopy, received awards during the conference symposia, and at least ten colleges received grants to purchase scientific instruments, teaching aids, and library equipment for the undergraduate level.

Lockhart B. Rogers (born 1917), Graham Perdue Professor Emeritus at the University of Georgia in Athens, received the Pittsburgh Analytical Chemistry Award, sponsored by the Society for Analytical Chemists of Pittsburgh (SACP), for his outstanding technical achievements in electrochemistry and separations as well as for his long leadership in teaching analytical chemistry. *Rogers* authored over 260 papers, dealing with trace analysis, analytical separations, and on-line computer applications. He was the recipient of more than 25 awards and he held several editorial board memberships including a consulting editorship for the Encyclopaedia Britannica. He held professorships at Stanford University (1943–1946), Massachusetts Institute of Technology in Cambridge (1948–1961), Purdue University in West Lafayette (1961–1974), and the University of Georgia in Athens (since 1974).

Phillis R. Brown, Professor at the Chemistry Department of the University of Rhode Island in Kingston, received the Dal Nagore Award, given by the Chromatography Forum of the Delaware Valley. *Brown* is a pioneer in the application of high-performance liquid chromatography (HPLC) to biomedical research, especially the separation of biomolecules. She has published more than 150 research articles and has written 30 review articles or book chapters. She wrote the first book on the biomedical and biochemical applications of HPLC and co-authored the first book on reversed-phase HPLC. Presently, she is a co-author of the book series «Advances in Chromatography».

Theodore Kuwana (born 1931), Professor for Pharmaceutical Chemistry at the University of Kansas in Lawrence, was the recipient of the Charles N. Reilley Award. This award is administered by the Society for Electroanalytical Chemistry (SEAC), and is sponsored by Bioanalytical Systems Inc. (BAS) and the Reilley Endowment Fund of SEAC. The award was presented by Prof. *Peter T. Kissinger* (Purdue University in West Lafayette), president of BAS. *Kuwana* was honored for his work in developing the fields of spectroelectrochemistry, bioelectroanalytical chemistry, and modified electrodes. He was editor of three volumes of «Physical Methods in Chemical Analysis», and he is the author of more than 150 publications.

Alexander Pines (born 1945), Professor of Chemistry at the University of California in Berkeley, received the Pittsburgh Spectroscopy Award, sponsored by the Spectroscopy Society of Pittsburgh (SSP). He was rewarded for his outstanding contributions in modern nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), especially for his work in magic angle spinning of quadrupolar nuclei, multiple-quantum spectroscopy, zero field NMR, and for his co-invention of the cross-polarization approach to high-resolution NMR in solids. *Pines* has been guest professor at many universities, among them at the Weizmann Institute in Rehovot (Israel), and at the Universities in Shanghai and Paris.

Klaus Biemann, Professor at the Massachusetts Institute of Technology (MIT) in Cambridge, received the Maurice F. Hasler Award in recognition of his outstanding research in the field of mass spectrometry (MS), especially the high-resolution MS of biomolecules, the coupling of gas chromatography (GC) to fast scanning MS, and the use of computers in GC/MS. The Hasler Award is sponsored by the Applied Research Laboratories, Inc., and was presented by the president of PITTCON'89, Dr. *Paul E. Bauer* (Westinghouse Electric Corp.). *Biemann* is an honorary member of the Belgian Chemical Society and the Japanese Society for Medical Mass Spectrometry. He has received, among other awards, the Stas Medal of the Belgian Chemical Society and the Fritz Pregl Award of the Austrian Microchemical Society. He published over 260 papers concerning the structural determination of compounds of biological significance. He is author of the classic book «Mass Spectrometry: Organic Chemical Application».

Richard J. Saykally, Professor of Chemistry at the University of California in Berkeley, was awarded the Bomem-Michelson Award, sponsored by the Coblentz Society. This award is dedicated to the memory of *Albert Abraham Michelson* (1852–1931), developer of the Michelson interferometer and Nobel Prize winner in 1907. *Saykally* was recognized for his outstanding work in the field of high-resolution spectroscopy of molecular ions. He developed a number of important new techniques including velocity modulation laser spectroscopy, far-infrared (IR) laser spectroscopy of supersonic jets, and laser magnetic resonance spectroscopy of molecular ions. Most recently, he has been involved with tunable far-IR laser spectroscopy of two-dimensional supersonic expansion jets and direct laser absorption spectroscopy in fast ion beams. With these powerful new tools he opened the door to study molecular ion vibrational spectroscopy, vibrational spectroscopy of van der Waals bonds, rotational spectra of open shell ions, and high-resolution spectroscopy of negative molecular ions.

Herbert H. Hill, Jr. (born 1945), Professor of Chemistry at the Washington State University in Pullman, received the second Keene P. Dimick Award for noteworthy accomplishments in gas (GC) and supercritical fluid chromatography (SFC). He was recognized for his work on chromatographic detection, especially ion-mobility detection (IMD) for GC and SFC. In his investigations *Hill* has been interested in flame ionization (FID), photo-ionization (PID), chemical ioniz-

ation (CI), corona ionization, and radioactive ionization as detection processes used after chromatographic separations. His scientific contributions are published in over 70 papers. Presently, *Hill* is president of the American Chemical Society Subdivision on Chromatography and Separation Chemistry.

D. Bruce Chase (born 1949), a research chemist at E.I. DuPont de Nemours & Co. in Wilmington, Delaware, won the William-Wright Industrial Spectroscopy Award, sponsored by the Coblentz Society. He was recognized for his contributions to vibrational spectroscopy while working in industry. Among the specific areas of FT-IR spectroscopy *Chase* is involved are IR emission, diffuse reflectance, and in-situ studies of photo-induced reactions. He has improved the instrumention of FT-Raman and has worked on the development of micro-Raman spectroscopy from the laser microscope. He has received several awards, among them the recognition as Spectroscopist of the Year in 1985 by the Delaware Valley section of the Society for Applied Spectroscopy (SAS) and the Meggers Award of SAS in 1987. He was president of the Coblentz Society in 1988 and presently is Associate Editor of «Applied Spectroscopy».

Jill M. Olinger, a graduate student with Prof. *Peter R. Griffiths* at the University of California in Riverside, received the Tomas Hirschfeld Award for her studies in the field of diffuse infrared reflection analysis.

The Conference

The technical program constisted of 36 symposia, 127 lecture sessions, 1415 oral presentations, and 185 posters. All of this together was a new record. In contrast to the previous conferences, where chromatography occupied more than 50% of all papers presented, the chromatography contributions dropped in Atlanta to about 35% with special emphasis on *detection devices, supercritical fluid chromatography* (SFC), and *planar chromatography*. The symposia on *future trends in analytical chemistry* and those covering topics on *capillary electrophoresis* (CE) attracted a great deal of interest and participation. Other symposia dealt with detectors, sensors, trace analysis, the analysis and separation of biomolecules in pharmaceutical and forensic matrices, the analysis of high-purity water and groundwater, ionization methods in MS, ion trap (IT), and time-of-flight MS (TOF-MS), advancements and new applications in spectroscopy and MS, scanning tunneling microscopy and electrochemical analysis, the characterization of solid phase surfaces and porous material interfaces, the implementation of regulations from a number of agencies, such as the Environmental Protection Agency (EPA), Food and Drug Administration (FDA), Occupation Safety and Health Administration (OSHA), and the National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH), the development and use of reference materials, and the role of the computer in a modern analytical laboratory.

Some of the lectures deserve special attention. In the symposium «The Art of Chemical Measurement – Where Will It Be Forty Years From Now?» several outstanding speakers addressed a crowded audience.

Based on recent market studies, *Wilhelm Simon* (Swiss Federal Institute of Technology in Zürich) predicted a dramatic increase in the use of *chemical sensors* and *biosensors* in the next 40 years. He emphasized the fact that electrochemical sensors, such as the ion selective electrodes (ISE), have already reached the theoretically possible optimum in sensitivity, selectivity, and miniaturization. He also predicted further replacement of electrical transfer of information by fiber optical transduction, and stated that the study of intermolecular interactions was a prerequisite for molecular recognition, i.e. the basis for designing sensor selectivity. Whereas it is still feasible to learn from nature, it will ultimately be possible to design superior sensor systems.

Richard N. Zare (Stanford University at Palo Alto, California) compared predictions made some 40 years ago for various technical progresses, especially aviation, with today's state of the art technologies, and showed how such statements missed the point. He also demonstrated the strength of the present *laser technology* and concluded the use of lasers would be ubiquitous in chemical analysis.

Csaba Horvath (Yale University at New Haven, Connecticut) concluded that *chromatography,* especially liquid chromatography (LC), will still be around in the year 2029, but with different focus, emphasis, and application. He predicted a trend towards the separation of biologically active compounds and biopolymers.

Lockhart B. Rogers (University of Georgia in Athens) gave a stimulating lecture on *sources for errors* in analytical investigations, such as human ignorance for the effects of contaminations in the laboratory air, containers, analytical equipement and reagents, and the contamination of air-conditioned rooms. He demonstrated that analytical operations controlled by work-station type computers do not necessarily produce problem-free results. He referred to the failures of different people to perform «standard» operations, including calibrations, in the same way, and indicated that if one looks for the subtle sources of uncertainty, one has a good chance of finding and minimizing them, thereby getting not only better, but sometimes even new data.

Phillis R. Brown (University of Rhode Island in Kingston) discussed the present state of the art of *separation sciences,* especially the use of HPLC in biotechnology, and concluded that the many challenges biomolecules created in the past spurred the developments not onyl in analytical, preparative and process HPLC, but also in newer separation techniques, such as capillary zone electrophoresis (CZE), field flow fractionation (FFF), and SFC. She considered improved methods for sample preparation, peak identification, investigations in validation of results, determination of sources of analytical errors, faster optimization techniques, better characterization of column packings, elucidation of retention mechanisms, and the separation of intact cells without loss of biological activity as the goals of further research efforts.

Detectors used in chromatography were an extensively discussed theme at PITTCON'89.

In his award address *Herbert H. Hill* (Washington State University in Pullman) referred to the role of the mobility of charged species in chromatographic detection methods. While for years indirect effects were used in detectors such as the flame ionization detector (FID), he focused his interest on the advantages of direct mobility measurements. He described *ion mobility detectors* (IMD) with molecular selective response for use in GC, SFC, and LC.

Klaus J. Budde (Siemens AG, München) used an ion mobility spectrometer for trace investigations of environmental samples, especially polynuclear aromatic compounds.

Milton L. Lee (Brigham Young University in Provo, Utah), summarized the recent progress made in interfacing *spectroscopic detection* systems with *SFC*. He pointed out the usefulness of MS, FT-IR, ion mobility, and supersonic jet spectrometry, and described the problems and limitations of the different detection systems used for SFC.

Larry T. Taylor (Virginia Polytechnic Institute and State University in Blacksburg) reported separations of peracetylated aldononitrile derivatives and byproducts from monosaccharides involving GC and SFC with *FT-IR detection*. According to the author, SFC offers a much clearer picture of this popular sugar derivatization method than GC.

In a paper delivered by *Antony J. Berry* (University of Wales College of Cardiff) a *mass-selective detector* for packed column SFC was described which was used for studies of biologically active compounds, such as peptides and amino acids.

Several papers were given on the new Hewlett-Packard *atomic emission detector* (AED) for GC (see *Chimia 43* (1989) 18). Among the various authors were *Bruce D. Quimby, James J. Sullivan,* and *Michael Szelewski*. Within this context it was interesting to follow the lecture presented by *Curtis B. Motley* (Virgina Polytechnic Institute and State University in Blacksburg) who used a microwave-induced AED for SFC.

Following a year-long tradition, *Ira S. Krull* et al. (Northeastern University in Boston) presented a series of stimulating papers dealing with the detection and *derivatization* in HPLC. One especially interesting lecture co-authored by *Andre J. Bourgue* described a new polymeric achiral reagent containing the 3,5-dinitrophenyl tag for off-line and on-line derivatization of nucleophiles in HPLC with UV or fluorescence detection. Amines and amino acids may be derivatized under a variety of mobile phase conditions. Derivatized enantiomeric amines can be separated using a Pirkle chiral stationary phase.

Arthur P. D'Silva (Iowa State University in Ames) described a *helium discharge detector* for GC. The detector operates under atmospheric pressure in a stream of helium. Organic compounds are fragmented in the detector by radio-frequency excitation. The detector can be run as an element-specific detection device. The author presented results for environmental samples that were analyzed for S and P containing compounds at picogram levels.

Wayne R. Matson (ESA Inc., Bedford, Massachusetts) described *coulometric electrode array systems* (CEAS) used in HPLC to address the analytical problems of multicomponent (50–300 compounds) matrices. The advantage of these array systems lied in the picogram sensitivity and stable response ratios for qualitative certainty. The CEAS was a computer-controlled integration of flow technologies, chromatography sensors, software, and reaction chemistry. The data was collected from an array of 16 coulometric sensors. Typically, with a 2 pg detection floor, 400 ± 50 peaks were detected in plasma and brain tissue extracts, and 500–1500 peaks were isolated in urine samples.

Derek A. Dezaro (Brookhaven National Laboratory in Upton, New York) presented results obtained with an *electron beam-induced fluorescence detector,* for HPLC, which uses an electron gun and a specially designed liquid flow-cell. The dissipation of the electron beam energy produced ionization and excitation of mobile phase molecules, a fraction of which transfer their energy to excite eluting fluorescent molecules. The detector can be used to monitor polyaromatic compounds. Certain classes of compounds which produced extremely poor UV-induced fluorescence exhibited excellent detection sensitivity using electron beam-induced fluorescence.

A number of papers dealt with preparative chromatography and alternative separation techniques.

Csaba Horvath (Yale University in New Haven, Connecticut) presented a state of the art description of *preparative chromatography* for biopolymers, describing the opportunities created by non-linear elution modes in HPLC. He considered frontal and displacement chromatography an attractive and promising method for use in industrial processes. Recent developments in non-linear chromatographic protein purification procedures allow an improved utilization of columns and equipment, as compared with linear elution chromatography; but non-linear methods are still handicaped by somewhat longer separation times.

J. Calvin Giddings (University of Utah in Salt Lake City) held several lectures on *field flow fractionation* (FFF) topics, describing the state of the art of this separation technology. Significant progress was made in the last few years concerning the instrumentation as well as applications. *Marcus N. Myers* (University of Utah in Salt Lake City) demonstrated the advances made in polymer analysis by thermal FFF.

A.A. Carpenter (McGill University in Montreal) described a *flow injection analysis* (FIA) system, featuring the use of enzyme reactors and amperometric detection for the analysis of total cholesterol in serum.

Sara A. Rosario (University of Michigan in Ann Arbor) gave a paper on a dedicated FIA system suitable for the direct and rapid measurement of glutamine in hybridoma media. Glutamine is converted to glutamate and ammonia via the catalytic activity of immobilized glutaminase enzyme. The covalent attachment of glutaminase increased the useful lifetime of the enzyme to at least 3 weeks.

I.H. Lee (University of Michigan in Ann Arbor) described a non-equilibrium enzyme-linked FIA immunoassay system for measurement of proteins. In this approach a reusable immuno-reactor was introduced into a flow-through arrangement, speeding up the analysis time of ELISA appreciably. As a model system anti-HIgG antibody was immobilized on controlled pore glass beads and packed into a small reactor to detect human IgG (HIgG) and α_1-acid glycoprotein. For each assay cycle, samples were introduced into a reactor by means of a flow injection valve and carried through the immuno-reactor with an appropriate washing buffer. Following a brief wash period, the injection valve was used to deliver a fixed amount of enzyme-labeled anti-HIgG to the reactor. The enzyme activity bound to the reactor was rapidly quantitated by diverting a flowing stream of substrate through the column and detecting the product of the enzymatic reaction downstream. In a later phase the immuno-reactor was regenerated for another assay cycle. As many as 300 cycles could be performed without loss of sensitivity or precision. Under optimum conditions an assay cycle lasted about 10 minutes, the detection limit for HIgG being in the sub-µg/mL range.

George H. Vickers and *Gary M. Hieftje* (Indiana University in Bloomington) stressed the problems of mass-dependent interferences in inductively coupled plasma MS (ICP-MS). Different measures have been taken to reduce these interferences, but generally they cause other shortcomings. As an alternative the authors explored a FIA approach. FIA is considered a simple, rapid technique, allowing the dramatic reduction of the analyte signal suppression caused by high matrix concentrations.

John W. Olesik (University of North Carolina in Chapel Hill) discussed two modes of high-pressure nebulization with virtually 100% efficiency in sample introduction for ICP spectroscopy. In an FIA approach the unique properties of supercritical fluids were used to efficiently introduce the sample. In a second approach a high-pressure system was used in which the liquids were forced through a 2 to 10 µm aperture, forming extremely small droplets which were easily atomized by the plasma without use of a spray device.

Charles A. Lucy (University of Alberta in Edmonton) described a solvent extraction/FIA system (SE-FIA) without phase separation. In this work, the need for the phase separation step is eliminated by using an on-tube photometric detector in the SE-FIA manifold. The solid state detector was constructed from a light emitting diode (LED) and a phototransistor, with the resultant transmittance signal collected by a microcomputer. The feasibility of the system was demonstrated by the determination of cadmium in a dithizone extraction.

Several papers were presented on *capillary electrophoresis* (CE), one symposium and two lecture sessions were devoted to this appealing technology. A number of contributions were delivered by distinguished experts such as *James W. Jorgenson* (University of North Carolina in Chapel Hill), *Richard N. Zare* (Stanford University in Palo Alto), *Frans M. Everaerts* (Eindhoven University of Technology), *Barry L. Karger* (Northeastern University in Boston), and *Richard D. Smith* (Battelle Pacific Northwest Laboratory in Richland, Washington).

Jorgensen outlined the role of CE in modern separation sciences and especially focussed on the usefulness of this technology in the separation of biomolecules, such as peptides and proteins.

Everaerts compared the different CE techniques, such as capillary zone electrophoresis (CZE), capillary electrochromatography (CEC), and isotachophoresis (ITP). He showed and compared experiments with and without electroosmotic flow (EOF) and demonstrated the advantage of EOF.

Zare described ultrasmall sample detection and the developments made with laser-based devices, such as laser-induced fluorescence, indirect fluorescence, and thermo-optical absorbance. He referred to alternative methods, such as electrochemical detection and the hybrid technique of CZE/MS. He continued with results obtained in a study using conductivity detectors and radiolabel detection.

Karger demonstrated high-resolution separations of oligonucleotides and proteins, using polyacrylamide gel electropho-

resis (PAGE) capillary columns. He compared open-tubular operations with those using sodium dodecyl sulfate (SDS) PAGE and non-denaturing gels.

Smith described the use of MS detection in combination with CE, using an electrospray ionization device to introduce and ionize the samples, thereby observing detection limits in the attomole to femtomole range.

Jack D. Henion (Cornell University in Ithaca, New York) reported on results obtained by coupling CZE with MS in the analysis of biologically important peptides, using an ion spray LC/MS interface. He analyzed synthetic mixtures of small peptides as well as extracts of equine cerebral spinal fluids fortifield with methionine- and leucine-enkephalin, tryptic digests of bovine somatotropin and digests of myoglobin and beta-lactoglobulin.

M. Arthur Moseley (National Institute of Environmental Health Sciences, Research Triangle Park and University of North Carolina at Chapel Hill) reported on an investigation to couple open-tubular LC and CZE with sector MS, using a continuous flow fast atom bombardment (FAB) interface.

Scott R. Weinberger (Linear Instruments Corp. in Reno, Nevada) described a high-speed scanning, multiple wavelength UV/VIS detector suitable for on-the-fly detection in small capillaries, e.g. the type used in CE or capillary LC.

Norberto A. Guzman (Princeton Biochemicals Inc., Princeton, New Jersey) reviewed the present state of the art in CE. He described the most recent features, such as continuously degassing of sample and buffers, magnifiers to visualize the conditions of the buffer and column performance, column length adjustability systems, plastic box-like, cassette-cartridge supports, and automated fraction collectors, but he stressed the need for further instrumental improvements.

A number of important papers were presented on spectroscopy, MS and NMR topics.

D. Bruce Chase (E.I. duPont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware) referred, in his award address, to the most recent advances in multiplex detection of *Raman scattering*, especially using near-IR lasers. This technique is passing through a phase of rapid growth, and appropriate instruments have been introduced.

Jill M. Olinger (University of California in Riverside) reported, in her award address, on her studies to interprete *near-infrared* (IR) *spectra* by comparison with mid-IR. The interpretation of near-IR spectra requires an understanding of whether an absorption is an overtone or a combination band arising from a certain functional group, and in addition interpretation of near-IR spectra also requires knowledge of what effect various experimental parameters will have on a band's position, intensity and width. Therefore, a comparison of the effects of these same parameters in the mid-IR and near-IR, and by comparison to transmission spectra for which it is known that Beer's Law applies, is a helpful tool in the interpretation of near-IR results.

Peter R. Griffiths (University of California in Riverside) reported on approaches for the analysis of mixtures of nonvolatile compounds separated by SFC or HPLC, involving elimination of the mobile phase prior to the FT-IR measurement.

In his award address *Klaus Biemann* (Massachusetts Institute of Technology in Cambridge) referred to the dramatic changes that have taken place since the early 1980s in the ability of *mass spectrometry* to solve complex structural problems. The development of soft ionization techniques by, atom or ion bombardment, has greatly expanded the molecular weight range accessible to magnetic MS (15000 daltons). This mass range in combination with mass assignment accuracy of ± 1:10000 or better allows the solution of many problems in biochemistry and biology. However, these soft ionization techniques, generally, do not provide sufficient fragmentation necessary for structure elucidation. This problem can be overcome by collision-induced decomposition (CID) of the molecule generated in the first section of a tandem MS, followed by mass analysis of the resulting fragments in the second section. Modern instruments produce monoisotopic fragment ions, resulting in simple product ion spectrum uncluttered by isotopic multiplets. The present mass limit for efficient fragmentation of the precursor ions lies at 3000 amu with a mass assignment better than ±0.3 amu. Tandem MS is a valuable tool in the determination of amino acid sequences of peptides produced by digestion of proteins with proteolytic enzymes. Many important proteins, because of their scarcity, require high sensitivity. Special techniques have been developed to improve the sensitivity and today excellent CID spectra of peptides may be obtained from 10–50 picograms of substance.

Alma L. Burlingame (University of California in San Francisco) used a tandem MS system for sequencing picomole quantities of unknown peptides and proteins. The feasibility was established with rat heart fatty acid-binding proteins (FABP) digested with trypsin and separated by microbore HPLC. Aliquots of the HPLC fractions were analyzed by a Wien MS equipped with a sensitive multi-channel array detector to determine the molecular weights. Once the tryptic molecular weight map was obtained, the remaining sample could be used to obtain high-energy CID spectra and the amino acid sequences of each tryptic peptide. Complementary sequences were obtained by use of proteolytic enzymes with differing specificities.

Several papers were presented on *time-of-flight MS* (TOF-MS). This technology has undergone a remarkable rebirth, and has a number of distinct advantages over other MS techniques including high ion throughput and the ability to record an entire mass spectrum in a single ionization pulse.

Such a TOF-MS system was described by *Steven M. Colby* (Indiana University in Bloomington). Using a laser ionization/laser dissociation accessory, the entire parent/daughter spectra of aniline and benzene were recorded in a single ionization pulse.

S. Randolph Long (U.S. Army Chemical Research, Development and Engineering Center in Aberdeen Proving Ground, Maryland) used a laser ionization TOF-MS system to efficiently analyze sulfides and organophosphonates.

Ewald Niehuis (University of Münster, FRG) described TOF-MS applications in the fields of surface analysis as well as the analysis of biomolecules and polymers.

In his award address *Alexander Pines* (University of California in Berkeley) reported on his recent studies to improve *NMR technologies*, such as two-dimensional NMR, multiple-quantum spectroscopy, zero-field NMR with superconducting (SQUID) detectors, and double-rotation (DOR) at two «magic angles». He demonstrated the feasibility of such techniques in the conformation of molecules in liquid crystals, atomic and molecular clusters in zeolite cavities, ordering and phase-transitions in oxides, and correlated motions in hydrogen-bonded solids.

In his award address *Theodore Kuwana* (University of Kansas in Lawrence), reminiscing about the developments in *electrochemistry*, undertook an effort to evaluate the future of electroanalytical chemistry. Bioelectrochemistry and the field of chemically modified electrodes are considered mature and the knowledge on electron transfer and electrode surfaces is well advanced. The merging of know-how from biochemical and basic electrochemical disciplines has spawned a thrust in the development of biosensors. However, the design, fabrication, and control of the interfacial structure of the biosensors remain major challenges. *Kuwana* reported on his recent research achievements in the field of receptor-ion channels and the progress he made in the isolation, incorporation, and responses of single and multiple channels in lipid bilayers.

William R. Heineman (University of Cincinnati, Ohio) described an electrochemical *immunoassay*. The low detection limits of modern electroanalytical techniques make electrochemistry an attractive methodology to combine with the selectivity of an immunoassay. The enzyme labeled glucose-6-phosphate dehydrogenase, which catalyzes the conversion of $NAD^{\oplus}$ to NADH, has been used to determine the rate of NADH production. Quantitative measurements were made by a combination of HPLC and electrochemistry. In heterogeneous enzyme immuno-

assays, in which antibodies were adsorbed on the wall of polystyrene cuvettes, levels of orosomucoid, digoxin, and IgG were measured, using alkaline phosphatase as label enzyme.

Adam Heller (University of Texas in Austin) continued his earlier noteworthy research on *enzyme-electrode* coupling using chemically modified redox enzymes to prepare substrate-specific enzyme electrodes. One of the problems associated with an effective electron transfer was the difficulty to transfer electrons over the long distances between the enzyme's transfer sites which are usually buried deep within an insulating protein or glycoprotein shell. In earlier studies *Heller* and *Yinon Degani* (AT&T Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey) succeeded to add electron relay molecules between the active sites and the enzyme exterior, effectively shortening the distance between them and allowing current to flow as the enzyme acts on its substrate. These electrically «wired» enzymes mediate electrooxidation of substrates, such as glucose. Using [(vinylpyridine)Os(2,2′-bipyridine)Cl]$^{\oplus/2\oplus}$ complexes as redox centers, a charge was induced by *N*-methyl-4-vinylpyridinium functions, whereas the anchors of the enzyme (e.g. glucose oxidase) to the electrode surface were formed by diazotization of 4-aminostyrene and subsequent attachment to the tyrosine-functions of the enzyme. Electrodes prepared with the «wired» enzymes were sensitive, because the rate of electron transfer from the $FADH_2$ centers of glucose oxidase to the Os centers, and from the Os centers to the electrode were high.

John B. Landis (The Upjohn Company, Kalamazoo, Minnesota) stressed the need for new analytical strategies and methodologies to *monitor* fermentation, downstream isolation/purification processes, and final products in biotechnology. He pointed out the multidisciplinary nature of the problems and emphasized the need of the analytical chemist to understand principles of immunology, molecular biology, and biochemistry in order to have a working basis to investigate biological analytes. Among the challenges today's analysts face in protein analysis are the dealings with peptide mapping, monoclonal antibodies, purity/impurity of fermentation products, and potency of proteins. Therefore, improved separation techniques, detection methods, and screening technologies must be developed and complemented with analytical methods to detect viruses and bacteria.

Fredric Jacobson (Genentech, Inc., San Francisco) demonstrated the usefulness of modern analytical techniques in *bioprocess control*. He pointed out that the most frequent analytical questions in fermentation processes concern the protein products, the cells used, and the broad range of small molecules, such as nutrients, gene inducers, or metabolic end products. Up to now most of the analytical investigations done at biotechnology companies were performed to assess the final product quality, even though it was obvious that there was a connection between impurities present in the final product and what has occurred during the fermentation process. Rugged analytical techniques able to handle fermentation broths containing antifoam or chaotropic reagents are required. HPLC and SDS-PAGE are common tools and gave hints how to solve the problem of a proteolytic cleavage which occurred during the fermentation of human growth hormone. There is also a need for a continuous measurement of cell density during fermentation. Finally, the ultimate objective is to control the concentration of nutrients during the fermentation.

Several *total analysis systems*, i.e. fully automated and unattended analytical systems used for monitoring environmental matrices, were described. One total analysis system, a contribution by *James S. Ho* (U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitor & Support Laboratory in Cincinatti) was a fully automated purge and trap system for the analysis of volatile organics in drinking water.

A popular topic was *sensor technology*. A number of papers emphasized the molecular recognition elements. *M. A. Stuever* (University of Iowa in Ames) described a chemilumenescence-based fiberoptic biosensor for glutamate, presenting two detection schemes. The first used glutaminate dehydrogenase (GHD) coupled with NADH:FMN oxidoreductase (NF:OR) and bacterial luciferase (LUC). In the second approach glutamate oxidase was used to catalyze the production of hydrogen peroxide upon reaction with an acridinium ester in the presence of base. In both schemes the generated light was proportional to the amount of glutamate in the sample.

Tuan Vo-Dinh (Oak Ridge National Laboratory, Tennessee) and *Michael J. Sepaniak* (University of Tennessee in Knoxville) presented papers, illustrating the possibility of detection and quantitation of chemical carcinogens, with detection limits in the femtomole to attomole range, using antibody-based fiberoptical biosensors. Antibodies against a product of benzo[*a*]pyrene-DNA-adduct were enclosed in a small cell at the distal end of an optical fiber. A laser source was used for excitation of the benzopyrene fluorescence. Although this sensor was extremely sensitive, it could not be used continuously and its response time was rather long. However, a device based on microcapillary columns and fiberoptic principles was presented which permits the repetitive performance of fluoro immunoassays.

Kiamars Hajizadeh (University of Cincinnati, Ohio) described a new method to prepare enzyme electrodes based on crosslinking polyvinyl alcohol (PVAL) with triisocyanate (TIC), producing active gels that adhered strongly to graphite electrode substrates. His group dissolved appropriate amounts of enzyme, PVAL and TIC in solvents such as dimethylsulfoxide and 1-methyl-2-pyrrolidinone, and successively applied the solutions to the surface of a spinning polished graphite electrode. The active gels formed within 10–20 s. The feasibility of the method was demonstrated with alkaline phophatase as model enzyme. This enzyme converted *p*-aminophenyl phosphate into *p*-aminophenol, which could be electrochemically detected without interferences from the substrate. These enzyme systems had a response time of about 2 minutes and were tested for reproducibility over a period of 15 days.

Michael D. DeGrandpre (University of Washington in Seattle) presented work on acid-resistant polymers with entrapped indicators which were used to dip-coat optical fibers and sapphire rods to form pH sensors for ultralow pH, e.g. in measurements in 4–10 M nitric acid with a precision of 0.1 M.

An interesting paper was presented by *Susan F. Hallowell* (U.S. Army Chemical Research, Development and Engineering Center, Aberdeen Proving Ground, Maryland) and *Garry A. Rechnitz* (University of Delaware in Newark). They described an enzyme amplified receptor assay for drug and toxin detection. Their strategy was based on the pharmocological effect of drugs or toxins resulting from the molecular recognition of these compounds by a receptor. The assay was designed in a competitive format such that a free drug or toxin competed with an enzyme-labeled drug or toxin for a fixed number of receptor sites. Acetylcholine receptor was isolated from *Torpeedo California*. An enzyme marker, desipramine-labeled glucose-6-phosphate dehydrogenase, was used producing NADH which was monitored spectrophotometrically.

R. R. Williams (Clemson University, South Carolina) described a microcontroller-based, tin oxide sensor designed for the detection of CO_2, NH_3, and organic vapors, using temperature modulation during data acquisition by a dedicated single chip microcomputer.

Andrew G. Ewing (Pennsylvania State University at University Park) presented work on a voltammetric and separations-based sensor for probing cytoplasmic concentrations of catecholamines. Based on CZE and amperometric detection it was possible to analyze attomole and sub-attomole amounts of easily oxidized neurotransmitters in picoliter volumes.

Brian D. Gebhart (University of Kentucky in Lexington) constructed an acoustic spectrometer using broadbanded plastic piezoelectric transducers. This acoustic sensor was non-invasive, nondestructive, and capable of performing rapid analysis in both solid an liquid samples.

Edward B. Overton (Louisiana State University in Baton Rouge) used surface

acoustic wave devices and piezoelectric crystals to detect solvent vapors, using selective coatings. [6.6.6]Cyclophane hexalactam trimer was used as host molecule, forming inclusion complexes with chloroform.

The Exposition

Almost 880 vendors used about 2500 booths at the Georgia World Congress Center to expose their products. The exposition displayed the state-of-the-art in *analytical instrumentation*.

A new chapter in analytical instrumentation was written at PITTCON'89. The introduction of a number of commercial *capillary electrophoresis* (CE) instruments attracted the attention of a majority of the exposition visitors. During the last few years CE has rapidly developed as an important separation technique, complementing *HPLC* as well as *polyacrylamide gel electrophoresis* (PAGE). EC is faster and less labor-intensive than PAGE and it is tuned to resolve complex sample mixtures with a higher resolution power than HPLC. The technique requires samples of only a few microliters and is capable of picogram sensitivity. The essential features of CE are a high-voltage power supply, a fused-silica capillary, and an appropriate detector (see *Chimia 41* (1987) 156). The small internal diameter of the capillary – typically beween 50 and 100 μm – allows fast and efficient heat dissipation with small band broadening and permits the use of high voltage for fast separations. Although the physical appearance and price of the introduced instruments differed appreciably, the overall concept was the same.

Microphoretic Systems, founded about two years ago by *Robert Brownlee*, introduced the «Microphore 1000» in the USA last summer for a price of around $55000.–. It was the most sophisticated CE instrument exhibited, however, it lacks temperature control of the capillary. It is an integrated system with three major components: the separation unit, the controller, and a laser printer. The Microphore 1000 hardware is purchased together with appropriate software. Installation in the laboratory and training are provided. There is a choice of detectors available with the instrument. The Model 1200 is equipped with a multichannel UV/fluorescence detector which can simultaneously detect up to four wavelengths per run. The Model 1250 has the same features but comes with UV detection only, and it cannot be upgraded with the fluorescence detector. Both detectors are photodiode array types with separate preamplifiers for each monitored diode element. The UV detector is equipped with a deuterium lamp and has five fixed wavelengths with bands between 213 and 280 nm. The fluorescence detector has twelve fixed wavelengths with bands between 457 and 621 nm. The light source is a xenon flashlamp operating at 10 Hz. The excitation wavelength is selected by filters. The electrophoretic power supply is fully programmable up to 30 kV and has a current maximum of 100 μA. It may be operated under conditions of either a constant current or constant voltage. Separate positive and negative power supplies are interchangeable. The systems are equipped with an autosampler for 96 samples. The samples are injected either through electromigration or controlled vacuum at the distal end of the capillary. The amount injected is determined by the time (settable in 0.1 s units) and the strength of the applied vacuum or voltage. The capillaries delivered with the system are 60 cm in length and have 375 μm outer diameter (o.d.). The capillaries included are available at three different internal diameters (i.d.), the internal walls are coated with a stationary phase or bare fused silica. Fig. 1 shows a CE separation of peptides as obtained with the Microphore 1000.

Applied Biosystems (abi) introduced the Model 270A Analytical Capillary Electrophoresis System. It is controlled by a built-in microprocessor and menu-driven software. For expanded data handling capabilities it can be interfaced with most LC-compatible data acquisition systems, from strip-chart recorders and integrators to sophisticated PC-based systems. The compartment housing the capillary is thermostated, maintaining constant temperature during separation. The voltage is programmable in 4 steps. The instrument is equipped with an UV/VIS detector. Sample injection is administered either through electromigration or by vacuum. The capillaries have 50 μm i.d.. Two different modes of operation are available, an automatic and a manual mode. The former provides a selection of preprogrammed methods, the later allows the user to specify and control each individual program step, including sample injection, injection of an internal standard, capillary wash, and detection. The sampling system has 8 positions. 4 for sampling, 2 for buffers, 1 for washing, and 1 for marker. The price is around $40000.–. In Switzerland abi is represented by Paul Bucher in Basel. Fig. 2A and Fig. 2B show separations on glycoproteins and on a protease digest of lactoglobulin, respectively.

The Dionex Capillary Electrophoresis System is offered for a price of $37500.–. It has three sample injection modes: electromigration injection, gravity injection, and pressure injection. The power supply is programmable. The detector incorporates UV/VIS and fluorescence detection, its operation is based on fiberoptic and monochromator principles. It has no built-in data system. The instrument is shown in Fig. 3. In Switzerland the Dionex products are sold by Henry A. Sarasin in Basel.

Bio-Rad Laboratories, a Sadtler Division, exhibited the HPE 100 HPCE System. It is a compact benchtop unit containing the electrophoresis chamber and all the electronics in a safe interlocked cabinet. Samples are injected by syringe, similar to HPLC. Separations take place in a short, narrow-bore capillary tube with a patented coating. The capillary is housed in a small cartridge. The sensitivity of the variable wavelength UV/VIS detector is enhanced by a microfocusing system, directing all the light through the sample and refocusing it to the detector. The deuterium lamp covers a range of wavelengths from 190 to 380 nm. Electropherograms are collected on a strip chart recorder, integrator, or PC-based data collection system. The price of the HPE 100 unit is $17500.–, a cartridge with coated capillary costs $65.–. Bio-Rad also offers reagents such as buffers, peptide calibration sets,

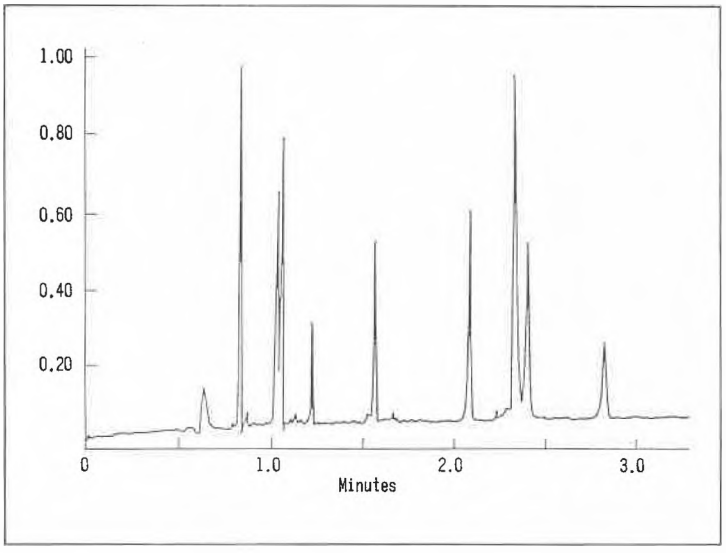


Fig. 1. Separation of mono-, di-, and tetrapeptides by micellar capillary electrophoresis (taken from Microphoretic Systems pamphlet); features: 50 μm ID × 60 cm plain fused silica capillary; +15 kV, 62 μA; buffer: 0.2 M SDS, 10 mM NaH_2PO_4, 6 mM $Na_2B_4O_7$; pH 7.0; detector wavelength: 230 nm.

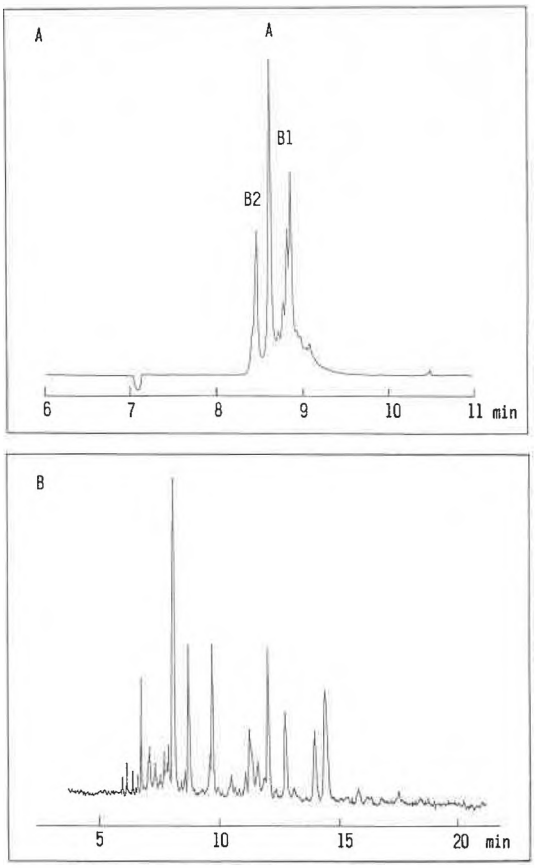


Fig. 2. A: Three glycoproteins (ribonuclease A, B_1, and B_2) with the same primary structure but differing in degree of glycosylation are separated in their native state. – B: Separation of a Staph V-8 protease digest of beta-lactoglobulin (taken from abi pamphlet).

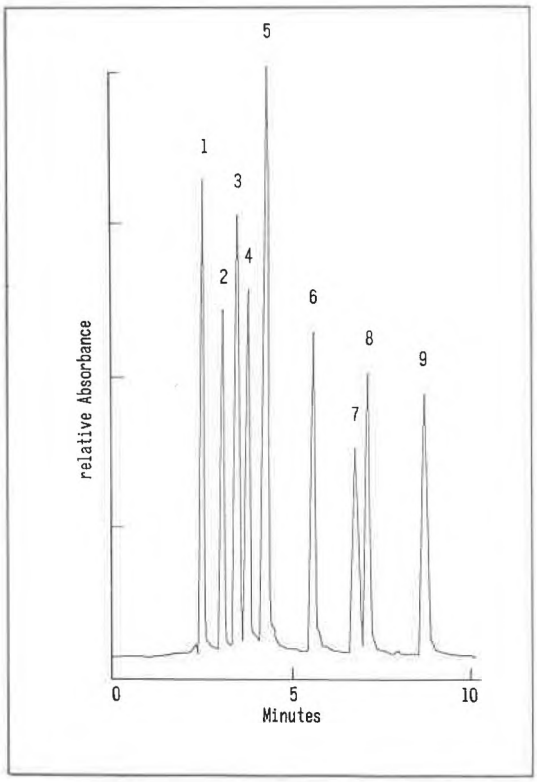


Fig. 4. Electropherogram of peptide standards, measuring the absorption at $\lambda = 200$ nm (taken from Bio-Rad pamphlet). 1: bradykinin; 2: angiotensin II; 3: alpha-melanocyte stimulating hormone; 4: thyrotropin release hormone; 5: LHRH; 6: bombesin; 7: leucine enkephalin; 8: methionine enkephalin; 9: oxytocin.

electrolytes, and mobilizers. Fig. 4 shows an electropherogram of peptide standards obtained with the HPE 100 unit.

Spectrovision offered several components for CE, in particular the DA-30 Power Supply (up to 30 kV), various Fluorescence Detectors, such as the FD-100 with filter, the FD-200 and FD-300 with excitation monochromators, and the new AD-200 Variable Wavelength Detector ($ 3495.–) for adsorption measurement. Depending on the customers requirements, different low-cost combinations are possible. Thus a CE system, consisting of DA-30 and FD-100, is available for only $ 9995.–.

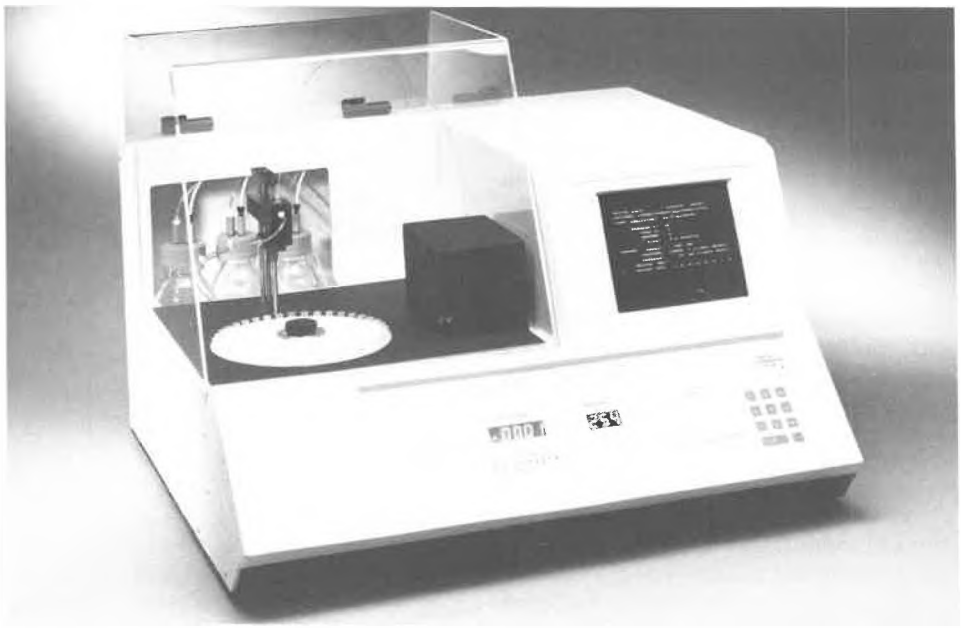


Fig. 3. The Dionex capillary electrophoresis (CE) system.

Isco, Inc. introduced the CV[4] Capillary Electrophoresis Absorbance Detector, built to meet the needs of HPCE. Based on a dual beam, single cell, and grating spectrophotometer, it is designed for on-column absorbance detection with capillaries as small as 50 µm i.d., covering the wavelength region between 190 and 360 nm. It incorporates a detector cell with micrometer-adjustable dual apertures (100 µm width, 250 µm height) facilitating precise alignment of slits and capillary. A deuterium lamp provides a high energy throughput even with the small-dimension lightpath. Fig. 5A and Fig. 5B show HPCE separations of PTH amino acids and 10 nucleic acid bases, respectively.

Several other companies showed an interest in CE, leaving the impression that they are planning to enter the CE market in the near future. So it is expected that at next year's PITTCON there will be at least 2 to 4 additional CE products available. Several experts expressed their opinion that the CE market may reach annual sales of $ 300 Mio in about 5 to 10 years.

The exhibition of the fully automated benchtop Hewlett-Packard Atomic Emission Detector (HP 5921A) for GC was an other noteworthy attraction at PITTCON'89. We have described the system recently in a review article (*Chimia 43* (1989) 18).

SFC, now a practical discipline of chromatography, was represented by the

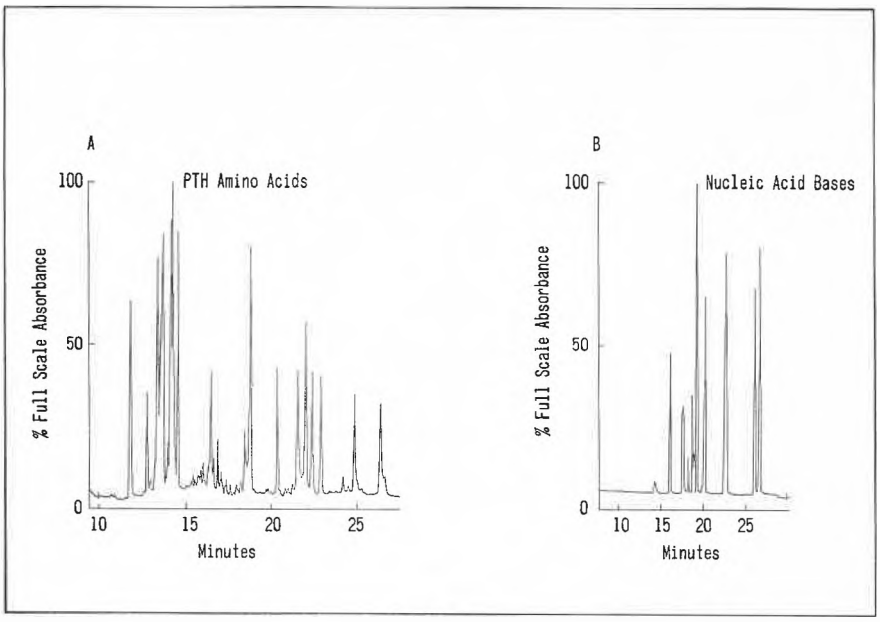


Fig. 5. A: HPCE separation of PTH amino acids; conditions: 74 μm ID × 100 cm capillary; SDS/boric acid buffer, pH 9.0; 26 kV applied potential; detection at 254 nm with CV⁴ cell, 0.02 AUFS, 0.2 s rise time. – B: Separation of 10 nucleic acid bases; conditions: 50 μm ID × 100 cm capillary; SDS/boric acid buffer, pH 9.0; 29.5 kV applied potential; detection at 260 nm; 0.02 AUFS, 0.2 s rise time (taken from Isco pamphlet).

same companies which offered SFC equipment a year ago, however, the emphasis is now on coupled systems. Lee Scientific, a division of Dionex Corporation, introduced the Series 6000D/MS Interface, exhibited in combination with the Finnigan Incos 50B Quadrupole MS, and the Model 621D SFC/GC System. They also offered the Model 602 SFC with a Supercritical Fluid Extraction/Injection System and showed the Model 600 UV/VIS-Detector for SFC, optimized for high pressures (7000 psi) and small volumes. Other products were the 50 nL capillary detector cell and a 250 nL cell for packed-column SFC.

Suprex Corporation and Computer Chemical Systems, Inc. exhibited the same product lines as last year (cf. *Chimia 42* (1988) 109).

Isco Inc., last year an OEM (original electronics manufacturer) of SFC pumps, offered a modularly built SFC system, consisting of a programmable fluid delivery system, the well-known SFC-500 syringe pump, and a PC-based controller for pressure and density programming, 1-mm columns with 3 μm packings, and a variable UV/VIS detector (190–750 nm).

Applied Chromatography Systems, Inc. introduced an universal detector for SFC, the Model 750/15 SFC-Mass Selective Detector. Fig. 6 shows a SFC separation of various sugars, detected with this detector. On exhibition was also the ChiraMonitor, an HPLC detector for optically active compounds.

Unfortunately, there is not yet a satisfactory commercial SFC system available for packed column SFC with a reliable density program while the flow rate is under full control. The missing piece, the heart of such a system, is a high flow rate dedicated pressure reducing system which will allow computer control of the density/pressure program and flow rate. Most probably we will have to wait another year to see this dream become reality.

Scott Specialty Gases distributed a nice brochure, «Supercritical Fluid Chromatography: What Should You Know about Supercritical Fluids? A Manufacturer's View», which we recommend to anyone interested in SFC.

Shimadzu Scientific Instruments, Inc. demonstrated a new stand-alone HPLC Autosampler Model SIL-9A for reproducible sample pretreatment and sample injection, pre-column derivatization, automated internal standard addition, and serial dilution. A statement by Shimadzu Scientific Instruments's President, *Teiji Morii*, illustrated the aggressive market policy of Japanese instrument makers. He explained that effective communication with customers can lead to new products. Shimadzu, the «New Force» in analytical instruments, now employs 135 persons in the US headquarter in Columbia, Maryland, and in six facilities located in Boston, Chicago, Houston, San Francisco, Trenton (New Jersey) and Atlanta. Production of some lines at the Maryland plant enables Shimadzu to deliver instruments that are specifically adapted to the US laboratory market. A steady, goal-oriented climb to the number three spot in the international market has been accomplished by increasing product acceptance in the USA and establishing responsive technical support through its local offices.

O. I. Analytical (formerly O. I. Corporation) is specialized in the manufacturing of detectors for chromatography, such as the 4430 Photoionization Detector (PID), 4420 Electrolytic Conductivity Detector (ElCD), and 4440 Tandem PID/ElCD Detector. It announced an instrument designed for the analysis of pesticides in soil, water or agricultural products. The analyzer is available in seven configurations and is based on binary combinations (tandem) of the 4420 ElCD and 4400 Reaction Electron Capture Detector (RECD). These can be run under different operating conditions. A sample is placed in a GC inlet, split into two columns which then pass the sample to one of three possible binary detector combinations (4420 ElCD/4420 ElCD, 4420 ElCD/4400 RECD, and 4400 RECD/4400 RECD). The pesticide analyzer package seems to be versatile in testing for a wide variety of pesticides. By using binary detector combinations two determinations can be made simultaneously using a simple sample and therefore, the percentage of confirmed identifications is higher than obtained with single detector methods. The company also offered the 4460A Purge and Trap Concentrator, 4460A ASM Autosampler for Purge and Trap, MPM-16 Multiple Station Purging Module, TCO Trap Conditioning Oven, and SIM Standard Injection Module.

Analink Developments, a British firm, exhibited the Universal Carbon Detector for use with HPLC.

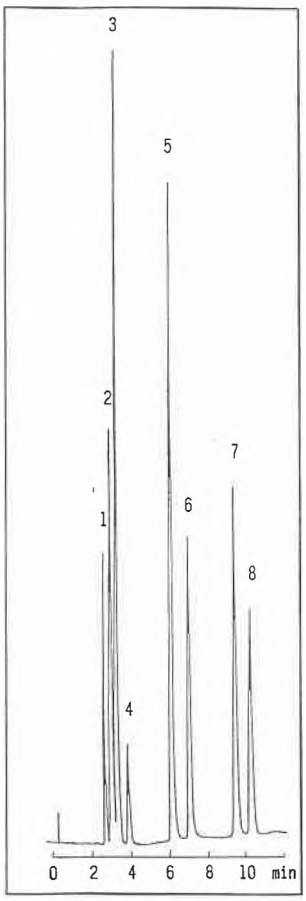


Fig. 6. SFC separation of various sugars, recorded with the model 750/15 mass selective detector (taken from ACS pamphlet). 1: ribose; 2: xylose; 3: fructose; 4: glucose; 5: sucrose; 6: maltose; 7: melezitose; 8: raffinose.

Isco, Inc. offered a programmable autosampler for dissolution rate determinations. The autosampler collects samples in sets of six from the dissolution vessels, then injects them sequentially for HPLC analysis. The built-in controller stores multiple test protocols, is easy to program for collection, and can analyze up to 19 sample sets.

Hewlett-Packard Company exhibited a dissolution rate determination system, based on the diode array HP 8452A UV/VIS Spectrophotometer, but modularly built with components such as the HP 89552A Autosampler, 89552M Multicell, and 89552V Single Multiport Valve. The system can be run with the 89550A Software, designed with two user levels, one for the professional manager (with keyword access) who generates new methods, and the second for the routine operator (run only) for standard procedures. This system is an instrumental step towards the realization of good laboratory practice (GLP).

With the emergence of personal computers (PC) as standard equipment for chromatography data processing, many observers predicted that stand-alone computing integrators would shortly become obsolete. However, despite this forecast, the installation of new computing integrators has increased substantially over the last three years. This increase can be attributed to a number of factors. Computing integrators are simple and reliable devices, easily incorporated into any chromatography laboratory. Modern integrators have buit-in replot/processing features with raw data storage and retrieval, and therefore, are independent of a PC. Integrator prices have decreased steadily due to modern manufacturing procedures and chip technology. In other words: computing integrators are not dead, in contrast they are in again.

Spectra-Physics Inc., always a leader in integrators, introduced, in January 1989, a new computing integrator, the ChromJet. It is smaller than its precedor, the SP4270, of which more than 30000 are in use worldwide, and it has a full-size standard keyboard, an inkjet printer, and easy-to-read, backlit liquid crystal display (LCD), featuring draw-in baselines (Fig. 7), baseline subtraction, batch reprocessing, built-in statistics, time functions, and enough memory (128 K RAM, which can be increased up to 512 K RAM) to store multiple chromatograms. In addition a second channel (e.g. for dual detector applications), extra memory, extended BASIC or LABNET for chromatography instruments can be added. Spectra-Physics also introduced the new SP8880 and SP8875 Autosamplers. The former is used for variable sample volumes (from 1 µL to 1.5 mL), the later for fixed sample volumes (standard volume is 20 µL; but loops with 10, 50, 100, 200, and 500 µL are available). Fig. 8 shows the results of variable volume loop (3–15 µL) and full loop filling (20 µL). Furthermore, a new IsoChrom SP8810 isocratic pump, a low-cost version of the earlier, SP8800 Gradient Pump and SP8810 Isocratic Pump, was introduced. SP8810 is a dual piston pump with liquid crystal display and bayonet-mounted liquid ends. The flow range is between 0.01 and 10 mL/min, maximum pressure of 5000 psi, for standard heads. There is a preparative scale option with flow rates up to 30 mL/min and a maximum pressure of 2500 psi. The flow precision is ±0.2% RSD (obtained from retention time data). In November 1988 Spectra-Physics introduced a size exclusion chromatography system GPC/LC-010 with the IsoChrom isocratic pump, SP8430 Refractive Index Detector,

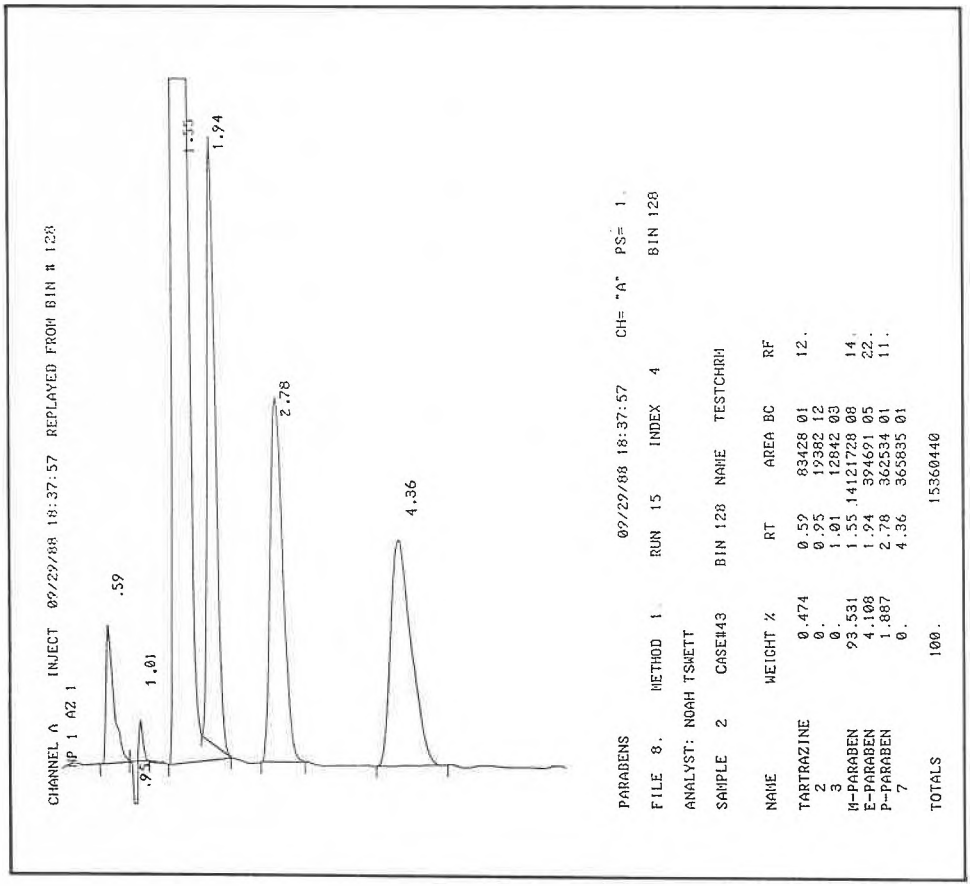


Fig. 7. Typical ChromJet report, including time and date, sample parameters, method and analyst's name, as required by GLP. Note the drawn-in baselines (taken from Spectra-Physics pamphlet).

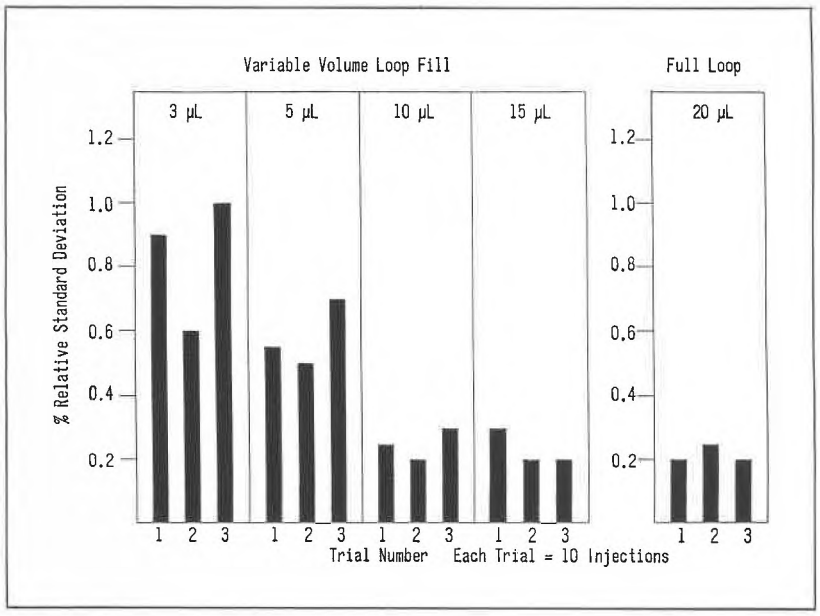


Fig. 8. Typical repeatability (% RSD area) of variable volume loop fills and full loop (20 µL) injection. Each trial represents 10 injections.

SP8492 Column Heater, Universal Systems Organizer, and Rheodyne Injection Valve.

Hewlett-Packard Company exhibited its particle beam LC/MS interface. Although introduced in June 1988, the system was shown at PITTCON'89 for the first time. It is the result of developments on the MAGIC system (monodisperse aerosol generation interface for combining LC with MS) introduced by *Richard F. Browner* (Georgia Institute of Technology in Atlanta; see *Chimia 42* (1988) 29). The HPLC effluent is introduced into a vacuum system through an aerosol generator (HP 59980), where a particle beam (ca 10 µm droplets) is formed. This particle beam is introduced into a quadrupole mass spectrometer (HP 5988A). The dual jet separator splits the particle beam and about 1/10 of the effluent reaches the ion chamber of the MS. The system can handle flow rates up to 1 mL/min but operates best with about 500 µL/min. The ion source produces EI fragments, but chemical ionization (CI) is possible. The particle beam system HP 59980 costs about $25000–30000, and the HP-5988A MS system about $85000.

Sciex, Inc. introduced an new LC/MS/MS system, the Sciex API (costs about $400000), with an ion spray LC/MS interface. This particular interface technique produces multiple charges (multiple H^+ additions) on high-molecular weight molecules, such as proteins and peptides. Therefore, due to the high number of electric charges per molecule, its m/z ratio is reduced to values that can be handled by quadrupole MS without loss of sensitivity.

Dionex introduced an impressive, modular Flow Injection Analysis (FIA) system (Environmental Analyzer Series) with HPLC pumps with the high-quality FIA performance we have been waiting for years. The method-specific Applicard approach allows the quick conversion of an ion chromatograph (IC) or HPLC system into a FIA system with the flexibility of using both chromatography and FIA to perform a wide variety of EPA-approved methods such as nitrite/nitrate (using a cadmium reductor), phosphate, and ammonia determinations.

Alpkem Corp. introduced a segmented RFA/2 Microcontinuous Flow Analyzer allowing up to eight channels of operation. The instrument is compact and is designed to make automated colorimetric analysis fast and cost-effective.

The Varian Instrument Group exhibited UV/VIS instruments, such as the Cary 2300/2400 UV-VIS-NIR Spectrophotometer with a superior optical, electronic, and double microprocessor design. The Varian LIMS/DM laboratory information and management system, operating on VAX/VMS and MicroVAX computers provides worklists, methods, and reports, helps to organize and track samples, and rapidly collects test information. The SpectrAA-300/400 Atomic Absorption (AA) Spectrometer features a new burner system that heats up faster and has enhanced sensitivity and improved stability. The SpectrAA-300/400 is equipped with a furnace and hydride-generation system, runs on an IBM PS/2 Model 30 centralized instrument control, and has report management capability. The new SpectrAA/PC Report Manager Software has the ability to transfer AA data to a PC during or after analysis, command customization and automation facilities, report headers and footers, extended sample labels, weight/volume correction, Lab Note storage, and integration of flame, furnace and hydride reports. The Gemini FT-NMR has a 200 or 300 MHz superconducting magnet, high speed 32/18-bit computer, five user interface knobs, a high-resolution color monitor, and comes with appropriate software. The recently introduced Varian LC Star HPLC system comes with the 9010 Pump ($14000), 9095 Autosampler ($11000), 9065 Diode Array Detector ($16000). The detector covers a wavelength range between 190 and 450 nm. The system is controlled by an IBM PS/2 Computer with extensive color graphics ($12000), and is designed for continuous operation, including sample preparation. Varian also exhibited the 3410 High Temperature Capillary GC with full temperature programming up to 500 °C. Analytichem International, a Varian Division, is a maker of sample preparation systems.

Perkin-Elmer Corporation exhibited more instruments than anyone else at PITTCON'89. Their products included instruments for LC, GC, atomic spectroscopy, UV/VIS, IR and fluorescence spectroscopy, thermal analysis, organic elemental analysis, combined analytical techniques, such as GC/ITD (ion trap detector), TG/FT-IR (TG: thermogravimetry) and GC/IR, surface chemistry, ultramicrobalances, products from the applied science division (e.g. MS-based air monitoring systems, process gas analyzers), and data acquisition and processing products from PE Nelson.

From a marketing viewpoint the 1600 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer is a most successful instrument. Since its introduction in December 1987 more than 1000 instruments have been sold. Perkin-Elmer will shortly open pro-

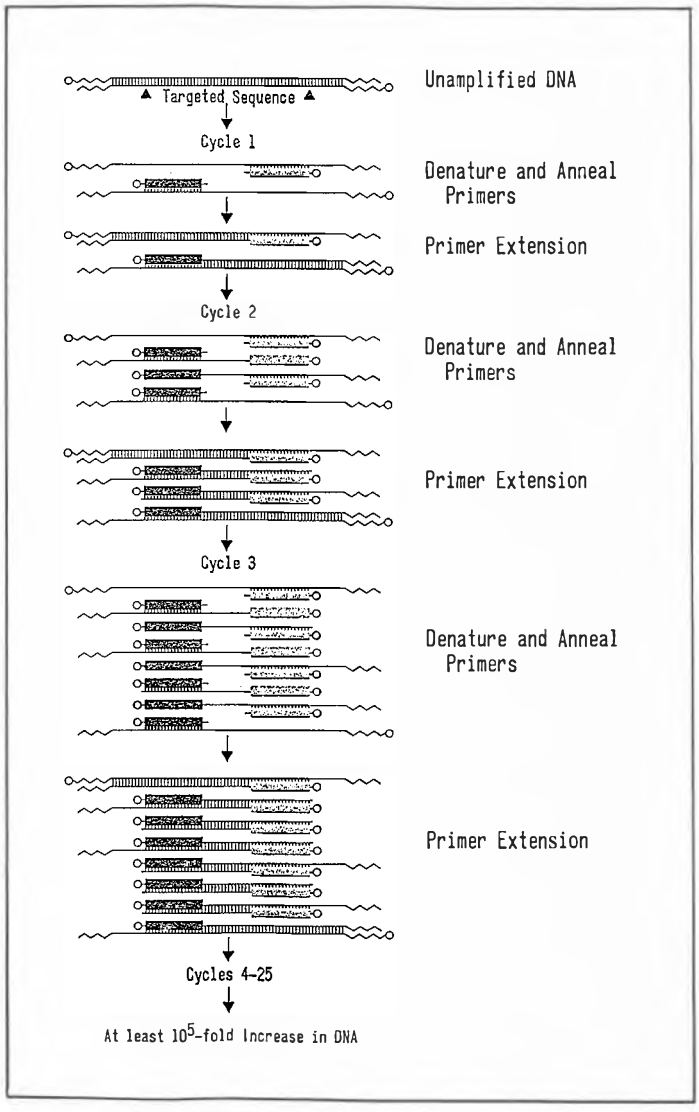


Fig. 9. Polymerase chain reaction (PCR) used in the Perkin-Elmer Cetus DNA Amplification System (taken from Perkin Elmer Cetus pamphlet).

duction facilities for this instrument in Japan (a joint venture with Citizen Watch Company) and China. At PITTCON'89 an external beam and external bench, allowing the use of difficult-to-align accessories, such as a microscope, was added to the original instrument. There is also a new software enhancement for the 1600 FT-IR spectrophotometer which features a spectral calculator. The new line of modular 250 LC Systems provides cost-effective instruments for use in quality assurance and quality control laboratories. Finally, Perkin-Elmer recently introduced a new customer service. All spare parts of PE instruments are centrally stored within USA and upon request are delivered within 24 hours.

In a joint venture with Cetus Corporation a DNA amplification technique, called Polymerase Chain Reaction (PCR) was developed (see Fig. 9). It allows molecular biologists to produce µg quantities of DNA from pg amounts of starting material. With the PCR technique, one can amplify, *in vitro*, a target DNA sequence at least 100000-fold in a few hours. Both genomic and cloned DNA sequences are amplified using this technique. Perkin-Elmer Cetus Instruments recently extended the PCR method with the introduction of a system that optimizes the speed and efficiency.

Jeol U.S.A., Inc. introduced the GSX Series FT-NMR Spectrometer, a NMR instrument equipped with a multi-user, multi-tasking DEC microPDP-11 based data system. It offers automatic shimming, automatic probe matching, and menu-driven control. It can accommodate multiple users simultaneously.

Guided Wave, Inc. was founded in 1983 by *David LeFebre*. The company started by manufacturing spectrophotometers for testing the quality of optical waveguides, but quickly focused its efforts on remote sensing with fiberoptic spectroscopy in the UV/VIS and near-IR regions of the spectrum. They developed the appropriate hardware, such as the Model 300A Main-Frame Dual Beam NIR/VIS Process Instrument and the Model 260 Fiber Optic Spectrophotometer which utilize Single Strand Fibers or Fiber Bundles, and a variety of Absorbance, Transmission, Reflectance, and Fluorescence Probes (e.g. flow cell arrangements). For the first time this year an ATR Probe (attenuated total reflectance) with two reflection sites was exhibited. The company also offered software for chemical verification, process monitoring, and partial least squares (PLS) program.

Fiberguide Industries, Inc. is an optical fiber and bundle manufacturer offering fibers for the UV/VIS (180–1100 nm) and VIS/NIR range (400–2400 nm). Individual fibers are available in a wide range of core sizes (50 µm to 2 mm). Among the products are Superguide G, Superguide PCS for the UV/VIS range and Anhydroguide PCS and Anhydroguide G for the VIS/NIR range (see *Chimia 43* (1989) 57).

Mettler Instrument Corporation exhibited the DSC25 cell for their TA4000 thermoanalyzer system, which is used for the temperature range between −20 °C and 750 °C. The cell was specifically developed for a simple sample introduction, and it offers special protection features.

Seiko Instruments exhibited the Thermomechanical Analyzer (TMA) Series 100 and 300 which incorporate computer-controlled leading generators: The TMA 100 operates in the range between −150 °C and 600 °C with a measuring range between ±5 µm and ±1 mm. The TMA 300 operates between ambient temperature and 1500 °C with a measuring range between ±10 µm and ±1 mm.

University of Dayton Research Institute offered a system for thermal diagnostic studies (STDS) for the investigation of high-temperature properties of organic materials.

Coulter Electronics, Inc. offered the Coulter LS Series Laser Diffraction Particle Size Analyzer with binocular optical technology, capable of exploring particles in the range of 0.1 to 800 µm diameter without changing lenses, configuration, or range setting. The system can be interfaced to an IBM-based control system. The system has a very high resolution (up to 100 channels).

Leeds & Northrup introduced the Microtrac II Light-Scattering Particle Size Analyzer, equipped with new control modules. In combination with the Data Management Software it provides fast analysis of particle size, allowing a full range measurement in a single step. The optical components require no change and refocusing during operation.

Malvern Instruments, Inc. is specialized in the development of particle size analyzers. It introduced in 1980 laser diffraction as a particle size analyzing technique. The new Series 2600C Droplet and Particle Size Analyzers is designed to analyze particles in the size range from 0.5 to 1800 µm and the Series 3600EC operates in the particle size range between 0.5 and 560 µm. The instruments consist of low-power laser transmitter and receiver detector units mounted typically 50 cm apart. Particles or spray droplets passing through the laser beam scatter the light which is focused onto a multi-element solid state ring diode array detector. Each detector ring is radially optimized for a particular size band (see Fig. 10). Suitable electronic devices detect the various outputs, digitize them, and they are then converted into a particle size distribution by an integral computer. Other products are the System 4700C (1 nm–5 µm) for photon correlation spectroscopy (PCS) and total intensity measurements, the AutoSizer IIC for routine particle size (3 nm–3 µm) determinations, and the ZetaSizer 3 to determine electrophoretic mobility, zeta potential, and submicron particle size distribution (3 nm–3 µm).

Met One, Inc. showed the Model 205 Laser Dust Particle Counter designed for clean air laboratories. It analyzes 0.16 µm particles at a flow rate of 1 cfm and simultaneously determines 6 particle sizes with an open-cavity laser system.

Particle Measuring Systems, Inc. exhibited the Micro LPC-HS Laser Particle Counter with a sensitivity of 0.05 µm at a sample flow of 0.1 cfm. The counting efficiency exceeds 80% at 0.07 µm and reaches 100% at 0.08 µm.

FFFractionation, Inc. exhibited several FFF instruments, among them the Model S101 SdFFF Colloid/Particle Fractionator ($ 50000) for particle separation in the range of 0.05–1.0 µm diameter (normal mode) and 1.0–100 µm diameter (steric FFF). The Model T100 ThFFF Polymer Fractionator, based on thermal FFF, is used to analyze polymers in the molecular weight range between 10^4 and 10^7 amu.

Finnigan Mat introduced the new INCOS 50B Benchtop Quadrupole MS for high-throughput environmental analysis and the benchtop ITS 40 Ion Trap Spectro-

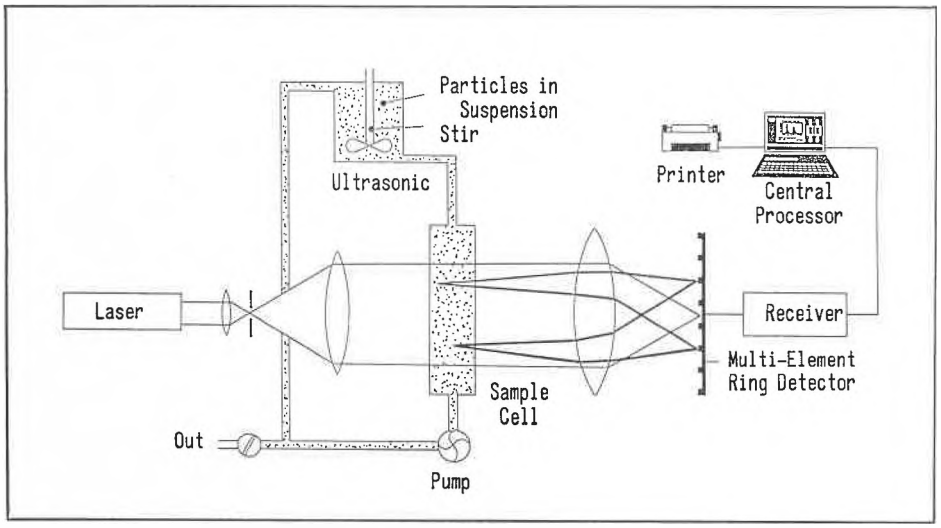


Fig. 10. Operating principle of laser diffraction particle size analyzer (taken from Malvern pamphlet).

meter with chemical ionization (CI) capability. It was shown in combination with the Varian 3400 GC, a system which complies with the EPA-approved methods 524.2 and 525. The ITS 40 is improved in comparison with earlier versions. It features an axial modulation and floated cap, resulting in a 10-fold higher sensitivity and a better extraction of the ions from the ion trap into the detector. It has a mass range up to 650 amu. The new MAT 900 Magnetic Sector MS is designed to specifically analyze biomolecules. It features the new PATRIC (position and time resolved ion counting), an ion counting system with an array detector and it has an exceptionally high sensitivity. Fig. 11 shows the MAT 900 ion optics and ion detection system. The instrument costs about $750000. Another new instrument, already introduced at last year's Bordeaux MS Conference, is the Delta GC Isotope MS, a magnetic sector isntrument for about $250000. It is equipped with three mass channels at 44 ($^{12}CO_2$), 45 ($^{13}CO_2$), and 46 amu ($^{12}C^{17}O_2$). It is coupled with a GC (Varian 3400). The separated organic compounds are combusted to form CO_2 which is then analyzed for the C^{12}/C^{13} ratio. Its potential lies in the analysis of ^{13}C-marked compounds. The instrument is designed for pharmaceutical (metabolism) and environmental studies.

VG Instruments exhibited the Compass 600 MS for industrial processes, such as biotechnology, fermentation, production of pharmaceuticals. The system analyzes gasous reagents only. VG also introduced the AutoSpec Tandem MS, a triple quadrupole instrument, and the benchtop model Quattro. Both instruments are representative for the trend towards lower detection limits. A modern MS is capable of handling 0.1 ng sample for a full spectrum and 0.1 pg for a single ion.

A number of other benchtop MS systems and MS field equipments have been shown at the exposition. Among them was the Bruker Mobile Environmental Monitor (MEM), originally developed for military applications. In its environmental applications it is capable of performing toxic waste site mapping, ground water pollution mapping, air pollution measurements, toxic spills, emergency response, site surveillance and excavation monitoring, to mention just a few. Fig. 12 shows the major components of the MEM. Bruker also advertized the TOF1 Photon Resonance Mass Spectrometer based on TOF principles. There is no doubt that TOF-MS techniques will open a wide variety of meaningful applications for the future. The gridless ion reflector (Fig. 13) is the heart of the TOF1 mass analyzer. It is capable of focussing same-mass ions into nanosecond-wide packets. Since the TOF-MS is not limited in its mass range it is the method of choice for the investigation of high molecular weight compounds. The TOF1 has a mass resolution over 10000 at mass 106, and its resolution improves as mass increases.

Leybold Inficon Inc. introduced the

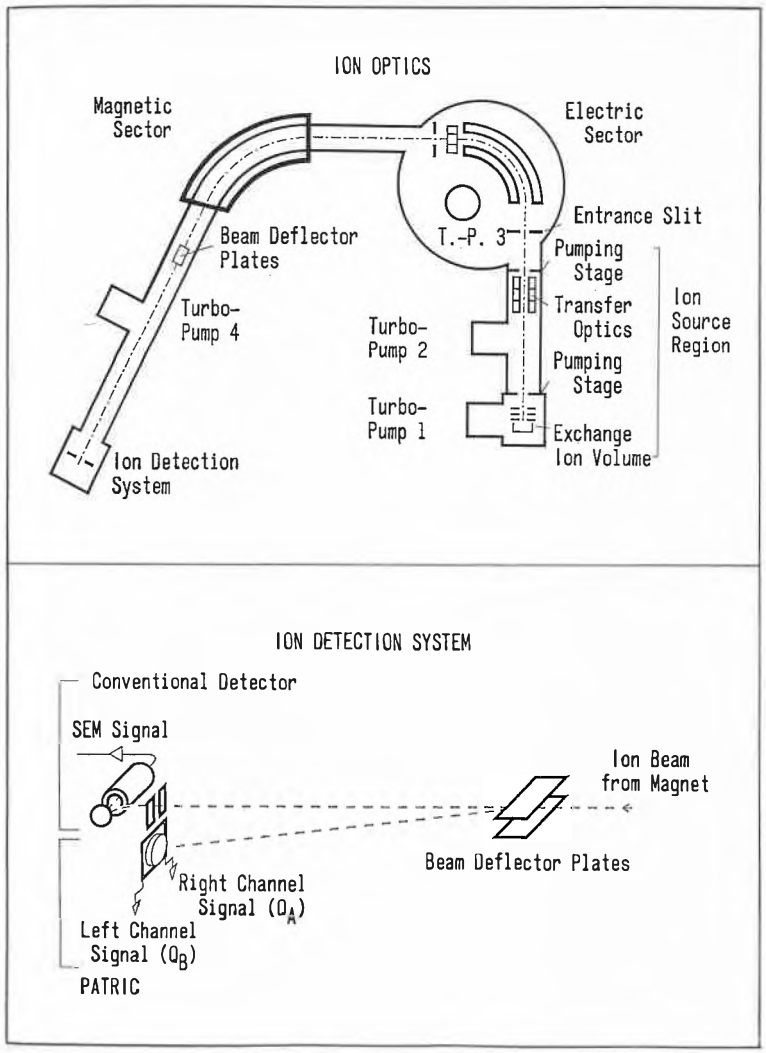


Fig. 11. MAT 900 ion optics and ion detection system (taken from Finnigan MAT pamphlet).

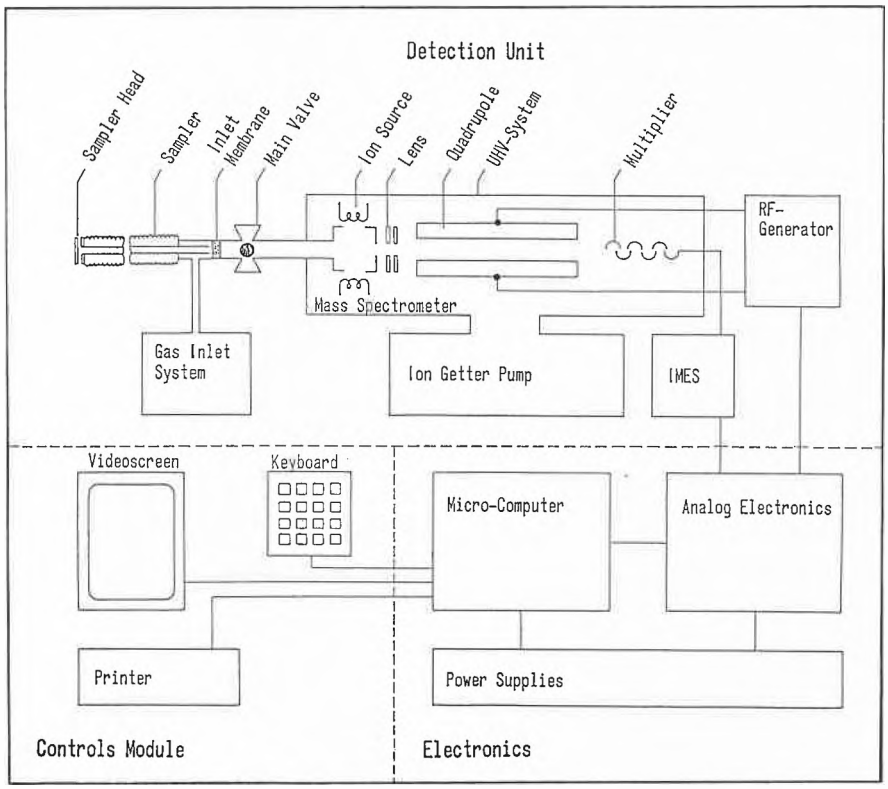


Fig. 12. Major components of the mobile environmental monitor (MEM), taken from the Bruker pamphlet.

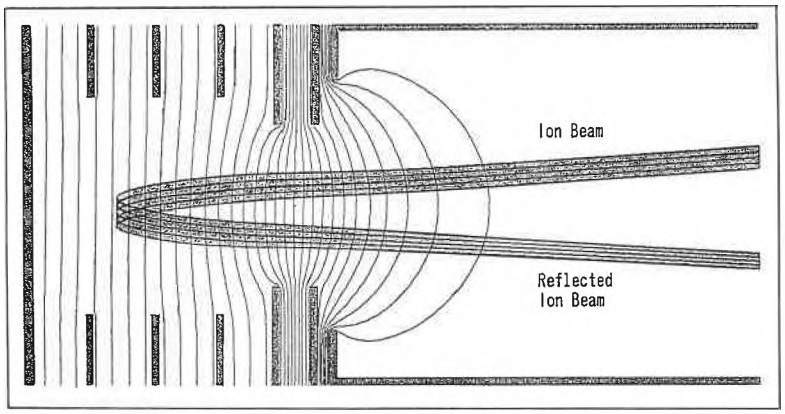


Fig. 13. Gridless ion reflector used in the TOF1 (taken from Bruker pamphlet).

Auditor I, a 650 amu quadrupole MS-based system designed for chemical process stream and environmental gas monitoring and control. The automated instrument provides continuous spectra, and has an alarm capability. Fiberoptic communications to a host computer allow the instant use of lab-developed protocols in field-installed systems.

Balzers exhibited the GAM 400 Gas Analysis Module, a compact MS system which can be set-up in a number of different configurations. It is used for on-site analysis of gases, such as residual gases, and for monitoring gas reactions, e.g. combustion processes. Depending on the configurations, it has a mass range between 1 and 200 (GAM 412 and GAM 415) and from 1 to 512 amu (GAM 445). Another product is the Process Gas Monitor PGM 407. As the GAM systems, it is based on a quadrupole MS and is designed for continuous surveillance of longlasting processes. Its mass range extends to 127 amu.

Ion mobility spectrometry (IMS) is gaining interest. It is a highly selective and sensitive instrumental method operating at atmospheric pressure. The analyte is ionized by radioactive radiation, usually from a ^{63}Ni source, similar to the principle used in electron capture detectors. At PITTCON'89 two firms, PCP, Inc. and Environmental Technology Group, Inc., exhibited appropriate instruments and at least another one, Scientech in Pullman, Washington, is offering ion mobility detectors for GC and SFC. PCP, Inc. introduced the PhemtoChem Model 100 GHT Ion Mobility Spectrometer (IMS, $ 50 000), which is capable of trace chemical detection operating at atmospheric pressure. It is configured for use with a GC capillary column (GC/IMS). Environmental Technology Group, Inc. introduced the automatic chemical agent detector alarm (ACADA), a portable military chemical warfare detection system ($ 30 000) which can also be used for environmental studies.

Tecan is a Swiss company with several subdivisions, such as Cavro (selling pipetter/diluter, pumps, dispenser, and robotic systems), Tecan U.S., Ltd. (robotic systems, radioimmuno assays, enzyme immuno assays), SLT Labinstruments (single and multiple readers, washers and dispensers), Tecan Envia (environmental air monitoring and industrial analytical product lines), and ELS (diffusion absorption LIDAR, energy response laser systems, fence line monitoring and remote sensing). Of interest were the several automated sample handling instruments, such as the RSP 8000, based on y,z robotic movements, which is capable of processing up to 2000 samples per hour. It is equipped with 8 syringe and 4 delivery stations. It costs $ 55 000 (without bar code reader) and additional $ 12 000 for the bar code reader. The RSP 5052 robotic sample processor has 2 independent arms and is equipped with 4 pumps (250 µL – 25 mL, depending on the pumping head) and costs $ 46 200, whereas the RSP 5051 brother instrument costs $ 30 000, but is equipped with only one arm. The RSP 5031 and RSP 5032 versions are designed for the small laboratories and cost $ 25 000 and 39 500, respectively. The RSP 5071 and RSP 5072 are designed for research laboratories in the pharmaceutical industry, and cost $ 45 000 and 55 000, respectively.

Applied Separations, Inc. featured the Spe-ed Wiz, an automated sample preparation device for solids, which can simultaneously process 30 samples.

Cluzeau Info Labo CIL exhibited an Oxygen Trap that eliminates O_2 from gases with a reduction factor of 2000. The instrument features a twin column trap which operates at 350 °C, and it includes a continuous reduction device, using H_2 as reducing agent.

CHEMetrics, Inc. introduced new kits for measuring levels of lead and copper in drinking water. These will enable water department or treatment facility personnel to accurately determine contaminent levels of these two elements either in the laboratory or in the field. The kit employs patented vacuum-sealed, self-filling ampules, first introduced 20 years ago, as a more efficient way to perform routine colorimetric water analysis. The kit conforms with the new MCLG (maximum contaminent level goals) and NPDWR (National Public Drinking Water Regulations) that were announced in the US Federal Register late last year, reducing the standard for lead and copper in drinking water from 20 to 5 ppb after treatment. Formerly, there was already a reduction from 50 to 20 ppb.

OSHA (Occupational Safety and Health Administration) announced recently new standards for exposure to toxic agents. This initiated some concern for monitoring toxic agents in many industries. Enmet Corporation offered appropriate safety equipment, such as gas and vapor detection instruments for industrial health and safety applications. The TG-Series of Monitoring Systems for Toxic Gases are based on a gas-membrane galvanic cell sensor. More protective limits of workplace exposure to 376 toxic substances had been announced January 19, 1989, in the US Federal Register, Part III, 29 CFR Part 1910, Air Contaminants; Finale Rule. The amended regulation covers 600 substances of which 428 were reviewed; of these limits were established for 164 new substances, more protective limits were adopted for 212 substances, and only 52 remained unchanged. This additional occupational health protection will be provided to approximately 4.5 million workers currently exposed to toxic substances. The cost is estimated to be $ 150.– per employee protected, or, less than 1% of sales for all affected sectors.

Kin-Tek Laboratories, Inc. offered a variety of Calibration and Gas Standards Generating Equipment and Permeation Tubes for more than 250 different compounds, among them many substances of interest in industrial hygiene, such as dimethyl sulfate (DMS), epichlorohydrin (ECH), and bis-2-chloroethyl ether (BCEE).

Ion selective electrodes (ISE), including glass (pH) electrodes, have been the most popular sensors up to now, and have been exhibited at PITTCON for many years. The interest for sensors is growing fast and there is an increasing number of companies offering different sensor systems. The most popular sensors exhibited at PITTCON '89 were obviously those based on fiberoptic principles. However, a number of other sensor types had been shown too.

Microsensor Systems Inc., a company founded by *Hank Wohltjen*, exhibited sensors based on surface acoustic wave principles.

Westinghouse Bio-Analytic Systems Company (WBAS) introduced a capacitive biosensor. The WBAS biosensors are solid state, microelectronic devices based on semiconductor techniques. Silicon wafers are metalized with aluminium, and then using photoetching technology, an interdigitated capacitor structure is formed. A series of passivation layers are added by chemical deposition. An analog to the target substance is covalently bonded to the surface. After curing and wire bonding, the antibody, a biological detector molecule, is added and the sensor encapsulated and assembled in a probe configuration. When

the analyte (free target substance) is added, the antibodies on the sensor surface are competively displaced. Since the sensor is designed to measure the dielectric properties of the outer layer on the sensor surface, an increase in the measured capacitance occurs when the antibody is removed from the surface. The increased capacitance is a measure of the target substance. Fig. 14 illustrates the operating principle and capacitance change during the sensor use. Principally, the sensor can be applied to continuous, on-line, and discrete measurement systems. The sensors come either with a self-contained, battery-operated instrument or a customized instrumentation which will meet the customer's requirements. The instrument can distinguish a 0.1 picofarad change in capacity, a signal usually 10 to 100 times smaller than the signal generated by the biological binding event. The biological activity can be influenced by physical and chemical parameters, such as ionic strength, pH, and temperature. To eliminate these effects a reference sensor is used. The microprocessor system produces then an output signal that is the ratio of the analyte and reference input.

MetriCor, a Corning Affiliate (50% shares) is active in the field of optical sensors. They offered temperature, pressure, and refractive index (RI) sensors based on RI measurements, and pH and oxygen sensors based on colorimetric principles. The sensor probes are constructed from single glass fibers with a 100 µm core. They are imbedded in 2 mm o.d. Kevlar (an E.I. Du Pont polyimide) reinforced cables. Many standard coupling devices commonly used in telecommunication may be combined with this setting making it a cheap and efficient sensor system. The probes are available in standard 8 and 30 m lengths but on request cables are available with extended lengths up to one mile. The RI sensor (see Fig. 15) operates in the RI range between 1.3200–1.4200 and 1.3700–1.4700, with a resolution of 0.0001 RI units and an accuracy of ±0.001 RI units. Light is supplied to the sensor assembly from a LED; it is transmitted along the fiberoptic cable to a cavity resonator in front of a reflectance surface. A capillary allows fluid to move through the light path in front of the reflector. The spectrum of the reflected light is modified by the refractive index of the fluid. This change is measured to obtain the refractive index of the fluid. The sensor assembly consists of a sensor probe, fiberoptic cable, mating connector which attaches the assembly to the instrument, and a personality key. The pH sensor operates on color changes of an indicator immobilized in a cellophane sheet mounted in a cavity at the front of the sensor. It has the most sensitive pH response in the range between pH 6 and 9.

For the sixth consecutive year, Digital networked the PITTCON convention hall, demonstrating the use of integrated laboratory automation. More than 75 labora-

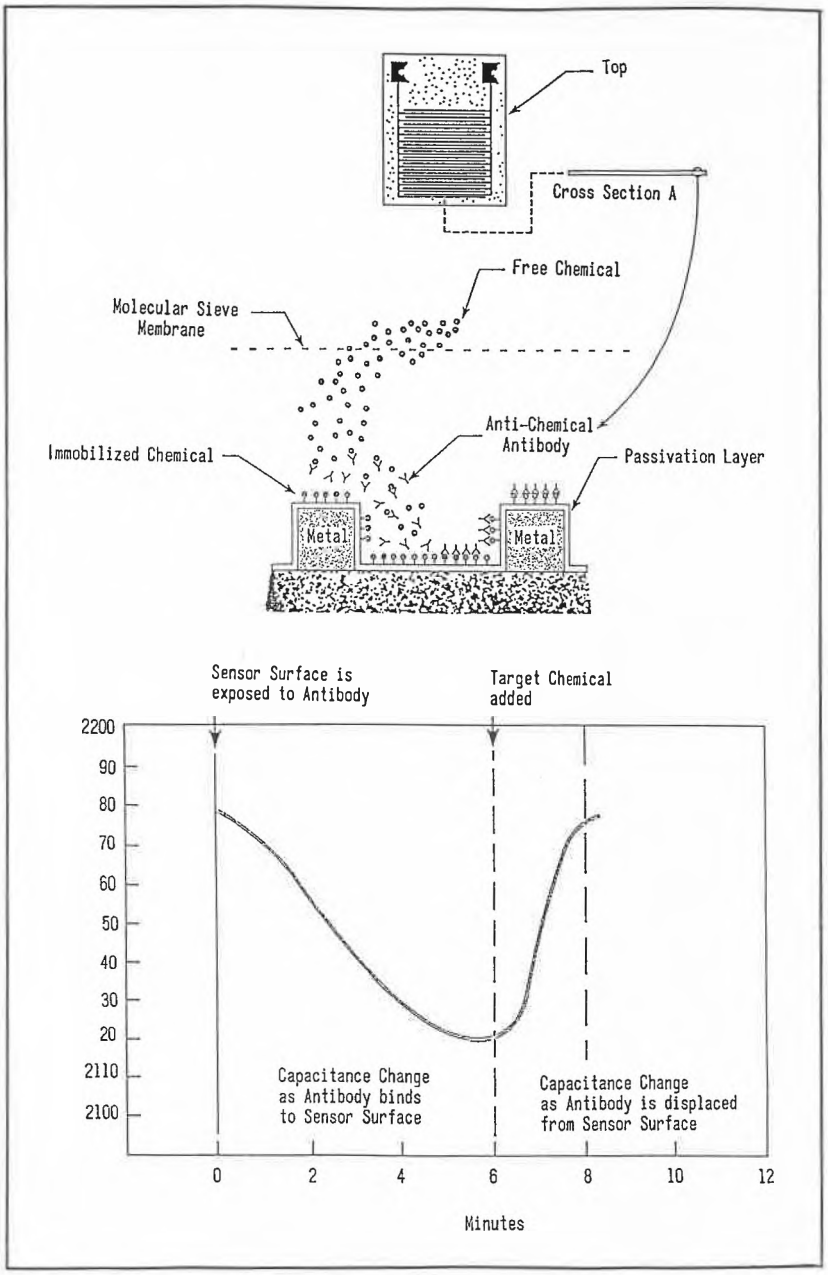


Fig. 14. Principle of WBAS capacitive biosensor. Above: Concept of the biosensor. – Below: Reversibility of antibody binding and change of capacitance (taken from Westinghouse Bio-Analytic Systems Company pamphlet).

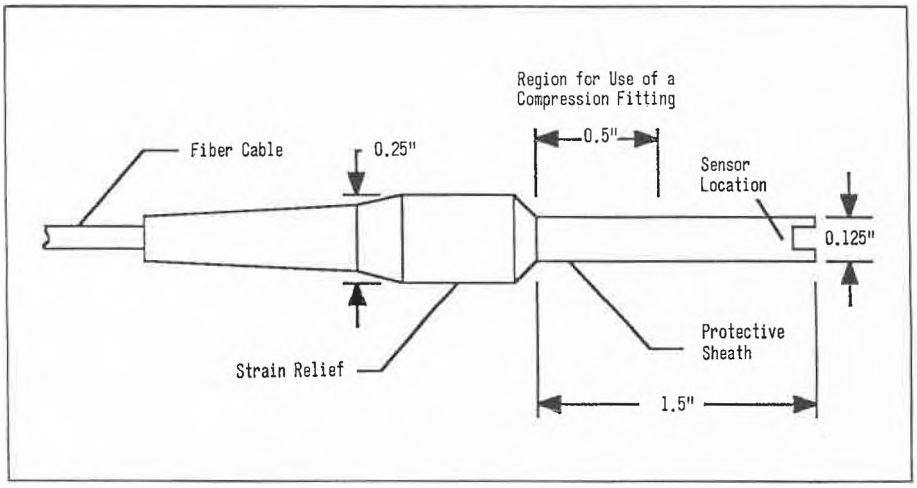


Fig. 15. Refractive index sensor probe from MetriCor (taken from MetriCor pamphlet).

tory applications from Ditigal, and more than 30 other vendors, were connected to a high-speed Ethernet local area network based on DECnet Software. Three major application areas are worth mentioning: research, computing in the analytical laboratory and the scientific office. The focus is on integration, shortening time to market for new products, and increasing product and information quality, as well as personal and organizational productivity. Highlighted applications were molecular modeling, molecular data bases, laboratory information management, instrument automation, real-time data acquisition, statistical analysis, presentation graphics, scientific information management, and scientific documentation preparation.

Digital chose «Windows into the Laboratory» as the theme for their booth demonstration. The demonstration included the recently introduced workstation systems. The topics were laboratory and scientific applications from Digital and its marketing partners. All applications were run within a new, distributed computing environment based on Digital's networking products, such as DECwindows, user-interface, and the Compound Document Architecture. These products were introduced in January, 1989, and were targeted to meet the needs of laboratory and science users for integrated laboratory computing at all levels, from the desktop to the supercomputer.

Year after year the Pittsburgh Conference has been an adventure and one should not leave the scene without some sort of a conclusion. In a way PITTCON always was a looking glass into the future. This year's impressions may be summarized in a few sentences. There is a general trend towards the analytical investigation of biomolecules. At the present time this is mainly done with HPLC and PAGE. But the days are near, when both techniques will be seriously challenged and complemented by the success of CE. In the last decade biosciences received cruicial support from analytical high-tech methods, such as HPLC and MS. The biosciences will further depend on analytical instrumentation, but the support will be achieved by even more sophisticated analytical technologies. On the other hand biology and biochemistry will increasingly influence instrumental analysis; they themselves will be part of the analytical high-tech. With more knowledge about molecular recognition and immobilization techniques a variety of specific sensing devices will be developed leading not only to all kinds of sensors but more importantly, to analytical sensor systems. We shall not be surprised, when the forthcoming PITTCONs in New York and Chicago will bring us more excitement from this side.

Mitteilungen der Schweizerischen Akademie der Technischen Wissenschaften (SATW)

Unter dem Vorsitz von Prof. Dr. *Ambros Speiser* fand am 17. März 1989 im Kursaal Bern die 8. Mitgliederversammlung der Schweizerischen Akademie der Technischen Wissenschaften (SATW) statt. Hierbei wurde die Schweizerische Vereinigung für Sensortechnik (SVS) als 40. Mitgliedgesellschaft in die Akademie aufgenommen. In den Vorstand wurden neu gewählt *Luc Tissot* (Le Locle), *Peter Knoblauch* (Genève) und Prof. *André Delessert* (als Vertreter des Bundes). Prof. *Speiser* wird die Akademie für weitere 3 Jahre präsidieren. Prof. *Leopold Pflug* (Lausanne) nimmt Einsitz in den Wissenschaftlichen Beirat. Verabschiedet wurden das Budget und das Arbeitsprogramm 1989/90.

Nobelpreisträger Dr. *Heinrich Rohrer* (IBM Forschungslaboratorium Rüschlikon) vertrat in einem anschliessenden Vortrag die Überzeugung, dass es mit einem Gleichgewicht von Grundlagenforschung und angewandter Forschung gelingen werde, einen erstklassigen Forschungsplatz Schweiz zu schaffen. Zur Förderung wissenschaftlicher Innovation seien Mut und Grosszügigkeit erforderlich. Gerade die Grundlagenforschung habe sich immer wieder als Wegbereiter neuer Technologien erwiesen. Prof. *Gunnar Hambraeus*, Präsident der Königlichen Schwedischen Akademie der Technischen Wissenschaften, Stockholm, skizzierte zum Abschluss der Veranstaltung Möglichkeiten, Grenzen und Randbedingungen der Akademiearbeit. Die Auslotung neuer Horizonte, Problemanalysen und die Ausarbeitung von Empfehlungen zuhanden politischer Entscheidungsträger, besonders bezüglich langfristiger und multidisziplinärer Abläufe, seien für Akademien gegebene Wirkungsfelder. *Hambraeus* empfahl eine breite Abstützung der Akademie in Staat und Gesellschaft und riet zu einer möglichst grossen inneren Unabhängigkeit.

Personalia

Geburtstage

Max Müller-Vonmoos, Dr., Titularprofessor für Röntgenographische Pulvermethoden an der ETH Zürich, feiert am 08.06.89 den 65. Geburtstag.

Albert Morgenthaler, Chemiker HTL, Basel, Mitglied des SChV, feiert am 30.05.89 den 60. Geburtstag.

Ernst Reber, Dr. rer. nat., Luzern, Mitglied des SChV, feiert am 23.05.89 den 60. Geburtstag.

Wolf Rottenberg, Dr. phil. II, Bern, Mitglied des SChV, feiert am 14.05.89 den 75. Geburtstag.

Gottfried Schmid, Chemiker HTL, Au-Wädenswil, Mitglied des SChV, feiert am 10.06.89 den 65. Geburtstag.

Paul Schönmann, Dr. phil., Basel, Mitglied des SChV, feiert am 10.05.89 den 80. Geburtstag.

Heinrich Schweizer, Dr. sc. techn., Wettswil am Albis, Mitglied des SChV, feiert am 07.06.89 den 70. Geburtstag.

Dionex
führend in
Ionenchromatographie
Henry A. Sarasin AG
4010 Basel, Telefon 061-23 52 10
Leserdienst Nr. 13

TWI
TECHNIKUM WINTERTHUR INGENIEURSCHULE
Auf den Beginn des Sommersemesters 1990 (Stellenantritt am 16. April 1990) ist am Technikum Winterthur Ingenieurschule eine
HAUPTLEHRER-STELLE FÜR CHEMIE
infolge Pensionierung des bisherigen Stelleninhabers wieder zu besetzen. Die Stundenverpflichtung beträgt für ein volles Pensum 22 Wochenstunden. Das Lehrpensum umfasst Analytische Chemie und Instrumentalanalytik (Theorie und Praktikum), sowie Chemieunterricht an den technischen Abteilungen.
Interessentinnen und Interessenten mit abgeschlossener Hochschulausbildung und mehrjähriger erfolgreicher Praxis, die Freude haben, in Zusammenarbeit mit Kollegen einen modernen Unterricht aufzubauen, sind gebeten, die Bewerbungsunterlagen beim Direktionssekretariat unter folgender Adresse anzufordern:
Technikum Winterthur Ingenieurschule, Direktion, Hauptlehrerstelle für CHEMIE, Postfach 805, 8401 Winterthur. Auskunft erhalten Sie unter Telefon 052 82 62 04. Die Bewerbungen sind der Schulleitung bis zum 31. Mai 1989 an die gleiche Adresse einzureichen.
Der Direktor des Technikums
Bruno Widmer
Leserdienst Nr. 14

Die INTERKANTONALE KONTROLLSTELLE FÜR HEILMITTEL sucht

APOTHEKER, CHEMIKER oder NATURWISSENSCHAFTLER

zur Besetzung einer Stelle in der HERSTELLUNGSKONTROLLE.

AUFGABEN:
Bearbeitung von Fragen der Herstellungskontrolle von Arzneimitteln auf nationaler und internationaler Ebene, Inspektion von pharmazeutischen Fabrikationsbetrieben, Inspektoren-Ausbildung, Mitwirkung an nationalen und internationalen Tagungen.

ANFORDERUNGEN:
Abgeschlossenes Hochschulstudium sowie Industrieerfahrung.
Sprachen: gute Kenntnisse einer zweiten Landessprache und Englisch.

EINTRITT:
Nach Vereinbarung.

GEBOTEN WERDEN:
Fortschrittliche Arbeits- und Besoldungsbedingungen, Pensionskasse, gleitende Arbeitszeit.

Interessenten werden gebeten, ihre Bewerbung mit Lebenslauf, Zeugniskopien und Foto zu richten an die INTERKANTONALE KONTROLLSTELLE FÜR HEILMITTEL, Personalabteilung, Erlachstrasse 8, 3012 Bern.

Leserdienst Nr. 15

ROTAMESSER
mit Vielfachlichtschranke

○ *ab 0,025 l/h H_2O und 0,1 l/h Luft*
○ *mit elektronischer Linearisierung*

Wir senden Ihnen gerne detaillierte Unterlagen

ZIMMERLI MESSTECHNIK AG
Schlossgasse 10 4125 Riehen
061 - 67 54 54
Telex 965 135 Telefax 061 / 67 35 62

Leserdienst Nr. 16

Gratis-Unterlagen Probenummern Bestellungen

- Kennen Sie die Vorteile als Mitglied beim Schweizerischen Chemiker-Verband? Mit nebenstehendem Talon können Sie unverbindlich die Unterlagen zur Information anfordern.
- Probenummer, Jahresabonnement, Einzelnummer, Einbanddecken, Jahreseinbände und frühere Jahrgänge der renommierten Fachzeitschrift CHIMIA können Sie mit nebenstehendem Talon bestellen.

Talon ausfüllen, ausschneiden und an untenstehende Adresse senden

CHIMIA-Abodienst
Postfach 124, CH–4010 Basel
Tel. (061) 76 60 60, Telefax: (061) 76 92 26

SChV, Schweiz. Chemiker-Verband

☐ Bitte unverbindlich um Unterlagen für die Mitgliedschaft

CHIMIA

☐ **Probenummer,** kostenlos, mit CHIMIA-Prospekt

Jahresabonnement für 1989

☐ Schweiz: Fr. 140.– inkl. Porto ☐ Ausland: Fr. 152.– inkl. Porto
☐ Luftpostzuschlag: Fr. 60.–

Einzelnummer

☐ Schweiz: Fr. 18.– inkl. Porto ☐ Ausland: Fr. 23.– inkl. Porto

Einbanddecken

☐ in Plastic, mit Halterung: Fr. 21.– inkl. Porto CH
☐ in Leinen, ohne Halterung: Fr. 29.– inkl. Porto CH

Jahreseinbände

☐ in Leinen, Inhalt angeliefert: Fr. 87.– inkl. Porto CH

Frühere Jahrgänge

	ungebunden	gebunden
☐ 1986:	Fr. 165.– inkl. Porto CH	Fr. 238.– inkl. Porto CH
☐ 1987:	Fr. 165.– inkl. Porto CH	Fr. 238.– inkl. Porto CH
☐ 1988:	Fr. 165.– inkl. Porto CH	Fr. 238.– inkl. Porto CH

Name/Firma: _____

Vorname: _____

Strasse: _____

PLZ Ort: _____

ERWEITERTES EDITORIAL

TOPICAL COMMENTARY

Chimia 43 (1989) 116–117
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Haben die Chemiker die Werkstoffe des Bauwesens vernachlässigt?

Folker H. Wittmann*

Folker H. Wittmann: Geboren 1936 in Karlsruhe, Baden-Württemberg. Studium der Physik an den Universitäten Karlsruhe und München; 1966 Promotion zum Dr. rer. nat. an der Technischen Universität München. Danach wissenschaftlicher Mitarbeiter und Leiter der Abteilung für Werkstoffphysik am Institut für Massivbau (Prof. Hubert Rüsch) der Technischen Universität München; 1969 Habilitation für das Fach Werkstoffphysik. 1976–1980 ordentlicher Professor für Werkstoffe im Bauwesen an der Technischen Universität Delft, Niederlande. 1980–1988 ordentlicher Professor für Werkstoffkunde im Bauwesen an der ETH Lausanne und seit April 1988 ordentlicher Professor für Materialwissenschaften an der ETH Zürich. – Seit 1979 erster Vorsitzender des Wissenschaftlich-Technischen Arbeitskreises für Denkmalpflege und Bauwerksanierung (WTA). Beratender Professor der Tongji-Universität in Shanghai und der Tsinghua-Universität in Peking. Fellow of the American Ceramic Society.

Wenn zwei Männer am Strassenrand Zement und Sand mit der Schaufel im Verhältnis 1:5 mischen und dann mit der Giesskanne soviel Wasser zugeben, bis ein gerade noch fliessfähiger Brei entsteht, so haben sie damit unter Umständen einen durchaus brauchbaren Beton hergestellt. Wenn das so einfach ist, wozu bräuchte man denn noch die Chemie? Ist ein solcher «low-technology»-Werkstoff, der nur ein paar Rappen pro Kilogramm kosten darf, nicht beim erfahrenen Bauarbeiter in besseren Händen? Diese Frage sei erlaubt. Eine Antwort will überlegt sein, und wir sollten zuvor einige typische Anwendungsbeispiele betrachten – nicht ohne die wirtschaftliche Bedeutung ausser acht zu lassen.

In der Schweiz werden derzeit pro Jahr etwa 32 Millionen Tonnen Beton hergestellt. Pro Einwohner entspricht dies ungefähr 5 Tonnen oder 2 Kubikmeter. Für diese Menge Frischbeton wird pro Jahr ein Betrag von ungefähr 5 Milliarden Franken ausgegeben. Dies sind lediglich die Kosten für den Frischbeton. Berücksichtigt man noch den Aufwand für Schalung, Verdichten und Nachbehandlung, so wird daraus – bevor das fertige Bauteil abgeliefert wird – ein Vielfaches. Welcher der heute so vielgepriesenen Werkstoffe der Gegenwart oder der Zukunft kann sich denn daran messen?

Lange Zeit waren auch Fachleute davon überzeugt, dass Beton ein Werkstoff für die Ewigkeit sei und kaum zusätzliche Ausgaben für Unterhalt und Instandsetzen verursache. Spätestens die spektakulären Schadensfälle der letzten Jahre, die auch einer breiten Öffentlichkeit durch die Massenmedien (nicht immer gerade sachlich) präsentiert wurden, haben uns eines Besseren belehrt. Nach Schätzungen werden heute für die Erhaltung der bestehenden Bausubstanz in der Schweiz mindestens 5 Milliarden Franken pro Jahr ausgegeben. Ist diese riesige Summe wirklich notwendig oder könnte sie durch innovative Massnahmen drastisch reduziert werden?

Aus den wenigen hier zitierten Zahlen können wir zumindest zweierlei ableiten: Beton, heute der weitaus wichtigste Werkstoff des Bauwesens, hat eine überragende volkswirtschaftliche Bedeutung, und für Unterhalt sowie Instandsetzen werden Jahr für Jahr bedeutende Geldbeträge ausgegeben, die vielleicht sonst für sinnvollere Aufgaben zur Verfügung stünden. Der Markt sollte also hinreichend interessant sein, um gezielte Anstrengungen in Forschung und Entwicklung zu rechtfertigen. Durch spezielle Zusatzmittel sollte es gelingen, bereits den Frischbeton gezielt so zu modifizieren, dass er für die jeweils spezifischen Anwendungen auch unter extremen Bedingungen zuverlässig eingesetzt werden kann. Darüber hinaus müsste das weite Gebiet der vorbeugenden, zumeist oberflächentechnologischen Massnahmen und der Technologie der Instandsetzung besser erkundet werden. Hier stehen wir erst am Anfang einer jetzt rascher gewordenen Entwicklung, bei der die Chemie gewiss eine Schlüsselrolle spielen wird. Mehr oder weniger willkürlich ausgewählte Beispiele mögen dies illustrieren.

Für manche ist Beton das Sinnbild für die industrielle Zerstörung unserer Umwelt. Dabei wird völlig ausser acht gelassen, welche Funktion dem Beton heute der Entsorgung im weitesten Sinne zuwächst. Schon bei der Herstellung des Zements können beispielsweise alte Autoreifen oder asbesthaltige Materialien verwendet beziehungsweise unschädlich gemacht werden. Durch angewandte chemische Forschung lässt sich dieser begrüssenswerte Beitrag zum Umweltschutz noch wesentlich erweitern, wenn nur sichergestellt werden kann, dass die Qualität des Zements somit nicht schlechter wird. Jüngst haben Versuche begonnen, aus unterschiedlich zusammengesetztem Abfall und selbst aus Hausmüll Zuschlagstoffe für die Betonherstellung zu fertigen. Wenn man bedenkt, wie komplex die chemischen Reaktionen sind, die bei der Erhärtung von Beton ablaufen, dann erkennt man unmittelbar, dass die Lösung

* *Korrespondenz:* Prof. Dr. F. H. Wittmann
Institut für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
ETH-Hönggerberg
CH-8093 Zürich

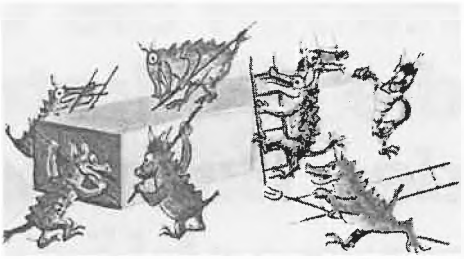
solcher Probleme für die Betontechnologie alles andere als trivial ist. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang noch die Verwendung von Flugasche zur Betonherstellung. Die sich in den meisten Industrieländern beim Reinigen von Abgasen in grossen Mengen anhäufende Flugasche würde sonst bald zu einer erheblichen Belastung für die Umwelt werden.

Beton wird in der Regel nach seiner Druckfestigkeit klassifiziert – ein Kriterium, dem ohne allzu grosse Mühe Genüge getan wird. Die eingangs erwähnten zwei Männer können, ohne irgendwas von Chemie zu verstehen, Beton mit einer Druckfestigkeit von 30 N/mm² herstellen.

«Wir brauchen keine Chemiker. Wir wissen selbst, wie guter Beton hergestellt wird.»

In einem Bauteil wird aber dann vom Beton viel mehr verlangt. Er muss unter Umständen frostbeständig oder abriebfest oder chemisch resistent sein, er muss eine hinreichende Bruchzähigkeit aufweisen, er sollte nicht mehr als eine kritische Menge Wasser aus seiner Umgebung aufnehmen. Die Liste solcher Anforderungen könnte nach Belieben erweitert werden. Heute wird der vielseitige Leistungskatalog im Rahmen des «performance concepts» definiert. Die geforderten Eigenschaften können in vielen Fällen nur unter Verwendung von raffiniert aufeinander abgestimmten Betonzusatzmitteln erreicht werden. An welchen Hochschulen wird aber die komplizierte Chemie der Betonzusatzmittel als ein Forschungsschwerpunkt betrieben?

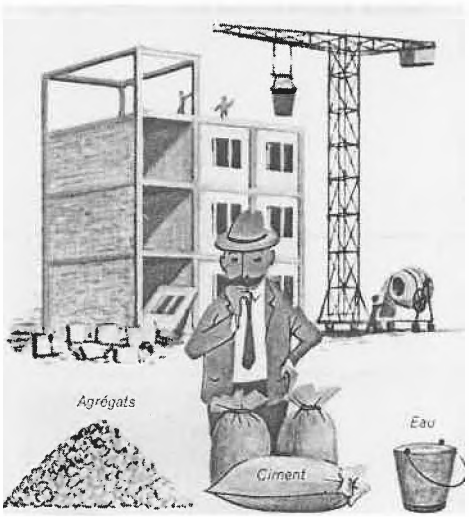
Ein krasses Beispiel für das Spannungsfeld zwischen Chemie einerseits und der Technologie der Werkstoffe des Bauwesens anderseits ist die Baudenkmalpflege. Hier fordern die Puristen: «An mein Objekt kommt keine Chemie!» Es wird ein scheinbarer Gegensatz zwischen den «reinen» Werkstoffen wie Kalk und den «chemischen», also fraglos gefährlichen, mit viel Engagement hergestellt. Am besten ist es danach, wenn der Kalk – um bei diesem Exempel zu bleiben – noch nach mittelalterlichen Methoden hergestellt, d.h. mit Holz gebrannt wurde. Dabei wird freilich nicht berücksichtigt, dass bereits das Erhärten des reinen Kalks eine chemische Reaktion ist und dass Kalk im Mittelalter, wie auch schon lange davor, in aller Regel mit den damaligen «Betonzusatzmitteln», nämlich unter anderem Kasein, tierisches Blut und Eiweiss, vermischt wurde. Hier müssen ideologische Krusten aufgeweicht und die dafür Verantwortlichen durch geduldige Aufklärungsarbeit davon überzeugt werden, dass die Chemie einiges besser bewältigen kann als die Alchemie. Mit den besten Vorsätzen werden sonst auch fürderhin baugeschichtlich und kunsthistorisch wertvolle Objekte zugrunde saniert.



«Die haben nur auf die Druckfestigkeit geachtet, deshalb schmeckt uns der Beton so gut.»

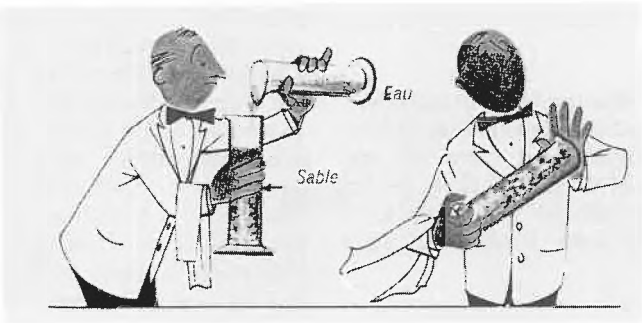
Beton ist ein poröser Werkstoff. Auch bei guter Verdichtung nach dem Einbringen in die Schalung bleiben grössenordnungsmässig 10% Poren im erhärteten Beton. Dem Laien fällt es manchmal schwer, sich vorzustellen, dass in 1 m³ Beton sich ein Volumen von etwa 100 L zum Teil mit Wasser gefüllter Poren befindet. Durch dieses zusammenhängende Porensystem können gasförmige und flüssige aggressive Substanzen ins Innere des Werkstoffs eindringen. In vielen Fällen und insbesondere in aggressiver Umgebung kann also ein Betonbauteil langfristig nur dann beständig sein, wenn die Oberfläche schützend behandelt wurde. Die Oberflächentechnologie des Betons steht aber erst in ihren Anfängen. Gewöhnlich unterscheidet man drei Schutzmassnahmen: Imprägnieren, Versiegeln und Beschichten. Das Wasser in den Poren des jungen Betons hat einen pH-Wert von etwa 12.5. Wie verhalten sich die aufgebrachten Substanzen in diesem basischen Milieu? Wie lange kann das notwendige Haftvermögen gewährleistet werden, wenn man berücksichtigt, dass das Porenwasser beispielsweise durch Temperatureinflüsse an die Grenzfläche getrieben werden kann? Viele andere, nicht befriedigend gelöste Probleme können ohne Mühe in diesem Zusammenhang aufgelistet werden.

Mit den erwähnten Beispielen sollte verdeutlicht werden, dass viele offene Fragen im Zusammenhang mit der Technologie und der Dauerhaftigkeit der Werkstoffe im Bauwesen dringend beantwortet werden müssen. Die wirtschaftliche Bedeutung und die Sorge um die Erhaltung wesentlicher Kulturgüter sind immens gross. Eine weite Domäne wurde von der angewandten Chemie vielleicht nicht gerade brach liegengelassen, aber doch auch nicht mit dem erforderlichen Nachdruck bearbeitet.



«Wie muss ich den Beton nur zusammensetzen und schützen, damit er den aggressiven Bestien standhält?»

Man darf jedoch nicht meinen, diese Situation könne von heute auf morgen grundlegend geändert werden. Manch ein junger Chemiker, der sich in ein Gebiet einarbeiten soll, in dem noch weitgehend Empirie vorherrscht, wird bald enttäuscht eine andere Tätigkeit suchen. Der Satz «Wo Tauben sind, da fliegen Tauben zu» gilt auch hier. Es müssen erst überkritische attraktive Forschungszentren geschaffen werden. Da es sich hierbei eindeutig um ein öffentliches Interesse handelt, können die daraus resultierenden finanziellen Belastungen und auch die Verantwortung nicht einseitig der einschlägigen Industrie zugeschoben werden. Vielmehr müssen Initiative und Unterstützung vom Staat erwartet werden.



«Phantastisch, was wir Chemiker mit einem so alten Werkstoff noch anfangen können.»

(Die Zeichnungen sind entnommen aus: Robert L'Hermite, *au pied du mur*, Société de diffusion des techniques du bâtiment et des travaux publics, Paris (1969)).

Chimia 43 (1989) 118–123
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Was macht moderne Baustoffchemie mit Beton?**

Theodor A. Bürge*

The use of high-range water reducers (HRWR) to improve the concrete characteristics has many advantages for the manufacture of concrete. The achievable improvements, from reduction of noise pollution to increases in early and final strength, savings in cement and energy for transport, compaction and steam curing, are so manifold that a skilful combination and exploitation of the possibilities can in every case enable an economic and qualitative improvement in concrete production. – A new superplasticizer (HRWR) based on a highly concentrated aqueous solution of low viscosity of melamine/aldehyde resins is obtained by reacting to a precondensate in a first step melamine and an aldehyde in an alkaline medium and in the presence of water together with at least one compound, selected from the group, consisting of an alkali metal sulfite, an alkaline earth metal sulfite, an amino sulfonic acid, an amino carboxylic acid, a hydroxy carboxylic acid, a hydroxy carboxylic acid lactone, and a polyhydroxy carboxylic acid lactone, reacting then the thus obtained mixture in a second step with at least one compound, selected from the group, consisting of an amino carboxylic acid, a carboxylic acid, a hydroxy carboxylic acid, a hydroxy carboxylic acid lactone, a sulfamic acid, an amino sulfonic acid, a polyhydroxy carboxylic acid, and a polyhydroxy carboxylic acid lactone, and then making alkaline the obtained resin solution by adding at least one basic compound. Sikament® from Sika is such a type of superplasticizer. Widely available and accepted by engineers and designers, Sikament® has been choosen for the production of the concrete segments for lining the «Channel Tunnels» between France and Great Britian.

Theodor A. Bürge: Geboren 1936 in Wädenswil, Kanton Zürich. Ausbildung zum Chemielaboranten am Institut für Technische Physik der ETH Zürich, Abteilung für industrielle Forschung (AFIF). Studium am Technikum Winterthur Ingenieurschule; Abschlussdiplom Chemiker HTL. Zwei Jahre Fachhörer an der ETH Zürich: Organische Chemie, Technische Chemie (Kunststoffe, Laboratoriumstechnik). Zwei Jahre Studium am Institut für Angewandte Psychologie in Zürich; Abschlussdiplom. Absolvent diverser Kurse am International Management Institute (IMI) in Genève. – Als Direktor der Sika AG, Zürich, zuständig für Forschung und Entwicklung im Bereich von Zusatzmitteln zu Zement und zementbasierten Produkten. – Mitglied in mehreren ausländischen Fachverbänden (American Concrete Institute, American Ceramic Society, Concrete Society of UK), Board Member of the European Federation for Concrete Admixtures Associations (EFCA).

«Betonchemie»

Der Baustoff Beton ist bekanntlich eine Mischung aus Zuschlagstoff, Zement und Wasser. Der Zuschlagstoff kann als Gerüst des Betons angesehen werden; der Zement, mit Wasser vermengt, bildet als Zementleim und später als Zementstein den Verbindungsstoff (Fig. 1).

Das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Zement wird Wasser/Zement-Faktor (W/Z) genannt. Dieser Faktor beeinflusst, vereinfacht ausgedrückt, alle Eigenschaften des frischen wie auch des erhärteten Betons. Natürlich hängen die Eigenschaften eines Betons auch von den Zuschlagstoffen ab. Die Qualität des Zementleims jedoch bestimmt hauptsächlich die Verarbeitbarkeit, die Festigkeit, Dichtigkeit und Dauerhaftigkeit eines Betons. Die Zusammenhänge sind schematisch in Fig. 2 verdeutlicht.

Die Betontechnologie wird vor allem durch die Begriffe Verarbeitbarkeit und Festigkeit geprägt. Hauptanforderung an den frischen Beton ist eine *Konsistenz*, die erlaubt, ihn mit möglichst geringem Aufwand möglichst vollständig zu verdichten, d.h. der Beton sollte *optimal verarbeitbar* sein. Hauptanforderung an den erhärteten Beton ist eine bestimmte Druckfestigkeit, die bei möglichst geringem Aufwand möglichst hoch sein soll, d.h. der Beton muss eine *ausreichende Druckfestigkeit* aufweisen. Eine weitere Anforderung an den erhärteten Beton ist die *Widerstandsfähigkeit* gegenüber Umwelteinflüssen wie Frost/Tau-Wechsel und Tausalze, d.h. der Beton muss *dauerhaft beständig* sein.

Zwischen Konsistenz, Festigkeit und Dauerhaftigkeit schwelt ein Interessenkonflikt. Der Bauunternehmer ist an einem geschmeidigen, gut verarbeitbaren

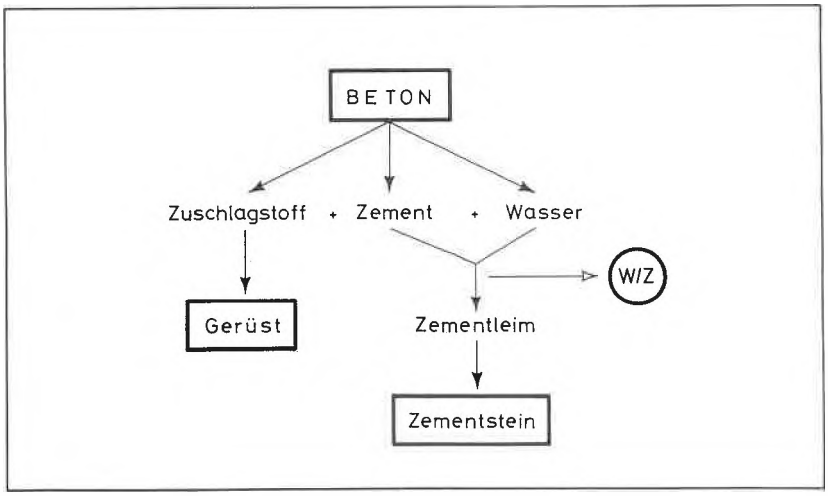


Fig. 1. Herkömmlicher Aufbau des Betons.

* *Korrespondenz:* T. A. Bürge
Forschung und Entwicklung
Sika AG
Tüffenwies 16–22
CH–8048 Zürich

** Nach einem Vortrag bei der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in Zürich am 14. April 1989.

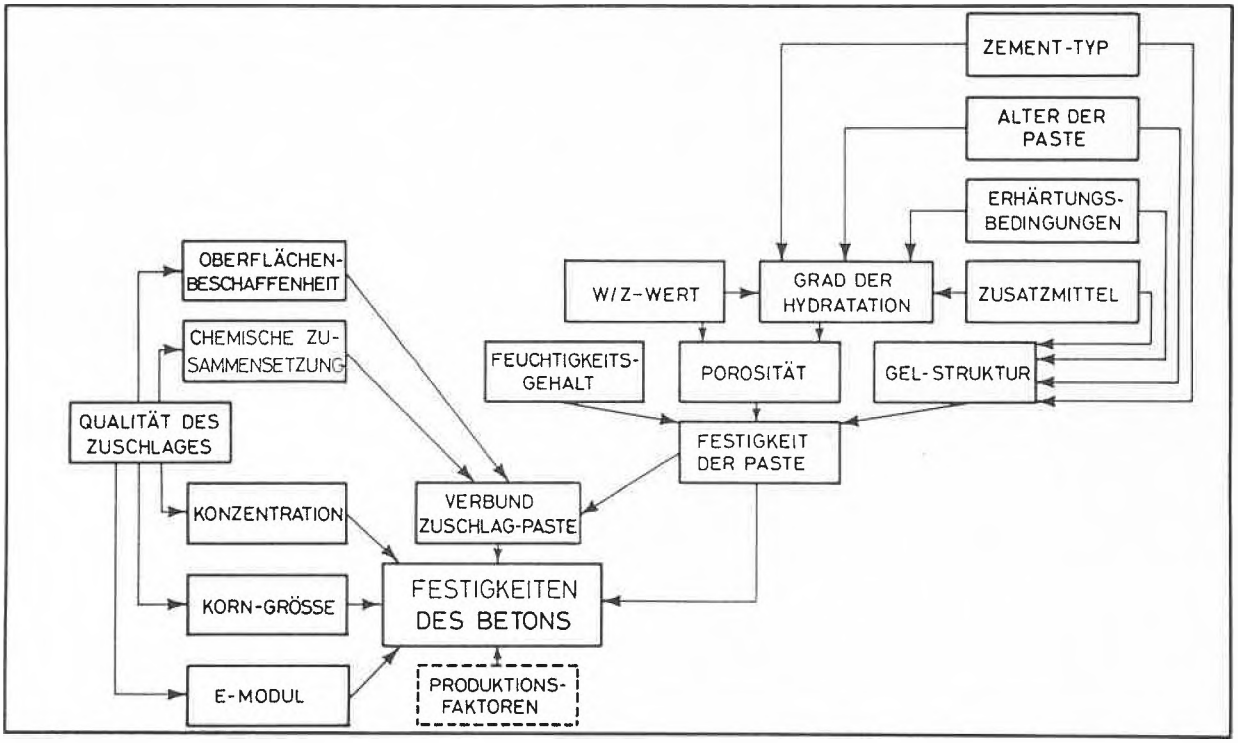


Fig. 2. Einflüsse auf die Betonfestigkeiten.

Beton interessiert, der Ingenieur und die Bauherrschaft an einem Beton von hoher Festigkeit und Dauerhaftigkeit. Diese Wünsche münden zunächst in der Forderung nach mehr bzw. weniger Anmachwasser und wären unvereinbar, wenn es nicht die Möglichkeiten der *gezielten Verbesserung des Betons durch die Verwendung von Zusatzmitteln* gäbe.

Das grundlegende Gesetz der Betontechnologie lautet: Die Eigenschaften eines Betons hängen in der ersten Grössenordnung ausschliesslich vom Wasser/Zement-Faktor ab. Je kleiner der Wasser/Zement-Faktor, desto besser die Eigenschaften (bei gut verdichteten normalen Betonmischungen). Diese Regel hat der Amerikaner *D. A. Abrams* schon 1918 aufgestellt («Abrams' Law»). Sie besagt, dass die Abnahme der Festigkeit mit steigendem Wasser/Zement-Faktor einer logarithmischen Funktion entspricht: Wenn man Festigkeit und Wasser/Zement-Faktor in ein halblogarithmisches Koordinatensystem einträgt, so liegen die Werte auf einer Geraden (Fig. 3).

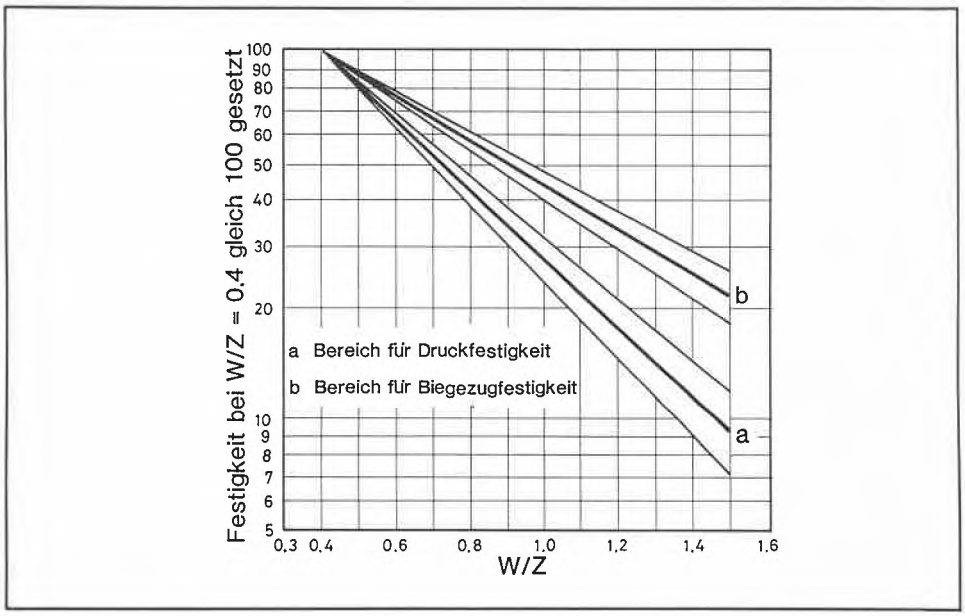


Fig. 3. Festigkeiten von Beton als Funktion des Wasser/Zement-Faktors (W/Z).

Betonzusatzmittel werden immer häufiger bei der Betonherstellung verwendet, denn viele erwünschte Betoneigenschaften können ohne Zusatzmittel gar nicht erreicht werden. Sie entwickeln sich deshalb immer mehr zu notwendigen Betonbestandteilen.

Betonverflüssiger (BV) und *Hochleistungsbetonverflüssiger* (HBV) sind Zusatzmittel, welche durch ihr Dispergiervermögen die Verarbeitbarkeit des Betons auch bei geringerem Wasserzusatz verbessern. Sie unterscheiden sich aber in der chemischen Zusammensetzung und auch in der Wirkungsweise.

Als Beispiel sollen hier nur die Hochleistungsverflüssiger auf Basis von wasserlöslichen Amino-*s*-triazinharzen betrachtet werden. Aus einer deutschen Patentschrift[1] ist bekannt, dass sich durch Zusatz von sulfit- oder sulfonat-modifizierten Harzen auf der Basis eines Amino-*s*-triazins mit mindestens zwei NH_2-Gruppen die Güteeigenschaften von Baustoffen aus anorganischen Bindemitteln verbessern lassen. Diese Harze weisen jedoch erhebliche Nachteile auf, welche in einer späteren Patentschrift[2] zum Teil aufgeführt wurden. So sind beispielsweise Lösungen niedriger Viskosität auf der Basis eines Amino-*s*-triazinharzes nur mit einem Feststoffgehalt bis zu 20 Gew.-% herstellbar.

Ein anderes Patent[3] beschreibt neben der Herstellung konventioneller sulfit-modifizierter Melamin-Formaldehyd-Harze auch ein Verfahren zur Herstellung höher konzentrierter Lösungen von Polykondensationsprodukten, bei welchen anstelle des Melamins *N*-sulfonierte Melamine (wie z. B. *N*-monosulfoniertes Acetoguanamin

oder Benzoguanamin) verwendet werden. Diese Sulfonsäurederivate müssen aber zuerst synthetisiert und isoliert werden. Sie sind daher relativ schwer zugänglich und haben in der Praxis keine Anwendung gefunden.

Bei den bekannten Verfahren werden zur Einstellung des für die Polykondensation erforderlichen pH-Werts < 4.5 Mineralsäuren benutzt. Bei Verwendung von Salzsäure wäre Korrosionsgefahr (durch $Cl^{\ominus}$), bei der von Phosphorsäure eine starke Abbindeverzögerung zu erwarten. In der Praxis wird deshalb immer mit Schwefelsäure gearbeitet. Dies hat zur Folge, dass die im Endprodukt enthaltenen Sulfate abgetrennt werden müssen. Zweckmässigerweise geschieht dies durch Auskristallisieren bei tiefer Temperatur und Abtrennen nach üblichen Methoden. Dennoch verhindern restliche Anteile von Sulfat im Endprodukt die Mischbarkeit mit z. B. Calciumsalzen der Ligninsulfonsäure oder von Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Polykondensaten, weil dadurch unlösliches Calciumsulfat ausgefällt wird.

In anderen Publikationen wurde vorgeschlagen, das Melamin im Gemisch mit bis zu 40 Mol-% Harnstoff zu verwenden, um zu niederviskosen Lösungen zu gelangen. Dies setzt allerdings voraus, dass die Kondensation in einem zeitraubenden, mehrstufigen Verfahren durchgeführt wird.

Wasserlösliche Melamin-Formaldehyd-Harze lassen sich gemäss dem Schema in Fig. 4 dadurch herstellen, dass man Melamin (**1**) in einer ersten Stufe bei pH-Werten zwischen 9 und 12 mit Formaldehyd und Alkalimetallsulfit bei Temperaturen von 70–90 °C zu einem Vorkondensat umsetzt, das aus einem Gemisch partiell sulfonierter Verbindungen vom Typ **2** besteht. Der Hydroxymethylierungsgrad hängt vom Molverhältnis der Edukte ab. In einer zweiten Stufe erfolgt dann in Gegenwart von Mineralsäuren bei pH-Werten zwischen 1.5 und 4.5 und bei Temperaturen zwischen 40 °C und 60 °C die eigentliche Polykondensation zum Produkt vom Typ **3**, welches dann zur Erhöhung der Lagerstabilität in einer dritten Stufe noch ein bis zwei Stunden bei pH-Werten von 8 und 9 auf einer Temperatur von 80–90 °C gehalten wird.

Die so hergestellten Harzlösungen haben je nach den in Reaktionsstufe 2 gewählten Bedingungen verschiedene Viskositäten, die ihre Gebrauchseigenschaften bestimmen. So lassen sich z. B. unter milden Bedingungen Harzlösungen mit einem Feststoffgehalt von 40% und einem Viskositätsbereich von 500–1000 Centipoise (1 P = 0.1 Pa·s) herstellen. Die für den Einsatz solcher Harze in Baustoffen störenden hohen Viskositäten kommen gewöhnlich dadurch zustande, dass die im Harz gebundenen Hydroxymethylgruppen noch zusätzlich unerwünschte Vernetzungsreaktionen eingehen können.

Die Herstellung hochkonzentrierter, niedrigviskoser, wässriger Lösungen von

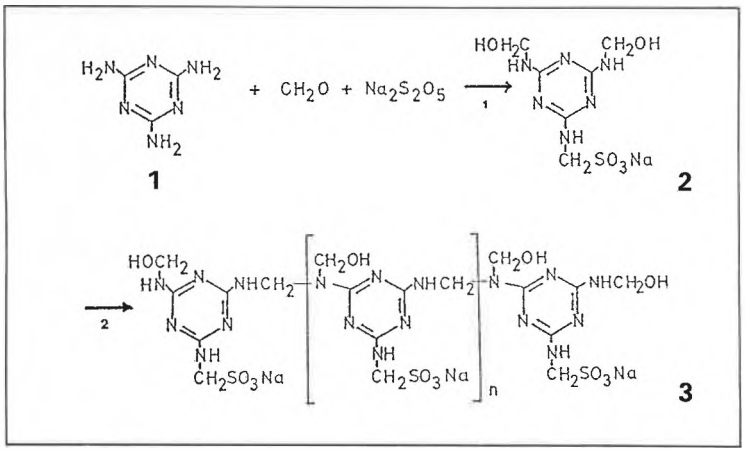


*Fig. 4. Zweistufige Harz-Herstellung aus Melamin (***1***) und Formaldehyd.*

N-modifizierten Melamin/Aldehyd-Harzen ist dadurch möglich, dass man in einem ersten Schritt Melamin mit einer organischen Säure und anschliessend mit wenigstens einem Lacton oder einem organischen Säureanhydrid in Gegenwart von Wasser umsetzt und dann das Reaktionsgemisch alkalisch stellt, in einem zweiten Schritt die so hergestellte *N*-Monoacylmelamin-Verbindung mit einem Aldehyd zu einem Vorkondensat umsetzt, das erhaltene Gemisch in einem dritten Schritt mit wenigstens einer weiteren Verbindung (Aminocarbonsäure, Aminodicarbonsäure, Carbonsäure, Hydroxycarbonsäure, Hydroxycarbonsäurelacton, Sulfaminsäure, Aminosulfonsäure, Polyhydroxycarbonsäurelacton, Polyhydroxycarbonsäure) und einer Mineralsäure umsetzt und schliesslich die Harzlösung durch Zugabe von wenigstens einer basischen Verbindung alkalisch stellt.

Bei diesem Verfahren wird im zweiten Schritt bei Temperaturen von 75–100 °C gearbeitet. Unterhalb 75 °C löst sich im allgemeinen das Melamin, z. B. im Wasser, schlecht. Wird bei höheren Temperaturen gearbeitet, so läuft die exotherme Reaktion in der Regel so rasch ab, dass unlösliche Harze entstehen können.

Die im dritten Schritt verwendeten Säuren dienen als Modifikatoren, welche im allgemeinen fähig sind, mit einem Teil der für die zusätzliche Vernetzung verantwortlichen Hydroxymethyl- und Aminogruppen zu reagieren und diese Gruppen dadurch zu blockieren.

Die nach diesem Verfahren hergestellten Lösungen von *N*-modifizierten Melamin/Aldehyd-Harzen können als Zusatz zu Baustoffen, welche anorganische Bindemittel wie z. B. Zement, Kalk und Gips enthalten, in Mengen von 0.01 bis 25 Gew.-% bezogen auf das anorganische Bindemittel, verwendet werden. Sie verbessern die Verarbeitbarkeit (Fig. 5) und können auch für extreme Festigkeitssteigerungen (Fig. 6) benutzt werden. Die Herstellung und Verwendung solcher Harze sind durch Sika-Patente[4-6] weltweit geschützt.

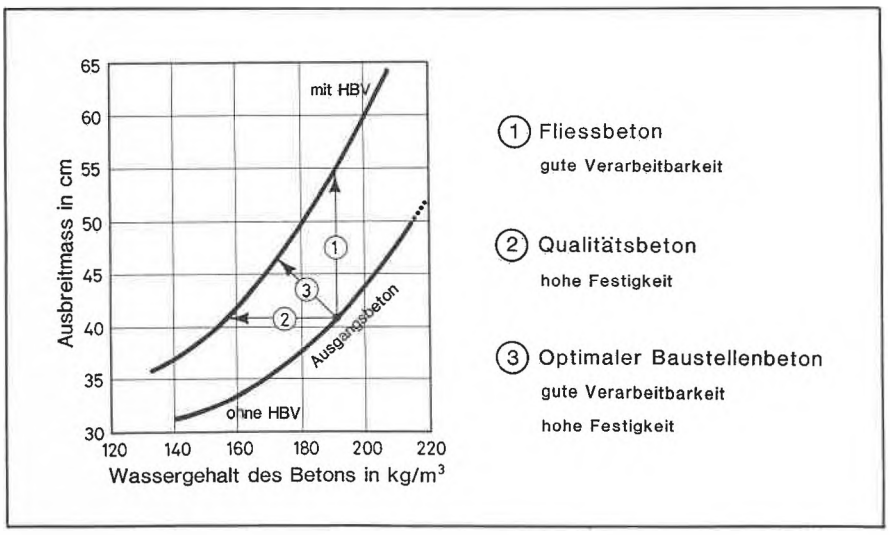


Fig. 5. Anwendungsmöglichkeiten für Hochleistungsbetonverflüssiger (HBV).

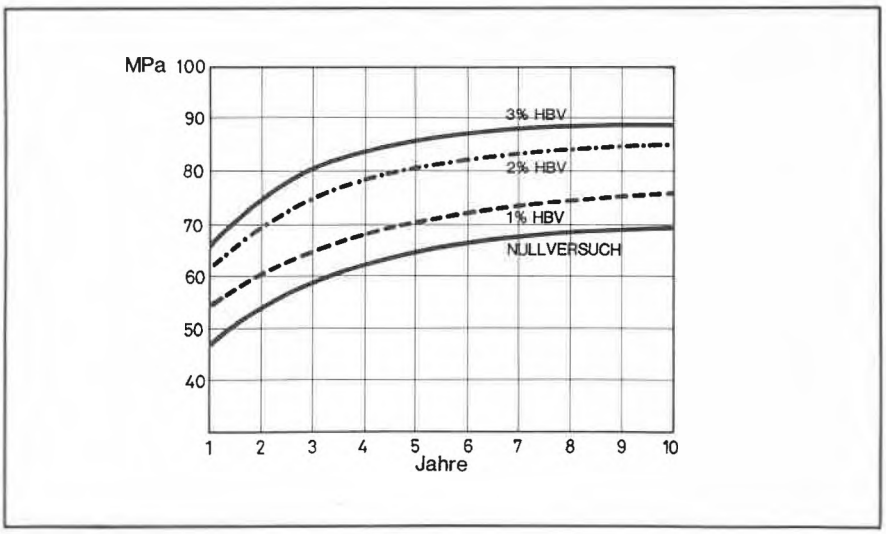


Fig. 6. Langzeit-Festigkeitsverlauf eines HBV-Betons.

Fig. 7. «Chunnel»-Bau: Vorfabrikationswerk mit vier Produktionslinien auf der Isle of Grain, Grossbritannien.

Beispiel einer Anwendung

Mit heute auf 5 Milliarden Pfund veranschlagten Investitionskosten soll bis zum Jahr 1993 der Tunnel unter dem Ärmelkanal zwischen Frankreich und England fertiggestellt werden. Das Baukonzept sieht zwei einspurige Eisenbahntunnels und einen dazwischenliegenden Servicetunnel mit je 50 km Länge vor.

Die Tunnelauskleidung wurde entsprechend den zu erwartenden Wasserdrücken bemessen. Sie besteht aus einem Betonring, der aus fünf Gewölbesteinen und einem Schlußstein gebildet wird. Diese Ringe haben eine Tiefe von 1.60 m und eine Stärke von 40 cm bei den Bahntunnels und 1.40 m bzw. 32 cm beim Servicetunnel. Die Abdichtung zwischen den Betontübbingen wird durch Dichtungsbänder gewährleistet, die entsprechend den Abmessungen der Betonelemente vorgeformt sind. Diese Gewölbesicherung in den drei Tunnelröhren wurde aus folgenden Gründen gewählt:

- schnelles Versetzen bei vorgesehenem Vortriebsfortschritt der Tunnelbohrmaschinen von 5 m/h;
- leicht zu transportieren;
- rasche Grundabstützung;
- stete Grundwasserkontrolle[7].

In allen drei Röhren wird die Tunnelauskleidung unmittelbar im Bereich der Vortriebsmaschinen entsprechend dem Baufortschritt versetzt. Die für die Tunnelauskleidung benötigten Betonsegmente werden in zwei Feldfabriken neben dem Angriffschacht in Sangatte und auf der Isle of Grain vorfabriziert (Fig. 7–10).

Total sind über eine Million Bogenelemente erforderlich. Die Vorfabrikation erfolgt aus zehn weitgehend mechanisierten Fertigungsstrassen mit je 220 Schalungseinheiten von höchster Präzision. Um die geforderten 6 Stunden Druckfestigkeit von > 10 MPa und eine 28-Tage-Druckfestigkeit von > 60 MPa zu erreichen, wird eine spezielle Betonzusammensetzung mit Sikament®- Hochleistungsverflüssiger verwendet.

Schlussbemerkung und Ausblick

Die Qualität des Betons wird in der ersten Grössenordnung durch den Wasser/Zement-Faktor bestimmt. Eine gute Verarbeitbarkeit bei tiefem W/Z kann nur mit Betonzusatzmitteln wie HBV erreicht werden. Baustellen verlangen eine spezifische Anpassung der Betonqualität und der Zusatzmittel an ihre Bedürfnisse (Fig. 11).

Ein dauerhafter Beton erfordert neben einer guten Zusammensetzung genügend Zement, einen tiefen W/Z und einen angepassten Gehalt an Mikroluftporen.

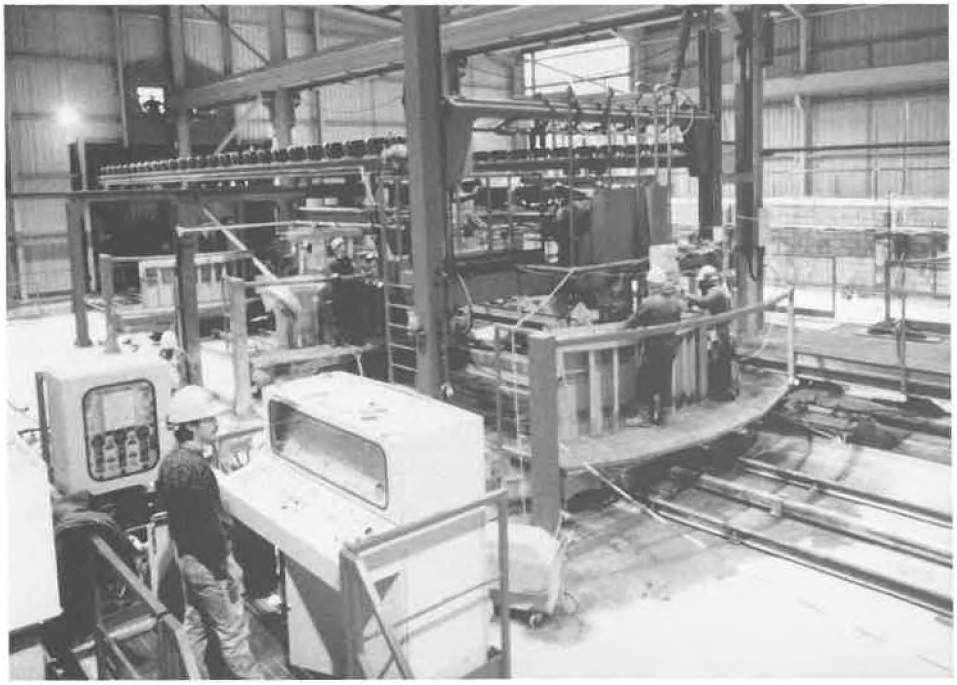


Fig. 8. Computergesteuerte Anlage für die Herstellung der Beton-Tunnelsegmente.

Fig. 9. Lager für die fertigen Betonelemente, bereit für den Transport zum Tunneleingang und weiter zum Einbauort.

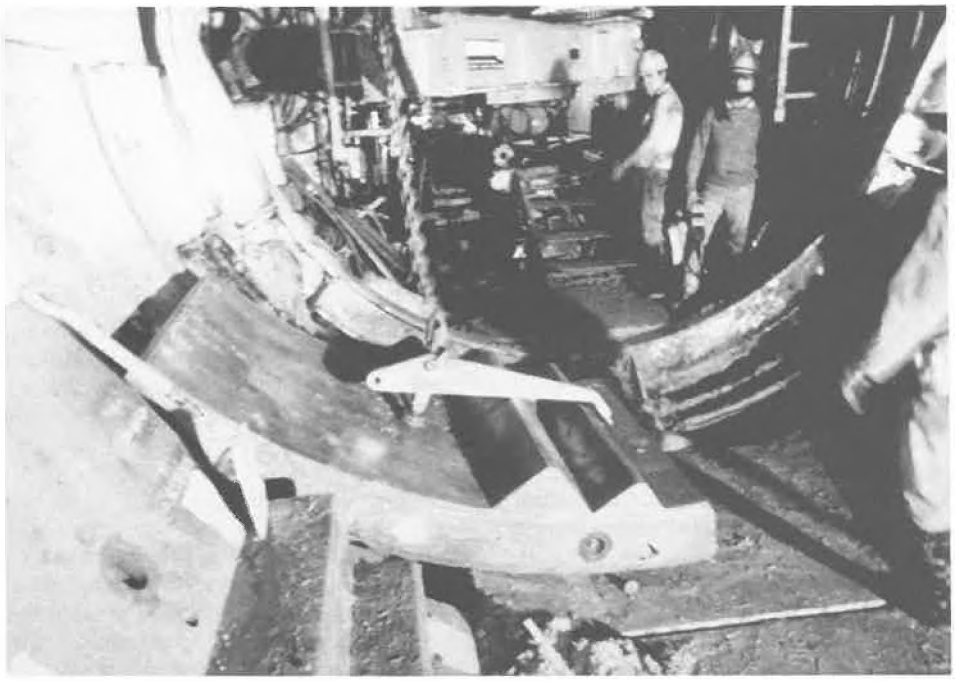


Fig. 10. Einbau der Betonelemente unmittelbar hinter der Tunnelbohrmaschine.

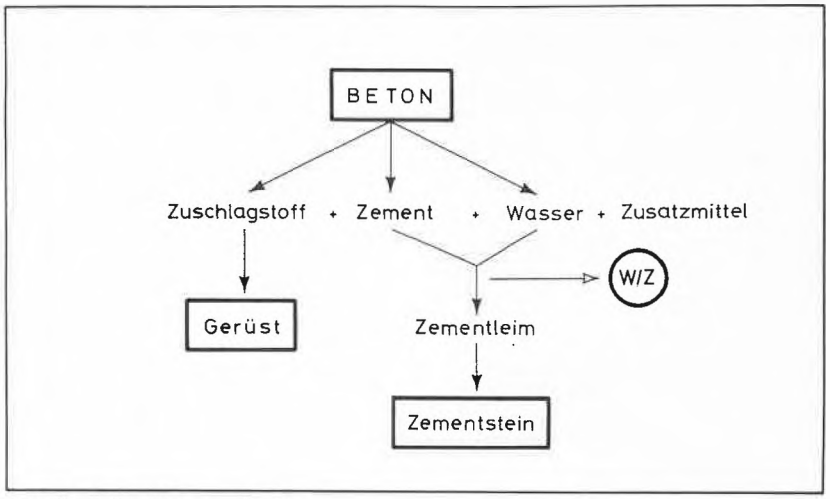


Fig. 11. Aufbau des Betons – heute.

Eingegangen am 27. April 1989 [TR 31]

[1] A. Aignesberger, H. Michaud, Dtsch. Pat. 1671017 (1973), Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke, Trostberg.
[2] A. Aignesberger, H. Michaud, Dtsch. Pat. 2359291 (1975), Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke, Trostberg.
[3] A. Aignesberger, H. Michaud, Österr. Pat. 263607 (1967), Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke, Trostberg.
[4] T. Bürge, J. Widmer, T. Meyer, U. Sulser, CH-Pat. 644876 (1984), Sika AG, Zürich.
[5] T. Bürge, J. Widmer, T. Meyer, U. Sulser, CH-Pat. 646718 (1984), Sika AG, Zürich.
[6] T. Bürge, J. Widmer, T. Meyer, U. Sulser, CH-Pat. 648570 (1985), Sika AG, Zürich.
[7] *Schweiz. Baubl.*, Nr. 67, August (1988).

Chimia 43 (1989) 123–128
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Reaktive Bindemittel-Systeme im Bautenschutz**

Hans-Peter Lys*

Corrosion of concrete and steel with world-wide damages to building structures calls for more and better products protecting and repairing these materials. Reactive resins are of main importance in this respect. They are developed, formulated, and handled by special companies to «ready-to-use» products for the applicator. One of the leading manufacturers in this business, Sika, discusses its R&D strategy and outlines recent developments advancing the state of the art.

Hans-Peter Lys: Geboren 1935 in Chur, Kanton Graubünden. Studium der Chemie an der ETH Zürich; Diplom 1960; Vorlesungsassistent bei Prof. Heinrich Hopff, Laboratorium für Organisch-Chemische Technologie, und Dissertation über verzweigte Polymere bei Prof. Hans-Georg Elias. Nach der Promotion vier Jahre in den USA, Tätigkeit bei Sandoz und Witco-Chemicals auf den Gebieten Kunstfaserfärben und Synthese von Stabilisatoren für PVC-, PE- sowie PP-Polymere. In die Schweiz zurückgekehrt zwei Jahre Verfahrenstechnik und Führung eines Kunstfaserbetriebs der Ems Chemie AG. – Seit 1972 in der Entwicklungsabteilung der Sika AG tätig und heute als Technischer Direktor verantwortlich für die Entwicklung der Kunstharz-Produkte und Kunststoff-Dichtungsbahnen.

1. Einleitung

Reaktive Systeme im Bautenschutz basieren auf Polymer-Bausteinen, welche entweder durch Polymerisation oder Polyaddition hochmolekulare Bindemittel bilden. Zusammen mit Zuschlagstoffen und anderen Chemikalien sind diese Bindemittel Basis einer Vielfalt von Bautenschutz-Produkten. Zwei- oder dreikomponentig werden sie in der Anstrich- und Beschichtungstechnik, im schweren Korrosionsschutz, als strapazierfähige Industriefussbodenbeläge, Sanierungsmörtel, Kleber, Injektions-, Fugen- und Spachtelmassen verwendet. Welche Bedeutung solche reaktiven Bindemittel heute für die «Bauchemie» haben, zeigen allgemeine Betrachtungen zum Thema «Produktentwicklung» sowie Vergleiche mit dem ältesten reaktiven Bindemittel der Bauindustrie: dem Zement.

An Bindemittelentwicklungen aus den Laboratorien der Sika AG soll skizziert werden, welche neuen Möglichkeiten die Chemie nun der Bauindustrie bieten kann.

2. Bauchemische Produkteentwicklungen

In unserer Branche muss sich die Entwicklung zweckdienlicher und immer besserer Produkte auf drei Säulen stützen (Fig. 1). Fehlt eine dieser Säulen oder ist sie fehldimensioniert, so haftet dem Produkt – wie die Erfahrung lehrt – von vornherein ein Mangel an.

2.1. Baustellenkenntnis

Gute Kenntnis der Baustelle ist die eigentliche Voraussetzung für die Entwicklung eines erfolgversprechenden Produkts: Es sind die Randbedingungen und Sachzwänge an der Baustelle, auf welche die Arbeit im Laboratorium zu achten hat.

* *Korrespondenz:* Dr. H.-P. Lys
Forschung und Entwicklung
Sika AG
Tüffenwies 16–22
CH-8048 Zürich

** Nach einem Vortrag bei der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in Zürich am 14. April 1989.

Belastungen (was, wie oft)

Die Anforderungen an die Lebensdauer oder Lebenserwartung des Produkts müssen genau definiert werden. Welcher Art, in welchen Zyklen, bei welchen Temperaturen etc. treten Belastungen auf? Relevante Prüfkriterien im Laboratorium sollen mit der Praxis möglichst gut übereinstimmen. Es hat sich gezeigt, dass nur kombinierte Belastungsprüfungen – z. B. Einflüsse von Wärme oder UV-Licht plus Feuchtigkeit – relevante Aussagen gestatten. Dies gilt um so mehr, wenn diese Prüfungen in dynamischen Zyklen vollzogen werden. Die Prüfmethodik gehört zum originären Kow-how eines guten Entwicklungslabors. Leider enthalten die meisten Norm-Prüfungen, wie sie an offiziellen Prüfinstituten durchgeführt werden, gerade derartige, kombinierte Belastungsprüfungen nicht. Vielfach handelt es sich hierbei nur um Momentaufnahmen ohne Alterungszyklen. Amtliche Prüfatteste sind deshalb mit der nötigen Vorsicht zu betrachten.

Untergrund (neu, alt, verseucht, feucht)

Die genaue Kenntnis des Untergrundes (Substrats), etwa Beton oder Stahl, ist ebenso wichtig wie die der auftretenden Belastungen. Langzeit-Inkompatibilität des Baustoffs mit alkalischem, feuchtem oder chloridverseuchtem Untergrund ist vielfach die Ursache für das Versagen unter entsprechenden Umständen. Im Pflichtenheft einer Produktentwicklung muss die Beschaffenheit der Untergründe spezifiziert werden, wo das Produkt noch funktionieren soll. Bei der technischen Verkaufsberatung sind diese Voraussetzungen strikt durchzusetzen.

Verarbeitung (wer, wie, unter welchen Bedingungen)

Der menschliche Faktor spielt bei der Verarbeitung von Baustoffen – ob von Hand oder maschinell – eine überragende Rolle. Oft muss mit ungelerntem Personal gearbeitet werden, das Gebrauchsvorschriften weder lesen noch verstehen kann. Die Kommunikation mit der Baustellenführung ist schwierig. Daher wird den modernen Bauprodukten ein Höchstmass von Anwenderfreundlichkeit und Toleranz abverlangt. Dies erfordert Produktesysteme, die möglichst unempfindlich sind gegenüber äusseren Einflüssen während der Verarbeitung (Temperatur, Feuchtigkeit).

Stand der Technik (Konkurrenz, amtliche Prüfatteste, Garantien)

Nicht zuletzt muss bei einer gut fundierten Produkteentwicklung der Stand der Technik bekannt sein. Was kosten bestehende Problemlösungen? Was macht die Konkurrenz? Neben den Produktekosten sind die Verarbeitungskosten in die Betrachtung einzubeziehen. Es müssen ganze Bauschutz-Systeme miteinander verglichen werden. Mehr und mehr kommt es auf amtliche Prüfzeugnisse an, die leider – wie schon angedeutet – in ihrer Aussagekraft beschränkt und vielfach ohne rechten Qualitätsbezug sind. Nicht selten behindern solche Normen den Fortschritt und werden vom Markt nur als Rückversicherung oder zum Verschieben der Verantwortung genutzt. Gleichzeitig werden aber vom Produktehersteller – zu Recht – Garantien bezüglich Funktion und Lebensdauer verlangt.

2.2. Formulierungs-Know-how

Unter Formulierung verstehen wir in der «Bauchemie», einfach gesagt, die Kunst des Zumischens verschiedener Stoffe zum Bindemittel, wodurch das fertige Produkt bestimmte Eigenschaften bekommen soll. Aus der Vielfalt der dafür in Frage kommenden Zutaten (Tabelle 1) geht hervor, wie wichtig das Know-how der Formulierung ist. Die Grundlagen sind empirischer Natur und leiten sich aus einer breiten Stoff-Kenntnis her. Allgemein gültige Gesetzmässigkeiten gibt es nicht. Je nach Bindemittelsystem und Formulierung haben die einzelnen Zutaten verschiedene Wirkungen, die in Reihenversuchen zeitaufwendig optimiert werden. Für uns bei der Sika AG hat dieses Arbeitsgebiet – vielleicht im Gegensatz zur chemischen Grossindustrie – einen hohen Stellenwert. Manchen Chemikern erscheint das Hantieren mit Sand, Verdicker und sonstigen «undefinierten» Substanzen suspekt und wenig prestigeträchtig.

Beim Formulieren von Fertigprodukten werden weniger High-Tech-Geräte als Beurteilungen durch die menschlichen Sinne gebraucht, welche gepaart mit Systematik der Versuchsplanung zu tauglichen Produkten führen. Zu dieser Systematik gehören selbstverständlich relevante Labor-Prüfmethoden, welche mit der Praxis korrelieren. In dieses Umfeld müssen wir die reaktiven Bindemittel der Baustoffchemie stellen.

Tabelle 1. Produkteoptimierung und Formulierungsmittel.

1. Verarbeitung:
   Verdünner, Thixotropiermittel, Emulgatoren
2. Oberflächenbeschaffenheit:
   Entlüftungsmittel, Pigmente, Oberflächenvergütungsmittel
3. Beständigkeit:
   Pigmente, Füllstoffe, Variieren des Mischungsverhältnisses, Hydrophobiermittel
4. Lagerstabilität:
   Thixotropiermittel, Fungizide, oberflächenaktive Substanzen, nicht-reaktive Verdünner
5. Haftung:
   Füllstoffe, Silane, Amine, Titanate etc.
6. Kostenreduktion:
   Quarzsand, Steinmehl, Kreide, Baryt, Teer, Bitumen

2.3. Bindemittelchemie

Die Verwendung von reaktiven Bindemitteln in der Baustoffchemie setzt ein prinzipielles Verständnis von Polyadditions- und Polymerisationsreaktionen voraus. Die Parameter, welche das Aushärtungsverhalten und die Endeigenschaften bestimmen, müssen bekannt und quantifizierbar sein.

Wie verhält sich das reaktive Bindemittel bei unterschiedlichen Temperaturen, bei Einwirkung von Feuchtigkeit oder bei Frühbelastungen? Solche Fragen entscheiden die Wahl des Systems. Nebst den Kriterien, die sich auf die Verarbeitung beziehen, sind es die Endeigenschaften des ausgehärteten Polymers, Rohmaterialkosten und Rohstoffverfügbarkeit, die ausschlaggebend für die Wahl des Bindemittels sind.

Der Langzeitverträglichkeit mit dem Untergrund wird oft nicht genügende Beachtung zuteil. Die Schadenwelle der 70er Jahre mit Polyesterprodukten scheint heute bereits wieder vergessen zu sein. Beschichtungen auf und Verankerungen im alkalischen Beton führten infolge Verseifung der Polyester-Bindemittel zu Haftstörungen und völligem Produkteversagen. Dessen ungeachtet tauchen in jüngster Zeit wieder Polyesterprodukte für die Brücken- und Schrammbord-Sanierung auf, welche – jeder Chemiker sollte es wissen – Schäden nach sich ziehen müssen.

Rohstoffverfügbarkeit war vor allem im Jahre 1988 ein aktuelles Thema. Infolge überdurchschnittlicher Nachfrage und von Lieferengpässen bei einigen wichtigen Basisaminen sowie Fabrikationspannen in der Grosschemie entstand eine weltweite

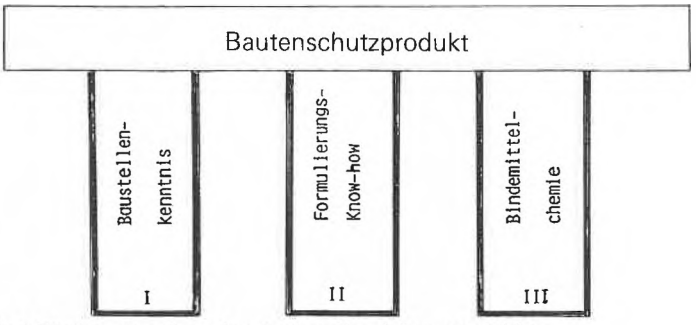


Fig. 1. Die drei Säulen einer bauchemischen Produkteentwicklung.

Knappheit an bestimmten Epoxidhärtern und Isocyanaten. Für die Entwicklung von Bauschutzprodukten macht dies eine möglichst grosse Unabhängkeit von einzelnen Rohstoff-Herstellern erstrebenswert. Mit allgemein erhältlichen Basis-Bindemitteln werden deshalb bei der Sika AG durch Modifizieren oder Additionsreaktionen eigene Addukthärter und sogenannte Prepolymere hergestellt. Dies führt weiter zu eigenen Reaktiv-Systemen, auf welchen unsere ausformulierten Fertigprodukte basieren. Nebst grösserer Unabhängigkeit von Rohstoff-Herstellern ergeben sich dadurch auch Kostenvorteile.

In Tabelle 2 sind die wichtigsten der in der Bauindustrie gebräuchlichen reaktiven Bindemittel zusammengestellt. Anhand der Haupteigenschaften, d.h. der wichtigsten Vor- und Nachteile, kann die Tauglichkeit eines Bindemittels für ein bestimmtes Bautenschutzprodukt eruiert werden. Je nach gewünschter Problemlösung greift man zu diesem oder jenem Bindemittel. Für die Sika AG sind die drei wichtigsten reaktiven Bindemittel Zement, Epoxidharze und Polyurethane. Durch chemisches Modifizieren der Bindemittel oder Kombination von zwei Bindemitteln lassen sich völlig neue Eigenschaften im Fertigprodukt erzielen.

Tabelle 2. Reaktive Bindemittel im Bautenschutz.

Typ	Vorteile	Nachteile
Zementöse Bindemittel	billig, hohe Festigkeiten, gute Verfügbarkeit, Wärme/Dehnverhalten, atmungsaktiv	spröd, beschränkte Beständigkeit, Schwinden, 3 Wochen Wartezeit bis mit Kunstharzen beschichtbar
Epoxidharze	sehr beständig, hohe Festigkeiten, gute Haftung, unempfindliche Aushärtung	teuer, hohe Viskosität
Polyester	niedere Viskosität, preisgünstig	Langzeithaftung auf Beton schlecht, starker Geruch
Polyurethane	elastisch, sehr gute Abrasionsfestigkeiten	feuchtigkeitsempfindlich während der Aushärtung
Polyacrylate	hohe Reaktivität, niedere Viskosität	teuer, starker Geruch

3. Spezielle Bindemittelentwicklungen

Nach der zuvor erörterten Entwicklungsstrategie (Abschnitt 2.3) wurden bei der Sika AG viele spezielle Bindemittel entwickelt, mit denen ganz bestimmte Eigenschaften im Fertigprodukt erzeugbar sind. Einige Beispiele sollen dies illustrieren.

3.1. Epoxid-Polyurethan-Prepolymere

In einer zweistufigen Reaktion werden unter erhöhter Temperatur katalytisch Diisocyanate mit Polyetherdiolen zu Prepolymeren umgesetzt, die anschliessend mit einem Diglycidether addiert werden. In diesem Epoxid-Polyurethan-Prepolymer sind die positiven Eigenschaften der Polyurethane mit denjenigen der Epoxidharze vereinigt. Man erhält flexibilisierte Produkte, bei denen die bekannten Vorteile der Epoxidharze – wie Unempfindlichkeit während der Aushärtung und hohe Haftfestigkeit – voll erhalten bleiben. Genutzt werden diese Bindemitteleigenschaften bei rissüberbrückenden Fahrbahnbelägen in Parkhäusern und schlagzähen Industriebodenbelägen (Fig. 2).

3.2. Polyamin-Addukte

In Additionsreaktionen werden Polyamine und Polyamidoamine mit Diglycid- oder Monoglycidethern umgesetzt. Die Umsetzungen laufen nicht stöchiometrisch ab, so dass der Amincharakter als Epoxidhärter erhalten bleibt. Es lassen sich so Reaktivität, Haftverhalten und Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Bindemittelsystems in weiten Grenzen variieren. Dadurch ist es gelungen, vollständig unter Wasser aushärtende und auf Beton einwandfrei haftende Produkte zu entwickeln, welche bei Unterwasser-Sanierungen, als Injektionen und Kleber bei Offshore-Anlagen und Kraftwerksbauten verwendet werden (Fig. 3).

3.3. Epoxid/Zement-Bindemittel (Duo-Bindemittelsysteme)

Im dritten Beispiel handelt es sich um eine Kombination von zwei reaktiven Systemen, wobei die positiven Eigenschaften der Epoxide mit jenen des Zements vereint und bestimmte Nachteile unterdrückt werden können. Reinen Epoxidharz-Produk-

Fig. 2. Abrasionsbeständige rissüberbrückende Parkdeckbeschichtung mit Sikafloor 95.

Fig. 3. Prüfen einer Unterwasser-Applikation von Sikadur 53 anhand vor Ort gefertigter Probekörper.

ten sind von den Kosten wie auch vom Anwendungsbereich her Grenzen gesetzt. Frische oder unisolisierte Zementuntergründe konnten mit Reaktivharz-Produkten nicht beschichtet werden, da wegen der unterschiedlichen Bindemittelmatrix von Substrat und Beschichtung physikalische und chemische Störungen auftreten. Osmotische Blasenbildung und Haftmängel infolge gestörter Aushärtung sind bekannte Schadenserscheinungen. Mit den neuentwickelten Epoxid/Zement-Bindemitteln (den *EpoCem*-Produkten von Sika) gelang ein Technologie-Durchbruch, der zu neuartigen Problemlösungen führt (Fig. 4). Durch Kombination mit reinen Epoxidharz-Produkten lassen sich deren Einsatzgrenzen wesentlich erweitern.

Die Idee, zementösen Baustoffen wie Beton oder Mörtel Epoxidharze zuzusetzen, ist nicht neu und wurde bereits vor 15 Jahren von Sika USA praktiziert. Zunächst wollte man dadurch die Verdichtung des zementösen Bindemittels und damit eine Verbesserung der Frost-Tausalz-Beständigkeit des Baustoffs erreichen. Epoxid-Zusätze verschlechterten jedoch die Verarbeitbarkeit des Betons oder Mörtels derart, dass sich diese Produkte in der Praxis nicht durchsetzen konnten. Andere Firmen machten ähnliche Erfahrungen. Dennoch wurden Epoxid/Zement-Bindemittel zum beliebten Objekt von Prüfinstituten und Fachtagungen. Konsistenzprobleme und entsprechende Verarbeitungsschwierigkeiten mussten aber erst überwunden werden, bevor Epoxid/Zement-Produkte praktische Bedeutung erlangten.

Die Entwicklung mit weniger viskosen, wässrigen Epoxid-Dispersionen war vorgezeichnet. Langjährige Erfahrung mit einer Dispersion, die Sika bereits 1972 zur Betonbeschichtung auf den europäischen Markt gebracht hatte, konnte weidlich genutzt werden. Basierend auf dieser EP-Technologie wurden mit speziell formulierten, zementhaltigen Pulverkomponenten anwendungsfreundliche Epoxid/Zement-Produkte entwickelt, welche die positiven physikalischen Eigenschaften der Zementmörtel mit den guten Beständigkeiten der Epoxidharz-Produkte vereinen. In den Pulverkomponenten sind der Zementgehalt, die Sandqualität und andere Zuschläge so aufeinander abgestimmt, dass das Emulsionswasser der Epoxid-Dispersion vollständig gebunden wird und das Produkt während der Verarbeitungsdauer eine geeignete Konsistenz aufweist.

Das Epoxidharz bildet beim Aushärten einen fein verteilten Film zwischen Zementkorn und Zuschlag und ist – oberflächlich angereichert – der Grund für die gute Haftung nachfolgender Epoxidbeschichtungen. Für das Zusammenwirken der beiden überaus verschiedenen Bindemittelsysteme ist es von grosser Bedeutung, dass das Epoxidharz in der Bindemittelmatrix in Form zusammenhängender Lamellen ein Gerüst bildet, in das die Zementkristalle hinein- und hindurchwachsen können (Fig. 5). Bei Belastungen erfolgt so eine Kraftumlagerung in die Epoxidharzstruktur, wenn ein Bruch der Zementkristalle anfängt. Die Entstehung solcher Gerüste ist abhängig von der Menge, der Art und vor allem von der Verteilung des Epoxidharzes im Mörtel.

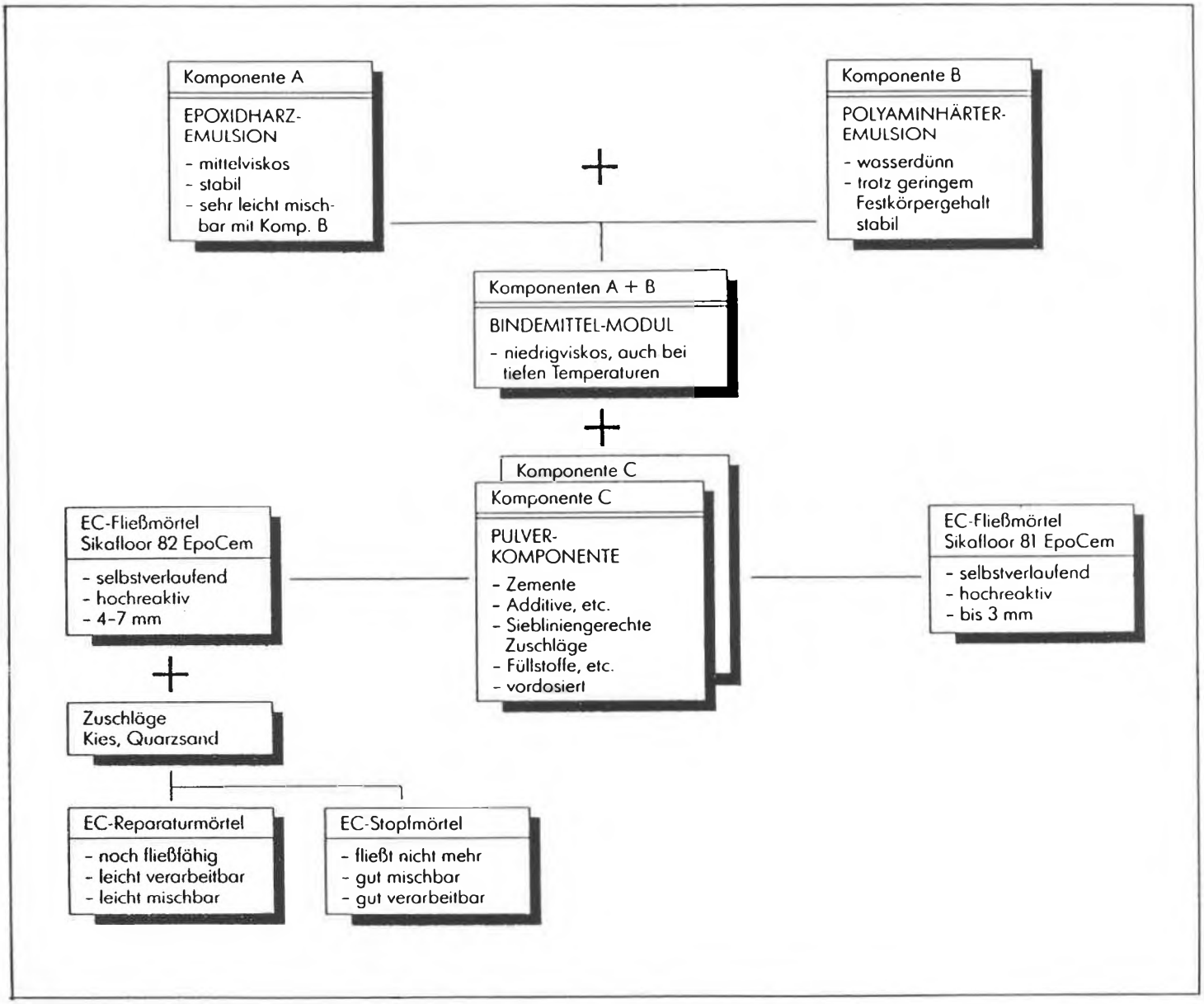


Fig. 4. Das Sika-EpoCem-Mörtel-Konzept.

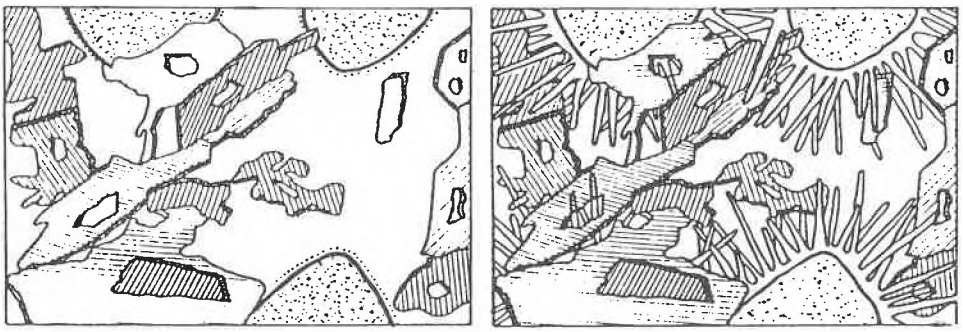


Fig. 5. Gerüstaufbau der Epoxidharzlamellen (schraffiert) im Epoxid/Zement-Bindemittelsystem mit Zementkörnern (punktiert) vor der Hydratisierung (linkes Bild) und durch Hydratisierung gebildeten Zementkristallen (rechtes Bild).

Die Matrix aus diesem Duo-Bindemittelsystem gewährleistet optimale Verträglichkeit zu zementösen Untergründen wie auch zu nachfolgenden Kunstharzbeschichtungen. Darüber hinaus verhalten sich die *EpoCem*-Produkte als osmotisch neutrale Zwischenschichten, da infolge hoher Wasserdampfpermeabilität und angereicherter Epoxid-Grenzschicht die Materialübergänge von zementösen Untergründen zu Kunstharzbeschichtungen weniger abrupt sind als bei reinen Kunstharzbeschichtungen auf normalen zementösen Untergründen.

Nach dem Schema in Fig. 4 lassen sich mit diesem Bindemittel-System zahlreiche Fertigmörtel formulieren, die sich nur in der dritten Komponente unterscheiden (vgl. die Anwendungsbeispiele in Fig. 6–8).

Die Vorteile der neuen Produktelinie lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- ermöglicht verkürzte Bauzeiten dank guter Haftung auf mattfeuchten, zementösen Untergründen sowie jungen Betonen;
- Zeitgewinn infolge extrem kurzer Wartezeiten für nachfolgende Kunstharzbeschichtungen oder Bodenbeläge;
- wirtschaftlicher Untergrund für nachfolgende *Sikafloor*-Beläge oder *Sikagard*-Beschichtungen;
- kein Quellen und bleibende, gute Haftzugfestigkeiten, selbst bei Dauerfeuchte;
- wirkt temporär als Feuchtigkeitssperre für nachfolgende Beschichtungen;
- rasche Aushärtung und hohe Frühfestigkeiten;
- wasserdicht, aber wasserdampfdurchlässig;
- günstiges Wärmedehnverhalten minimiert das Abschälrisiko – auch bei tiefen Temperaturen;
- verschiedene Produkte für variable Schichtstärken von 0.5 bis ca. 2.0 mm bei nur einem Bindemittelmodul (Komponenten A + B);

Fig. 7. Schnellsanierung von Industrieböden: Zementöse Ausbesserungen werden mit Sikafloor 81 EpoCem überschichtet und nach 24 h mit dem Epoxy-Produkt Sikafloor 93 versiegelt.

Fig. 6. Chemieschutz: Nach Grundierung mit Sikagard 75 EpoCem-Spachtel kann 24 h später die hochchemikalienbeständige Epoxidharz-Beschichtung Sikagard 63 aufgebracht werden.

Fig. 8. EpoCem-Haftschlämme mit Armierungsschutz bei der Brückensanierung: Nach Entfernen des Fahrbahnbelags werden die Armierungseisen mit SikaTop Armatec 110 EC passiviert. Diese Beschichtung dient zugleich als Haftvermittler für den folgenden Betonüberzug.

- ausgezeichnete Verlaufeigenschaften der Fliessmörtel;
- Geschmeidigkeit und hohe innere Kohäsion bei Reprofiliermörteln und Spachtelmassen;
- lösungsmittelfrei und praktisch geruchlos;
- innen und aussen anwendbar;
- baustellenkonforme Produkte;
- praxisgerechtes Gebindekonzept (*Epo-Cem*-Bindemittel-Modul).

4. Schlussbemerkung und Ausblick

Reaktive Kunstharzbindemittel sind heute wie auch in Zukunft unentbehrliche Bestandteile von Bautenschutzprodukten aller Art. Dem Entwicklungschemiker stehen immer noch viele Möglichkeiten offen, durch Modifizierung oder Kombination verschiedener Bindemittel völlig neuartige Problemlösungen im Bautenschutz zu finden. Mitbestimmend für künftige Entwicklungen sind in zunehmendem Masse ökologische und arbeitshygienische Forderungen. Der wässrige Korrosionsschutz für Stahl ohne organische Lösungsmittel und toxische Schwermetalle ist bereits heute keine Utopie mehr.

So aussichtsreich die «Bauchemie» auch sein mag, das Kostenproblem bleibt ihr immer auf den Fersen. Der Preisdruck in der Bauindustrie und die Usance öffentlicher sowie privater Auftraggeber, sehr oft die billigsten Offerten zu honorieren, erfordern Standfestigkeit des Entwicklers, die Qualität seiner Produkte nicht faulen Kompromissen zu opfern. Hier spielen Vertrauen und langjährige Zusammenarbeit mit einer zufriedenen Kundschaft eine massgebliche Rolle.

Eingegangen am 26. April 1989 [TR 32]

Chimia 43 (1989) 128–133
© Schweizerischer Chemiker-Verband, ISSN 0009–4293

Polyurethane als Elastomere in der Fuge- und Fügetechnik**

Lutz Zabel*

Lutz Zabel: Geboren 1936 in Berlin. Studium der Chemie an der Chemieschule Dr. Elhardt in München; Diplom 1959. – Schon frühzeitig Spezialisierung auf Kunststoffe (Plastic-Chemie in Freising/Viechtach, W. Aulfes GmbH in München). 1962–1967 Leiter des Kontroll- und Entwicklungslaboratoriums für PVC-Folien und Textilbeschichtungen (Kautschuk/PVC) bei der Gurit AG, Richterswil. 1967 Eintritt in die Sika AG, Zürich, als Leiter des Laboratoriums für Baudichtmassen. Zur Zeit als Technischer Direktor der Sika-Gruppe für den Bereich Kleb- und Dichtstoffe verantwortlich.

The great variety of chemical potentialities shown by polyurethanes (PU) when used as a binder in one- or two-component sealants and adhesives in the construction, trade, and industrial field brings about these materials playing a more and more important role in recent times. Examples of novel developments and applications are presented. Manufacture of specific one-component PU sealing compounds for the construction industry was launched by Sika AG 22 years ago, and about 7 years ago they started from this technology to diversify successfully into adhesives for uses in industrial assembly. More than ¼ of Sika's consolidated turnover is realized today by one-component PU sealants and adhesives thus making Sika one of the worldwide leading manufacturers of this product family.

1. Einleitung

Durch die ausserordentliche Vielfalt ihrer chemischen Abwandlung haben die Polyurethane in den letzten 30 Jahren auch bei den Dicht- und Klebstoffen eine besondere Rolle in der Herstellung massgeschneiderter Produkte erlangt. Diese Vielfalt ergibt sich einerseits aus der Möglichkeit, ca. 450 H-Donoren mit ca. 30 Polyisocyanaten zu kombinieren, und anderseits aus der Wahl unter zahlreichen Vernetzungsmechanismen wie:

- einkomponentig (1K) feuchtigkeitsvernetzend;
- zweikomponentig (2K) vernetzend;
- wärmehärtend;
- nachvernetzende «Hotmelts»;
- 1K vorvernetzt, feuchtigkeitshärtend.

Neben dieser Vielfalt bieten Polyurethane noch einen anderen grossen Vorteil: ein ausserordentlich günstiges Preis/Leistungsverhältnis. Aus diesen Gründen beschäftigt sich die Firma Sika seit mehr als zwei Jahrzehnten mit der Entwicklung von elastischen PU-Materialien und im besonderen elastischen 1K-PU-Dichtmassen. Vor ca. 10 Jahren entstand aus solchem Know-how eine Generation elastischer Klebstoffe für Handwerk und Industrie. Heute basiert ca. ¼ des Konzernumsatzes auf PU-Dicht- und -Klebmassen, welche in der Schweiz, in Frankreich, Deutschland, Mexiko, Brasilien, Japan und den USA produziert werden.

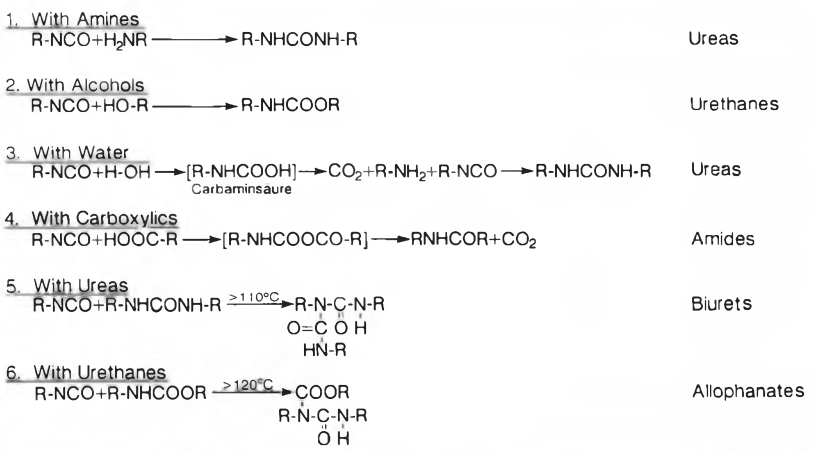
2. Chemie der 1K-PU-Dicht- und -Klebmassen

Die für den hier erörterten Ausschnitt der Polyurethanchemie wichtigsten Reaktionen sind in Schema 1 zusammengestellt. Über die Syntheseschritte 1, 2, 3 wird das Polymer und anschliessend das Elastomer

* *Korrespondenz:* L. Zabel
Forschung und Entwicklung
Sika AG
Tüffenwies 16–22
CH–8048 Zürich

** Nach einem Vortrag bei der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in Zürich am 14. April 1989.

Schema 1



aufgebaut. Die Reaktionen 5 und 6 sind dagegen für 1K-PU-Dicht- und -Klebmassen die Ursache mangelhafter Lagerstabilitäten, denn sie können, wenn auch sehr langsam, bei Raumtemperatur ohne Feuchtigkeitseinwirkung ablaufen.

Basisbindemittel für 1K-PU-Dicht- und -Klebmassen sind anpolymerisierte Voraddukte, die sogenannten PU-Prepolymere (Schema 2). Zu ihrer Herstellung werden z. B. Polyester-, Polyether- oder Polybutadienpolyole unterschiedlicher Molekulargewichte und Funktionalität mit Diisocyanaten so umgesetzt, dass das OH: NCO-Verhältnis 1:1.3 bis 1:15 beträgt. Es können aber auch Prepolymere mit endständigen OH-, NH_2-, Silyl-, Epoxy-, Vinyl- und anderen Gruppen hergestellt werden. Ein wichtiger Grund für den Einsatz von Prepolymeren ist ihre gegenüber monomeren Isocyanaten physiologische Harmlosigkeit. Als aromatische Isocyanat-Komponente werden vorwiegend Toluylendiisocyanat (TDI) und Methylendiphenyl-4,4′-diisocyanat (MDI), als aliphatische Komponente das Isophorondiisocyanat (IPDI) verwendet.

Reaktionsgeschwindigkeit, physikalische und mechanische Eigenschaften, Wetter-, Wärme- und Chemikalienbeständigkeit der Prepolymere werden massgebend beeinflusst durch:
- Isocyanat-Komponente(n);
- H-Donor-Komponente(n);
- Katalyse;
- Weichmacher, Additive (Haftvermittler);
- Füllstoffe, Pigmente;
- Vernetzungsart.

Bei den feuchtigkeitsvernetzenden 1K-PU-Dicht- und Klebmassen sind heute die folgenden Vernetzungsarten gebräuchlich:
- Isocyanat-Vernetzung;
- Silan-Vernetzung;
- Amin-Vernetzung.

2.1. Isocyanat-vernetzende Polyurethane

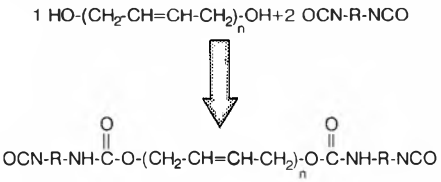
Das flüssige PU-Prepolymer (Bindemittel oder Basis der Polyurethan-1K-Kitte) hat reaktive endständige Isocyanat-Gruppen. Je zwei dieser Isocyanat-Gruppen reagieren mit einem Molekül Wasser (als Luftfeuchtigkeit anwesend), wobei unter Abspaltung von Kohlendioxid eine feste, elastische Masse entsteht (Schema 3).

Vorteile der Isocyanat-Vernetzung:
- hervorragende Haftfestigkeit auf einem breiten Spektrum von Untergründen auch ohne Haftvermittler (Primer);
- gute Allround-Eigenschaften und gute Überstreichbarkeit;
- niedrige Rohstoffkosten.

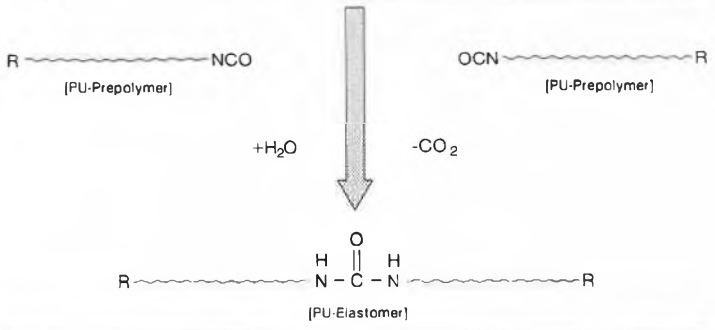
Nachteile der Isocyanat-Vernetzung:

Anfänglich war es schwierig, das entstehende CO_2 (Grund für Blasenbildung) abzufangen und eine genügende Lagerstabilität und gute Standfestigkeit zu erreichen. Alle diese Probleme können jedoch gelöst werden.

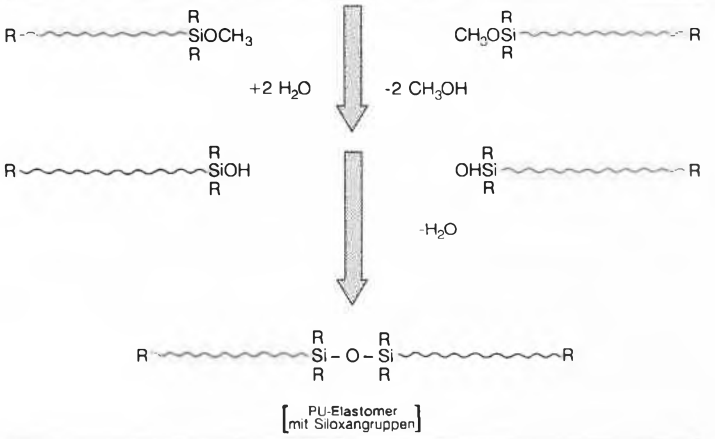
Schema 2



Schema 3



Schema 4



2.2. *Silan-vernetzende Polyurethane*

Das flüssige PU-Prepolymer wird an seinen endständigen Isocyanat-Gruppen derivatisiert, so dass ein flüssiges Prepolymer mit reaktiven Silyl-Gruppen entsteht. Diese vernetzen bei Einwirkung von Wasser (als Luftfeuchtigkeit anwesend) unter Abspaltung von Alkohol zu einer festen, elastischen Masse (Schema 4).

Vorteile der Silan-Vernetzung:

Auch bei extrem weich eingestellten Massen resultieren eine überragende Wetter- und UV-Beständigkeit, eine schnelle Durchhärtung und trockene Oberfläche bei ausgezeichnetem Rückstellvermögen;
- sehr hohe Farbstabilität (keine Vergilbung);
- gutes Abglättverhalten.

Nachteile der Silan-Vernetzung:
- relativ teure Rohstoffbasis;
- schlechte Weiterreissfestigkeit;
- begrenzte Dehnung.

2.3. *Amin-vernetzende Polyurethane*

Blockierte Aminverbindungen (z. B. Ketimine, Aldimine, Enamine), wie sie durch Umsetzung von Diaminen mit Ketonen, Aldehyden etc. erhalten werden, reagieren mit den Isocyanat-Gruppen des flüssigen PU-Prepolymers so lange nicht, bis sie durch Einwirkung von Feuchtigkeit wieder in eine reaktive Aminverbindung zurückverwandelt werden. In der Dichtmasse liegt also ein latenter Härter vor, der durch Feuchtigkeit aktiviert wird, wobei die Reaktion des Härters mit Wasser und danach von Amin mit Isocyanat wesentlich schneller abläuft als die Reaktion von Isocyanat mit Wasser (Schema 5).

Vorteile der Amin-Vernetzung:

Das System ist aufgrund der noch möglichen Härtervariationen sehr entwicklungsfähig. Die Aushärtungsgeschwindigkeit kann nach Bedarf eingestellt werden.

Nachteile der Amin-Vernetzung:

Anfängliche Schwierigkeiten mit der Lagerstabilität liessen sich inzwischen beheben; die Haftung (ohne Primer) bei den bisher bekannten, nach diesem Prinzip formulierten Dichtmassen ist, wie auch das Abglättverhalten, nicht sehr gut;
- hohe Rohstoffkosten.

3. Anwendungsbeispiele

Im Bereich der Baudichtmassen wird heute vorwiegend mit der einfachen Isocyanat-Vernetzung gearbeitet. Ein «Produktebaum» mag die Entwicklung von Bau- und Industrie-Polyurethanmassen bei Sika in den letzten 20 Jahren veranschaulichen (Fig. 1).

Bei der Dichtmasse Sikaflex 84 UV handelt es sich um die erste PU-Dichtmasse mit guter UV-beständiger Glashaftung. Basis ist hierbei ein Polybutadien mit terminalen OH-Gruppen, das in ein NCO-funktionalisiertes Prepolymer umgewandelt wird (vgl. Schema 2). Sikaflex 84 UV entspricht der Norm DIN 18545, härtet schnell durch und ist anstrichverträglich.

Baudichtmassen müssen hohen Anforderungen an Wetter- und UV-Beständigkeit genügen und sollten für den Einsatz in Bewegungsfugen möglichst tiefmodulig (Shore A 15–25) eingestellt sein.

Im Gegensatz dazu müssen die elastischen 1K-PU-Kleber für Industrie und

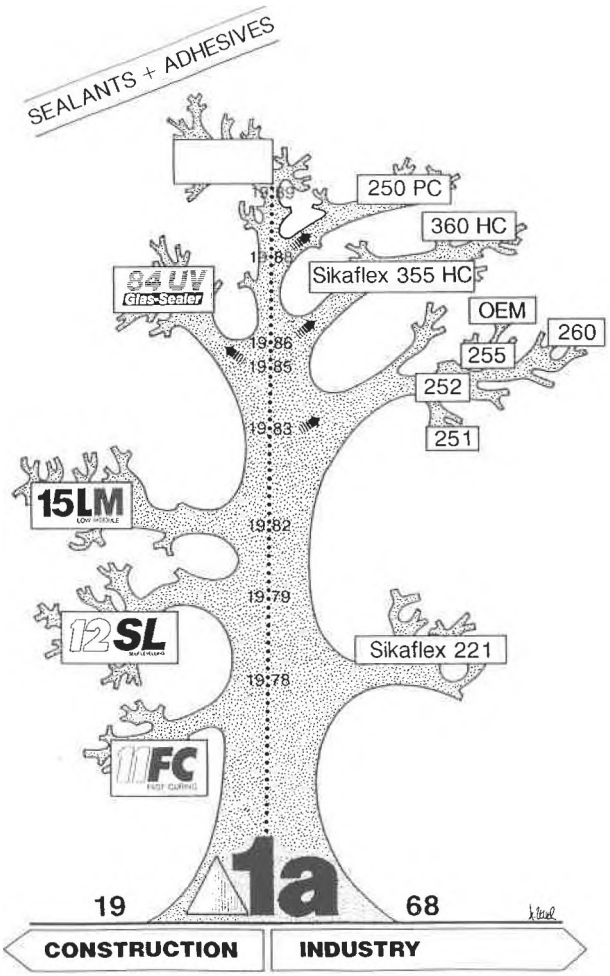
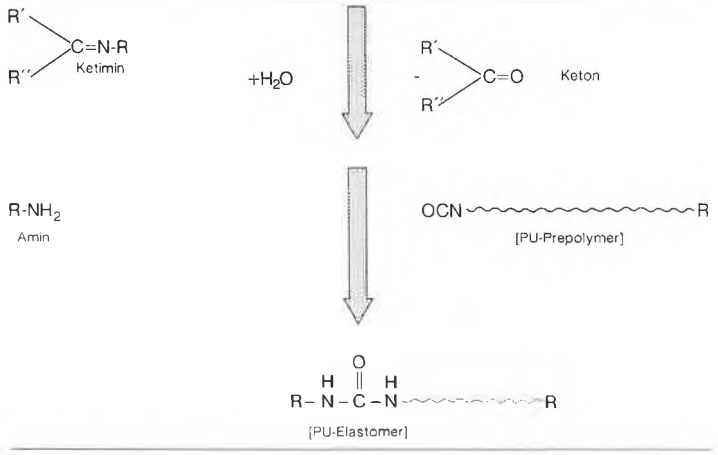


Fig. 1. Sika-Produktebaum: Von 1K-PU-Dichtmassen zur industriellen Klebetechnologie.

Schema 5



Handwerk in der Regel möglichst hohe Festigkeiten (Shore A 40–80) aufweisen. Ein gut gefächertes Sortiment umfasst deshalb neben 1K-feuchtigkeitshärtenden Polyurethanen auch wärmehärtende und nachvernetzende Hotmelt-Polyurethane.

Zu den neueren Produkten gehört der vorvernetzende PU-Kleber Sikaflex 250 PC (pre-cured), der zur Zeit bei BMW erprobt wird, d. h. es werden damit täglich bei ca. 150 Fahrzeugen (Serie 500) Front- und Heckscheiben eingeklebt.

Obwohl der Einsatz von elastischen 1K- und 2K-PU-Klebstoffen bei der Fertigung und Reparatur von Fahrzeugen heute zum Stand der Technik gehört, sind hinsichtlich

der Verarbeitung noch Wünsche offen betreffend:
- Anfangstragfestigkeit («green strength»);
- Frühfestigkeit (Rüttel-Crash-Test);
- Durchhärtung bei tiefer Luftfeuchtigkeit (nur 1K-Systeme);
- Verschmutzungsgefahr;
- aufwendige 2K-Mischtechnologie.

Durch die *partielle Vorvernetzung* üblicher 1K-PU-Kleber (z. B. Sikaflex 250 BD-1) ist es möglich, Kleber (z. B. Sikaflex 250 PC) mit folgenden Verarbeitungsvorteilen herzustellen:
- hohe Anfangstragfestigkeit («green strength»);
- ausreichende Frühfestigkeit (Rüttel-Crash-Test);
- schnelle Durchhärtung (auch bei tiefer Luftfeuchtigkeit);
- variable Offenzeit (30 s bis 15 min);
- extrem hohes Standvermögen;
- geringe Verschmutzungsgefahr;
- einkomponentig;
- niedrigere Anlagekosten als bei 2K-Systemen;
- bestehende 1K-Anlagen sind nachrüstbar.

Da die partielle Vorvernetzung an seit Jahren bewährten Klebstoffen (Sikaflex 221, 250 BD-1 etc.) erfolgt, können die praktischen Gebrauchseigenschaften (z. B. Alterung, Festigkeiten, Haftung) – zusätzlich gestützt auf Laborprüfungen – als gesichert angesehen werden.

Im Augenblick steht eine Fass/Hobbock-Version mit hoher Austragsleistung zur Verfügung, und eine Kartuschenvariante für die schnelle Scheibenreparatur wird noch im Jahre 1989 auf den Markt kommen.

4. Die Vorvernetzung

Die im Einsatz befindlichen elastischen 1K-PU-Klebstoffe basieren in der Regel auf sogenannten Polyurethan-Prepolymeren als Binder mit reaktiven endständigen Isocyanatgruppen (Fig. 2). Im unvernetzten Zustand haben diese Prepolymere eine flüssige, honigartige Konsistenz. Durch vollständige Reaktion der NCO-Gruppen mit einem Härter wie Wasser, Diol oder Diamin werden die einzelnen Polymerketten miteinander verknüpft, und es resultieren je nach Vernetzungsdichte weich- bis hartelastische Elastomere (Fig. 3).

Bei der partiellen Vorvernetzung wird nun ein bei Raumtemperatur nicht reaktiver Härter im Unterschuss zugegeben (Fig. 4), welcher durch Erwärmen (60–100 °C) reaktiv wird und einen kleinen Teil (10–30%) der vorhandenen NCO-Gruppen miteinander verknüpft (Fig. 5). Bei diesem Schritt entsteht ein Thermoplast, der bei Raumtemperatur nahezu fest, bei Temperaturen zwischen 60 °C und 100 °C flüssig ist. Dieser Thermoplast hat noch 70–90% freie NCO-Gruppen, die mit Wasser (Luftfeuchtigkeit) reagieren kön-

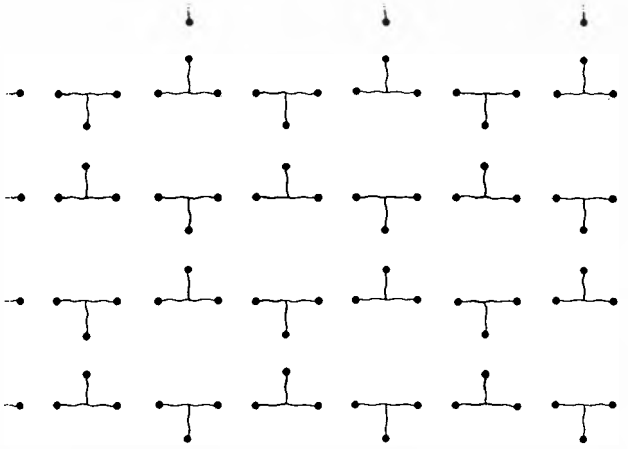


Fig. 2. 1K-PU-Bindemittel unvernetzt (stark schematisiert).

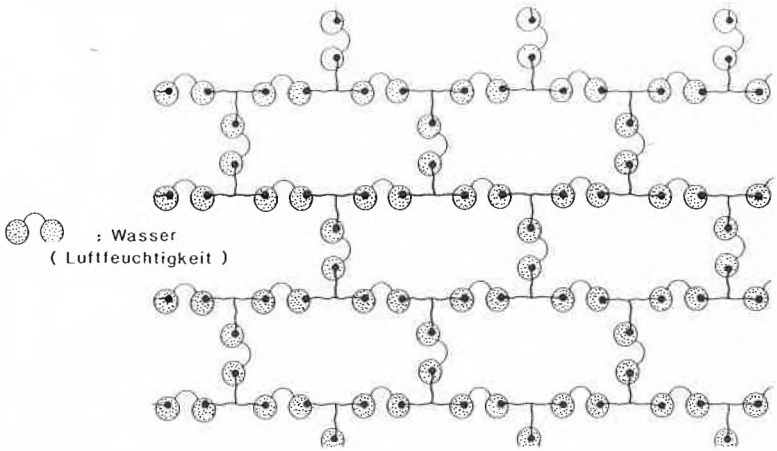


Fig. 3. 1K-PU-Elastomer mit Luftfeuchtigkeit vernetzt.

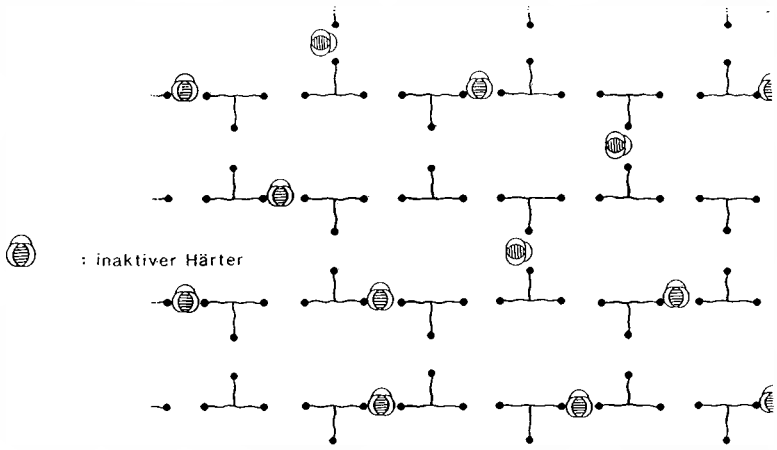


Fig. 4. Vorvernetzbares 1K-PU kalt (vor Wärmeaktivierung).

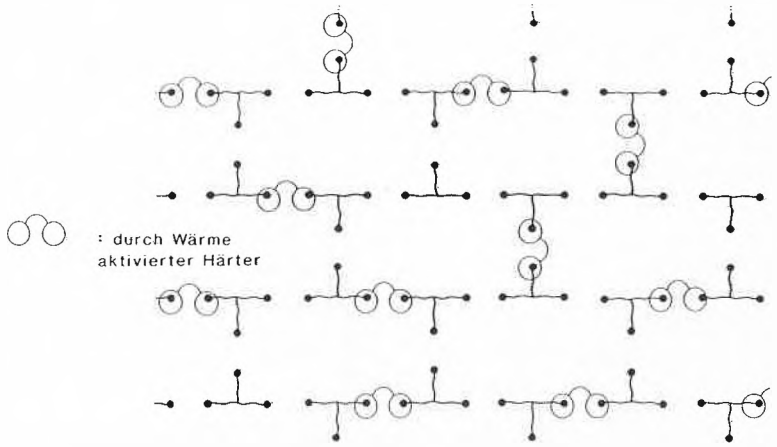


Fig. 5. Vorvernetzbares 1K-PU warm (nach Aktivierung).

nen, wobei in einem zweiten Schritt der Thermoplast in ein Elastomer umgewandelt wird (Fig. 6).

Im ersten Schritt der partiellen Vorvernetzung bekommt der Klebstoff die folgenden Eigenschaften:

- hohe Anfangstragfestigkeit;
- ausreichende Frühfestigkeit (besteht Rüttel-Crash-Test nach Erwärmen auf 30–60 °C);
- schnelle Durchhärtung auch bei tiefer relativer Luftfeuchtigkeit;
- extrem hohes Standvermögen;
- geringe Verschmutzungsgefahr.

In diesem Zustand verhält sich der Klebstoff wie ein Thermoplast (konventioneller Hotmelt; vgl. Fig. 7). Im Gegensatz zum herkömmlichen Hotmelt bleibt aber der vorvernetzte Kleber bei Raumtemperatur noch verformbar, ist jedoch so zähplastisch, dass er mit herkömmlichen Fasspumpen nicht verarbeitet werden könnte (Fig. 8).

Solange keine Feuchtigkeit an den Kleber herankommt, kann dieser durch beliebig wiederholbares Erwärmen (70–90 °C) in einen niederviskosen Zustand überführt werden (Thermoplast), was in der Praxis folgende Vorteile bietet:

- Abstellen der Verarbeitungsanlage über Stunden, Tage, Monate ohne Schlauchleerung möglich;
- Anfahren der Anlage nach 10–20 min Vorwärmung ohne komplizierte Vorreinigung;
- Abkühlen und Aufwärmen (unter 100 °C) beliebig wiederholbar.

Die Anfangstragfestigkeit kann gezielt durch den Vernetzungsgrad, der von der Härtermenge abhängt, variiert werden (Fig. 7 und Fig. 9). Die eingestellte Anfangstragfestigkeit und der Abkühlungsgrad haben einen direkten Einfluss auf die notwendige Anpresskraft. Anfangsfestigkeit und Anpressverhalten können somit spezifischen Bedürfnissen weitgehend angepasst werden.

Die Ausbildung der Frühfestigkeiten (Fig. 9) ist wesentlich unabhängiger von der gegebenen Luftfeuchtigkeit als bei herkömmlichen 1K-Systemen, und die hohe Anfangstragfestigkeit wird nur von den vorvernetzten Klebern erreicht. Der Crash-Test nach FMVSS 212 (US-Norm) wurde z. B. von Sikaflex 250 PC beim TÜV Rheinland 60 min nach Scheibeneinbau bestanden. Daher ist zu erwarten, dass beim «direct glazing» in der Serienfertigung nachgeschaltete Operationen (z. B. Rütteltest) einwandfrei bestanden werden.

Die Verarbeitungsanlage ist in vier Segmente gegliedert (Fig. 10).

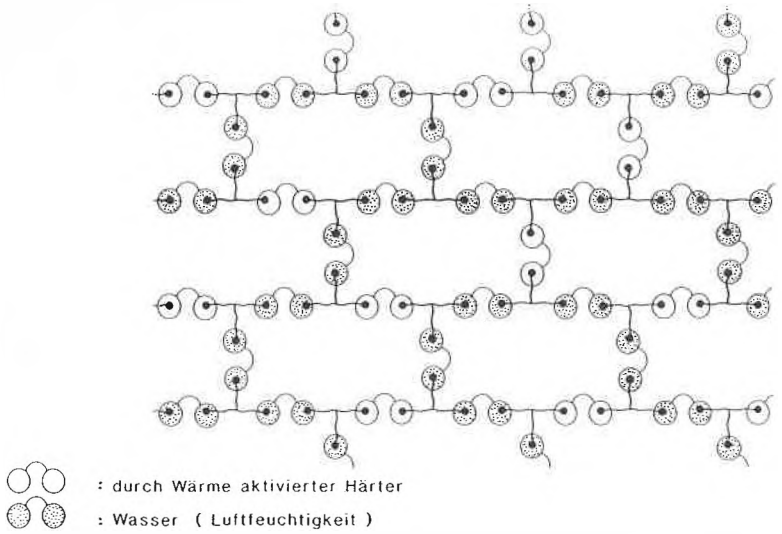


Fig. 6. Vorvernetzbares 1K-PU mit Luftfeuchtigkeit vollständig vernetzt.

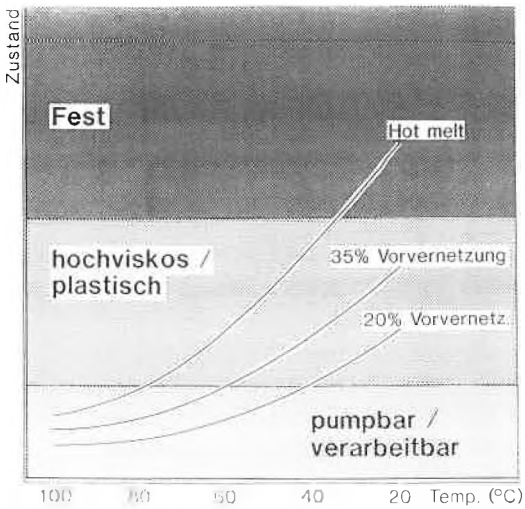


Fig. 7. Zustandsabhängigkeit von der Temperatur bei 1K-PU-Klebern.

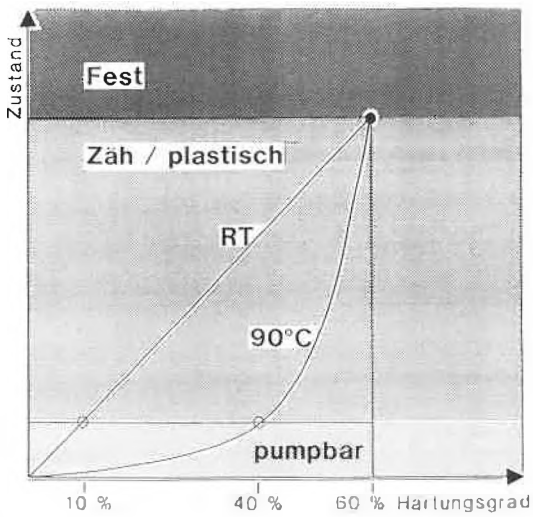


Fig. 8. Zustandsabhängigkeit vom Härtungsgrad bei 1K-PU-Klebern.

5. Schlussbemerkung und Ausblick

Die industrielle Anwendung von Kleb- und Dichtstoffen nimmt wegen des Dranges, unterschiedlichste Werkstoffe auf möglichst rationelle Weise zu verbinden, ständig zu. Hinzu kommt, dass neue Ap-

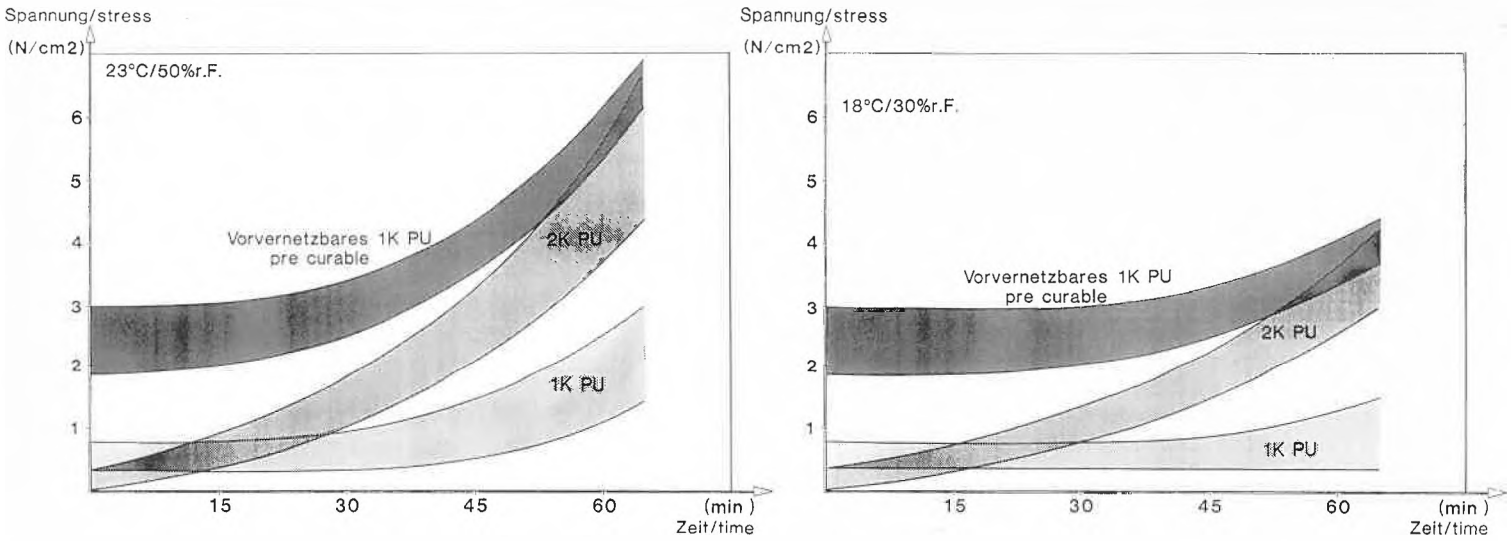


Fig. 9. Zugfestigkeit von 1K- und 2K-PU-Klebern bei unterschiedlicher Temperatur und Luftfeuchtigkeit.

plikations- und Härtungsverfahren dem Anwender die Möglichkeit geben, höhere Stückzahlen pro Zeiteinheit zu verkleben, so dass für die Klebetechnologie immer breitere Einsatzbereiche erschlossen werden. Besonders die Polyurethane haben aufgrund ihrer Eigenschaftsvielfalt ein grosses Zukunftspotential als Rohstoff für Kleb- und Dichtmassen.

Eingegangen am 28. April 1989 [TR 33]

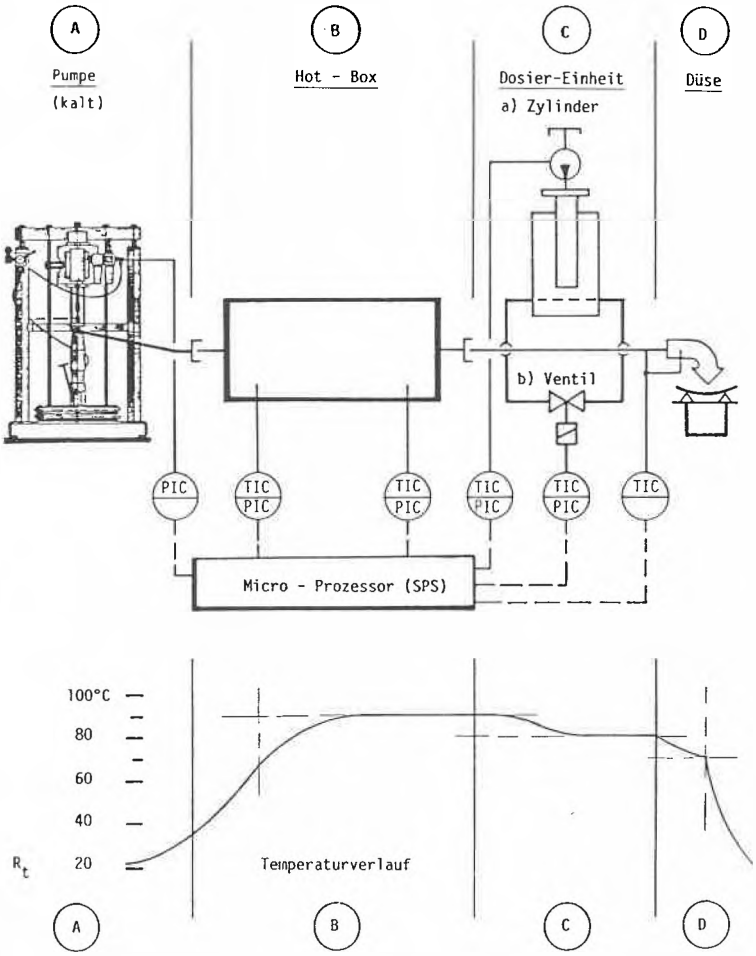


Fig. 10. Prozess-Schema für die Verarbeitung von vorvernetzbaren 1K-PU-Klebern. Segment A (Fördersystem): Einfach- oder Zwillings-Pumpe für 200L-Fass (∅ 571.5 mm) oder 23L-Hobbock (∅ 284 mm), konventioneller Bauart, tauglich für hochviskose PU-Klebstoffe, pneumatisch/hydraulisch getrieben mit einem minimalen Übersetzungsverhältnis 60:1. – Segment B (Reaktionssystem/Hot-Box): Temperatur- und druckgeregeltes Reaktionssystem, Reaktionsvolumen zwischen 600 und 1200 mL stufenlos nutzbar, durch Mikroprozessor (SPS) kontrolliert. Die Hot-Box ist in konventionellen, gut ausgerüsteten Pump- und Fördersystemen für hochviskose PU-Klebstoffe als Einschub-Modul zwischen Segment A und C einzusetzen. – Segment C (Dosier- und Regelsystem): Temperaturbeständige und adaptierte Volumendosierer konventioneller Bauart oder wahlweise temperaturbeständige und adaptierte Stell-/Regelventile konventioneller Bauart. Die Verknüpfung mit dem Mikroprozessor gewährleistet eine exakte Verfahrenskontrolle. – Segment D (Auftragssystem): Bestehende «On-line»- oder «Off-line»-Applikationsanlagen (Roboter, CNS-Tische, Handauftrag etc.) können ohne Einschränkung mit Segment D voll genutzt werden.

[1] P.F. Bruins: *Polyurethane Technology*, Wiley-Interscience, New York (1969).
[2] D. Dietrich: *Poly(urethane)*, Vol. *E20/2* von *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart (1987).
[3] L. Zabel, *Werkst. Tech. 10* (1978) 3.
[4] L. Zabel, *Construcao (Rio de Janeiro) 189* (1982) 34.
[5] L. Zabel, «The use and advantages of flexible adhesive systems», ASE Conference, London (1986).
[6] L. Zabel, *Arcus 5* (1986) 236.
[7] D. Schueler, *Farbe + Lack 93* (1987).
[8] Z. Ambrus, L. Zabel, *Adhesive Age 30* (1987) 36.
[9] L. Zabel, «Elastische Klebstoffe in der industriellen Fügetechnik», Swiss Bonding, Rapperswil (1987).
[10] K. Frisch, H. Xiao, R. Czerwinski, *Adhesive Age 31*/10 (1988) 8; *ibid. 31*/11 (1988) 27.
[11] L. Zabel, «Pre-cured 1K-PU-based adhesives with high green strength for use in automotive industry», ASE Conference, Brighton (1988).
[12] L. Zabel, «Dichtmassen für die Fensterfalzversiegelung», Swiss Bonding, Rapperswil (1988).
[13] H. Rothe, L. Zabel, *Automobil-Produktion 4* (1988) 98.

COLUMNA ANALYTICA

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.

Chimia 43 (1989) 134–141
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Neochromatographic Technologies: 1. Capillary Electrophoresis

Recently, the first international conference solely devoted to *capillary electrophoresis* (CE), was held in Boston. A surprisingly large number of interested scientists – more than 450 conferees – attended the meeting. Most of the experts having contributed to this field in the last few years were present. The Boston Conference followed PITTCON'89, where, for the first time, no fewer than five companies introduced CE instruments, and several hundred conferees attended three full sessions devoted to CE. Rarely has an analytical method emerged in such a short time and with such a strong drive.

The wide interest in CE is spurred by the promising outlook of this new technology, which combines the resolving power of electrophoresis with the speed, convenience, and automation known from high-performance liquid chromatography (HPLC).

Since very small samples are required for the performance of a CE analysis, CE will undoubtedly become the method of choice for analytical investigations of biological samples, such as amino acids, nucleic acids, peptides and proteins, including viral and subcellar particles. A typical sample injection requires only 1 to 10 nL and the sensitivity of the commercial instruments lies at the pico-gram level. It is possible to investigate samples from pico-liter environment, such as cytoplasma and single nerve cells.

Electrophoresis is the transport of electrically charged species in a fluid medium under the influence of a direct-current electric field. The velocity of the migrating species depends on its electric charge, the size of the electric field, the shape and the surroundings of the moving ion. Originally, electrophoresis was particularly useful for the identification of colloidal substances, such as proteins, which differ only in their rate of migration in an electric field. For colloids, however, the charge is not an invariable constant but depends on the supporting medium. An amino acid which is positively charged in an acid solution changes to being negatively charged in basic solutions. At an intermediate pH value, the *isoelectric point*, it does not migrate in an electric field. The positively and negatively charged side chains of proteins cause them to behave like amino acids in the electric field. The isoelectric point is in the range of pH 5 to 7 for many proteins. Lysozyme, cytochrome c, histone, and other proteins rich in lysine and arginine, have isoelectric points in the range between pH 8 and 10. In contrast, the isoelectric point of pepsin, which contains very few basic amino acids, is close to pH 1.

Some of the overall charge may result from the adsorption of simple ions in or on the surface of a colloid, e.g. $Na^{\oplus}$ ions from the bulk solution. Therefore, one distinguishes between the *isoelectric* and *isoionic point* of a protein. The former is the point where the electrophoretic mobility is zero, whereas the latter represents the state at which the net charge of the protein itself is zero. For the understanding of electrophoretic phenomena we must introduce some additional concepts, the *electric double layer*, *zeta potential*, and *electroosmotic flow*.

The theory of the electric double layer deals with the structure of the boundary between two phases. In 1879 it has been extended by *Hermann L.F. von Helmholtz* (1821–1894), suggesting that an electrical double layer is generally formed at the surface of separation between two phases. Assuming that the double layer is virtually an electric condenser with parallel plates no more than a molecular distance apart, he was able to treat the phenomenon mathematically. In our considerations two different systems are of interest, the double layer associated with a migrating colloid particle, and the double layer formed at the inner surface of a capillary used in electrophoretic experiments. The colloid particle carries a charge derived from its own dissociation and from small ions incorporated in its matrix. The capillary wall is charged by the adsorption of ions from the electrolyte solution. For simplicity, we consider these two entities as the solid phases. In both cases ions of the opposite charge will be attracted by the resulting electrical forces and accumulate near the surface (phase boundary). These counter-ions remain subject to *Brownian movement*. The fixed charges of the solid phase, its hydration shell, and the relatively mobile counter-ions of the other phase constitute the *electric double layer* (Fig. 1). Although the total charge of the double layer is zero, there is a spatial distribution of the charges which is not random and gives rise to an electric potential (ψ). Measured at the outer limit of the solvation shell (the surface of the rigid structure), ψ is equal to the *zeta potential* (ζ); ψ drops in the diffuse layer to zero at infinite distance. The zeta potential can not be measured directly, but can be calculated only on the basis of theoretical considerations. According to the assumption made by *Helmholtz*, the potential gradient at the interface should be sharp, but later views were in favor of a diffuse double layer, as proposed 1909 by *G. Gouy*. More recently *O. Stern* (1924) has shown that neither the sharp nor the diffuse double layer theory is alone adequate, and he has developed a model combining the essential features of both.

Already in 1809, *F. Reuss* observed the phenomenon of *electroendosmosis* or *electroosmosis*, as we call it today. In an experiment using two portions of water separated by moist clay or sand, he placed metal electrodes on each side of the clay or sand and observed a flow of water from one side to the other when a electromotive force was applied to the two electrodes. This phenomenon is invariably observed when an electromotive force is applied to electrodes placed on either side of a porous diaphragm immersed in water or other li-

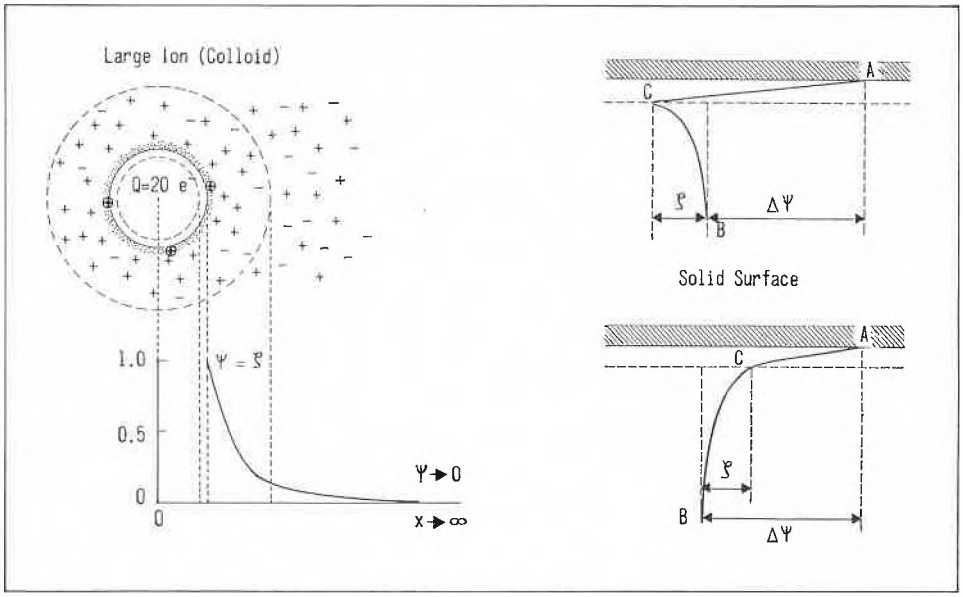


Fig. 1. Electric double layer on a large ion (A) and capillary wall (B).

quid. We are interested in the *electroosmotic flow* occuring in electrophoretic experiments. The electric field exerts an attraction on the ions oppositely charged to those on the surface. The hydrated ions drag solvent with them, resulting in a electroosmotic flow of the liquid in respect to the particles.

The *electrophoretic migration* of ions is the result of the simultaneous effects of four different forces acting on the charged species:

- The *electrophoretic attraction* (K_1) depends on the ionic charge (Q) and the potential gradient (E) according to Equation (1).

$$K_1 = Q \cdot E \tag{1}$$

- The migration of a particle takes place against a mechanical force, the *friction* (K_2), which is determined by the *electrophoretic velocity* (U), the cross-section of the particle, and by the viscosity (η) of the liquid. Assuming that the particle is spheric with a radius r, the friction force is calculated by the *Stokes Equation* (2)

$$K_2 = -6\pi r\eta U = -f_c U \tag{2}$$

where f_c is the friction coefficient of the particle.

- The *electrophoretic retardation force* (K_3) is a result of the electroosmotic flow. This force can be calculated (Equation (3)) according to the Debye-Hückel theory from the dielectric constant of the liquid medium (ε) and the zeta potential (ζ) of the charged species.

$$K_3 = (\varepsilon\zeta r - Q)E \tag{3}$$

- The *relaxation force* (K_4) causes a distortion of the ionic atmosphere due to the differences in movement of the counterions and the charged particle.

In the steady state the result of all forces must be zero. Thus,

$$U = (K_1 + K_3 + K_4)/f_c \tag{4}$$

Neglecting K_4, one obtains the electrophoretic mobility (μ) as the ratio of the electrophoretic velocity over the field strength according to

$$\mu = U/E = \varepsilon\zeta/6\pi\eta \tag{5}$$

This equation was derived on the assumption that the lines of forces were not deformed by the presence of the charged particles. It was applicable only for spheric particles with small diameters, and at low ionic strength, where the ratio of the particle diameter to the double layer thickness was small compared to 1.

Smoluchowski made the assumption that the entire double layer is parallel to the direction of the direct-current field. The resulting Helmholtz-Smoluchowski Equation is given as

$$\mu = \varepsilon\zeta/4\pi\eta \tag{6}$$

Equations (5) and (6) were reconciled by the calculation of *Henry*, where

$$\mu = (\varepsilon\zeta/6\pi\eta)\mathrm{f}(\varkappa r) \tag{7}$$

with $\mathrm{f}(\varkappa r)$ varying from 1 to 1.5, depending on the dimension of $\mathrm{f}(\varkappa r)$, and where $\varkappa$ is the Debye-Hückel constant.

In electrophoresis, highest resolution is often obtained if an element of discontinuity is introduced into the liquid, such as a pH gradient, or the sieving effect of a gel. Membrane barriers may also be introduced in the pathway of the migrating ions. Within this realm, a number of different electrophoresis techniques were developed, and one distinguishes between electrophoresis performed in a *free solution* or on *supporting media*, such as papers, gels, and membranes which have an anticonvective effect. Thus, *gel electrophoresis*, especially agarose gel and polyacrylamide gel electrophoresis (PAGE), became a powerful tool for biologists, molecular biologists and biochemists, and these techniques are still widely used.

Some electrophoretic techniques achieve complete separation of the components into distinct zones. In others, complete separation is not obtained and the measurement is based on visual observation of individual particles or the boundary movement of partially overlapping zones. Many electrophoretic techniques have preparative as well as analytical significance, but the analytical capillary techniques have the high-resolution that attracts the attention of today's analysts.

Although the electrophoretic migration of ions in an applied electric field had been known for more than 150 years, it was *Arne W. K. Tiselius* (1902–1971), who introduced electrophoretic principles as an analytical tool. *Tiselius* was professor of biochemistry at the Uppsala University. In his many protein separation studies he used electrophoretic methods to separate, among others, the chemically similar proteins of blood serum, albumin, α-, β- and γ-globulins. This was a milestone in the development of protein chemistry and in 1948 *Tiselius* was awarded the Nobel Prize for his achievements. He developed the *moving-boundary method* (Fig. 2) in which a layer of pure fluid was placed over a quantity of the same fluid containing colloid particles. When a high potential field was applied, the boundary between layers of fluid moved at the speed of electrophoresis of the particles. With colored species the moving boundary was directly visible. Large particles could be observed with a microscope (*microscope electrophoresis*). Appropriate instruments based on refractive index measurements (e.g. schlieren scanning by a camera or interference optics) were developed to follow the moving boundary of colorless systems. The moving-boundary electrophoresis technique was the first method to demonstrate the resolving power of electrophoresis. It is still the method of choice for determining absolute electrophoretic mobilities of soluble proteins.

Herman Haglund and *Tiselius* modified the original moving-boundary instrument to remove the disturbing effect of electroosmotic flow and demonstrated the feasibility of the apparatus by the separation of phycoerythrin, phycocyan, some colored ions, and proteins.

Zone electrophoresis is characterized by complete separation of components in separate zones. This is in distinction to moving-boundary electrophoresis, where

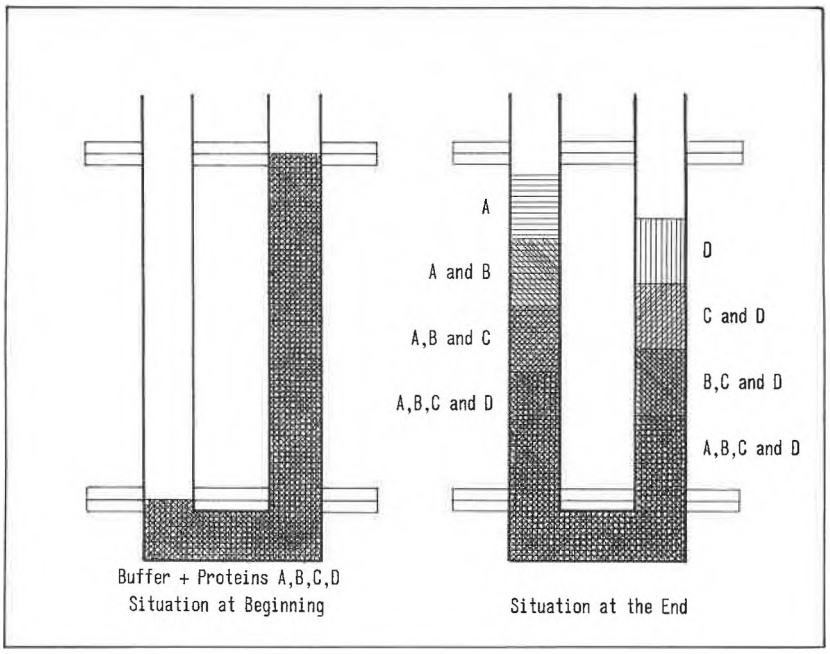


Fig. 2. Tilesius apparatus for moving-boundary electrophoresis.

complete separation is not achieved. Other electrophoretic techniques are the *isotachophoresis* (ITP), and *isoelectric focusing* (see Fig. 3).

The characteristics of zone electrophoresis are the high resolution, simplicity of technique and equipment, speed, capability for handling several samples simultaneously, possibility of identifying specific components by staining characteristics and/or biological activity. The first technique of this type, also introduced by *Tiselius*, was *electrophoresis on filter paper*, developed parallel to paper chromatography. Boundary stabilization was automatic, as within the capillary spaces gross hydraulic flow was prevented by viscous forces, while molecular processes, such as diffusion and electrophoretic migration, proceeded unhindered. Moderately high-voltage separations were possible, since the heat dissipation was excellent due to the small cross-section of the paper. Visualization was achieved by staining. Stains specific for proteins, lipids, carbohydrates, and other compounds permitted further characterization of the separated compounds.

Similar to paper chromatography which was gradually replaced by thin-layer chromatography, paper electrophoresis was replaced by techniques such as *thin-layer electrophoresis* (TLE), using gels located between flat plates. In those days, TLE was commonly practized using cellulose or silicagel coated glass plates. These could easily be thermostated to remove the heat dissipated in electrophoretic processes, and therefore, moderately high-voltage could be applied, enhancing the efficiency of electrophoretic separations. At the same time an unexpected increase in the resolving power resulted by procedures such as *high-density gel electrophoresis*.

In high-density gel electrophoresis, small molecules migrate unhindered, whereas the bigger molecules or those with asymmetric structures are subject to a retardation. This results in great enhancement of the resolving power. The first gels were prepared from specially hydrolyzed starch (12–17% in content). Presently, in more-wide use (DNA mapping, gene mapping) are gels of polyacrylamide and agarose. Polyacrylamide, a synthetic polymerization product, is of excellent transparency and clarity. However, the gel has a limited stability and must be prepared individually. The concentration varies from 3 to 30%, and there is a varying degree of cross-linking obtained by adding a divalent monomer, *N,N'*-methylene-bisacrylamide. Polymerization is induced by photochemical means or by the addition of peroxides.

Isotachophoresis (ITP) has a striking similarity to displacement chromatography. In ITP the sample is inserted between two electrolyte solutions, a leading and a terminating electrolyte. In the electric field all species to be separated move at the same speed, a fact that gave the technology its name. In a particular separation either cations or anions can be determined, but not both at once. If cations are being determined, the leading electrolyte contains a cation of higher mobility (e.g. the hydrogen ion) than any of the sample cations, whereas the terminating electrolyte contains a cation of lower mobility than any of the sample cations of interest. In regions where ions of lower mobility are present the electric field is stronger than in regions where ions of higher mobility are present. At the steady state condition an individual ion forms a pure zone that is completely separated by sharp boundaries from the preceding and the following zones. The isotachophoretic focusing at the zone boundaries is a characteristic feature of ITP. If a solute ion diffuses forward into the preceding band it is in a region of lower electric field strength and it slows down until it rejoins the original zone, whereas an ion diffusing backwards into

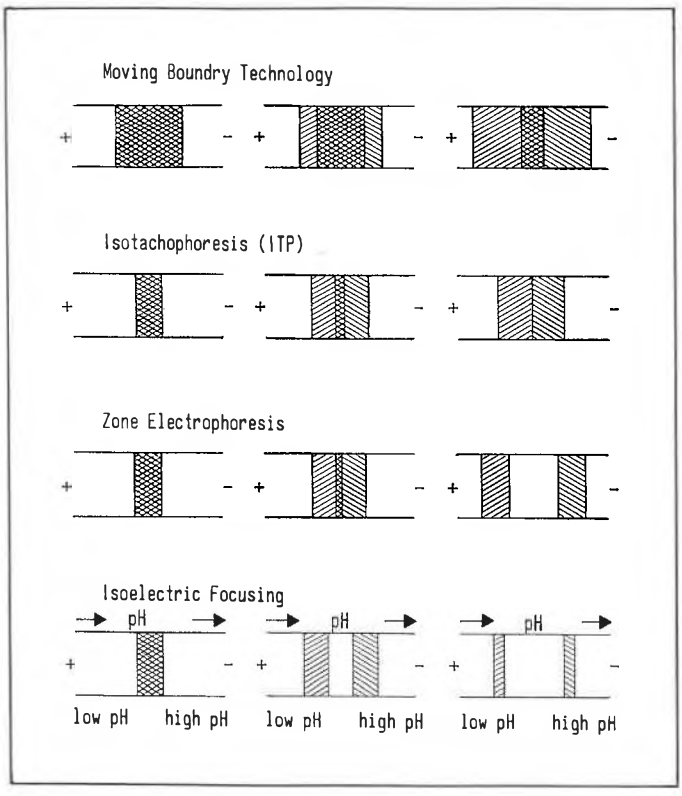


Fig. 3. Comparison of moving-boundary electrophoresis, zone electrophoresis, isotachophoresis, and isoelectric focusing.

the following band finds itself in a region of higher electric field strength and is accelerated until it rejoins its proper zone again. Since the anion concentration is the same throughout the entire system, cations in different zones must also have the same concentration. Therefore, the zone length is a quantitative measure of the total amount of the cation in this zone. For obvious reasons, ITP is not well suited for quantitative measurements of trace substances.

An alternative set-up is *column electrophoresis* which compares with column chromatography. In those days the stabilization of protein boundaries in a liquid column was achieved by generating within the column a density gradient by means of an electrically neutral solute, usually sucrose. Today sucrose is replaced by polyacrylamide gels. This technique is often combined with *isoelectric focusing*. The pH gradient is formed by prolonged electrolysis of a suitable mixture of amphoteric substances, ampholytes, having a wide range of isoelectric points. As a result of the electrolysis reactions at the electrodes, the anode will become most acid, the cathode most alkaline, with a continuous pH gradient in between. Special mixtures became available commercially. For instance LKB Instrument Corporation commercializes «ampholine», containing a large number of aminecarboxylic acids, in the molecular weight range of 300 to 600, covering the most useful pH range between 3 and 10. Used in combination with appropriate chemicals, it makes possible the formation of stable pH and density gradients, within which isoelectric focusing of protein mixtures can be carried out with ease. The focusing is so sharp that differences in the isoelectric point of 0.001 pH units can be recognized.

Today, electrophoresis is invaluable for protein research because of its potential to analyze complex mixtures, to prepare purified fractions, to define and characterize individual protein species, and to determine the isoelectric point. Electrophoresis has found clinical applications in cases, where diseases are diagnosed by the occurrence of unusual proteins.

Within these developments, *capillary electrophoresis* (CE) emerged as the youngest offspring of the electrophoretic family. Several capillary modes have been explored. *Capillary zone electrophoresis* (CZE) or zone electrophoresis in open tubular capillaries, *capillary gel electrophoresis* (CGE), often called high-performance capillary gel electrophoresis (HPCGE), and capillary electrophoretic methods through the use of micelles, also called *micellar electrokinetic capillary chromatography* (MECC), are the most prominent ones.

CE operates like chromatography and often chromatographic elements are incorporated such as in MECC. Indeed, there have been studies to combine the two technologies. In 1974, *Victor Pretorius, Brian J. Hopkins*, and *Jacobus D. Schieke* (University of Pretoria) used the electroosmotic forces to drive the mobile phase for high-speed liquid chromatography.

Rauno Virtanen (Helsinki Technical University in Otanieni) initiated 1974 work on electrophoresis in open tubular capillaries with 200 to 500 μm inner diameter (i.d.), using a potentiometric detection method. It was the first paper on *capillary zone electrophoresis* (CZE) opening a new era of separation technique, which, 15 years later lead to the introduction of the first commercial CZE equipments.

In 1979, *Frans E. P. Mikkers, Frans Everaerts*, and *Theo P. E. M. Verheggen* (Eindhoven University of Technology) used teflon tubes with 200 μm i.d., resulting in plate heights less than 10 μm.

Significant progress was made in the development of CZE since 1974 and 1979, respectively. At that time *Milos Novotny* at Indiana University in Bloomington was deeply involved with the development of capillary chromatography techniques, especially capillary liquid chromatography. His work strongly influenced the future advances made in CZE. Beginning in the early 1980s, *James W. Jorgenson* (University of North Carolina in Chapel Hill) advanced the capillary techniques and he predicted plate heights smaller than 1 μm for separations of proteins and dansylated amino acids. He and his collaborators became the true pioneers of CZE. The most important publications were made with *Krynn D. Lukacs, Yvonne Walbroehl, Jonathan S. Green, Edward J. Guthrie, Laurance A. Knecht, Robert T. Kennedy, Donald J. Rose, Jr., P. R. Dluzneski, Beverly Nickerson, and Michelle M. Bushey*.

Other groups of distinguished work established in the USA at Stanford University under *Richard N. Zare*, at Northeastern University in Boston under *Barry L. Karger*, and at Pennsylvania State University in University Park with *Andrew G. Ewing*, at the University of Tennessee in Knoxville with *Michael J. Sepaniak*, and at Hewlett-Packard Corporation in Palo Alto with *Douglass McManigill* and *Henk H. Lauer*. Later, *Lauer* moved to Applied Biosystems (abi) in Santa Clara and published several valuable papers with this group. In Canada, *Norman J. Dovichi* at the University of Alberta in Edmonton formed another excellent CE research group.

At the University of Uppsala, *Stellan Hjerten*, a former student of *Arne Tiselius*, continued the Swedish tradition of electrophoresis research with *Ming-De Zhu, Karin Elenbring, Ferenc Kilar, Jia-Li Liao, Albert J. C. Chen, Christopher Siebert*, and *L. Valtcheva*. At the Analytical Institute of the Czechoslovak Academy of Sciences in Brno another CE center was formed with *Petr Bocek, Mirko Deml, Frantisek Foret, Petr Gebauer, Jaroslav Janak*, and *Vladislav Kahle*. Other groups established in Japan under *Takao Tsuda* at the Nagoya Institute of Technology, and under *Shigeru Terabe* at Kyoto University.

In *Zare's* group scientists, such as *Ernst Gassmann, John E. Kuo, Philippe Gozel, Hope Michelsen, Xiaohua Huang, Teng-Ke J. Pang, Manuel J. Gordon, Stephen L. Pentoney, Dean S. Burgi*, and *Mark C. Roach* contributed extensively to the development of CZE. Their publications started in 1985.

In CZE a capillary filled with buffer is suspended between two reservoirs, containing the same buffer. A high voltage is applied along the capillary, so that ionic solutes, injected as a plug, differentially migrate in a homogeneous buffer, providing discrete, moving zones. Because of the electrolyte which contacts the capillary surface an electric double layer is formed. Therefore, the electrolyte inside the tube assumes a positive or negative charge, creating an electroosmotic flow (Fig. 4). Besides the electroosmotic flow electrophoresis takes place in which positively charged species are attracted by the cathode and the negatively charged species by the anode. As a consequence the species are separated by their mobilities, settling in separate zones. In most cases the electrophoretic mobility is smaller than the electroosmotic flow, therefore all species migrate in the same direction.

Electroosmosis is an important element in CZE. Under normal aqueous conditions the solid glass or silica surface has an excess of anionic charge, resulting from ionization of surface functional groups. For most systems the electroosmotic flow is towards the cathode, hence a detector is placed there.

It is important to note the dimensions of the electric double layer. Its thickness ranges from 3 to 300 nm for electrolyte concentrations of 10^{-2} to 10^{-6} M, respectively. The extremely small size of the double layer leads to a flow that originates at the walls of the capillary, resulting in a flat flow profile (Fig. 5) which differs from that of hydrodynamic flow systems. *Timothy S. Stevens* and *Hernan J. Cortes* (Dow Chemical in Midland, Michigan) stated in 1983 that flat profiles are expected when the capillary radius exceeds 7 times the double-layer thickness. The flow profile of electroosmotic flow and the absence of a stationary phase are the reason for the observed extremely high separation efficiency of CZE.

Losses in efficiency may occur due to non-optimized conditions in column heating, separation time, column geometry, injection and detection volumes, solute adsorption, and sample concentration. Therefore, the operator of CZE should pay attention to the following facts.

If the heat produced in the electrophoretic process is not properly removed, heat convection resulting in additional diffusion across the capillary occurs. Reduction of the temperature rise produced by the *Joule heating* allows the use of high potential to drive the electrophoresis. The sepa-

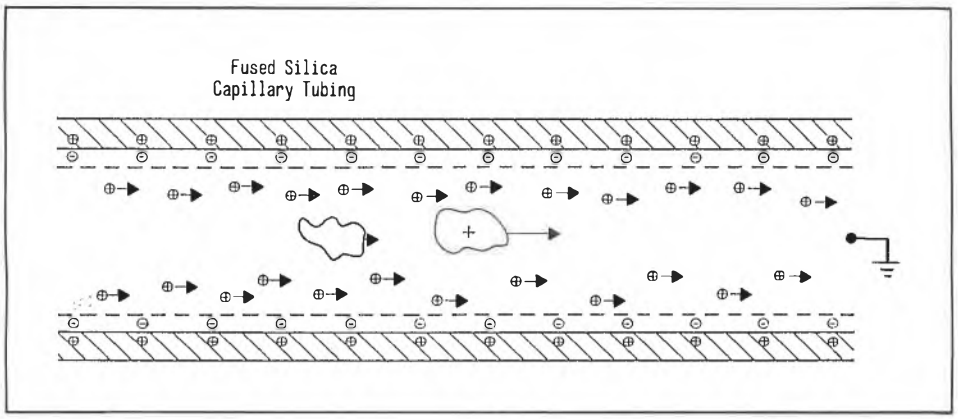


Fig. 4. Electric double layer in CZE capillaries.

ration efficiency is proportional to the applied potential. Therefore, small inner-diameter capillaries are favorable, allowing high voltage in the range of 25 to 30 kV.

Injection volumes should be kept as small as possible to reduce *sample overload*. Electric field distortion at high solute ion concentrations can lead to elutions of asymmetric zones.

Interactions between solute ions and the capillary wall can result in *distorted peaks*. Proteins tend to adsorb in small quantities on the capillary wall, leading to band broadening and tailing with greatly reduced efficencies. To minimize this effect, attempts were made to deactivate the silica capillaries by physically coating the wall with methylcellulose (*Hjerten*, 1967; *Herren, Shafer, Alstine, Harris and Snyder*, 1987) or via silane derivatization (*Jorgenson* and *Lukacs*, 1981; *Lauer* and *McManigill*, 1986). The addition of high salt buffers to compete for the adsorption sites on the wall and high pH buffers have been used (*Jorgenson* and *Lukacs*, 1981; *Hjerten* and *Zhu*, 1985; *Lauer* and *McManigill*, 1986; *Hjerten, Elenbring, Liao, Chen, Siebert* and *Zhu*, 1987). *Lauer* and *McManigill* (1986) manipulated the electronic charge on the proteins and the silica wall to prevent adsorption by *Coulombic repulsion* and *Randy M. McCormick* (E.I. Du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware) modified the silica walls with reagents from the buffer solution. Others used teflon tubing instead of those made from silica. According to *Jorgenson* and *Lukacs* (1983), buffer ions should be approximately 1000 times larger in concentration than that of the solute ions. Today biological buffer systems, known as *Good Buffers*, have become most popular. They contain zwitterions with low conductivities. These buffers were introduced by *Wilfred J. Ferguson, K.I.* and *W.R. Braunschweiger, James R. Smith, J. Justin McCormick, Cathy C. Wasmann, Nancy F. Jarvis, Duncan H. Bell*, and *Norman E. Good* (1980, Michigan State University in East Lansing).

The pH and ionic strength affect electroosmotic flow. High pH and low ionic strength produce the fastest velocities in glass and fused-silica capillaries (*Lukacs* and *Jorgenson*, 1985).

Capillaries are made either from glass or vitreous silica which is available from several sources. The fused-silica quartz capillary is optically compatible with UV and fluorescence detection. These capillaries are coated with a polyimide polymer. In CZE, capillaries of 40 to 100 cm length are used, having an inner diameter of 25–100 µm. Typically are columns with 75 µm i.d. and 100 cm length with a total volume of 4.4 µL. Low nL quantities of samples are normally injected into such a capillary. Injection is performed at the anodic end of the capillary by either electromigration or hydrodynamic flow. *Ross A. Wallingford* and *Andrew G. Ewing* described 1989 the successful separation and detection in 9 µm i.d. columns.

CZE represents a significant departure from conventional gel electrophoresis. Gel electrophoresis of proteins is a widely practized technique. It is simple and inexpensive to implement; however, it is tedious, labor-intensive, time-consuming, and semiquantitative. CZE eliminates gel preparation and the staining procedure for band detection. CZE offers the possibilities of a rapid, high-resolution separation of macromolecules such as proteins. The need for high-resolution protein separation has become more important due to the revolution in molecular biology, where questions arise concerning the purity of recombinant protein products (therapeutic agents) and the posttranslational process, such as glucosylation, phosphorylation, and protein folding.

In a number of publications, starting in 1984, *Shigeru Terabe, Teiichi Ando, Mikio Araki, Kunimichi Ichikawa, Koji Otsuka, Hiroto Ozaki, Nobuo Tanake, Akihiro Tsuchiya*, and *Toshiyuki Yashima* reported on the successful use of MECC. By use of electroosmotically pumped micelles in capillary electrophoresis systems they were able to affect chromatographic separations of neutral compounds. In these systems, ionic surfactants were added to the buffer at concentrations exceeding the critical micelle concentration (CMC). At these concentrations spherical aggregates, so-called micelles were formed, with the hydrophobic groups oriented towards the center and the charged heads situated along the outer surface. MECC is most commonly performed with anionic surfactants, such as sodium dodecyl sulfate (SDS) or to a lesser extent sodium tetradecyl sulfate (STS) and sodium dodecyl sulfonate. A cationic surfactant is cetyltrimethylammonium chloride (CTAC). The surface of anionic micelles carries a large negative charge, giving them a strong electrophoretic mobility towards the anode, whereas most buffers tend to migrate towards the cathode. Nevertheless, the electroosmotic flow is slightly greater than that of the micelle migration, resulting in a fast-moving aqueous phase and a slow-moving micellar phase. Since the solutes partition between the aqueous and micelle phases, a sort of chromatographic separation takes place, in which the micelles play the role of a «pseudostationary» phase. MECC is the realization of a capillary liquid chromatography (CLC) without the drawbacks of true CLC. MECC techniques have also been applied by *D. Edward Burton, Michael J. Sepaniak*, and *Michael P. Maskarinec* (1986), *Anthony T. Balchunas* and *Sepaniak* (1987 and 1988) at the University of Tennessee in Knoxville, and *Aharon S. Cohen, Shigeru Terabe, John A. Smith*, and

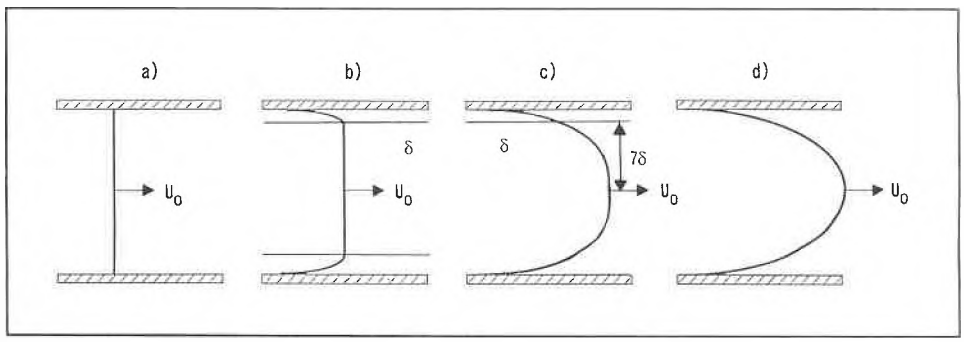


Fig. 5. Flow velocity profiles of electroosmotic and laminar flow: a) plug flow; b) electroosmotic flow; c) flow according to Stevens and Cortes (1983); d) laminar flow.

Barry L. Karger (1987). These authors also experimented with metal additives and were able to enhance the selectivity via differential complexation with metal ions added to the buffer system containing SDS micelles. With such a MECC system they were able to efficiently separate bases, nucleosides, and oligonucleotides.

Starting in 1987, *Cohen* and *Karger* together with *Aran Paulus, Andras Guttman, Jose C. Diez-Masa,* and *Robert J. Nelson* also introduced the technique of high-performance capillary gel electrophoresis (HPCGE), using PAGE. In HPCGE, the capillaries are filled with polyacrylamide gel as a stabilizing medium. The charged molecules are transported as a function of their charge and there is no electroosmotic flow. Positive and negative particles move in opposite directions. In their latest studies they achieved plate heights in the region of 0.1 μm, resulting in CGE separations with about 2×10^7 plates.

In biological chemistry the measurement of minute quantities of amino acids is essential. Amino acid sequence information of peptide fragments of certain rare proteins is used in the determination of DNA sequence and then the location of the gene that encodes the protein. Amino acid determinations are also important to elucidate the total amino acid content of proteins, to detect amino acids in physiological fluids in the diagnosis of certain metabolic disorders, and to find out the nutritional value of foods.

The CE applications are numerous, including separations of small inorganic as well as organic ions (*Tsuda, Nomura,* and *Nakagawa*), amino acids (*Gassmann, Kuo,* and *Zare*), peptides (*Jorgenson* and *Lukacs*), and oligonucleotides (*Cohen, Terabe, Smith,* and *Karger*). Fig. 6 and Fig. 7 illustrate for example the separation of raw hirudin by CZE and desoxypolyadenylic acids by HPCGE, respectively.

Several problems remain with CE. Future research will mainly focus on an improvement in low-sample injection and high-sensitivity detection. Great care must be taken to minimize sources of extracolumn broadening in order to take full advantage of microcolumn techniques. Important is the choice of appropriate injection volumes and detection volumes. This consideration becomes especially significant in the case of microcolumns using capillaries with diameters less than 100 μm.

Research and adaption of concentration-sensitive detectors to smaller capillaries should dramatically improve mass detection limit which is important when sample size is more critical than concentration. This situation often arises with biological samples and cellular analysis. Although CE provides extraordinary selectivities, appropriate sensors for sensitivity are still in need.

Several detection modes have been described, such as UV absorbance (*Walbroehl* and *Jorgenson*, 1986); fluorescence, especially laser fluorescence (*Gassmann, Kuo* and *Zare*, 1985; *Green* and *Jorgenson*, 1986; *Gozel, Gassmann, Michelsen,* and *Zare*, 1987; *Kuhr* and *Yeung*, 1988); electrochemistry (*Wallingford* and *Ewing*, 1987); conductivity (*Foret, Deml, Kahle,* and *Bocek*, 1986; *Huang, Pang, Gordon,* and *Zare*, 1987); mass spectrometry (*Olivares, Nguyen, Yonker,* and *Smith* at Pacific Northwest Laboratory in Richland, Washington, 1987; *Smith, Olivares, Nguyen, Barinaga,* and *Udseth*, 1988); and thermooptical absorbance (*Yu* and *Dovichi*, 1989).

CZE with electrochemical detection was demonstrated with columns having only 9 μm i.d. (*Wallingford* and *Ewing*, 1989). Amperometric detection limits of 0.7 attomol were reported for serotonin.

Fluorescence detection has found widespread use for the analysis of amino acids. The indirect method introduced 1987 by

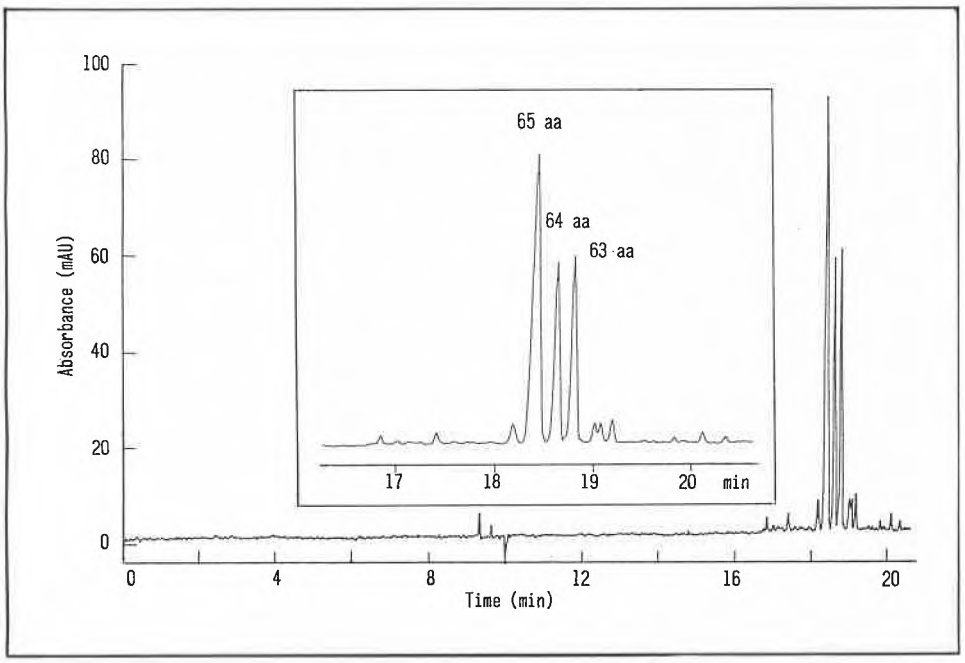


Fig. 6. CZE separation of r-hirudin; capillary: 85 cm by 70 μm; detection: UV at 205 nm; buffer: tricine 20 m M, *borate 10 m* M, *EDTA 1 m* M, *DAB 0.2 m* M, *pH = 8.20; injection: 5 kV for 5 s; potential: 300 V/cm, 23 μA (E. Gassmann, Ciba-Geigy AG, Basel).*

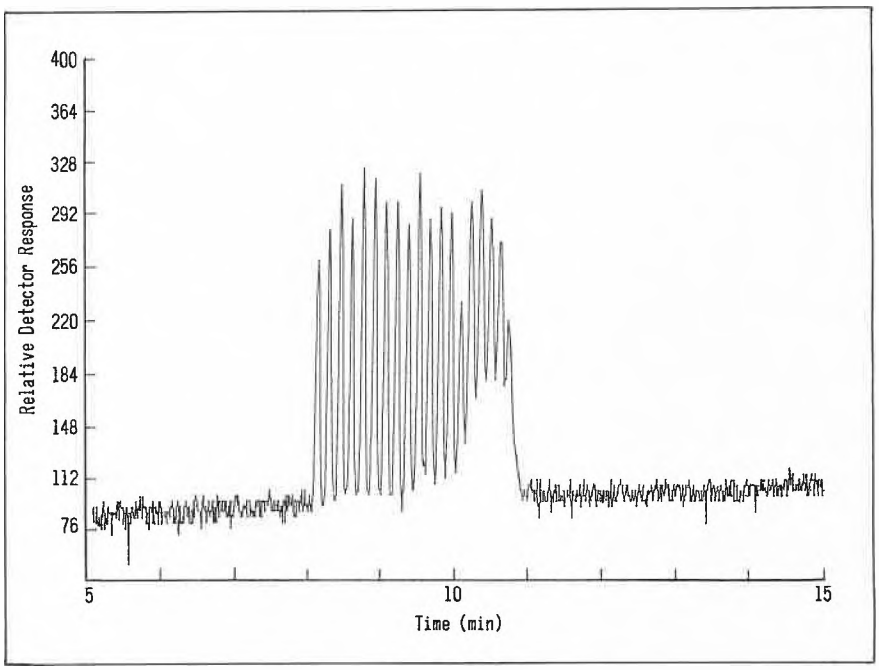


Fig. 7. HPCGE separation of desoxypolyadenylic acids pd(A)$_{12-30}$; capillary: 40 cm by 75 μm, 20 cm effective length; detection: UV at 260 nm; buffer: tris-borate 25 m M, *urea 7* M; *polyacrylamide gel: 7.5% T, 3.3% C; potential: 300 V/cm, 3–5 μA (A. Paulus, Ciba-Geigy AG, Basel).*

W. D. Pfeffer, T. Takeuchi, and *Edward S. Yeung* (Iowa State University in Ames) is also applicable to non-fluorescent amino acids which otherwise must be derivatized prior to detection. However, postcolumn derivatization is difficult to accomplish because of the small diameter of the capillary tubing. *Pentoney, Huang, Burgi,* and *Zare* described 1988 a connector for microcolumns that allows on-line derivatization of samples separated by CZE and other microcolumn techniques.

Margret Yu and *Norman J. Dovichi* reported recently on CZE experiments with thermooptical absorbance detection, claiming that this technique provides detection limits that are a factor of 4 superior to the best fluorescence detection limits.

There is a great expectation in capillary electrophoresis. So far, research performed all over the world has been extremely successful in developing the appropriate technologies. On the other hand, industry is faced with many problems for which CE might offer the most efficient solutions. There are signs that the application front can keep pace with the dynamic developments of CE and the number of valuable applications is growing fast. There are numerous, demanding problems in biology, molecular biology, biochemistry, and particularly biotechnology, for which CE is the method of choice. We also predict a commercial success for CE instruments in the near and medium future.

Literature on Capillary Electrophoresis
(a more comprehensive list of references may be obtained from the author on request)

A. K. W. Tiselius, Inaugural Dissertation, University of Upsala (1930): «The Moving-Boundary Method of Studying the Electrophoresis of Proteins».
A. Tiselius, *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Ups. 7* (1930) 107: «Study of the Electrophoresis of Proteins by the Moving-Boundary Method».

A. Tiselius, *Trans. Faraday Soc. 33* (1937) 524: «A New Apparatus for Electrophoretic Analysis of Colloidal Mixtures».
A. Tiselius, *J. Exp. Med. 65* (1937) 647: «Electrophoresis of Purified Antibody Preparations».

A. Tiselius, E. A. Kabat, *Science 87* (1938) 416: «Electrophoresis of Immune Serum».
A. Tiselius, *Kolloid-Z. 85* (1938) 129: «Electrophoretic Measurements of Proteins».

A. Tiselius, E. A. Kabat, *J. Exp. Med. 69* (1939) 119: «An Electrophoretic Study of Immune Serums and Purified Antibody Preparation».
A. Tiselius, F. L. Horsfall Jr., *Ark. Kemi Mineral. Geol. 13A* (1939) (18) 20: «Electrophoretic Technique I; Electrophoresis of Hemocyanins – Quantitative Study by Means of Multiple-Scale Method Diagrams».

A. Tiselius, *Rep. Proc. 3rd Int. Congr. Microbiol. 1939* (1940) 54: «Electrophoresis Methods for the Isolation and Characterization of Biologically Important Substances».

A. Tiselius, *Nobel Lecture* (1948): «Electrophoresis and Adsorption Analysis as Aids in Investigations of Large-Molecular Weight Substances and Their Breakdown Products».

H. Haglund, A. Tiselius, *Acta Chem. Scand. 4* (1950) 957: «Zone Electrophoresis in a Glass Powder Column».

A. Tiselius, *Naturwissenschaften 37* (1950) 25: «Electrophoresis and Adsorption Analysis as Means for Study of High-Molecular Substances and Their Decomposition Products».

D. L. Mould, R. L. M. Synge, *Analyst 77* (1952) 964: «Electrokinetic Ultrafiltration Analysis of Polysaccharides – A New Approach to the Chromatography of Large Molecules».

A. Tiselius, *Trans. Faraday Soc. 13* (1953) 29: «Zone Electrophoresis in Filter Paper and Other Media».
A. Tiselius, P. Flodin, *Adv. Protein Chem.* (1953) 461: «Zone Electrophoresis».

D. L. Mould, R. L. M. Synge, *Biochem. J. 58* (1954) 571, 585: «Separations of Polysaccharides Related to Starch by Electrokinetic Ultrafiltration in Collodian Membranes».

A. Tiselius, *Angew. Chem. 67* (1955) 245: «Electrophoresis and Chromatography of Proteins and Polypeptides».

S. Raymond, L. Weintraub, *Science 130* (1959) 711: «Acrylamide Gel as a Supporting Medium for Zone Electrophoresis».
M. Bier, Brit. Pat. 936805 (1963); US Appl. Jan. 15, 1959: «Continuous Flow Electrophoresis».

D. Burgreen, F. R. Nakache, *J. Phys. Chem. 68* (1964) 1048: «Electrokinetic Flow in Ultrafine Capillary Slits».

S. Hjerten, S. Jerstedt, A. Tiselius, *Anal. Chem. 11* (1965) 211: «Electrophoretic Particle Sieving in Polyacrylamide Gels as Applied to Ribosomes».
A. Tiselius, S. Hjerten, S. Jerstedt, *Arch. Ges. Virusforsch. 17* (1965) 512: «Particle-Sieve Electrophoresis of Viruses in Polyacrylamide Gels, Exemplified by Purification of Turnip Yellow Mosaic Virus».
C. L. Rice, R. Whitehead, *J. Phys. Chem. 69* (1965) 4017: «Electrokinetic Flow in a Narrow Cylindrical Capillary».

A. W. Adamson: *Physical Chemistry of Surfaces, 2nd Ed.*, Wiley-Interscience, New York (1967), chapter 4.
S. Hjerten, *Chromatogr. Rev. 9* (1967) 122: «Free Zone Electrophoresis»; S. Hjerten: *Free Zone Electrophoresis,* Almquist and Wiksells, Uppsala (1967).
J. C. Bennett, *Methods Enzymol. 11* (1967) 330: «Paper Chromatography and Electrophoresis; Special Procedures for Peptide Maps».

J. C. Giddings, *Sep. Sci. 4* (1969) 181: «Generation of Variance, Theoretical Plates, Resolution, and Peak Capacity in Electrophoresis and Sedimentation».

A. H. Gordon: *Electrophoresis of Proteins in Polyacrylamide and Starch Gels,* North Holland Publ., Amsterdam (1971).

M. Bier, B. L. Karger, L. R. Snyder, C. Horvath (Ed.): in *An Introduction to Separation Science*, Wiley, New York (1973), p. 497: «Electrophoresis».
R. Aveyard, D. A. Haydon: *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry,* Cambridge University Press, Cambridge (1973), chapter 2.

R. Virtanen, *Acta Polytech. Scand. Chem. Incl. Metall. Ser. 123* (1974) 67: «Zone Electrophoresis in a Narrow-Bore Tube Employing Potentiometric Detection; Theory and Experimental Study».
V. Pretorius, B. J. Hopkins, J. D. Schieke; *J. Chromatogr. 99* (1974) 23: «Electroosmosis – New Concept for High Speed Liquid Chromatography».

R. J. Wieme, in E. Heftmann (Ed.): *Chromatography: A Laboratory Handbook of Chromatographic and Electrophoretic Methods*, 3rd Ed. Van Nostrand Reinhold, New York (1975), chapter 10.
J. O. N. Hinckley, *J. Chromatogr. 109* (1975) 209;

J. F. Brown, J. O. N. Hinckley, *J. Chromatogr. 109* (1975) 218: «Electrophoretic Thermal Theory».

F. E. P. Mikkers, F. M. Everaerts, T. P. E. M. Verheggen, *J. Chromatogr. 169* (1979) 11: «High-Performance Zone Electrophoresis».

W. J. Ferguson, K. I. Braunschweiger, W. R. Braunschweiger, J. R. Smith, J. McCormick, C. C. Wasmann, N. F. Jarvis, D. H. Bell, N. E. Good, *Anal. Biochem. 104* (1980) 300: «Hydrogen Ion Buffers for Biological Research».
L. E. Drain: *The Laser Doppler Technique,* Wiley, New York (1980).

J. W. Jorgenson, K. D. Lukacs; *Anal. Chem. 53* (1981) 1298: «Zone Electrophoresis in Open-Tubular Glass Capillaries».
J. W. Jorgenson, K. D. Lukacs, *J. High Resol. Chromatogr., Chromatogr. Commun. 4* (1981) 230.
J. W. Jorgenson, K. D. Lukacs, *J. Chromatogr. 218* (1981) 209.
J. W. Jorgenson, K. D. Lukacs, *Clin. Chem. 27* (1981) 1551.

T. Tsuda, K. Nomura, G. Nakagawa, *J. Chromatogr. 248* (1982) 241.

T. S. Stevens, H. J. Cortes, *Anal. Chem. 55* (1983) 1365: «Electroosmotic Propulsion of Eluent through Silica Based Chromatographic Media».
T. Tsuda, K. Nomura, G. Nakagawa, *J. Chromatogr. 264* (1983) 385: «Separation of Organic and Metal Ions by High-Voltage Capillary Electrophoresis».
P. Gebauer, M. Deml, P. Bocek, J. Janak, *J. Chromatogr. 267* (1983) 455.
S. Hjerten, *J. Chromatogr. 270* (1983) 1.
J. W. Jorgenson, K. D. Lukacs, *Science 222* (1983) 266: «Capillary Zone Electrophoresis».
F. N. Everaerts, F. E. P. Mikkers, T. P. E. M. Verheggen, J. Vacik, in E. Heftmann (Ed.): *Chromatography, Part A*, Elsevier, Amsterdam (1983), chapter 9.

J. W. Jorgenson, *Trends Anal. Chem. 3* (1984) 51: «Zone Electrophoresis in Open Tubular Capillaries».
S. Terabe, K. Otsuka, K. Ichikawa, A. Tsuchiya, T. Ando, *Anal. Chem. 56* 111 (1984).
L. A. Knecht, E. J. Guthrie, J. W. Jorgenson, *Anal. Chem. 56* (1984) 479.
E. J. Guthrie, J. W. Jorgenson, *Anal. Chem. 56* (1984) 483.
Y. Walbroehl, J. W. Jorgenson, *J. Chromatogr. 315* (1984) 135.
J. S. Green, J. W. Jorgenson, *J. High Resol. Chromatogr., Chromatogr. Commun 7* (1984) 529.
P. A. David, P. J. Pellechia, D. L. Manning, M. P. Maskarinec, *Report ORNL/TM-9141,* April (1984): «CZE: Instrumentation and Use with Nonaqueous Solvents».

S. Terabe, K. Otsuka, T. Ando, *Anal. Chem. 57* (1985) 834: «Electrokinetic Chromatography with Micellar Solution and Open-Tubular Capillary».
E. Gassmann, J. E. Kuo, R. N. Zare, *Science 230* (1985) 813: «Electrokinetic Separation of Chiral Compounds».
M. Deml, F. Foret, P. Bocek, *J. Chromatogr. 320* (1985) 159: «Electric Sample Splitter for Capillary Zone Electrophoresis».
S. Hjerten, M.-D. Zhu, *J. Chromatogr. 327* (1985) 157.
S. Terabe et al., *J. Chromatogr. 332* (1985) 211.
K. Otsuka, S. Terabe, T. Ando, *J. Chromatogr. 332* (1985) 219.
S. Hjerten, M.-D. Zhu; *J. Chromatogr. 346* (1985) 265: «Adaption of the Equipment for High-Performance Electrophoresis to Isoelectric Focusing».
S. J. Herten, *J. Chromatogr. 347* (1985) 191.
K. Otsuka, S. Terabe, T. Ando, *J. Chromatogr. 348* (1985) 39.
K. D. Lukacs, J. W. Jorgenson, *J. High Resol. Chromatogr., Chromatogr. Commun. 8* (1985) 407.

J. W. Jorgenson, *Anal. Chem. 58* (1986) 743A: «Electrophoresis».
F. Foret, M. Deml, V. Kahle, P. Bocek, *Electrophoresis 7* (1986) 430: «On-Line Fiber Optic UV Detection and Conductivity Cell for Capillary Zone Electrophoresis».
K. D. Altria, C. F. Simpson, *Anal. Proc. (London) 23* (1986) 453.

H.H. Lauer, D. McManigill, *Trends Anal. Chem. 5*, (1986) 11: «Zone Electrophoresis in Open Tubular Capillaries – Recent Advances».
H.H. Lauer, D. McManigill, *Anal. Chem. 58* (1986) 166: «Capillary Zone Electrophoresis of Proteins in Untreated Fused Silica Tubing».
Y. Walbroehl, J.W. Jorgenson, *Anal. Chem. 58* (1986) 479: «Capillary Zone Electrophoresis of Neutral Organic Molecules by Solvophobic Association with Tetraalkylammonium Ion».
S. Fujiwara, S. Honda, *Anal. Chem. 58*, (1986) 1811: «Determination of Cinnamic Acid and its Analogues by Electrophoresis in a Fused Silica Capillary Tube».
J.S. Green, J.W. Jorgenson, *J. Chromatogr. 352* (1986) 337: «Variable-Wavelength On-Column Fluorescence Detector for Open-Tubular Zone Electrophoresis».
D.E. Burton, M.J. Sepaniak, M.P. Maskarinec; *J. Chromatogr. Sci. 24* (1986) 347.
D.E. Burton, M.J. Sepaniak, M.P. Maskarinec, *Chromatographia 21* (1986) 583.
N.A. Guzman, C.L. Gonzalez, M.A. Trebilcock: «Structural Studies on the Beta Subunits of Avian and Mammalian Prolyl 4-Hydroxylases – Characterization Using High Resolution Free Zone Capillary Electrophoresis», *Abstract 1009,* 6th Int. Symp. HPLC of Proteins, Peptides, and Polynucleotides, Baden-Baden, (1986).

J.W. Jorgenson: *New Directions in Electrophoresis Methods*, Ser. 335, Washington DC (1987), p. 182.
P. Gozel, E. Gassmann, H. Michelsen, R.N. Zare, *Anal. Chem. 59* (1987) 44: «Electrokinetic Resolution of Amino Acid Enantiomers with Copper(II)-Aspartame Support Electrolyte».
S. Fujiwara, S. Honda, *Anal. Chem. 59* (1987) 487: «Effects of Addition of Organic Solvent on the Separation of Positional Isomers in High-Voltage Capillary Zone Electrophoresis».
R.A. Wallingford, A.G. Ewing, *Anal. Chem. 59* (1987) 678: «Characterization of a Microinjector for Capillary Electrophoresis».
T. Tsuda, T. Mizuno, J. Akiyama, *Anal. Chem. 59* (1987) 799: «Rotary-Type Injector for Capillary Zone Electrophoresis».
A.S. Cohen, S. Terabe, J.A. Smith, B.L. Karger, *Anal. Chem. 59* (1987) 1021: «High-Performance Capillary Electrophoretic Separation of Bases, Nucleosides, and Oligonucleotides – Retention Manipulation via Micellar Solutions and Metal Additives».
J.A. Olivares, Nhung T. Nguyen, C.R. Yonker, R.D. Smith, *Anal. Chem. 59* (1987) 1230: «On-Line Mass Spectrometric Detection for Capillary Zone Electrophoresis».
A.T. Balchunas, M.J. Sepaniak, *Anal. Chem. 59* (1987) 1466: «Extension of Elution Range in Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography».
R.A. Wallingford, A.G. Ewing, *Anal. Chem. 59* (1987) 1762: «Capillary Zone Electrophoresis with Electrochemical Detection».
Xiaohua Huang, Teng-Ke J. Pang, M.J. Gordon, R.N. Zare, *Anal. Chem. 59* (1987) 2747: «On-Column Conductivity Detector for Capillary Zone Electrophoresis».
S. Fujiwara, S. Honda, *Anal. Chem. 59* (1987) 2773: «Determination of Antipyretic Analgestic Preparations by Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography».
A.S. Cohen, B.L. Karger, *J. Chromatogr. 397* (1987) 409: «High-Performance Sodium Dodecyl Sulfate Polyacrylamide Capillary Electrophoresis of Peptides and Proteins».
S. Hjerten, K. Elenbring, F. Kilar, J.-L. Liao, A.J.C. Chen, C.J. Siebert, M.-D. Zhu, *J. Chromatogr. 403* (1987) 47: «Carrier-free Zone Electrophoresis, Displacement Electrophoresis, and Isoelectric Focusing in a High-Performance Electrophoresis Apparatus».
S. Honda, S. Iwase, S. Fujiwara, *J. Chromatogr. 404* (1987) 313.
A.S. Cohen, A. Paulus, B.L. Karger, *Chromatographia 24* (1987) 15.
J.H. Knox, I.H. Grant, *Chromatographia 24* (1987) 135.
K.D. Altria, C.F. Simpson, *Chromatographia 24* (1987) 527.
B.J. Herren, S.G. Shafer, J.V. Alstine, J.M. Harris, R.S. Snyder, *J. Colloid Interface Sci. 115* (1987) 46.
N.A. Guzman, F.E. Regnier: «Preparative Capillary Zone Electrophoresis – The Use of Multiple Capillaries to Increase Sample Load and Detector Response», *Abstract 823*, 1st Symp. Protein Society, San Diego (1987).
M. Warner, *Anal. Chem. 60* (1988) 1159A.
S.W. Compton, R.G. Brownlee, *BioTechniques 6* (1988) 432: «Capillary Electrophoresis».
R.A. Wallingford, A.G. Ewing, *Anal. Chem. 60* (1988) 258: «Amperometric Detection of Catechols in Capillary Zone Electrophoresis with Normal and Micellar Solutions».
Xiaohua Huang, M.J. Gordon, R.M. Zare, *Anal. Chem. 60* (1988) 375: «Bias in Quantitative Capillary Zone Electrophoresis Caused by Electrokinetic Sample Injection».
R.D. Smith, J.A. Olivares, Nhung T. Nguyen, H.R. Udseth, *Anal. Chem. 60* (1988) 436: «Capillary Zone Electrophoresis-Mass Spectrometry Using an Electrospray Ionization Interface».
A.T. Balchunas, M.J. Sepaniak, *Anal. Chem. 60* (1988) 617.
D.J. Rose Jr., J.W. Jorgenson, *Anal. Chem. 60* (1988) 642.
R.T. Kennedy, J.W. Jorgenson, *Anal. Chem. 60* (1988) 1521: «Pneumatic Microsyringe for Use as an Injector in Open Tubular Liquid Chromatography and as a Dispenser in Microanalysis».
S. Terabe, T. Yashima, N. Tanake, M. Araki, *Anal. Chem. 60* (1988) 1673: «Separation of Oxygen Isotopic Benzoic Acids by Capillary Zone Electrophoresis Based on Isotope Effects on the Dissociation of the Carboxyl Group».
T. Tsuda, *Anal. Chem. 60* (1988) 1677: «Chromatographic Behavior in Electrochromatography».
W.G. Kuhr, E.S. Yeung, *Anal. Chem. 60* (1988) 1832: «Indirect Fluorescence Detection of Native Amino Acids in Capillary Zone Electrophoresis».
Xiaohua Huang, J. Gordon, R.N. Zare, *Anal. Chem. 60* (1988) 1837: «Current-Monitoring Method for Measuring the Electroosmotic Flow Rate in Capillary Zone Electrophoresis».
R.D. Smith, C.J. Barinaga, H.R. Udseth, *Anal. Chem. 60* (1988) 1948: «Improved Electrospray Ionization Interface for Capillary Zone Electrophoresis-Mass Spectrometry».
R.A. Wallingford, A.G. Ewing, *Anal. Chem. 60* (1988) 1972: «Capillary Zone Electrophoresis with Electrochemical Detection in 12.7 μm Diameter Columns».
R.M. McCormick, *Anal. Chem. 60* (1988) 2322: «Capillary Zone Electrophoretic Separation of Peptides and Proteins Using Low pH Buffers in Modified Silica Capillaries».
S.L. Pentoney Jr., Xiaohua Huang, D.S. Burgi, R.N. Zare, *Anal. Chem. 60* (1988) 2625: «On-Column Connector for Microcolumns – Application to the On-Column *o*-Phthaldialdehyde Derivatization of Amino Acids Separated by Capillary Zone Electrophoresis».
W.G. Kuhr, E.S. Yeung, *Anal. Chem. 60* (1988) 2642.
B. Kadegal, D.S. Goldstein, *J. Chromatogr. 429* (1988) 177.
D.J. Rose, J.W. Jorgenson, *J. Chromatogr. 438* (1988) 23.
R.A. Wallingford, A.G. Ewing, *J. Chromatogr. 441* (1988) 299.
D.J. Rose Jr., J.W. Jorgenson, *J. Chromatogr. 447* (1988) 117.
D.F. Swaile et al., *J. Chromatogr. Sci. 26* (1988) 406.
M.J. Gordon, Xiaohua Huang, S.L. Pentoney, R.N. Zare, *Science 242* (1988) 224.
Y.-F. Cheng, N.J. Dovichi, *Science 242* (1988) 562.
C.-Y. Chen, M.D. Morris, *Appl. Spectrosc. 42* (1988) 515.
R.D. Smith, H.R. Udseth, *Nature 331* (1988) 639.
J.W. Jorgenson, D.J. Rose, R.T. Kennedy, *Am. Lab. 20* (1988) 10.
P.D. Grossman et al., *Anal. Biochem. 173* (1988) 265.
R.G. Brownlee, S.W. Compton, *Am. Biotechnol. Lab. 6* (1988) 10.
P. Knight, *BioTechniques 6* (1988) 1226.
A.G. Ewing, R.A. Wallingford, P.D. Curry Jr.: «Capillary Zone Electrophoresis with Normal and Micellar Mobile Phases, *Abstract 166*, Pittsburgh Conf. Exposit. Anal. Chem. Appl. Spectrosc., New Orleans (1988).
R.N. Zare: «Applications of Capillary Zone Electrophoresis to Problems of Biomedical Interest, *Abstract 480*, Pittsburgh Conf. Exposit. Anal. Chem. Appl. Spectrosc., New Orleans (1988).
B. Nickerson, D.J. Rose Jr., J.W. Jorgenson, *Abstract 644*, Pittsburgh Conf. Exposit. Anal. Chem. Appl. Spectrosc., New Orleans (1988).
J.D. Henion, E.D. Lee: «Combined Capillary Zone Electrophoresis/Tandem MS for the Determination of Peptides», *Abstract Tu-L-5,* 12th Int. Symp. Column Liquid Chromatogr., Washington (1988).
N.A. Guzman, L. Hernandez: «A Rapid and Specific Assay for Determination of Proline and Hydroxyprolines Using High-Performance Capillary Electrophoresis», *Abstract VI-13*, 2nd Int. Conf. Molecular Biology and Pathology of Matrix, Philadelphia (1988).
N.A. Guzman, L. Hernandez: «Determination of Neuropeptides and Cyclic AMP Using an Automated High-Performance Capillary Electrophoresis Apparatus», paper presented at 6th Int. Symp. Isotachophoresis and Capillary Zone Electrophoresis, Vienna (1988).
N.A. Guzman, L. Hernandez: «Automation of High-Performance Capillary Electrophoresis», *Abstract ANYL-112,* 196th Nat. Meet. ACS, Los Angeles (1988).
L. Hernandez, G. Hoebel, N.A. Guzman: «Analysis of Neuropeptides by High-Performance Capillary Electrophoresis», *Abstract ANYL-182,* 196th Nat. Meet. ACS, Los Angeles (1988).
N.A. Guzman, L. Hernandez, B.G. Hoebel: «Determination of Neuropeptides and Cyclic AMP by High-Performance Capillary Electrophoresis, Annu. Meet. Society for Neurosciences, Toronto (1988).
N.A. Guzman, L. Hernandez, T. Hugli (Ed.) in: *Techniques in Protein Chemistry,* Academic Press, New York (1988).

A.G. Ewing, R.A. Wallingford, T.M. Olefirowicz, *Anal. Chem. 61* (1989) 292A: «Capillary Electrophoresis».
N.A. Guzman, L. Hernandez, B.G. Hoebel, *Biopharm January 1989*: «Capillary Electrophoresis – A New Era in Microseparations».
M. Yu, N.J. Dovichi, *Anal. Chem. 61* (1989) 37: «Attomole Amino Acid Determination by Capillary Zone Electrophoresis with Thermooptical Absorbance Detection».
R.A. Wallingford, A.G. Ewing, *Anal. Chem. 61* (1989) 98: «Separation of Serotonin from Cetechols by Capillary Zone Electrophoresis with Electrochemical Detection».
J.W. Jorgenson: «Capillary Electrophoresis and Its Role in Modern Separation Science», *Abstr. 40th Pittsburgh Conf. Exposit. Anal. Chem. Appl. Spectrosc., Atlanta* (1989), Nr. 1004.
R.N. Zare: «Detection Strategies for Capillary Zone Electrophoresis», *ibid.* Abstr. 1005.
F.M. Everaerts: «Capillary Electrophoresis and Capillary Electrochromatography», *ibid.* Abstr. 1006.
B.L. Karger, A.S. Cohen, A. Guttman, R.J. Nelson: «High-Resolution Separations of Oligonucleotides and Proteins Using Capillary Electrophoresis», *ibid.* Abstr. 1007.
R. Palmieri, E. Leopold, S. Kalbag: «High-Performance Capillary Electrophoresis in Micellar Media», *ibid.* Abstr. 1015.
C.-Y. Chen, T. Demana, S.-D. Huang, M.D. Morris: «Capillary Zone Electrophoresis with Analyte Velocity Modulation», *ibid.* Abstr. 1190.
M.J. Pelletier, R. Takigiku, R.C. Reeder, R.E. Schneider: «Sub-Attomole Detection for Capillary Zone Electrophoresis Using Commercially Available Detectors», *ibid.* Abstr. 1191.
G.A. Ross, B.W. Wright, C.G. Edmonds, R.D. Smith: «Capillary Electrophoresis On-Column and Post-Column Detection», *ibid.* Abstr. 1192.
N.A. Guzman, L. Hernandez: «Recent Advances in the First Generation of High Performance Capillary Electrophoresis Instrumentation: Universal and Dedicated Versions, Modularization and Miniaturization of Components», *ibid.* Abstr. 1193.
S.E. Moring, J.C. Colburn, P.D. Grossman, H.H. Lauer: «Automated Capillary Electrophoresis: Instrumentation for Electrophoresis and Electrochromatographic Separations of Biological Molecules», *ibid.* Abstr. 1194.
J.D. Henion, W. Muck, E. Huang: «Capillary Zone Electrophoresis/Mass Spectrometric Determination of Biologically Important Peptides», *ibid.* Abstr. 1195.
P.D. Curry Jr., A.G. Ewing, D. Chin-Fatt, R.D. Minard: «Interfacing Capillary Electrophoresis with Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry», *ibid.* Abstr. 1196.
J.C. Colburn, P.D. Grossman, S.E. Moring, H.H. Lauer: «Analysis of Proteins and Peptides by Free Solution Capillary Electrophoresis (CE)», *ibid.* Abstr. 1427.
M.M. Bushey, J.W. Jorgenson: «Separation of Isotopically Substituted Compounds by Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography», *ibid.* Abstr. 1428.

CHIMIA 43 (1989) Nr. 5 (Mai)

Chimia 43 (1989) 142–143
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Scenarios for Nuclear Fusion in Palladium-Deuterium Alloys at Ambient Temperature

Christian K. Jørgensen*

Abstract: The quantum aspects of exothermic reactions in palladium-deuterium alloys possibly also containing lithium and/or exotic systems $X^{\ominus}$ or $X^{\oplus}$ (discussed by *Glashow, Cahn,* and the writer in 1981 [12, 13]) are highlighted.

In addition to various announcements in newspapers and at press conferences, an eight-page paper «Electrochemically Induced Nuclear Fusion of Deuterium» was published on April 10th, 1989 by *Fleischmann* and *Pons* [1]. This discovery – if confirmed – has many of the aspects of the entirely unexpected, the dimly understood, and contrast to the mainstream of contemporary thought (which characterized [2] the discovery of X-rays by *Röntgen* in 1895 and of radioactivity by *Becquerel* in 1896) and was here analyzed by my colleague *Augustynski* [3]. We decided to share the work by me writing a shorter comment on the conceivable quantum physics behind the reported observations. One should not confuse the obvious difficulties of quantitative numerical treatment [4, 5] of quantum chemistry involving elements having two-digit Z values with more direct conceptual corollaries of quantum mechanics. The palladium alloys may present unique quantum-mechanical opportunities of isotopes of hydrogen (or higher atomic numbers Z) transgressing the ideas prevailing among chemists [5] since about 1935 that condensed matter consists of «matter-of-fact» nuclei (characterized by quantum numbers [2] Z and A) embedded (at practically fixed positions) in a delocalized density distribution of far lighter electrons.

It may be worthwhile noting that palladium forms entirely different types of alloys with the three univalent elements hydrogen, lithium, and silver. The cubic closed-packed $Pd_{1-x}Ag_x$ is fully miscible; the alloys $Pd_{1-x}Li_x$ allow most x values but are only isotypic with pure Pd up to $x \approx 0.06$, and comprise distinct types like $LiPd_7$ and two types (LiRh and CsCl) close to LiPd [6, 7]. The binary alloys PdH_x are interstitial (and not substitutional) and have been extensively studied [8]. Compositions between $x = 0.03$ and 0.6 are mixtures of two isotypic phases (like the high- and low-density cubic modifications of metallic cerium), the α-phase expanding the unit cell a_0 at most by 0.1 percent going from $x = 0$ to 0.03, and the β-phase starting at $PdH_{0.61}$ (or $PdD_{0.55}$) having $a_0 = 4.026$ Å increased 3.5 percent relative to Pd, and hence the volume per Pd 11 percent higher (differential mole volume of H only 2 mL). Under electrochemical conditions far from thermodynamical equilibrium [1, 3] x can approach 1 or even show higher values. There is one specific feature in common for the H, Li, and Ag alloys: The magnetic susceptibility decreases linearly [8] with x in PdH_x (and PdD_x) from a moderate positive value to diamagnetism a little beyond the β-phase limit, close to $PdH_{0.66}$ (this is less unexpected, because of the coexistence of the two cubic phases) the same way as from Pd to isotypic $Pd_{0.4}Ag_{0.6}$; and also [7] from Pd to $Pd_{0.75}Li_{0.25}$ (but less regularly linear, concomitant with the many intermediate alloy phases).

We return below to opinions about H positions in PdH_x in the discussion of three plausible scenarios, but would like to de-emphasize earlier concepts of H being present as atoms *or* protons *or* closed-shell $H^{\ominus}$. The carrier of the hydrogen characteristics *is* the proton (also in NH_3 or CH_4) and its influence on the adjacent electron density is intricate, and smoothly varying. By the same token as hydrogen atoms cannot be recognized in $PdH_{0.6}$, *atoms* of silver, palladium (in the vapour around 3000 °C really being noble-gas atoms like mercury vapour) and lithium have no relevance for the description of the metallic elements and alloys.

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

First Scenario: Two Deuterons Colliding

If there are definite interstitial sites available for nuclei having $Z = 1$, the most obvious choice is the «octahedral sites» in cubic close-packed elements, six Pd nuclei being situated on Cartesian axes at a distance $a_0/2 = 1.95$ Å from the origin available to the proton. Since each unit cell of volume a_0^3 contains four Pd and four such H sites, the lower (and most stable) β-phase $PdH_{0.66}$ would show two-thirds occupation. The need for oversaturated hydrogen alloys [1, 3] might be justified by the necessity of two adjacent deuterons on the same site, being a constitutional feature for $x > 1$. The opposite approach of standing De Broglie waves (suggested below) would not increase the rate by much more than x^2. It may also be asked how specific the octahedral H site is for a small, core-less entity like a deuteron. The distance on a straight line connecting two Pd sites is still 1.37 Å, perhaps permitting a mildly fluctuating deuteron density in a «Swiss cheese» distribution of sites, having the holes filled with Pd cores.

Dramatic variations of the Coulomb potential close to nuclei do not induce strong singularities in wave-functions, as seen from the almost constant amplitude of the 1s ground state of a hydrogen atom passing the nucleus (large modifications of the amplitude would increase the local kinetic operator far more). Though the interaction of two deuterons is repelling (and not attracting) they would still meet with a constant (but very small) amplitude. The cross-section of such encounters is enhanced by low velocity v determining the De Broglie wave-length $\lambda = h/mv$. At a given T, the average v of deuterons is 0.71 times that of neutrons, and λ of the order of 1 Å at 50 °C. Before comparing with the well-known behaviour of thermalized neutrons as a gas, we may add that (anisotropic) lower v and longer λ may occur in a crystal for positive particles. The cross-section for absorption of neutrons in a given isotope is far below $\lambda^2 = 2 \cdot 10^{-16}\,cm^2 = 200$ million barn. The highest value known [9] for a radioactive isotope is 2.64 million barn for ^{135}Xe, and for a stable isotope 0.25 million barn for ^{157}Gd. It is between 20000 and 60000 barn for ^{113}Cd, ^{149}Sm, and ^{155}Gd. These high values for some elements having three-digit A values are related to extremely sharp peaks in the neutron absorption curve as a function of neutron kinetic energy. Light elements tend to have cross-sections close to the «target area» of the nucleus being a few barn; and neutron cross-sections below 10^{-4} barn [9] are known (also for ^{209}Bi) and it is strictly zero for ^4He. Hence, it is not easy

to predict what the deuteron-deuteron cross-section will be for small v (it is likely to increase at *lower T*) but it can easily be 10^{-20} barn, a given deuteron (confined in the alloy) passing roughly 10^{12} other deuterons every second, having a probability of order 10^{-21} of coalescing each time. The rigid solid alloy may enhance the effective cross-section by phenomena analogous to the recoil-less resonance of Mössbauer nuclei. Exothermic effects above 400 eV/mol D (2 g deuterium in 10 cm^3 alloy) were reported to occur[1] in 10^6 s time, corresponding to 0.02 percent of the ^2H undergoing the reaction to $^3H + {}^1H$, or a relative rate of $2 \cdot 10^{-10} s^{-1}$.

In stellar interiors, the two sets of products ($^3H + {}^1H$) and ($^3He + {}^1n$) have comparable probabilities of formation, but one of the more enigmatic sides of the palladium alloy[1] is that the number of neutrons detected was many million times too low, relative to expectations from the exothermic effect. In the scenario of low-T De Broglie waves, the reaction $^2H + {}^2H$ may have two specific advantages: one is the boson character of ^2H (in contrast to ^1n, ^1H, and ^3H) which does not need local antisymmetrization (keeping two fermions apart), and another that a deuteron is a loose, extended system (compared with usual nuclear densities) and the two positive charges may remain comparatively distant a given instant, but still allowing a significant probability of transferring a neutron from one D ($\equiv {}^2H$) to the other. One may ask why two protons do not absorb an electron in the alloy (and emit a neutrino) forming ^2H. However, even at kT around 1000 eV prevailing in stellar centres, this process has an exceedingly low rate of order $10^{-17} s^{-1}$ whereas D is known to react far more rapidly.

Second Scenario: Lithium Infiltration

As said by *Fleischmann* at lectures in Lausanne (EPFL) and in Genève (CERN)[3], the solution of $Li^{\oplus}OD^{\ominus}$ in D_2O surrounding the palladium electrode[1] cannot be replaced by $Na^{\oplus}OD^{\ominus}$. It is possible[3] that $Li^{\oplus}$ may penetrate the Helmholtz double-layer and occur in small concentrations inside the metal. The affinity of lithium to palladium is very large, and the deuterium oversaturated metal is fairly reducing. *If* the exothermic reaction was $^6Li + {}^2H \rightarrow {}^4He + {}^4He$ (5.8 times more exothermic than $^2H + {}^2H$) the anomalous low number of neutrons detected could be rationalized by this collision of two bosons (if very few neutrons originate from $^7Li + {}^2H$).

Ternary alloys[10] such as $LiPtH_{0.66}$ and $LiPdH_{0.82}$ have been studied. In the latter alloy, hydrogen stays on sites with four Pd and two Li close neighbours, and does not occupy the other sites with four Li and two Pd. One is advised[11] to be cautious, if attempting to prepare $LiPdD_{0.82}$ or other Li_yPdD_x.

A related study[11] involved positive muons (lifetime a few microseconds) in β-phase $PdH_{0.74}$. At $-253\,^{\circ}C$, the muon stays in the middle of 12 sites occupied by (highly mobile?) protons. At higher T, the system rearranges in a way having fewer nearest neighbour protons.

One might argue that the two strongly bound (60 eV) 1s electrons of $Li^{\oplus}$ dramatically decrease the probability for ^2H interacting with the boson ^6Li. This may be true, but it is not so obvious, seen from the point of view of De Broglie waves, since the rate may be that of an inverted tunnel effect.

Third Scenario: Exotic Catalysts

Already in 1981, it was discussed[12,13] whether heavy, long-lived (protected by selection rules of the same kind as the baryon conservation) particles or systems $X^{\ominus}$ might form strong adducts with conventional Z-nuclei, behaving chemically as heavy ($Z - 1$) isotopes. This is particularly significant for the lithium isotope X^8Be not presenting the bottleneck (^8Be instantaneously splits to two ^4He) of stellar nucleosynthesis. Today[2], such $X^{\ominus}$ are called WIMP (= Weakly Interacting Massive Particles), and invoked by many astrophysicists to render stellar interiors easier to rationalize. Jupiter (and it seems also Saturn and Uranus) irradiate more than twice as much heat than absorbed from solar radiation, and low-intensity underground $X^{\ominus}$ nuclear reactions are suspected[12].

In practice, available metallic palladium has undergone solution chemistry and is not too likely to contain $X^{\ominus}$ or $X^{\oplus}$ adducts (as may occur[14] in goldnuggets and native copper). However, deuterium and lithium compounds may (sometimes?) contain trace levels of such species, catalyzing the novel exothermic reaction efficiently.

Received: April 17, 1989 [FC 164]

[1] M. Fleischmann, S. Pons, *J. Electroanal. Chem. 261* (1989) 301.
[2] C.K. Jørgensen, G.B. Kauffman, *Struct. Bonding (Berlin)*, in press.
[3] J. Augustynski, *Chimia 43* (1989) 99.
[4] C.K. Jørgensen, *Chimia 42* (1988) 21.
[5] C.K. Jørgensen, *Top. Curr. Chem. 150* (1989) 1.
[6] J.H.N. Van Vucht, K.H.J. Buschow, *J. Less-Common Met. 48* (1976) 345.
[7] O. Loebich, C.J. Raub, *J. Less-Common Met. 55* (1977) 67.
[8] H.C. Jamieson, F.D. Manchester, *J. Phys. F 2* (1972) 323.
[9] R.C. Weast (Ed.): *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Cleveland OH (1976), p. B-271 to B-354.
[10] B. Nacken, W. Bronger, *J. Less-Common Met. 52* (1977) 323.
[11] F.N. Gygax, A. Schenck, S. Barth, T. Riesterer, L. Schlapbach, *J. Less-Common Met. 129* (1987) 237.
[12] C.K. Jørgensen, *Nature 292* (1981) 41.
[13] R.N. Cahn, S.L. Glashow, *Science 213* (1981) 607.
[14] C.K. Jørgensen, «Chemistry of Systems Containing Unsaturated Quarks», in J.F. Liebman, A. Greenberg (Ed.): *Molecular Structure and Energetics*, Vol. *11*: *From Atoms to Polymers – Isoelectronic Analogies*, p. 257–277, VCH Publ., New York (1989).

Mitteilungen des Comité Suisse de la Chimie (CSC)

Statistische Daten über das Chemiestudium in der Schweiz

Seit 1975 führt das Schweizerische Komitee für Chemie (CSC) eine Statistik über die Chemiestudierenden. Die Daten dienen potentiellen Arbeitgebern zur Nachwuchsplanung sowie den Hochschulen als Planungsinstrument und Gradmesser für den Zuspruch, den diese Studienrichtung findet.

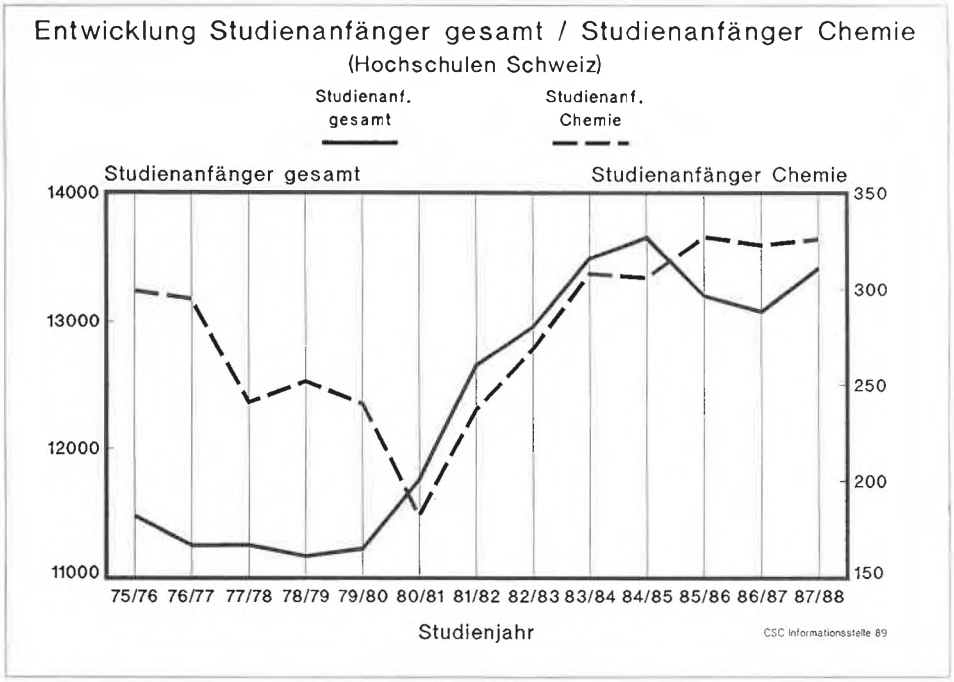
Die Statistik des CSC basiert auf direkten Befragungen der Chemischen Institute der Schweizerischen Hochschulen. Die von dort erhaltenen Angaben werden mit den Erhebungen des Bundesamtes für Statistik ergänzt. Als Studienanfänger werden gemäss Schweizerischem Hochschulinformationssystem (SHIS) alle Studenten gezählt, die sich zum ersten Mal an einer schweizerischen Hochschule einschreiben. Wer sich nach abgebrochenem oder abgeschlossenem Erststudium für eine neue Fachrichtung einschreibt, wird nicht zu den Studienanfängern gerechnet. Ab Studienjahr 1980/81 wurden die Postdoktoranden bei den Studienanfängerzahlen ausgeklammert. Nicht zu den Studienabschlüssen wird das Certificat de Chimie Analytique de l'Environnement der Université de Genève gezählt, das neben Chemikern auch Biologen und Apotheker erwerben können.

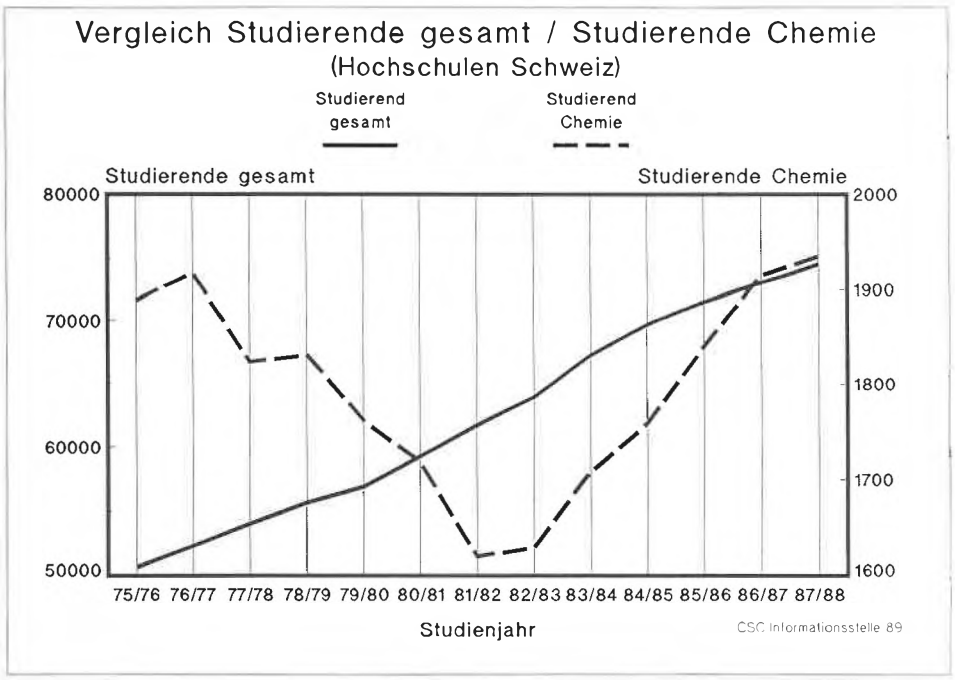
Als grösster Mangel einer solchen Statistik ist das Fehlen einer eindeutigen Definition eines «Chemikers» anzusehen. Bei der CSC-Befragung wird es den Chemischen Instituten überlassen, Chemiker von Nichtchemikern zu trennen. Dabei gibt es zwischen den einzelnen Hochschulen insbesondere bezüglich der Biochemiker Unterschiede. Alle Studienanfänger/Studienabschlüsse der Abteilung X der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (ETHZ) wurden ab 1983/84 beispielsweise den Biochemikern zugerechnet und somit nicht mehr berücksichtigt. Dies gilt auch für die 114 Studienanfänger 1987/88 der Abteilung X in Umweltnaturwissenschaften. Da die Befragung des CSC sich immer nach gleichem System an die gleichen Chemischen Institute richtet, sind die relativen Zahlen und Verläufe sicherlich richtig.

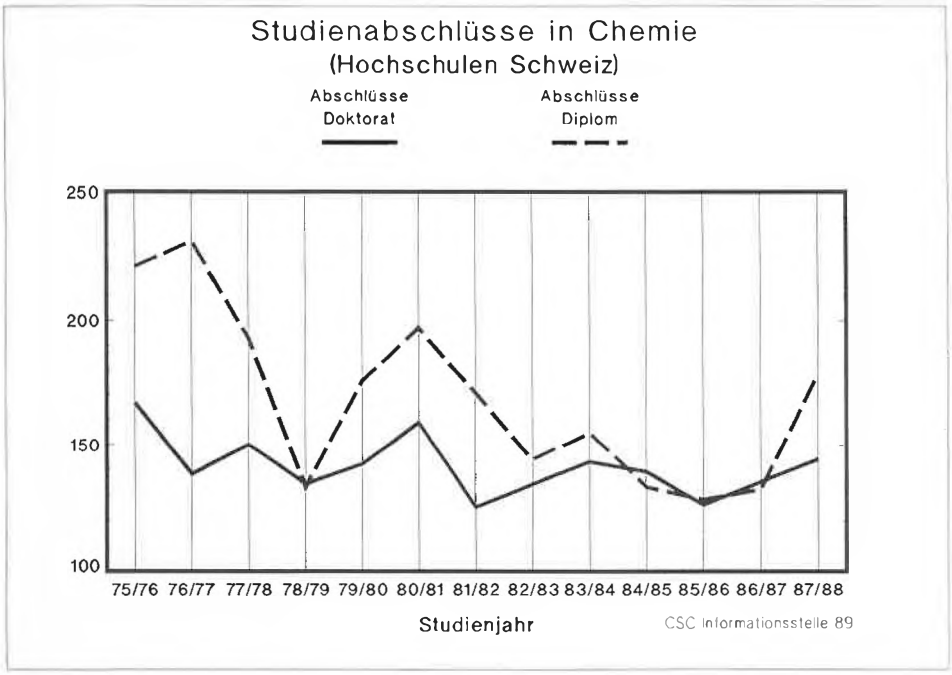
Die Entwicklung bis zum letzten Studienjahr ist in fünf Bildern graphisch dargestellt. Seit 1975/76 nahm die Zahl der Studienanfänger im Fach Chemie stets ab, um 1980/81 einen Tiefststand zu erreichen (Abbildung 1). Mit der markanten Zunahme der Gesamtstudienanfänger wuchs die Zahl der Studienanfänger im Fach Chemie erst 1983/84 auf das Niveau von 1975/76. Wie bei den Studienanfängern Chemie ging auch die Anzahl Chemiestudierender in der Schweiz bis zum Jahre 1981/82 zurück (Abbildung 2). Dazu trugen offenbar auch Chemiestudierende bei, die im Verlauf ihres Studiums die Studienrichtung gewechselt oder die die Hochschule verlassen haben. In Abbildung 3 sind die Studienabschlüsse Chemie dargestellt. Um den unstetigen Verlauf der Daten besser erklären zu können, werden in neueren Erhebungen auch die ersten Vordiplome einbezogen. Die Qualität des bisher erhaltenen Zahlenmaterials erlaubt leider noch keine Auswertung. Die prozentuale Verteilung der Studienanfänger Chemie sowie der Studierenden Chemie auf die Schweizerischen Hochschulen ist den Abbildungen 4 und 5 zu entnehmen. Bei den Studienanfängern konnte die Universität Basel im Vergleich zum Vorjahr zulegen. Von den Chemiestudierenden wird rund ein Drittel an der ETH Zürich ausgebildet.

Die Statistik wird auf dieser Basis fortgesetzt.

Urban Gruntz (Informationsstelle CSC)







Pre-OMCOS-V Satellite Meeting:

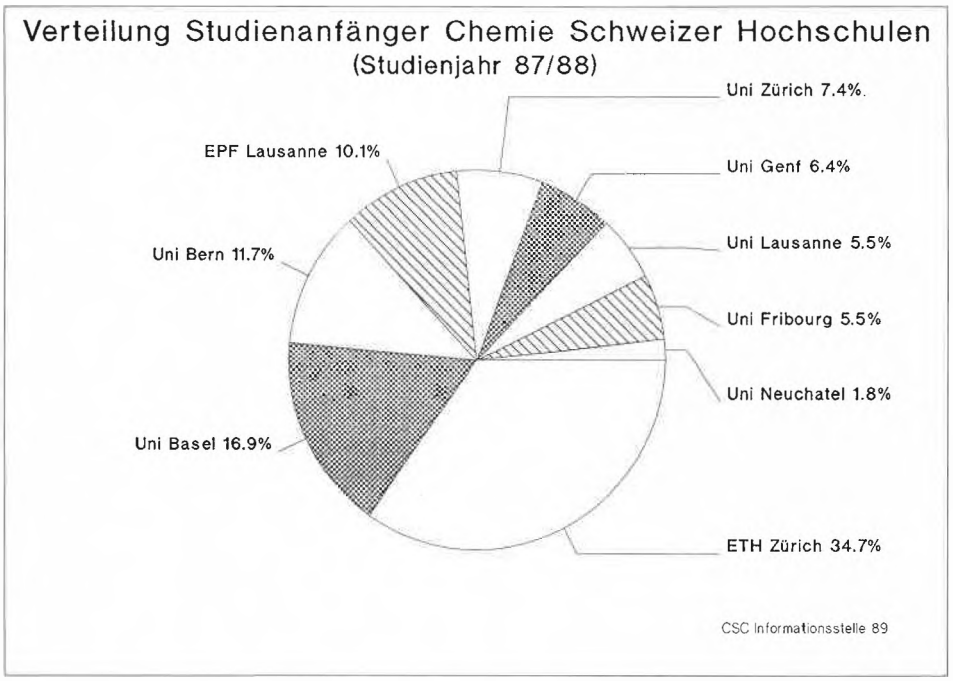
Progress and Prospects in Organic Synthesis

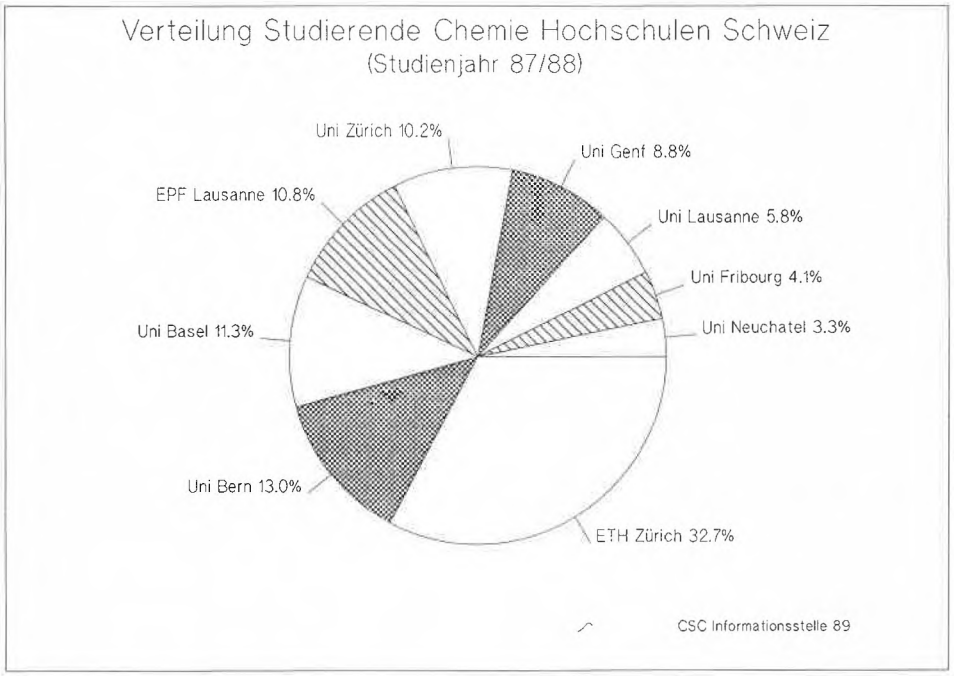
Lausanne and Champéry, 27 September–1 October 1989

Scientific Programme (completed with Communications, Poster Demonstrations, and Workshop Discussions)

Thursday, 28 September

G. Ohloff (Firmenich & Cie, Genève): «The Challenge of Bulgarian Rose Oil»





A. Pfaltz (ETH Zürich): «Design of Chiral Metal Complexes for Enantioselective Catalysis»
H. Griengl (Technische Universität Graz): «What Enzymes Can do For You»
C.J. Sih (University of Wisconsin, Madison): «Recent Advances in Enantioselective Biocatalysis»

Friday, 29 September
S. Murahashi (Osaka University): «New Methods for the Oxidation of Amines and Related Compounds»
K. Yamamoto (Tokyo Institute of Technology): «Palladium Catalyzed Carbonylation Reactions Accompanied by Cyclization»
J. Otera (Okayama University of Science): «Organotin Triflate as a Functional Lewis Acid»
D.S. Matteson (Washington State University, Pullman): «Stereospecific Coupling of Electrophilic and Nucleophilic Chiral Carbons»
K. Smith (University College, Swansea): «New Methodology via Lithium and Boron Chemistry»
D. Oesterhelt (Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried): «Photoisomerization of Retinal: The Basis of its Biological Function»
J. Seelig (Biozentrum der Universität Basel): «From Membranes to Man's Brain»
R.E. Offord (Université de Genève): «Novel Approaches to the Production of Modified Proteins»
M. Mutter (Freie Universität Berlin): «Artificial Proteins: A Challenge for the Synthetic Chemist»
H. Yamamoto (Nagoya University): «New Selective Reactions Using Allenyl- and Allylzinc Reagents»

Saturday, 30 September
B. Lipshutz (University of California, Santa Barbara): «New Synthetic Methods via Transmetalation Processes»
Y. Xu (Academia Sinica, Shanghai): «Palladium and Iron Catalyzed, Stereoselective Carbon-Phosphorus or Allyl-Alkyl Linking Reactions»
C. Floriani (Université de Lausanne): «Carbon-Carbon Bond Making and Breaking: A Novel Mode of Storing and Releasing Electrons»
K. Oshima (Kyoto University): «Borane Triggered Radical Reactions of Tin Hydrides»
B. Giese (Universität Basel): «Radical Chemistry Involving Organometallic Reagents»
M. Uemura (City University, Osaka): «Diastereoselective Synthesis of η^6-Arene Chromium Complexes»
G. Solladié (Université de Strasbourg): «Asymmetric Synthesis Using Chiral Sulfoxides»
T. Hiyama (Research Center, Sagamihara): «β-Lactam Synthesis by Intramolecular Oxidative Coupling of Dienolates»
I. Ojima (State University of New York, Stony Brook): «Novel Asymmetric Syntheses of Non-Proteinogenic Amino Acids»

Sunday, 1 October
C. Still (Columbia University, New York): «Molecular Complexation: Experimental and Theoretical Results»
R. Noyori (Nagoya University): «Enantioselective Alkylation of Carbonyl Compounds: Some Nonclassical Aspects of Organometallic Chemistry»

Information and/or Registration (before June 30, 1989):
● Prof. Dr. Manfred Schlosser
Institut de Chimie organique de l'Université
Rue de la Barre 2
CH–1005 Lausanne

Personalia

Geburtstage

Werner Andres-Eyer, Chemiker HTL, Naters, Mitglied des SChV, feiert am 09.07.89 den 65. Geburtstag.
Hans Arm, Dr. phil., o. Prof. für Organische Chemie an der Universität Bern, Mitglied des SChV, feiert am 24.06.89 den 60. Geburtstag.
Heinz Balli, Dr. phil., o. Prof. für Farbstoffchemie an der Universität Basel, Mitglied des SChV, feiert am 07.07.89 den 60. Geburtstag.
Hans Brühwiler, Dr. sc. techn., Glattbrugg, Mitglied des SChV, feiert am 03.07.89 den 60. Geburtstag.
Hans Rudolf Christen, Dr., Prof. an der Kantonsschule Winterthur, Titularprofessor für Didaktik des Chemieunterrichts an der ETH Zürich, feiert am 03.07.89 den 65. Geburtstag.
Jochen Delfs, Dr. rer. nat., Frauenfeld, Mitglied des SChV, feiert am 17.06.89 den 60. Geburtstag.
André S. Dreiding, Dr. phil., Ph.D., Prof. em. für Organische Chemie und Computerchemie an der Universität Zürich, Mitglied des SChV, feiert am 22.06.89 den 70. Geburtstag.
Werner Flatt, Dr. phil. II, Bottmingen, Mitglied des SChV, feiert am 13.06.89 den 85. Geburtstag.
Pierre Gagnaux, Dr. ès. sci., stellv. Direktor Sandoz AG, Basel, Mitglied des SChV, feiert am 09.07.89 den 60. Geburtstag.
Edgardo Giovannini, Dr. rer. nat., Prof. em. für Organische Chemie an der Université de Fribourg, Mitglied des SChV, feiert am 24.06.89 den 80. Geburtstag.
Rudolf Henzi, Dr. phil. nat., Basel, Mitglied des SChV, feiert am 05.07.89 den 60. Geburtstag.
Mario E. Jösler, Dr. Ing. Chem., Direktor Union Carbide Europe SA, Versoix, Mitglied des SChV, feiert am 04.07.89 den 60. Geburtstag.
Werner Ritschard, Dr. phil. II, Kaiseraugst, Mitglied des SChV, feiert am 21.06.89 den 65. Geburtstag.
Walter Schlegel, Dr. sc. nat., Oberrieden, Mitglied des SChV, feiert am 23.06.89 den 70. Geburtstag.
Dieter Schmid, Dipl. Ing. Chem., Riehen, Mitglied des SChV, feiert am 25.06.89 den 65. Geburtstag.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SChV)

Neue Mitglieder

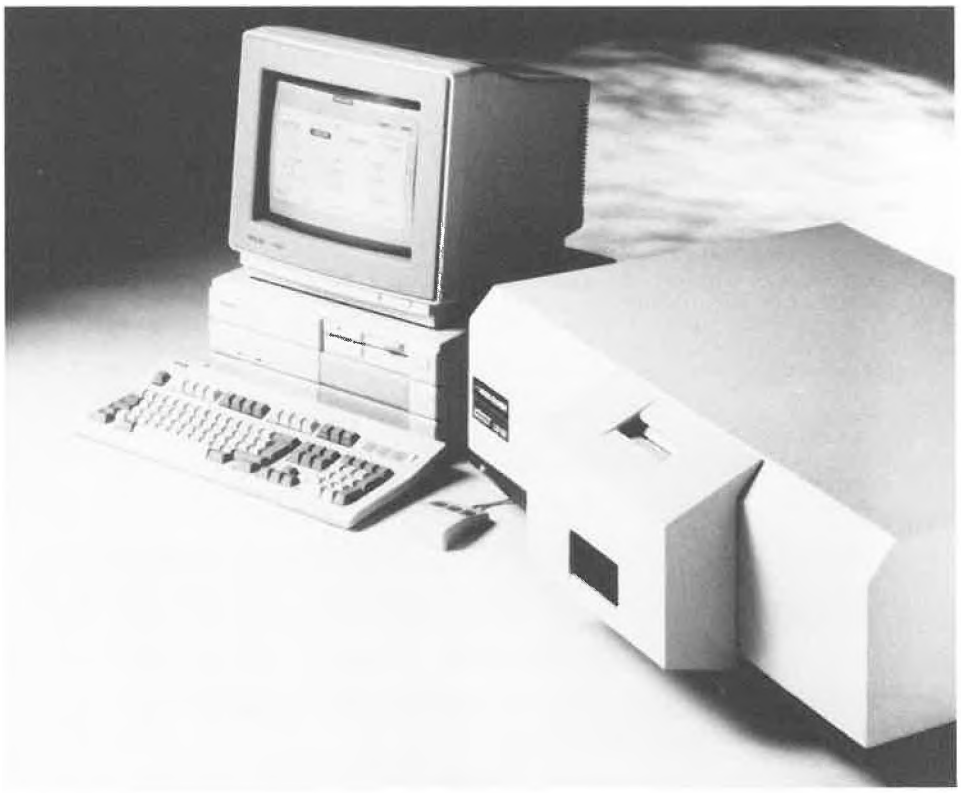
Haider Akhtar, Dr. chim. (Université de Lausanne), Mouline 20, 1022 Chavannes.

Korte Stephan, Dr. rer. nat. (Universität Bonn), MBA (INSEAD Fontainebleau), Graserweg 1, D–7812 Bad Krozingen.

Reutemann Georg, Chemiker, Leiter Applikationslabor Mettler Instrumente AG, Im Langacher, 8606 Greifensee.

Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

Neues Lumineszenz-Spektrometer LS-50 von Perkin-Elmer



Das PC-gesteuerte Modell LS-50 ist ein vielseitiges, hochleistungsfähiges Lumineszenz-Spektrometer, das imstande ist, Fluoreszenz-, Phosphoreszenz-, Chemolumineszenz- und Biolumineszenz-Daten zu messen. Mit diesem genauen, bedienungsfreundlichen Instrument können viele verschiedene Probensorten selektiv analysiert werden.

Für das Modell LS-50 gibt es zur Probenaufbereitung ein grosses Zubehörsortiment. Viele Zusatzeinrichtungen sind computergesteuert und ermöglichen bei unzähligen Anwendungen eine automatische Probenmessung.

Die Steuerung des Instruments und die umfassende Datenverarbeitung erfolgen durch eine menu-orientierte, auf GEM abgestützte Software. Das Datenformat erlaubt notwendigenfalls eine weitere Datenverarbeitung mit handelsüblichen PC-Programmen.

Die hohe Energie seines optischen Systems ergibt sowohl für Forschungsaufgaben als auch für Routineanwendungen eine ausgezeichnete Empfindlichkeit, wobei die gepulste Xenon-Lichtquelle die für die Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Proben erforderliche Vielseitigkeit gewährleistet.

► Perkin-Elmer AG, Kohlrainstrasse 10, CH-8700 Küsnacht, Tel.: (01) 913 31 11, Telefax (01) 910 60 34.

Leserdienst 51

Einfache und sichere Handhabung von Flüssigstickstoff

Transport und Lagerung von Flüssigstickstoff ist Aufgabe von Profis. Immer mehr von ihnen wählen die neuen Edelstahl-Behälter der CFB-Reihe von Taylor Wharton. Es stehen die Grössen für 100, 160 und 230 L Nenninhalt zur Verfügung. Die Behälter sind vertikal auf 4 Rollen montiert, daher platzsparend, und mit einem Druckaufbausystem sowie einem Absperrventil ausgerüstet. Zusätzlich wird ein Entnahmeheber mit Sicherheitsventil, Manometer und Inhaltsanzeiger angeboten, welche das Entnehmen erleichtern und die Sicherheit erhöhen. Die geringe Verdampfungsrate von 1.2%/Tag beim CFB-100 und 1.0%/Tag beim CFB-160 und CFB-230 wird durch die Vakuum-Isolierung erreicht und macht diese Behälter äusserst wirtschaftlich.

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

Leserdienst 52

Neue Mischkammer-Brenner in der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

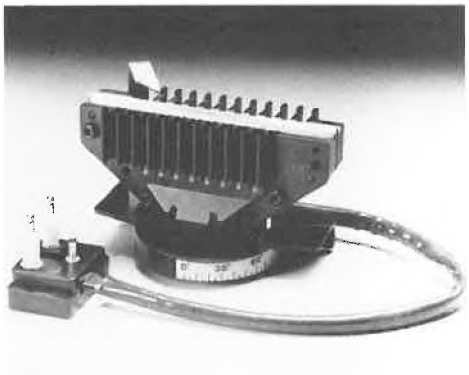
Seit den 50er Jahren wurden sehr viele Untersuchungen gemacht, wie ein erfolgversprechender AAS-Brenner auszusehen hat. Er sollte folgende Anforderungen erfüllen:

- chemisch widerstandsfähig,
- Fördern von hohen Salzfrachten,
- kleines Gasvolumen pro Zeiteinheit,
- bei allen Gasarten eine Linearität zur Bezugskurve aufweisen,
- optimiertes Signal/Rauschverhältnis,
- keine Neigung zum Verstopfen,
- kein Zurückschlagen der Flamme,
- feines, unabhängig justierbares Aerosol,
- keine Abscheidung von Pyrokohlenstoff im Brennerkopf.

Dies sind nur einige der wichtigsten Charakteristika.

Titan schien lange Zeit der bevorzugte Werkstoff für extremere Anwendungen zu sein, doch es gibt eine bessere Lösung: ein «PPS-beschichteter» Brenner, bei dem obige Anforderungen selbstverständlich erfüllt werden. Dieser kunststoffbeschichtete Brenner besteht aus zwei aufeinander fixierten Teilen, wobei eine schnelle Einstellung des Gleichgewichtes (konstante Brennerkopftemperatur) erreicht wird. Dies wird durch «Kühlrippen» erleichtert, die aber eine leicht erhöhte Temperatur zulassen, so dass eine Ablagerung von Pyrokohlenstoff bei Acetylenflammen vermieden wird.

Dieser Brenner ist chemisch inert – er zeigt keinerlei Reaktion. Er ist aus einer Edelstahllegierung maschinell gut herstellbar, also preiswerter machbar und zeigt durch seine optimierte Geometrie (fast) kein «optisches Rauschen».



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

Leserdienst 53

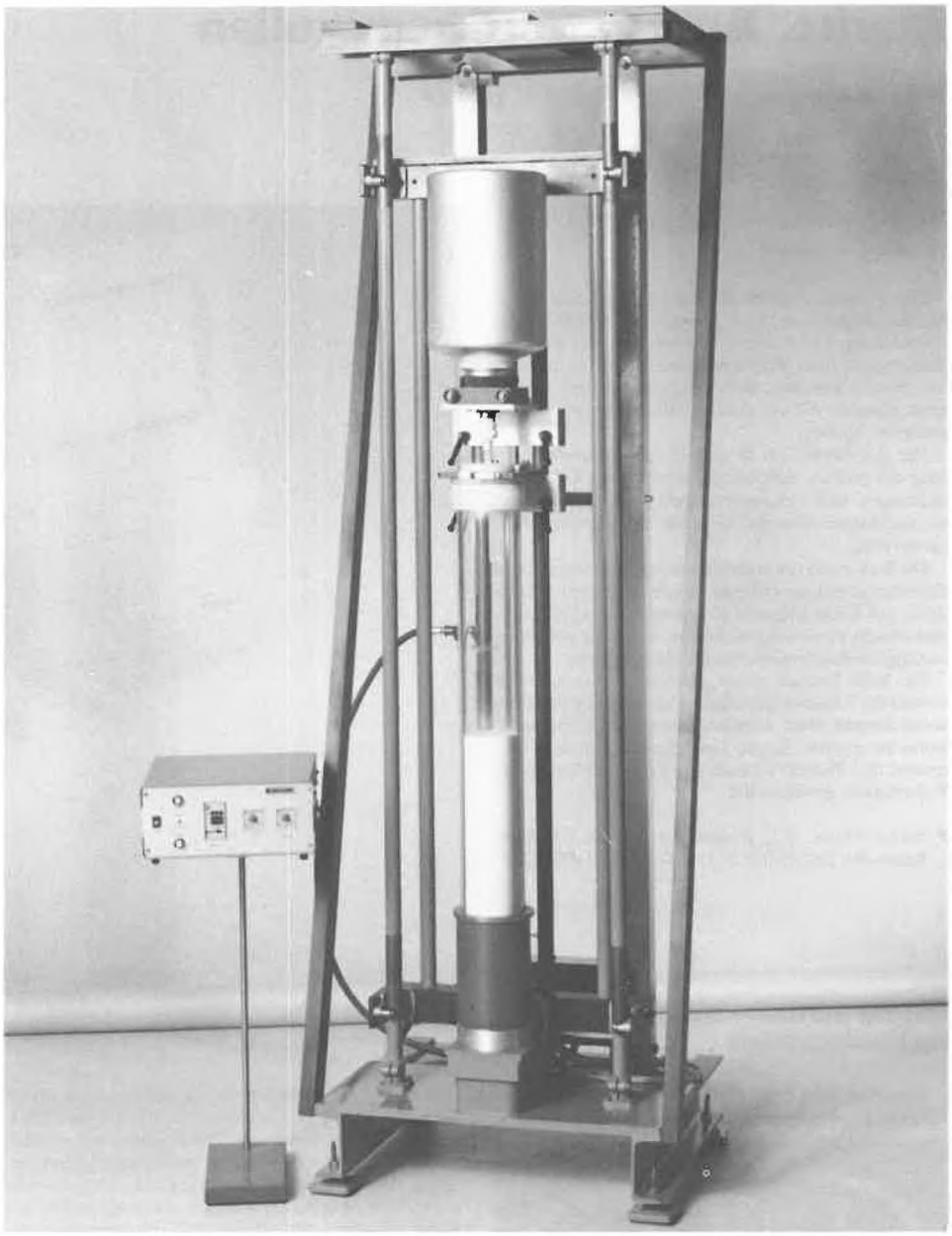
Säulenfüllmaschine «Labofill»

Dieses eigens für das trockene Füllen von Chromatographiesäulen entwickelte, pneumatisch betriebene Gerät bietet eine wesentliche Erleichterung beim chromatographischen Arbeiten im Laboratorium. Die Säulenfüllmaschine Labofill ermöglicht das trockene Füllen der Glaschromatographiesäulen Labochrom PGC und Labochrom MPGC in den Säulengrössenbereichen von 12.8 mL (Typ 1A) bis zu 13.12 L (Typ 8H). Es können jedoch auch Säulen anderer Hersteller bei Verwendung entsprechend modifizierter Säulenhalterungen und Adapterausführungen gefüllt werden.

Mit Labofill wird eine optimale, dichte und mit hoher Bodenzahl versehene Säulenpackung erreicht, wobei vorzugsweise nicht quellbare Säulenfüllmaterialien (wie z.B. Kieselgele oder entsprechende Reversed Phase Silicagele) im Partikeldurchmesser bis herab zu 15 µm verwendet werden. Mit der dazugehörenden Steuerung (mit Netzanschluss, wahlweise 220 oder 110 V) wird der pneumatisch betriebene Füllvorgang zeitlich eingestellt. Durch Eingabe von Hubfrequenz, Säulenumdrehung und Fülldauer kann somit die Reproduzierbarkeit der entsprechend optimierten Säulenpakkungen gesichert werden. So kann man z.B. auch die Anlage am Abend zur Füllung der Säule vorbereiten, und stellt diese dann so ein, dass nach beendeter Füllung das Gerät abschaltet. Am nächsten Arbeitstag ist so die optimal gepackte Säule für die chromatographische Trennung bereit.

▶ Labomatic AG, Im Kirschgarten 30, CH–4124 Schönenbuch, Tel.: (061) 636040, Telefax (061) 639262.

Leserdienst 54



Bewitterungsgerät «Global-UV-Test»

Weiss Umwelttechnik, Spezialist für die Simulation verschiedenster Umweltbedingungen, hat sein Bewitterungsgerät erheblich verbessert: Global-UV-Testgerät, System Weiss, Bauart BAM, Typ UV 200 RB/10 DU für die Prüfung der Licht- und Wetterbeständigkeit von Kunststoffen, Beschichtungsstoffen, Textilien nach DIN 53384 E, Verfahren B und C, bei normalen und extremen Klimabedingungen.

Mit diesem Gerät, in dem nur die photochemisch wirksamen Strahlungsanteile der Globalstrahlung im Spektralbereich von 290 bis 450 nm simuliert werden, eröffnen sich der Materialprüfung neue Möglichkeiten bei der Versuchsdurchführung und den Versuchsbedingungen. So können z. B. ebene Proben mit einer Fläche bis zu 8000 cm^2 und einer Dicke bis zu 10 cm im gesamten natürlichen Temperatur- und Feuchtebereich bewittert werden. Besondere Merkmale des Global-UV-Testgerätes sind:

- minimale thermische Belastung der Proben durch Infrarotstrahlung;
- aerosolfreie Verdunstungsbefeuchtung;
- Beregnung der Proben möglich;
- Betauung der Proben möglich;
- mechanische Belastung der Proben möglich;
- Programmierung mit einem mikroprozessorgesteuerten Programmgeber.

Das neue Bewitterungsgerät zeichnet sich auch durch minimale Installations- und Energiekosten aus, kann an jede 16-A-Drehstromsteckdose angeschlossen werden und benötigt weder Kühlwasser- noch Abluftanschluss. Werden Bestrahlung und Beregnung abgeschaltet, so kann das Gerät als vollwertiger Klimaprüfschrank mit 200 L Prüfraumvolumen genutzt werden.

▶ Weiss Umwelttechnik GmbH, Simulationsanlagen – Messtechnik, D–6301 Reiskirchen 3 (Lindenstruth), Tel.: (06408) 84-0, Telefax 84341.

Leserdienst 55

Mikrowellenaufschlussgerät «Microdigest»

Die Anwendung von Mikrowellenstrahlung (2450 MHz) ermöglicht eine Beschleunigung der Aufheizung und vor allem – auch bei gleichbleibender Temperatur – eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Vorteile einer Analyseausführung bei offenem Kreis sind beachtlich:

- Vermeidung einer Explosionsgefahr;
- Verwendung von Reagentien mit hohem Siedepunkt (z. B. H_2SO_4) möglich;
- schrittweise Zugabe von mehreren Reagentien möglich (z. B. Säureangriff gefolgt von Oxidation);
- Kontrolle des Aufschlußstandes während des Vorgangs.

Derzeit stehen zwei Geräte zur Verfügung:

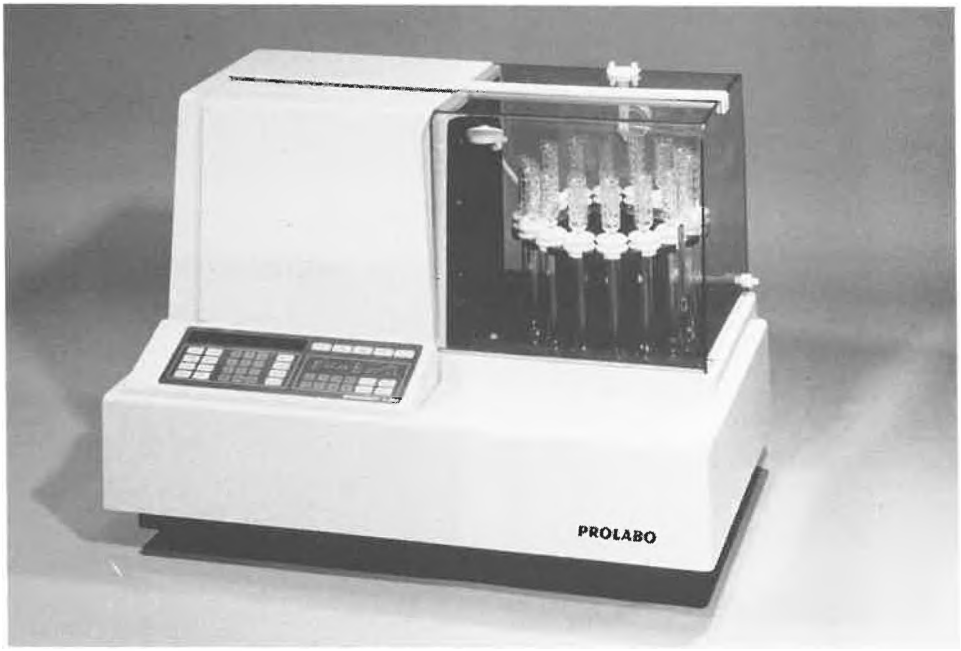
Microdigest 300: manuelles Gerät, mikroprozessorgesteuert;

Microdigest A/300: automatisches Gerät, gleichzeitige Behandlung von 16 Proben möglich, mikroprozessorgesteuert (Programmierung von Stärke und Dauer der 5 Behandlungsphasen, Zugabe von Reagentien etc.).

Mit diesen beiden Microdigest bekommt man vor allem bei organischen Produkten sehr gute Ergebnisse:

- Nahrungsmittel (Mehl, Teigwaren, Milch, Käse, Fisch etc.);
- Pharmazeutische Produkte;
- Landwirtschaftliche Produkte (Dünger etc.);
- Plastik;
- Wasser, Gebrauchwässer und Abwasser;
- Wertvolle Metalle.

Microdigest-A/300, das automatische Gerät, kann auch ohne Überwachung – zum Beispiel bei Nacht – in Betrieb sein. Es kann an einen Mikrocomputer IBM-PC angeschlossen werden, der eine noch grössere Flexibilität ermöglicht.



Alle Tests haben gezeigt, dass es während des Analysevorgangs zu keinem Verlust von leichten Elementen kommt (Hg, Sn, Pb, Se, As etc.)

Es empfiehlt sich, das Gerät unter eine laminare Flussanlage zu stellen, wenn die Atmosphäre des Laboratoriums stark verunreinigt ist, und wenn man die Spurenelemente in ppb analysieren will.

► Orgalab SA, Case postale 240, CH-1000 Lausanne 12, Tel.: (021) 33 56 95, Telefax (021) 33 51 31.

Leserdienst 56

Mit Gammastrahlen sterilisierbar: Einwegspritzen für Koronarbehandlung

Bisher wurden bei Röntgenangiographien und gefässplastischen Eingriffen, bei denen Kontrastmittel in die Koronar-Arterien eingespritzt werden, üblicherweise Mehrweg-Glasspritzen verwendet, die jedoch bruchempfindlich sind und vor jedem Gebrauch aufwendig sterilisiert werden müssen. Als Neuentwicklung brachte die amerikanische Merit Medical Systems, Salt Lake City (Utah), Einwegspritzen für diesen Sektor auf den Markt, die im Spritzgiessverfahren aus ®Makrolon RX 2530, einem Polycarbonat der Mobay Corporation, Pittsburgh (PA), hergestellt werden. Mobay ist eine Tochtergesellschaft der Bayer USA Inc., Pittsburgh, der amerikanischen Dachgesellschaft von Bayer.

Makrolon wurde hier gewählt, weil es hohe Schlagzähigkeit, Festigkeit, gute Verarbeitbarkeit und Abformgenauigkeit sowie Transparenz besitzt. Mit ausschlaggebend aber war die Beständigkeit von Makrolon RX 2530 gegen Gammastrahlung, mit der die Spritzen sterilisiert werden. Eine Verfärbung des Materials nach einer Bestrahlung mit 2.5 Mrad wird nach ca. 48 h auch bei Dunkellagerung wieder weitgehend eliminiert.

Die Spritzen werden in verschiedenen Versionen mit Daumenring oder Handballensattel am Kolben sowie mit feststehendem oder drehbarem Kanülenanschluss geliefert.

► Bayer (Schweiz) AG, Grubenstrasse 6, Postfach, CH-8045 Zürich.

Leserdienst 57

Neuer Katalog für Feinchemikalien und Forschungsbedarf – Erstmals Heraeus-Gesamtkatalog

Zum ersten Mal hat das Hanauer Edelmetall- und Technologie-Unternehmen Heraeus jetzt einen Gesamtkatalog mit Produkten für Forschungs- und Applikationslaboratorien in Industrie, Wissenschaft und Medizin herausgegeben. Der Katalog enthält ein breites Spektrum an anorganischen *und* organischen Feinchemikalien sowie an Laborgeräten, Hilfsmitteln und Dienstleistungen, vor allem für Chemie, Physik, Kernforschung und Halbleitertechnik.

Lieferfirma ist die Ende letzten Jahres gegründete Heraeus Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH (HFF) in Karlsruhe. HFF bietet einen weltweiten Lieferservice für Aufträge im Labormaßstab, etwa für Universitäts-Forschungslabors. In Europa erfolgt die Lieferung innerhalb von 24 Stunden nach Auftragseingang.

Der jetzt erschienene Katalog enthält auf 950 Seiten mehr als 10000 Produkte und Dienstleistungen, eine Vielzahl hilfreicher Umrechnungs- und physikalisch-chemische Tabellen sowie Verarbeitungshinweise für galvanische Bäder und Dickfilmpasten. Ab Herbst 1989 wird der Katalog für Benutzer von Personal Computern auch auf Diskette zur Verfügung stehen.

Den Schwerpunkt des Katalogs bildet auf über 600 Seiten das Lieferverzeichnis anorganischer und organischer Feinchemikalien. Auf 75 Seiten werden reine und reinste Metalle von Aluminium bis Zirkonium aufgelistet. Das Angebot an Dienstleistungen reicht von der Elementaranalyse (z. B. von edelmetallhaltigen Proben) über Gefügebestimmungen, Oberflächenanalysen bis zur mechanischen, thermischen, chemischen und zerstörungsfreien Materialprüfung von Metallen, Keramik, Kunststoffen oder Verbundwerkstoffen. Mit diesem Angebot wird das Werkstoff- und Technologie-Know-how des Stammhauses Heraeus für einen breiten Kreis von Kunden erschlossen.

Lieferumfang in der Übersicht:

Edelmetallanalytik;
Gefüge- und Oberflächenanalytik, Materialprüfungen
Feinchemikalien;
Reine und reinste Metalle;
Resinate;
Katalysatoren;
Galvanische Bäder;
Dickfilm- und Lotpasten;
Standards für die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS);
Einbettmassen;
Platin-Laborgeräte und -Hilfsmittel;
Laborgeräte aus Quarzglas und Quarzgut;
Oberflächenverdampfer;
Tauchheizer, Heizelemente (Hauben, Bänder, Leitungen);
Destillieranlagen;
Fluoreszenz-Prüfleuchten;
Glas-Optik-Komponenten;
Interferometer.

Hinter dem Lieferangebot von HFF steht das Hanauer Stammhaus Heraeus mit einer 140jährigen Tradition in der Herstellung und industriellen Nutzung hochwertiger Materialien. 1851 ging das Unternehmen als «Erste Deutsche Platinschmelze» aus der traditionsreichen Einhorn-Apotheke hervor. Für eine Reihe von Chemikalien, etwa für reine Flußsäure, Osmiumsäure, pharmazeutische Eisenpräparate oder für Metalle wie Rubidium und Caesium galt die Einhorn-Apotheke lange Zeit als einzige Lieferantin.

Katalog-Bestellung über:

► Heraeus Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Alter Weinberg, D-7500 Karlsruhe 41, Tel.: (0721) 471 67-69, Telefax (0721) 47 20 01.

Leserdienst 58

New Automatic Sampler

Micromeritics announces the MasterTech 51, an automatic sampler accessory for the SediGraph 5100 particle size analyzer. The SediGraph 5100/MasterTech 51 system will analyze from one to eighteen samples automatically in sequence and completely unattended. When the SediGraph 5100 is ready for another sample it signals the MasterTech 51. Mechanical and ultrasonic agitation built into the MasterTech 51 will redisperse the next sample to it's original level of dispersion. The MasterTech 51 then transfers the redispersed sample to the SediGraph 5100 for analysis and reporting. All of these operations, including backflush and rinse of the sample-transfer tubing and redispersion apparatus are accomplished automatically. Control of all operations is handled by the SediGraph 5100 Controller/Data Management Module. Like hiring a Master Technician, the SediGraph 5100/MasterTech 51 system permits both unattended and after-hours operation. All analyses are performed exactly as specified without requiring the operator to be present. As with the SediGraph 5100, the MasterTech 51 will adapt to local voltages.

▶ Micromeritics, One Micromeritics Drive, Norcross, GA 30093-1877 (USA), Tel.: (404) 662-3660

Leserdienst 59

Die Mettler Gruppe erwirbt in den USA die Toledo Scale Corporation und die Ohaus Corporation

Die Mettler Gruppe mit Hauptsitz in Greifensee (Schweiz) hat mit der Reliance Electric Company, Cleveland (Ohio, USA), eine grundsätzliche Einigung über den Erwerb sämtlicher Aktien der Toledo Scale Corporation in Worthington (Ohio, USA), durch Mettler erzielt. Diese Abmachung erfolgte vorbehaltlich der Zustimmung der Behörden.

Toledo, 1901 gegründet, ist einer der führenden Anbieter von Waagen und Wägesystemen für Anwendungen in Industrie und im Handel. Die Firma betreibt sechs Produktionsstätten in den Vereinigten Staaten von Amerika und ein Werk in Deutschland. Eigene Vertriebsgesellschaften sind in den Ländern Kanada, Mexiko, Australien, Neuseeland, VR China, Belgien, Frankreich, Grossbritannien, Spanien, Schweden und Schweiz etabliert. Toledo beschäftigt weltweit 2800 Personen. Der Umsatz betrug 1988 rund 250 Mio Dollar.

Für die Mettler Gruppe, eine führende Herstellerin von Präzisionswaagen und analytischen Messinstrumenten, bedeutet dieses Zusammengehen eine naheliegende Sortimentsergänzung für Anwendungen in Industrie und im Handel. Mettler beschäftigt weltweit 2900 Mitarbeiter und erreichte 1988 einen Umsatz von rund 480 Mio Schweizer Franken.

Toledo soll an ihrem heutigen Standort und unter dem bisherigen Management weitergeführt werden. Auch das gut verbreitete Produktionsprogramm wird weiterhin unter dem Markennamen «Toledo» weltweit angeboten.

Bald danach hat die Mettler Gruppe auch die Aktienmehrheit an der Ohaus Corporation in Florham Park, New Jersey, erworben.

▶ Mettler Instrumente AG, CH-8606 Greifensee, Tel.: (01) 944 22 11, Telefax (01) 944 30 30.

Leserdienst 60

Systag, System Verkauf AG

... heisst die neue, in Thalwil ansässige Vertriebsfirma, die aus der Verkaufsabteilung der Systag, System Technik AG entstanden ist. Die Firma ist Exklusivvertreter der Systag-Produkte für die Schweiz. Das Angebot umfasst Temperatur-Mess- und -Regelgeräte, Laborautomations-Systeme, Geräte zur thermischen Untersuchung von Substanzen und zur Früherkennung von exothermen Prozessen.

▶ Systag, System Verkauf AG, Böhnirainstrasse 12, CH-8800 Thalwil, Tel.: (01) 720 51 50, Telefax: (01) 721 13 06.

Leserdienst 61

Diaphragmalose coulometrische Karl-Fischer-Zelle

Die coulometrische Karl-Fischer-Methode hat in den letzten Jahren einen stets steigenden Zuspruch gefunden. Sollen Wassergehalte zwischen 10 und 10 000 µg exakt bestimmt werden, ist sie heute die Methode der Wahl.

Bei der konventionellen coulometrischen Karl-Fischer-Zelle ist der Kathodenraum vom Anodenraum, wo das Iod elektrochemisch erzeugt wird, durch ein Diaphragma getrennt, um zu verhindern, dass an der Kathode entstehende oxidierbare Reaktionsprodukte an der Anode reagieren, was zu fehlerhaften Resultaten führen würde. Diese konventionelle Zelle hat aber eine Reihe von Nachteilen:

– Das Diaphragma kann durch Zersetzungsprodukte verstopft werden. Der Zellwiderstand wird dadurch erhöht; früher oder später wird die Zelle nicht mehr ordnungsgemäss funktionieren.

– Das Reinigen und das Trocknen der Generatorzelle und insbesondere des Diaphragmas ist mühsam und zeitraubend.

– Falls das Diaphragma nicht absolut trocken ist oder oxidierbare Rückstände enthält, ergeben sich lange Konditionierungszeiten.

– Es werden zwei Reagentien benötigt: eines für den Anodenraum (Anolyt) und eines für den Kathodenraum (Katholyt). Der Reagentienwechsel ist unbequem und kaum zu automatisieren.

Die neue diaphragmalose coulometrische Karl-Fischer-Zelle beseitigt diese Schwierigkeiten. Sie wird zusammen mit einem speziellen Karl-Fischer-Reagens für diaphragmalose Zellen verwendet. Die Zelle ist rasch betriebsbereit, zeigt niedrige Driftwerte und ist unproblematisch in der Handhabung.

Die ganze Zelle besteht aus Glas und ist deshalb gegenüber der Umgebungsfeuchtigkeit praktisch dicht. Flüssige Proben werden eingespritzt; für gasförmige Proben steht ein spezieller Einlass zur Verfügung. Ohne Öffnen der Zelle kann verbrauchtes Reagens abgesaugt und neues zugegeben werden.

▶ Metrohm AG, CH-9100 Herisau, Tel.: (071) 53 11 33.

Leserdienst 62

Universität Heidelberg

An der **Fakultät für PHARMAZIE** ist im **Pharmazeutisch-Chemischen Institut** zum frühestmöglichen Termin eine

C 3-PROFESSUR
für PHARMAZEUTISCHE CHEMIE

zu besetzen.

Es wird von dem/der Bewerber/in erwartet, dass die Forschungsschwerpunkte auf den Gebieten entweder der Röntgenstrukturanalyse von Molekülen und ihrer Anwendung zum Drug-Design und/oder Computer-Assisted-Molecular-Design (CAMD) liegen, um die vorhandenen Forschungsrichtungen sinnvoll zu ergänzen.

Zu den Aufgaben gehört neben der aktuellen Forschung die engagierte Beteiligung an Unterricht und akademischer Selbstverwaltung.

Qualifizierte Bewerber/innen werden gebeten, die üblichen Unterlagen – Lebenslauf, wissenschaftlicher Werdegang, Schriftenverzeichnis einschliesslich Sonderdrucken wichtiger Arbeiten – bis spätestens **30. Juni 1989** beim Dekan der Fakultät für Pharmazie der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 346, Postfach 10 57 60, D-6900 Heidelberg, einzureichen.

ERWEITERTES EDITORIAL

TOPICAL COMMENTARY

Chimia 43 (1989) 150–152
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Autocatalysis – the Next Generation of Asymmetric Syntheses?

Hans Wynberg*

Hans Wynberg: Born 1922 in Amsterdam, The Netherlands. After completing his high school education in Brooklyn, New York (1939–1942) he served in the American Army (1943–1946) and became a naturalized citizen. Married in 1946 to Elisabeth Dekker, he completed his education at Cornell University (A. B. 1949) and the University of Wisconsin (Ph. D. 1952 with W. S. Johnson). Postdoc and teaching assignments brought Wynberg, his wife, and their four children to the University of Minnesota, Grinnell College in Iowa, and Tulane University in New Orleans, before travelling back to Holland on a Fullbright Fellowship at the University of Leiden in 1959. While in Holland he accepted the position of Professor and Director of the Organic Chemistry Laboratory of the University of Groningen. His mandatory retirement from that position in November 1987 did not interrupt his research career, since he continues to direct research, carry out consulting activities, and publish papers as emeritus. Wynberg was knighted by Queen Beatrix in 1987.

In a review «Origins of Molecular Chirality» by *Bonner* [1], *Louis Pasteur* is quoted as stating: « ... the molecular asymmetry of natural organic products ... is the great characteristic which establishes perhaps the only well-marked line of demarcation between the chemistry of dead matter and the chemistry of living matter» [2].

It is generally accepted [3] that life, as we know it, could not exist on a racemic basis.

All this is fairly well known by now. Nevertheless the interest in the origins of molecular chirality remains considerable as the reviews by *Calvin* [4], *Mason* [5], and others [6] attest.

Reviews, speculations, hypotheses are fine but not enough. What appears to be sorely lacking in the discussions on the origins of molecular chirality is a detailed experimental proposal which can be tested.

This paper does not pretend to be either a review of the present status of «the origins of molecular chirality», nor a theoretical approach to the problem. I would however like to make a few comments concerning two topics, namely:
(a) *amplification of chirality;*
(b) *asymmetric autocatalysis.*
The purpose of these comments is to show that well-designed experiments are possible and might lead, if not to definitive answers about the origins of molecular chirality, then at least to further questions and appropriate experiments.

The Amplification of Chirality

Twenty years ago *Uskokovic* et al. [7] showed that when the enantiomers of the cinchona alkaloids were mixed in various proportions, distinct and different NMR spectra in non-chiral solvents were observed. This rather unique phenomenon, was ascribed to the fact that the interactions between like enantiomers and the interactions between unlike enantiomers were different. Schematically we would write:

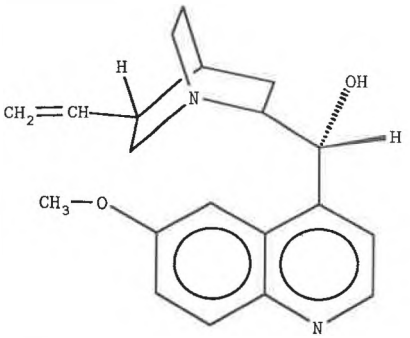
$$R + R \rightleftarrows R\text{–}R$$

is different from

$$R + S \rightleftarrows R\text{–}S$$

where R–R and R–S denote complex formation.

After the fact it is in a way not too surprising that a multifunctional molecule like quinine (**1**) would show observable nonbonding interactions with itself or its enantiomer. After all, it was known for many years that the molecule was physiologically active [8], while its role as a catalyst in asymmetric syntheses [9], as well as a resolving agent [10], was well documented. It cannot come as a surprise that a molecule which interacts strongly with enzymes, aromatic aldehydes, and/or a large variety of aromatic acids, would also show interactions with itself.



1

Partly based on these experiments of *Uskokovic* et al., as well as on some observations of *Feringa* and myself, we suggested that enantiomeric interactions might be an important factor in understanding the behavior of chiral molecules [11].

However, it was not until the elegant work of *Kagan* et al. [12] and more recently *Sharpless* [13] and *Oguni* et al. [14] that sufficient experimental data was accumulated to support the idea that these interactions between enantiomers might play an important role in some asymmetrically catalyzed syntheses. Let us briefly examine the data presented in *Oguni*'s paper [14]: Using a

* *Correspondence:* Prof. H. Wynberg, Ph. D.
Chemische Laboratoria der Rijksuniversiteit
P.O. Box 2187
NL–9704 CD Groningen
(The Netherlands)

catalyst with an enantiomeric purity of only 10%, these researchers found that in the reaction depicted in Scheme 1, the product attained an *e.e.* of over 80%. The first and certain conclusion from this data is of course, that the active catalyst in this reaction is not the catalyst of *e.e.* 10%. Something must have happened to this catalyst to make it act as if its enantiomeric purity is at least 80%.

Based on Occham's razor[15], the simplest hypothesis would be that interactions between the *R* and the *S* forms of the catalyst occur. These interactions apparently lead to reasonably stable dimers (or oligomers) and as a result of this stable complex formation, the monomer remaining in solution no longer has an *e.e.* of 10% but has an *e.e.* of at least 80%.

Here then we have an exceedingly simple and general mechanism by which an asymmetrically catalyzed homogeneous reaction can lead to enantiomerically pure product regardless of the enantiomeric purity of the catalyst. We will need this mechanism in our discussion on asymmetric autocatalysis.

It is pertinent to point out that *Langenbeck* and *Triem*[16] showed in 1936 that the formation of covalently linked dimers in a solution containing the *R* and the *S* enantiomers (of tyrosine methyl ester) in unequal amounts could also result in enantiomeric enrichment. The dimer, in this case is of course the 2,5-dioxopiperazine. *Horeau* et al.[17] later used this principle effectively to reach high optical purity of acids, through successive dimerizations and hydrolyses. More recently dimer formation (*R–R*, *R–S*, and *S–S* dimers of enantiomers via phosphate ester formation) has been applied to the determination of enantiomeric purity by *Feringa* et al.[18].

Asymmetric Autocatalysis

Mills[19] in 1932, and *Frank*[20] in 1953 on statistical grounds came to the firm conclusion that «optical activity of living matter is an inevitable consequence of its property of growth». More specifically *Frank* writes: «Spontaneous asymmetric synthesis is a natural property of life. A laboratory demonstration is not necessarily impossible»[20].

In view of the importance of the subject – the origins of molecular chirality – as well as the tremendous attention which asymmetric catalysis has received during the past two decades, it is surprising that the topic of asymmetric autocatalysis has apparently been of scant interest to organic chemists.

Although *Frank*'s mathematics[20] seem somewhat forbidding to this organic chemist, the conclusions are straightforward enough to permit the design of several experiments which might furnish insight into the question of asymmetric autocatalysis.

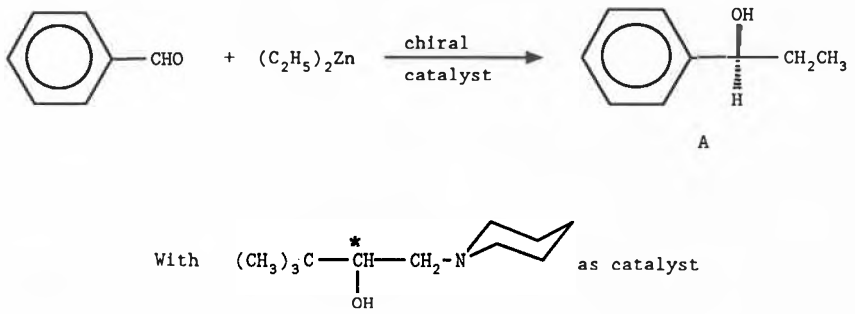
Frank's conclusions are as follows: Allow substance A and B to react with one another forming substance C. Assume the following boundary conditions: Substance A and B are achiral, while C is chiral. Assume that C is a catalyst in its own formation. Assume further that one enantiomer of C, i.e. (*R*)-C, catalyzes the formation of (*R*)-C and inhibits the formation of (*S*)-C, while (*S*)-C catalyzes its own formation and inhibits the formation of (*R*)-C. If these conditions prevail and at any time (statistically one speaks of fluctuations) slightly more of one enantiomer is formed, the process immediately leads to rapid formation of that one enantiomer, since as a catalyst in its own formation and an inhibitor in the formation of its enantiomer, its predominance will rapidly increase. Thus, based on the considerations discussed above in connection with amplification of chirality, we can – on statistical grounds – predict that asymmetric autocatalysis must inevitably lead to molecular chirality without interference from outside (chiral) agents.

We have now tested this hypothesis in the reactions[21] depicted in Scheme 2. As we observe, some of the boundary conditions implicit in *Frank*'s theory[20] are present, some are uncertain:

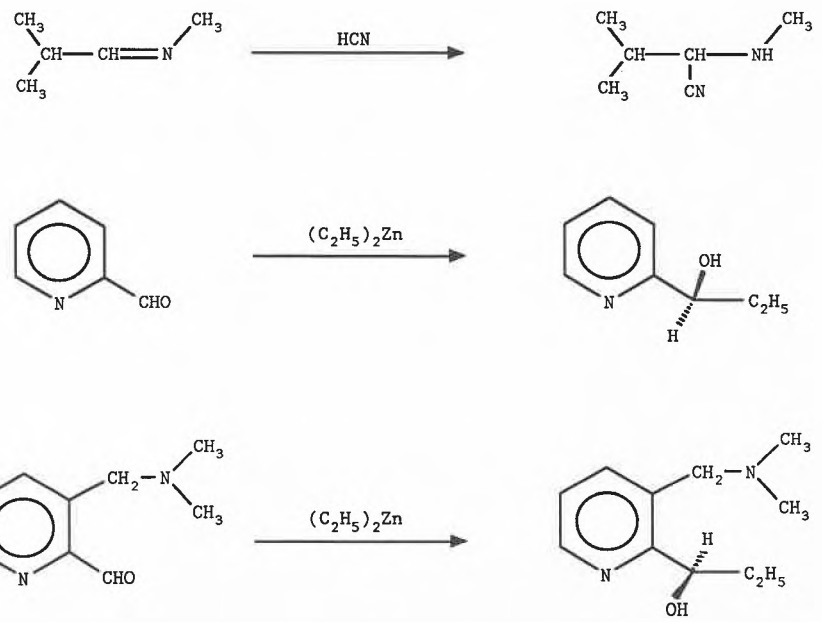
1. The starting materials are achiral, while the product is chiral.
2. Based on our own work[22], and that of *Oguni* et al.[14] the product – when chiral – might well be a catalyst in the reaction as shown.
3. The product, as catalyst, even when not enantiomerically pure, might well cause enrichment of optical purity by the mechanism discussed above for the amplification of chirality (Scheme 1).

Using optically active product, obtained by resolution, experiments were carried out according to the reactions shown, thus far without clear success. The critical boundary condition, that the chiral product must be a catalyst in its own formation and not a catalyst for the formation of its enantiomer must of course prevail for the reaction to show positive results. However the principle of this experiment is more crucial that the immediate results. Many reactions can be imagined, which adhere to

Scheme 1



Scheme 2



some of the boundary conditions statet above. A few are listed here.

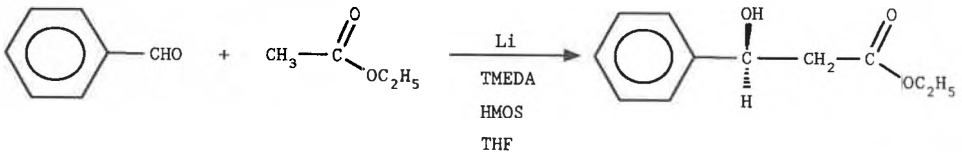
A more positive result has been obtained by *Alberts*[23] in this laboratory. Using the classical aldol reaction as model (Scheme 3), and speculating that the complex formation of the intermediate lithium enolates might well include chiral product, *Alberts* was able to demonstrate that under rigidly defined conditions (adding optically active deuterated product to the initial reaction mixture) the product was indeed involved in its own formation yielding product with enhanced optical activity. The term *asymmetric autoinduction* (instead of autocatalysis) was coined by *Alberts*, since the chiral product in this case does not act as a true catalyst although it does induce chirality.

An important conclusion which can be drawn from the experiments cited above is the following. When carrying out a reaction with a chiral catalyst in which the product is formed with an *e.e.* less than 100% it is necessary to consider the influence of the product on the reaction. It is self-evident that if in an asymmetrically catalyzed reaction the product is formed with an *e.e.* of 100% the same considerations apply, but in that case the motto: «don't worry, be happy» would seem to apply first.

The two decades of growth of the subject asymmetric catalysis since the seminal experiments by *Bosnich, Hajos, Halpern, Horner, Kagan, Knowles, Morrison, Mukayama, Noyori, Oguni*, and many others[24] have resulted in sufficient expertise and understanding so that a concerted attack on the subject assymmetric *auto*-catalysis seems eminently feasible. I challenge the younger generation to take the lead.

It must be evident to the observant reader, that I have entirely omitted any mention of two important contributions to the subject of the origins of molecular chirality. The first pertains to the exceedingly elegant work of *Lahav, Leiserovitz*, and *Addadi*[25]. It may well turn out that their beautiful experiments in which chirality originates with well-defined crystal growth will provide the (or one) answer to the mystery of the origins of molecular chirality. The second refers to the intriguing work of *van Boekel, Visser*, and *van Boom* on DNA replication[26]. Both topics fall outside the scope of this brief discussion.

Scheme 3



Acknowledgements: Continued valuable discussions with my friends and colleagues, Profs. Ben Feringa and Richard M. Kellogg are gratefully acknowledged. Particular thanks must go to Drs. Wiro Menge who was the first coworker to test the cold waters of asymmetric autocatalysis and whose dedicated persistence in the face of many failures attests to his scientific courage. The contribution of Albert Alberts also needs special attention. The experiment described above was initiated and executed entirely by himself.

[1] W.A. Bonner, «Origins of Molecular Chirality», in C. Ponnamperuma (Ed.): *Exobiology*, North-Holland Publ., Amsterdam (1972), chapter 6.
[2] Cf.: F.R. Japp, «Stereochemistry and Vitalism», *Nature (London) 58* (1898) 452.
[3] L. Stryer, quoted in Ref.[1], p. 173.
[4] M. Calvin: *Chemical Evolution*, Oxford University Press, Oxford (1969).
[5] S.F. Mason, *Nature (London) 314* (1985) 400; *Chem. Br. 21* (1985) 538.
[6] P. Decker, *Nachr. Chem. Tech. 23* (1975) 167; *Ann. N. Y. Acad. Sci.* (1979) 316.
[7] T. Williams, R.G. Pitcher, P. Bommer, J. Gutzwiller, M. Uskokovic, *J. Am. Chem. Soc. 91* (1969) 1871. – For the recent use of quinine as chiral solvating agent for the determination of enantiomer purity see C. Rosini, G. Ucello-Barretta, D. Pini, C. Abete, P. Salvadori, *J. Org. Chem. 53* (1988) 4579.
[8] a) *Encyclopedia Britannica*, 15th Ed. (1987): «... quinine has benefitted more people than any other drug used thus far to combat infectious diseases.» – b) See also R.B. Woodward, in R.H.F. Manske, H.J.L. Holmes (Ed.): *The Alkaloids*, Vol. *III*, Academic Press, New York (1953), p. 24; M. Uskokovic, G. Grethe, *ibid.* Vol. *XIV* (1973), p. 181; A. Brossi, *Pure Appl. Chem. 19* (1969) 171.
[9] H. Wynberg, *Top. Stereochem. 16* (1986) 87.
[10] J. Jacques, A. Collet, S.H. Wilen: *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, Wiley, New York (1981).
[11] H. Wynberg, B. Feringa, *Tetrahedron 32* (1976) 2831.
[12] C. Puchot, O. Samuel, E. Dunach, S. Zhao, C. Agami, H.B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc. 108* (1986) 2353.
[13] K.B. Sharpless, personal communication.
[14] N. Oguni, Y. Matsuda, T. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc. 110* (1988) 7877. – Note added in proof: For an elegant confirmation see the recent paper by M. Kitamura, S. Okada, S. Suga, and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc. 111* (1989) 4028.
[15] See Ref. [8a], p. 867.
[16] W. Langenbeck, G. Triem, *Z. Phys. Chem. A177* (1936) 401, as quoted in Ref.[1], p. 175.
[17] J.P. Vigneron, M. Dhaenens, A. Horeau, *Tetrahedron 29* (1973) 1055.
[18] B. Feringa, A.A. Smaardijk, H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc. 107* (1985) 4798; and subsequent papers by B. Feringa et al.
[19] W.H. Mills, *Chem. Ind. (London) 51* (1932) 750.
[20] F.C. Frank, *Biochim. Biophys. Acta 11* (1953) 459. – Both *Mills'*[19] and *Frank's* paper are eminently worth reading, the latter distinguishing itself by not containing any references!
[21] The work described in these reactions will be published in detail in the dissertation of Drs. W. Menge, University of Groningen, Sept. (1989).
[22] See Ref.[9] for a reasonably complete bibliography.
[23] A. Alberts, H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc.*, in press. – This experiment was inspired to a large extent by the investigations of Seebach and coworkers into the structure of lithium enolates; cf. D. Seebach, *Angew. Chem. 100* (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 1624.
[24] J.D. Morrison (Ed.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. *5*, Academic Press, New York (1985).
[25] L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, I. Weissbuch, M. Lahav, L. Leiserovitz, *Top. Stereochem. 16* (1986) 1.
[26] See G.M. Visser, Ph.D. Thesis, University of Leiden (1986).

Chimia 43 (1989) 153–163
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

SCG-Frühjahrsversammlung 1989 in Zürich:

Paul Karrer Centennial Symposium

Die Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (SCG) am 17. März 1989 an der Universität Zürich-Irchel war dem grossen Forscher und Lehrer Paul Karrer gewidmet, dessen Geburtstag am 21. April dieses Jahres zum hundertsten Male wiederkehrte.

Einführungsrede des Präsidenten der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

In den Hundertjahrfeiern der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft spiegelt sich die für die schweizerische Wissenschaftsgeschichte so bedeutende Vergangenheit der Chemie in der Schweiz, der Chemie in dieser Stadt im besonderen. Vor zwei Jahren hat die Gesellschaft an der ETH Zürich das Leopold Ruzicka Centennial Symposium gefeiert, und heute hier an der Universität gedenken wir des hundertsten Geburtstags von *Paul Karrer*, Professor für Chemie an der Universität Zürich in den Jahren 1919–1959, einer der verdienstvollsten Vertreter der organischen Naturstoffchemie und Biochemie in unserem Jahrhundert.

Im Schosse unseres Symposiums wird ausnahmsweise und zur besonderen Feier des Tages die Paul-Karrer-Vorlesung gehalten, die 23ste in einer Vorlesungsreihe, die seit *Karrers* Rücktritt von seinem Amt alle ein bis zwei Jahre (normalerweise) in der Aula der Universität durch einen vom «Kuratorium der Stiftung für die Paul Karrer Vorlesung» auserkorenen Wissenschafter gehalten wird.

Im Jahre 1966 – die Betagteren unter uns erinnern sich daran – war es *Paul Karrer* selbst gewesen, der – damals 77jährig – anlässlich der ebenfalls hier in Zürich veranstalten Hundertjahrfeier für *Alfred Werner*, seinen ehemaligen Lehrer, Doktorvater und Amtsvorgänger durch eine bedeutende biographische Rede gewürdigt hat, *Alfred Werner* (Bild *1*), Professor für Chemie an der Universität Zürich in den Jahren 1892–1918, Begründer der Koordinationslehre, ausgezeichnet mit dem Nobel-Preis für Chemie 1913; ihn ehrt die Gesellschaft alljährlich durch die Erteilung des Werner-Preises an einen Nachwuchs-Wissenschafter.

Wenn wir zu Beginn unseres dem Andenken an *Paul Karrer* gewidmeten Symposiums uns kurz auch der anderen ganz Grossen der Chemie in der Schweiz von damals erinnern, *Alfred Werner* und *Leopold Ruzicka*, so wollen wir uns doch auch ganz bewusst darüber freuen, dass es uns vergönnt ist, in *unserer* Zeit einen *Tadeus Reichstein* und einen *Vlado Prelog* noch unter uns zu haben.

«Chemie in der Schweiz» – das ist beileibe nicht identisch mit «Chemie von Schweizern» – es ist Chemie in einem Lande, das ja viel zu klein ist, als dass es aus eigenen Quellen hätte das zustande bringen können, was es in dieser Wissenschaft in der Vergangenheit beizutragen das Glück gehabt hat, dieses eigentlich doch sonderbare Land der «Vereinigten Kantone» inmitten Europas, in welches nicht weniger als vier der fünf Genannten aus dem Ausland immigrierten und hier ihre berufliche Erfüllung und ihre politische Wahlheimat fanden. Jeder dieser Fünf hat in seiner Zeit durch ausserordentliche Leistungen als Hochschullehrer und Forscher sein Institut zu einem weltweit führenden Zentrum seiner Wissenschaft gemacht und damit zum kulturellen Ansehen dieses Landes und zu seinem heutigen industriellen Reichtum auf dem Gebiete der Chemie beigetragen.

Unter den Fünfen ist *Paul Karrer* sozusagen der Einheimische, zwar in Moskau geboren, doch Sohn einer aus dem Aargauischen stammenden Familie, die in seinem dritten Lebensjahr in die Schweiz zurückkehrte. Er studierte Chemie an der Universität Zürich, wo *Alfred Werner* lehrte, und doktorierte bei *Werner* über das Thema «Untersuchungen über Valenzisomerie beim Kobalt» (Bild *2*), das ganze Chemiestudium und das Doktorat zusammen in insgesamt sechs Semestern.

Im Jahre 1911 wurde der frischgebakkene Dr. *Karrer Werners* Vorlesungsassi-

1

Abb. 1. Prof. Dr. A. WERNER mit seinen Doktoranden (1911), zu äußerst links PAUL KARRER
Ganz außen rechts Dr. CHANA WEIZMANN, eine Schwester des späteren Staatspräsidenten von Israel

2

Untersuchungen
über

Valenzisomerie beim Kobalt.

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
vorgelegt der
PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
(MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE SEKTION)
der
UNIVERSITÄT ZÜRICH
von
PAUL KARRER
AUS TEUFENTHAL (AARGAU)
Begutachtet von
Herrn Prof. Dr. A. WERNER

ZÜRICH 1911.

AKTIEN-BUCHDRUCKEREI ZÜRICH.

stent, und neben den somit übernommenen Pflichten führte er seine ersten selbständigen Forschungsarbeiten durch. Sein Forschungsthema, Chemie aromatischer Arsenverbindungen (Bild *3*), lehnt sich zwar noch an die anorganische Komplexchemie an, bedeutet aber klar den Einstieg in die organische Chemie und zeigt vor allem eine biologische, medizinal-chemische Ausrichtung.

3

256. P. Karrer: Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen I. Über *p*-Nitroso-phenylarsinsäure.

(Eingegangen am 19. Juni 1912.)

Trotzdem die Pharmazie nach den wundervollen Untersuchungen von Ehrlich aus den aromatischen Arsenverbindungen einige ihrer allerwichtigsten Heilmittel erhalten hat, so erscheint doch das ganze Gebiet in chemischer Hinsicht noch recht einförmig. Eine ganze Anzahl von Funktionen, die in den gewöhnlichen Benzol-, Naphthalin-, Anthracen-Derivaten schon lange untersucht und wohlcharakterisiert sind, sind in der Reihe der aromatischen Arsenverbindungen noch

[1]) A. 187, 233.

Das Thema ist im Lichte der Tatsache zu sehen, dass zwei Jahre zuvor *Paul Ehrlich* das legendäre Salvarsan entdeckt hatte. Was der erfolgreiche synthetische Riechstoff Ionon dem jungen *Ruzicka* bedeutet hat, das scheint dem jungen *Karrer* das synthetische Chemotherapeutikum Salvarsan gewesen zu sein: nämlich ein Erfolgsvorbild für die eigene Forschung, nicht irgendein kleines interessantes Forschungsergebnis, nein, eine wissenschaftliche Grosstat, die auch noch von praktischer Bedeutung sein sollte. Wie sie sich in dieser Beziehung doch ähnlich waren, die beiden.

Zwecks biologischer Prüfung von ihm hergestellter Verbindungen sucht und findet *Karrer* den Kontakt mit *Paul Ehrlich*. Er zieht auf dessen Einladung 1912 als Forschungsassistent ans Ehrlichsche Institut in Frankfurt am Main und verbringt dort insgesamt sechs Jahre, eine wissenschaftlich anregende und fruchtbare Zeit, in welche auch die Gründung seiner zeitlebens glücklichen Ehe mit *Helene Froelich,* seiner Jugendliebe aus dem Aargau, fällt.

Im Vorwort zur ersten Auflage seines Lehrbuchs wird *Karrer* schreiben: «Manche Ausführungen und Gedanken, die in diesem Buche niedergelegt sind, gehen auf Anregungen zurück, welche ich seinerzeit von meinen verehrten Lehrern A. Werner, P. Pfeiffer und P. Ehrlich, denen ich in steter Dankbarkeit verbunden bin, empfangen habe.»

Es sollte so kommen, dass *Karrer* innert kurzer Zeit allen drei Lehrern nachzufolgen bestimmt war. Im Jahre 1915 starb *Paul Ehrlich; Karrer* wurde die Leitung der chemischen Abteilung des Frankfurter Instituts übertragen. Doch es war Krieg, und nur zu gerne folgte *Karrer* deshalb dem 1918 an ihn gelangenden Ruf der Universität Zürich auf das Extraordinariat, das im Wernerschen Institut durch die Wegberufung von *Paul Pfeiffer* frei geworden war. Im Mai 1919 trat *Alfred Werner* infolge zerrütteter Gesundheit von seinem Amte zurück (er starb im November des gleichen Jahres), und der 30jährige *Paul Karrer*, der sich in Frankfurt über die Chemie der organischen Arsenverbindungen hinaus durch Arbeiten über Farbstoffe, Glucoside sowie die Alkaloide der Brechwurzel als vielseitiger Chemiker profiliert hatte, wurde zum ordentlichen Professor, Leiter des Chemischen Instituts und Nachfolger von *Alfred Werner* ernannt. Das Glückhafte an dieser Nachfolge war ganz und gar ausserordentlich: durch sie wechselte das Chemische Institut an der Zürcher Universität aus der Wernerschen Ära einer weltweit führenden Stätte der anorganischen Komplexchemie in die Karrersche Ära, welche das Institut an der Rämistrasse 76 (Bild *4*) innert eines Jahrzehnts zu einem weltweit erstrangigen Zentrum der organischen Naturstoffchemie machen sollte.

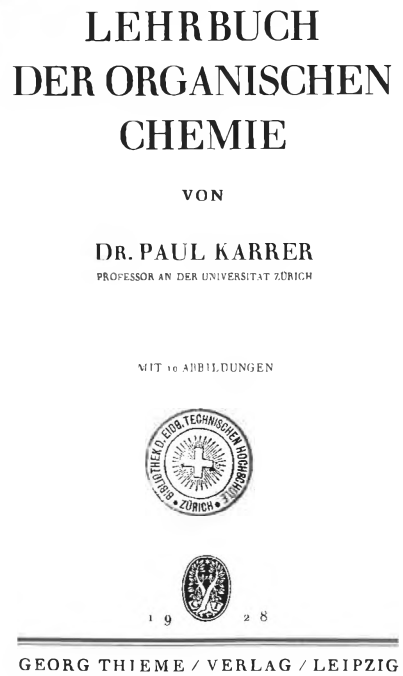
Die Philosophische Fakultät II kann sich glücklich schätzen, die wissenschaftlich so bedeutende Geschichte der Chemie an der Universität in einem von *Conrad Eugster* aus Anlass des 150jährigen Bestehens der Universität Zürich verfassten, hervorragenen Essay aufgezeichnet zu besitzen. Ich verdanke viele hier verwendete Informationen diesem Essay, zahlreiche aber auch dem vom gleichen Autor verfassten Paul-Karrer-Porträt, das 1972 in der Zeitschrift «Chemie in unserer Zeit» erschienen ist. Als reiche Informationsquelle erwähne ich hier auch das umfassende Lebensbild, das *Otto Isler* über *Paul Karrer* für die Biographical Memoirs der Royal Society geschrieben hat.

Paul Karrer hat über eine ungemein grosse Arbeitskraft verfügt. Er verantwortete 282 Doktorarbeiten, schrieb mehr als 1000 wissenschaftliche Publikationen (zum Troste Heutiger: sehr viele darunter hatten nicht mehr als drei «Helvetica»-Seiten), und seine Erfindungen gaben Anlass zu 78 Patenten. Und zu alledem das berühmte Karrersche Lehrbuch der Organischen Chemie (Bild *5*), im Jahre 1928 erstmals erschienen, mit insgesamt 14 Auflagen, übersetzt in sechs Sprachen (inklusive Japanisch), bis in die 50er Jahre das unbestritten bedeutendste Lehrbuch für organische Chemie. *Karrer* war 1928–1930 Dekan seiner Fakultät und 1950–1952 Rektor der Universität. Unsere Gesellschaft hatte ihn 1924–1926 als ihren Präsidenten, und 47 Jahre lang diente er als Mitglied des Redaktionskomitees seines chemischen Leibblatts, der Helvetica Chimica Acta.

Es gibt anscheinend keine Meinungsäusserungen von Ehemaligen, wonach *Karrer* in seinen Vorlesungen (Bild *6*) etwa besonders brillant oder begeisternd gewesen wäre; trocken, mit hoher und leiser Stimme vorgetragen, aber inhaltsreich seien seine Vorlesungen gewesen. Der Karrer-Schüler und hervorragende Karrer-Kenner *Conrad Eugster* schreibt in seinem Karrer-Porträt: «Karrers eigentliche Leistung wurde am Schreibtisch (Bild *7*) und vor allem im Laboratorium vollbracht, im täglichen Gespräch mit Assistenten und

4

5



6

Doktoranden.» Und des weiteren schreibt er: «Die eher zurückhaltende und distanziert wirkende Persönlichkeit Karrers erschwerte den menschlichen Kontakt. Er verlangte von sich selbst und von allen Mitarbeitern sehr viel. Ein unbedingter Wille zur Leistung und zur Erreichung von gesteckten Zielen liess persönliche Angelegenheiten ganz in den Hintergrund treten.

7

Nur mit langjährigen und vertrauten Mitarbeitern kam er im täglichen Gespräch auch gelegentlich auf nicht-wissenschaftliche Themen zu sprechen, so vor allem auf Probleme der Tagespolitik, an der er lebhaften Anteil nahm.»

Über *Karrers* Lebensgewohnheiten kann man bei *Eugster* lesen: «Karrer hat, obwohl überaus wohlhabend und in finanziellen Dingen sehr erfahren, sparsam und in persönlicher Hinsicht recht anspruchslos gelebt. Er besass zwar ein prachtvolles Heim am Zürichberg mit grossem Garten, in welchem er selbst viel arbeitete, kaufte aber nie ein Auto oder ein Ferienhaus. Für die täglichen Fahrt ins Institut benutzte er stets die öffentlichen Verkehrsmittel. Älteren Tramführern war er wohlbekannt, und ich habe mehrere Male beobachtet, dass sie ihre Fahrten verlangsamten, um ihn, den Verspäteten, beim Vorbeifahren vor dem Institut das Aufspringen zu erleichtern.»

Und schliesslich über die zahlreichen akademischen Ehrungen, die *Karrer* im Laufe der Jahre aus allen Teilen der Welt bekam, findet *Eugster* ein den Menschen *Paul Karrer* besonders kennzeichnendes Wort: «Karrer blieb trotz allen diesen Ehrungen derselbe zurückhaltende und bescheiden wirkende Wissenschafter; er nahm sie als natürliche und ihm zukommende Auszeichnungen an.»

Bild *8* zeigt ihn beim Empfang eines Ehrendoktorats – eines unter insgesamt fünfzehn – in Madrid im Jahre 1934; unter den Mitgeehrten befinden sich (hinten) unter anderen *G. N. Lewis, H. E. Armstrong* und *P. Walden*, vorne neben *P. Karrer* auch *E. Fourneau* und *R. Robinson*, ein Bild mit Grössen der Chemie aus jener Zeit.

Die Laudatio des Nobel-Preises, den *Karrer* 1937 (Bild *9*) gemeinsam mit dem britischen Kohlenhydratchemiker *Norman W. Haworth* erhielt, lautet: «...für seine Forschungen über die Carotinoide und Flavine sowie über die Vitamine A und B_2».

8

9

Das Vitamin A (Bild *10*) war zweifellos des Naturstoffchemikers *Karrer* bedeutendster Erfolg, sowohl wissenschaftlich wie auch persönlich. Es war die erste Konstitutionsermittlung eines Vitamins überhaupt. Die heutige Generation muss es schwer haben, gedanklich und emotional nachzuvollziehen, was in den 30er Jahren die Aufklärung der molekularen Struktur der Vitamine durch chemischen Abbau und chemische Synthese für die Naturwissenschaft und für die Öffentlichkeit von damals bedeutet hatte. Und dem Naturstoffchemiker von heute ist wohl kaum zur Genüge bewusst, wie sehr seine Wissenschaft zu jener Zeit, als die organische Chemie noch das absolute Monopol auf die Ermittlung molekularer Strukturen besass, durch die Konstitutionsaufklärung der Vitamine und Hormone und damit der Molekularisierung dieser beiden aus der Physiologie stammenden Begriffe eine Wissenschaft an der vordersten Front im Prozess der Molekularisierung des Biologischen gewesen war. Als dieser Prozess später die Enzyme und das Gebiet der Genetik erfasste, begann man, ihn «molekulare Biologie» zu nennen.

Karrers Lösung des Vitamin-A-Problems im Jahre 1931 war der glückhafte Höhepunkt einer mit experimenteller Mei-

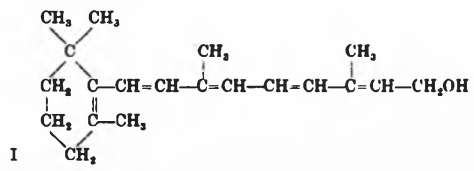
10

Zur Kenntnis des Vitamins-A aus Fischtranen II

von **P. Karrer, R. Morf** und **K. Schöpp.**

(5. XI. 31.)

Diese Ergebnisse sowie die Resultate der Elementaranalyse und die optische Inaktivität des Vitamin-Präparates sind am besten mit folgender Formel vereinbar, die wir indessen unter ausdrücklichem Vorbehalt in Erwägung ziehen:



I

sterschaft im Wettstreit mit *Richard Kuhn* stürmisch vorangetriebenen und in jeder Beziehung faszinierenden Erforschung der Naturstoffklasse der Carotinoide (Bild *11*). Dass Vitamin A etwas mit Carotin zu tun haben würde, war zu Beginn dieser Untersuchungen noch unbekannt. Die Isolierung und Konstitutionsermittlung des Vitamins durch *Karrer* war das Resultat einer beispielhaften Zusammenarbeit zwischen einem physiologischen Chemiker und einem Naturstoffchemiker, sie war aus *Hans von Eulers* physiologisch-chemischen Studien über den Zusammenhang zwischen Vitamin-A-Aktivität und Carotinen hervorgegangen.

11

12

Der Ursprung von *Karrers* Erfolg hatte in seinem um 1925 gefassten Entschluss gelegen, unter Konzentrierung seiner bisher doch eher zerstreut eingesetzten Kräfte in die Chemie der Pflanzenfarbstoffe einzusteigen. Zum einen in die Chemie der wasserlöslichen Blüten- und Beerenfarbstoffe, der Anthocyanine und Anthocyanidine, das ertragreiche Forschungsfeld des grossen *Richard Willstätter* seit dessen Weggang von der ETH Zürich im Jahre 1912, ein Gebiet, zu welchem inzwischen auch der brillante *Robert Robinson* hinzugestiegen war. Zum andern in die Chemie der Farbstoffe des Safrans (Bild *12*), deren Bearbeitung *Karrer* relativ rasch Erfolge brachte, ihn aber vor allem an die grosse und bedeutende Naturstoffklasse der Carotinoide heranführte. Ob der erstmaligen Reinisolierung und der Konstitutionsaufklärung der wichtigsten Vertreter dieser Farbstoffgruppe entbrannte der geradezu titanische Wettstreit mit *Richard Kuhn* (1926–1929 an der ETH Zürich, dann in Heidelberg), ein Kampf, aus welchem beide, jeder auf seine Weise, als Gewinner hervorgingen. *Karrer* erkannte 1930 erstmals die korrekte Konstitutionsformel eines Carotinoids, jene des Lycopins, und als erster stellte er auch die korrekte Konstitutionsformel des wichtigsten Carotinoids auf, des β-Carotins (Bild *13* und *14*), das sich im Zuge der Untersuchungen als Hauptisomer des Gemisches entpuppte, welches man bis dahin einfach Carotin genannt hatte. Sowohl im Karrerschen wie auch im Kuhnschen Laboratorium spielte bei diesen Arbeiten die Entwicklung der chromatographischen Methodik eine entscheidende Rolle. *Karrers* Hauptverdienst im labyrinthischen Prozess der Konstitutionsaufklärung war die aus der Interpretation der Abbauresultate hervorgegangene Erkennung des symmetrischen Baus des Carotinoidgerüstes, *Kuhns* grundlegender Beitrag kam von seinen systematischen synthetischen Studien über konjugierte Polyene her und betraf die Natur des Chromophorsystems.

Da ist auch die von *Karrer* sozusagen nebenbei und im Fluge erlegte Beute des Triterpenkohlenwasserstoffs Squalen (Bild *15*). Für diesen bewies er durch eine kühne, von Farnesol ausgehende Synthese den ebenfalls symmetrischen Bau und damit dessen unregelmässiges Isoprengerüst; er

13

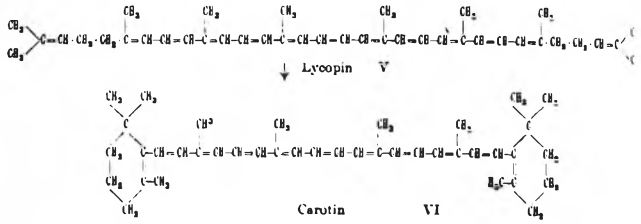
— 1084 —

Pflanzenfarbstoffe XXV [1]).
Über die Konstitution des Lycopins und Carotins
von P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli und A. Wettstein.
(28. VIII. 30.)

14

— 1088 —

genannt sind, scheint uns hierfür aber in erster Linie die Mitte der Molekel in Betracht zu kommen. Dann nehmen Lycopin und Carotin folgende Gestalt an:



Lycopin V

Carotin VI

Diese Formelbilder erklären in befriedigender Weise:

1. dass beide Kohlenwasserstoffe optisch inaktiv sind;

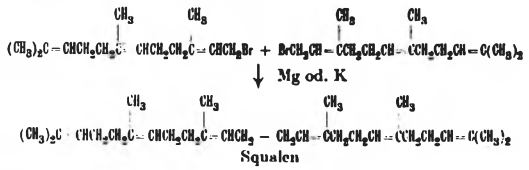
2. dass aus Lycopin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nur Bernsteinsäure, sowie 4,2 bis 4,6 Mol. Essigsäure, aus Carotin Dimethyl-malonsäure, α,α-Dimethyl-bernsteinsäure, α,α-Dimethyl-glutarsäure, Geronsäure sowie 4,4 Mol. Essigsäure erhalten werden; ferner, dass die Oxydation des Carotins mit Permanganat keine Pentan-2,2,5-tricarbonsäure oder Butan-2,2,4-tricarbonsäure ergibt.

3. dass durch Abbau des Lycopins und Carotins mit Chromsäure je 6 Mol. Essigsäure entstehen.

15

Synthese des Squalens
von P. Karrer und A. Helfenstein.
(2. XII. 30.)

Diese Überlegungen sind nunmehr durch die Synthese des Squalens bestätigt worden. Wir erhielten diesen Kohlenwasserstoff durch Umsatz von Farnesyl-chlorid oder Farnesyl-bromid mit Kalium oder besser mit Magnesium:



Squalen

leistete damit einen bedeutenden Beitrag zur Geschichte der Isoprenregel.

Die Ausstrahlung von *Karrer*s Erfolg mit Vitamin A war enorm. 1933 isolierte der Amerikaner *George Wald* in *Karrer*s Laboratorium in Zürich erstmals Vitamin A aus der Retina von Ochsenaugen. Dies war der Anfang von *Wald*s grundlegenden Untersuchungen über die Chemie und die Physiologie des Retinals. Für *Karrer* selbst – so scheint es im Rückblick – bedeutete Vitamin A ein Schlüsselerlebnis, das zu seiner von nun an unbedingten Ausrichtung auf die Erforschung der Chemie der Vitamine führte. Dieser strategische Entschluss traf – wie jener über Pflanzenfarbstoffe zuvor – nochmals ins Schwarze, denn die 30er Jahre in der organischen Naturstoffchemie sollten sich – von den Steroid-Sexualhormonen abgesehen – als das Jahrzehnt der Vitamine erweisen.

Im «Helvetica»-Band des Jahres 1933 tauchen erstmals Karrersche Publikationen zur Kenntnis von Vitamin C auf, 1934 setzt eine rasch ansteigende Flut von Veröffentlichungen über Lactoflavin (Vitamin B_2) ein, 1935 ist das grosse Flavin-Jahr (Bild *16*), 1936 erscheinen *Karrer*s erste Arbeiten zur Chemie des Nicotinsäureamids, 1938 gelang die konstitutionsbestimmende und technisch wegweisende Synthese des α-Tocopherols (Vitamin E) und 1939 die erstmalige Isolierung von reinem α-Phyllochinon (Vitamin K).

Für Vitamin C war *Karrer* zu spät gekommen, denn dem jungen, im Keller des benachbarten ETH-Chemiegebäudes arbeitenden *Tadeus Reichstein* war 1933 der Coup der ersten Synthese des Vitamins C gelungen, die erste chemische Synthese eines Vitamins überhaupt, unabhängig von und ganz kurz vor *Norman Haworth* in Birmingham, von dem die korrekte Konstitutionsformel des Vitamins stammt.

*Karrer*s Stern als Vitamin-Forscher erstrahlte indessen von neuem zwei Jahre danach, als es ihm – wiederum im Wettlauf mit *Richard Kuhn* – gelang, die erste chemische Synthese des Lactoflavins (von nun an Riboflavin genannt) zu realisieren und damit die Konstitutionsformel festzulegen (Bild *17* und *18*). Dies war der chemiegeschichtlich so bedeutende Schritt der ersten Konstitutionsaufklärung eines Coenzyms, denn Lactoflavin war von *Otto von Warburg* als Bestandteil des «gelben Oxidationsferments» entdeckt worden.

Es war nebst der aufkommenden industriellen Bedeutung der Vitamine wohl diese damals durchgebrochene Erkenntnis der chemisch so faszinierenden und biologisch so grundlegenden Rolle der Vitamine als Coenzyme, die *Karrer* in der Folge dazu führte – um nicht zu sagen: verführte – sich mit beinahe sämtlichen damals bekannten Vitaminen und Coenzymen zu beschäftigen; synthetisch zusammen mit *Hans Schmid* über Biotin, mit *Max Viscontini* über Pantothensäure und mit *Robert Schwyzer* über Folsäure, mechanistisch über die Wasserstoffübertragung in den Codehydrasen, ferner über Thiamin (Vitamin B_1), über Pyridoxalphosphat sowie Pyridoxaminphosphat (Derivate des Vitamins B_6).

Die auf Einladung der Codehydrasen-Entdecker *Otto von Warburg* und *Hans von Euler* begonnenen Arbeiten über die konstitutionelle Natur der Wasserstoffübertragung auf den Coenzymbaustein Nicotinsäureamid waren bedeutende, aber experimentell schwierige Untersuchungen, die man in heutiger Nomenklatur als bioorganisch-mechanistische Modellstudien bezeichnen würde; hierbei ist *Karrer* wohl an seine chemischen Grenzen gestossen. Es sollte rund zwei Jahrzehnte dauern, ehe er seine zäh verteidigte, irrtümliche Konstitutionszuordnung der Dihydroform der NAD-Coenzyme zugunsten der heute

16

Hofmann, A., s. Stoll, A.
Hohenemser, W., v. Meyer, Kurt H.
Huber, K., Studien über Somatoide I, 858.
Huber, Kurt, Studien über Somatoide II. Über den Einfluss von Lösungsgenossen auf die Bildungsformen des einbasischen Aluminiumsulfites, 1316.
Huber, Kurt, Studien über Somatoide III. Topochemische Reaktionen an Aluminiumsulfitsomatoiden, 1327.
Huebner, H., s. Karrer, P.
Huerbin, M., s. Ruzicka, L.
Itschner, V., s. Karrer, P.
Jacini, G., Apigenin aus Feldmargareten (Chrysanthemum Leucanthemum), 276.
Jensen, Paul, s. Ruggli, Paul.
Kaegi, H., s. Ruzicka, L.
Karrer, P., Becker, B., Benz, F., Frei, P., Salomon, H., und Schoepp, K., Zur Synthese des Lactoflavins, 1435.
Karrer, P., und Fritzsche, H., Die optische Aktivität des Lactoflavins, 1026.
Karrer, P., und Fritzsche, H., Fluoreszenzkurven des Lactoflavins und synthetischer Flavine, 911.
Karrer, P., und Itschner, V., Konfiguration des Nor-leucins. Zur Frage der Konfiguration des Glucosamins, 782.
Karrer, P., Koebner, T., Salomon, H., und Zehender, F., Über den Lichtabbau der Flavine, 266.
Karrer, P., Loewe, L., und Huebner, H., Konstitution des Astacins, 96.
Karrer, P., und Meerwein, Hans F., Eine modifizierte Flavinsynthese, 1130.
Karrer, P., und Meerwein, Hans F., Ein weiterer Beitrag zum Lichtabbau der Flavine, 480.
Karrer, P., und Meerwein, Hans F., Weitere Untersuchung über den Lichtabbau der Flavine, 1126.
Karrer, P., und Musante, Carlo, Über einige Methyl-alloxazine, 1134.
Karrer, P., und Musante, Carlo, Über Formoine II, 1140.
Karrer, P., und Oswald, A., Carotinoide aus den Staubbeuteln von Lilium tigrinum. Ein neues Carotinoid: Antheraxanthin, 1303.
Karrer, P., Salomon, H., Kunz, R., und Seebach, A., Zur Kenntnis der Reduktionsprodukte aus aromatischen Aminen und Zuckern, 1338.
Karrer, P., Salomon, H., Schoepp, K., und Benz, F., Synthetische Flavine VII, 1143.
Karrer, P., Salomon, H., Schoepp, K., Benz, F., und Becker, B., Synthesen von drei weiteren Stereoisomeren des Lactoflavins (VI. Mitteilung über Flavinsynthesen), 908.
Karrer, P., Schoepp, K., und Benz, F., Synthesen von Flavinen IV, 426.
Karrer, P., Schoepp, K., Benz, F., und Pfaehler, K., Synthesen von Flavinen III, 69; Errata 460.
Karrer, P., und v. Segesser, André, Beitrag zur Kenntnis der Formoine, 273.
Karrer, P. und Solmssen, U., Die Carotinoide der Purpurbakterien I, 1306.
Karrer, P., und Solmssen, U., Pflanzenfarbstoffe LXIII. Zur Kenntnis der Oxydationsprodukte der Carotine. Das Carotinoid der Thiocystis-Bakterien, 25.
Karrer, P., und Solmssen, U., Über das Vorkommen von Carotinoiden bei einigen Meerestieren, 915.
Karrer, P., und Solmssen, U., Überführung von Rhodoxanthin in Zeaxanthin, 477.
Karrer, P., und Strong, F. M., Flavinsynthesen VIII. Synthese des 6-Methyl-9-[d,1'-ribityl]-iso-alloxazins und weitere synthetische Versuche in der Flavinreihe, 1343.
Karrer, P., s. v. Euler, H.; s. Theorell, H.
Koebner, T., s. Karrer, P.
Kreis, Walter, s. Stoll, Arthur.
Kuisel, H. F., Neue Methoden in der Wasseranalyse, 178.
Kuisel, H. F., Neue Methoden in der Wasseranalyse. II. Mitteilung, 332.
Kuisel, H. F., Neue Methoden in der Wasseranalyse. III. Mitteilung, 896.
Kunz, R., s. Karrer, P.
Lampe, V., Joseph Tambor. 1867—1934, 1243.
Lenzlinger, Max, s. Rupe, Hans.
Lobeck, H., s. Erlenmeyer, H.
Locher, F., s. Hartmann, M.
Loewe, L., s. Karrer, P.
Lotmar, W., s. Feitknecht, W.

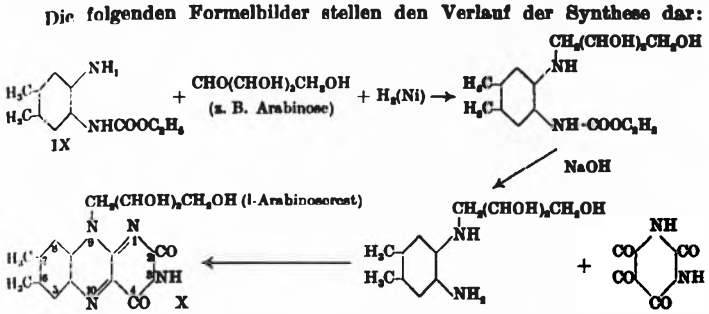
17

9. Synthesen von Flavinen III[1])

von P. Karrer, K. Schöpp, F. Benz und K. Pfaehler.

(20. XII. 34.)

Die folgenden Formelbilder stellen den Verlauf der Synthese dar:



Nach dieser Methode haben wir bisher dargestellt:

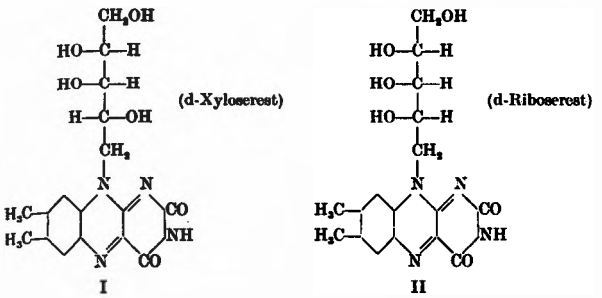
	Smp.	$[\alpha]_D$ in 0,05-n. NaOH
1) 6,7-Dimethyl-9-[1,1'-arabityl]-iso-alloxazin . .	298°	ca. −78° (± 10°)
2) 7-Methyl-9-[l, 1'-arabityl]-iso-alloxazin	284—285°[1])	
3) 9-[l, 1'-Arabityl]-iso-alloxazin	292°[1])	−106,8°
4) 7-Methyl-9-[d, 1'-xylityl]-iso-alloxazin	ca. 268°[1])	
5) 7-Methyl-9-[d, 1'-sorbityl]-iso-alloxazin		

18

63. Synthese des Lactoflavins (Vitamin B_2) und anderer Flavine

von H. v. Euler, P. Karrer, M. Malmberg, K. Schöpp, F. Benz, B. Becker und P. Frei.

(20. III. 35.)



gültigen Zuordnung (*para-* statt *ortho*-dihydro) aufgab. Zum Konstitutionsproblem der Nicotinamid-Coenzyme hat *Karrer* vor allem die Glykosidnatur der Verknüpfung des Nicotinsäureamidrings mit dem Ribosebaustein beigetragen; ideengeschichtlich ist für den Chemiker in diesem Zusammenhang interessant, dass *Karrer* den Prototyp dieser neuartigen Verknüpfungsweise zwischen einem Pyridinring und einem Zucker 13 Jahre zuvor in seinen synthetischen Glykosidarbeiten erstmals angetroffen hatte.

Und das letzte der Vitamine, das cobalthaltige Vitamin B_{12}? Auch dieses hat *Karrer* bearbeitet, hatte doch seine eigene Doktorarbeit 40 Jahre zuvor von Cobalt-Komplexen gehandelt. Aber auch hier sollte *Karrer* an eine Grenze stossen, als er – kühn wie er immer gewesen war – anfangs der 50er Jahre versuchte, mit der klassischen Methode des oxidativen Abbaus in die Konstitution dieses Vitamins einzudringen.

Ich selbst kann mich gut erinnern, wie wir jungen, Ruzickaisch eingefärbten Terpenchemiker an der ETH uns freuten, als in *Karrer*s Publikation in Helvetica Chimica Acta (Bild *19*) 1953 zu lesen stand, dass beim oxidativen Abbau von Vitamin B_{12} mit Kaliumpermanganat unter anderem Dimethylmalonsäure entstehe, dass diese Säure ein charakteristisches Abbauprodukt von Naturstoffen wie z. B. β-Carotin sei, die einen Jonon-ähnlichen Ring enthielten, und dass deshalb zu schliessen sei, dass ein Teil des Vitamin-B_{12}-Moleküls aus Isoprenresten bestehe. Vitamin B_{12} ein Terpenderivat?

19

10. Beitrag zur Kenntnis des Vitamins B_{12}.

1. Mitteilung

von H. Schmid, A. Ebnöther und P. Karrer.

(22. XI. 52.)

Die Grenze, an die *Karrer* hier stiess, war nicht seine eigene Grenze, es war eine Grenze der klassischen organischen Naturstoffchemie überhaupt. *Dorothy Hodgkin*s röntgenographische Kristallstrukturanalyse des Vitamins B_{12} – im Jahre 1955 hier in Zürich an dem von *Karrer* präsidierten IUPAC-Kongress in einem ad-hoc-Vortrag von Lord *Todd* ausserhalb des vorgesehenen Programms erstmals öffentlich mitgeteilt – war das endgültige Signal für den Verlust eines 100jährigen Monopols, für das Ende einer Ära.

Während all der Jahre, in denen sich *Karrer* intensiv mit den Vitaminen befasste, ist er seinem Lieblingsgebiet, der Chemie der Carotinoide, treu geblieben, und er hat auf ihm noch manchen bedeutenden Erfolg erzielt. Zusammen mit *Ernst Jucker* schrieb er 1948 die wichtige Monographie (Bild *20*), und 1950 konnte er zusammen mit seinem Doktoranden *Conrad Eugster* sein umfassendstes Werk, die Chemie der Carotinoide, durch Totalsynthesen des β-Carotins und Lycopins krönen (Bild *21* und *22*).

20

CAROTINOIDE

VON

PAUL KARRER

DIREKTOR DES CHEMISCHEN INSTITUTS DER UNIVERSITÄT ZÜRICH

UND

ERNST JUCKER

WISSENSCHAFTLICHER MITARBEITER AM CHEMISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITÄT ZÜRICH

VERLAG BIRKHÄUSER BASEL

1948

Andere Forschungsleistungen *Karrer*s auf Gebieten wie Glucoside, Mono- und Disaccharide, Polysaccharide, Aminosäuren, Proteintoxine, Tannine, Lecithine, Flavonole, Anticoagulantien, Pterine, Alkaloide sowie bei der Ausarbeitung neuer präparativer Methoden müssen wir in diesem kurzen Rückblick überspringen. Ausgenommen davon sei das imposante Alterswerk der Konstitutionsermittlung der medizinisch so bedeutsamen Curare-Alkaloide aus südamerikanischen Pfeilgiften, ein Werk, das *Karrer* im Alter von 57 Jahren begonnen hatte und das er zusammen mit starken jungen Mitarbeitern und vor allem mit der ausserordentlichen Kraft seines Kollegen und späteren Nachfolgers *Hans Schmid* zu einem grossen abschliessenden Erfolg führen konnte. Dies illustriert die für die damalige Zeit aussergewöhnliche Komplexität der 1961 publizierten Konstitution des C-Calebassins (Bild *23*; nicht weniger als vier der Coautoren dieser Arbeit sind heute bei diesem Symposium anwesend).

Ich selbst habe *Paul Karrer* als ehrfurchtsgebietenden würdigen Herrn, jedoch eigentlich nur auf Distanz gekannt, und dies noch durch die damals doch wohl etwas gefärbte Brille eines «ETH-Mannes». An ein mich sehr beeindruckendes Ereignis erinnere ich mich allerdings sehr genau: an die feierliche Abschiedsvorlesung im Jahre 1959 im grossen Karrer-Hörsaal des Instituts an der Rämistrasse 76, an das gefüllte Auditorium vor der Vorlesung, darauf wartend, dass die Tür rechts vorne (ich sass dieser Türe gerade gegenüber) sich öffne und *Karrer* in den Hörsaal trete. Endlich geht sie auf, langsam und würdevoll schreitet Professor *Karrer* durch die von seinem Hauswart ihm weit offen gehaltene Tür, mächtiger Applaus hebt an und – auf dem Gesicht des Hauswarts bricht eine Sturzflut von Trä-

21

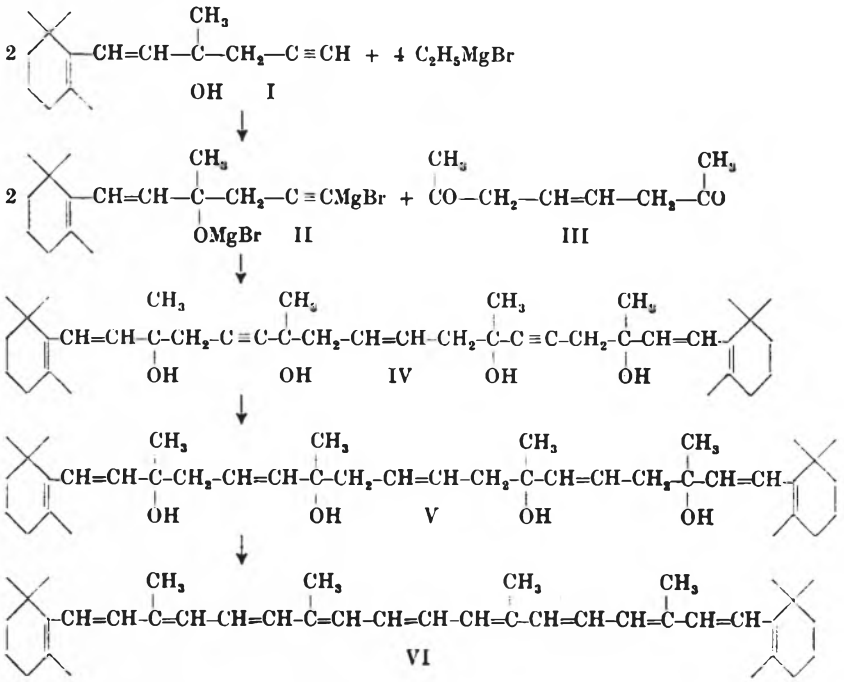
150. Synthese von Carotinoiden II.
Totalsynthese des β-Carotins I[1])

von P. Karrer und C. H. Eugster.

(17. V. 50.)

Auf dem von uns kürzlich[2]) vorausgesehenen Weg ist es gelungen, β-Carotin zu synthetisieren.

22



23

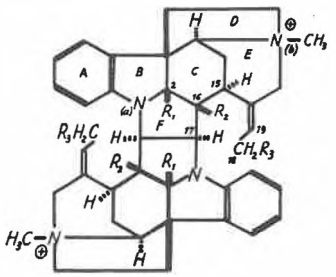
274. Über die Konstitution der Curare-Alkaloide C-Calebassin und C-Alkaloid A

Vorläufige Mitteilung

53. Mitteilung über Calebassen-Alkaloide[1])

von **M. Hesse, H. Hiltebrand, Ch. Weissmann, W. von Philipsborn, K. Bernauer, H. Schmid** und **P. Karrer**

(3. XI. 61)



Ia $R_1 = OH$; $R_2 = R_3 = H$
II $R_1 = OCH_3$; $R_2 = R_3 = H$
III $R_1 = R_2 = R_3 = H$
IV $R_1 = OH$; $R_2 = D$; $R_3 = H$
V $R_1 = D$; $R_2 = R_3 = H$
VI $R_1 = R_2 = OH$; $R_3 = H$

nen hervor. Er hat seinem grossen Chef zum letzten Mal die Tür zur Vorlesung geöffnet. Wie gut müssen sich doch die beiden verstanden haben!

Nach seinem Übertritt in den Ruhestand im Alter von 70 Jahren war *Karrer* noch Autor und Coautor von rund 40 wissenschaftlichen Veröffentlichungen. Zum 80. Geburtstag ehrten ihn seine Kollegen mit einem wissenschaftlichen Symposium (Bild *24*). *Paul Karrer* ist am 18. Juni 1971 im Alter von 82 Jahren nach schwerer Krankheit in Zürich gestorben.

*Karrer*s Grösse als Naturstoffchemiker entsprang seiner Meisterschaft in der Handhabung des klassischen Instrumentariums der chemischen Strukturermittlung, seiner aussergewöhnlichen Übersicht über die gesamte damalige organische Chemie, seinem Arbeitsgeist und seiner ganz ausserordentlichen Arbeitskraft sowie seiner Fähigkeit, Menschen seiner Umgebung zum Erfolg zu führen. Doch ausschlaggebend war wohl der ihn bewegende Mut, unter den Forschungsthemen die grossen, schwierigen und bedeutenden anzupacken. «Bedeutend» war für ihn ein Forschungsthema vor allem dann, wenn es biologisch wichtig war.

Es ist für einen heutigen Naturstoffchemiker ein Erlebnis, in den Bänden der Helvetica Chimica Acta aus den 30er Jahren zu stöbern, sich vom Strom der *Karrer*schen Publikationen über Carotinoide und

24

Vitamine mitreissen zu lassen, dabei unter anderem auch gleich noch *Ruzicka*s Arbeiten über Sexualhormone und die von *Reichstein* über Vitamin C mitzubekommen, und aus diesen Beschreibungen die ausserordentliche Faszination herauszuspüren, die der damals über die Naturstoffchemie hinweggegangene Orkan der Entdeckungen der Konstitution von Vitaminen und Hormonen unter den Chemikern von damals ausgelöst haben muss.

*Karrer*s wissenschaftliches Werk erhellt uns mit besonderer Deutlichkeit die Stellung der organischen Naturstoffchemie innerhalb des Mosaiks der auf die Erforschung des Lebens ausgerichteten Wissenschaften.

Die biologisch bedeutenden Probleme der Naturstoffchemie der 30er Jahre waren fast alle vorerst als Probleme der physiologischen Chemie entstanden, gerade die Zusammenarbeiten *Karrer*s mit Wissen-

schaftern wie *Hans von Euler* und *Otto von Warburg* illustrieren dies augenfällig. Die Protagonisten der physiologischen Chemie waren (und ihre Nachfahren sind es heute noch) in ihrer Suche nach den chemischen Grundlagen biologischer Funktionen die eigentlichen Fragesteller und Problemfinder auf diesem Gebiet; sie waren es ja, die sich in ihren Experimenten vom Entdecken am biologischen Objekt nicht so weit entfernt hatten wie die Naturstoffchemiker. Eigentlich versuchten sie (und ihre Nachfahren versuchen es auch heute), die von ihnen gefundenen Strukturprobleme so weit wie immer möglich selbst zu lösen; so zum Beispiel war es *Hans von Euler*, der die uns heute geläufige, vollständige Strukturformel des von ihm entdeckten Coenzyms Nicotinamid-adenin-dinucleotid publiziert hat. Und dennoch: damals wie heute gingen bzw. gehen solche Probleme, sobald sie sich als strukturell genügend komplex erweisen, von den Biologen zu den Molekülspezialisten über, damals zu den Monopolisten der chemischen Strukturermittlung, den Organikern, heute zu den Röntgenstrukturanalytikern und zu den Spektroskopikern. Seinerzeit waren es die organischen Naturstoffchemiker, die – mit ihren spektakulären neuen Naturstoffstrukturen im wissenschaftlichen Rampenlicht stehend – sozusagen die mächtigsten «Serviceleute der Biologen» waren; heute leisten diesen «Service» die Röntgenstrukturanalytiker und Spektroskopiker, wiederum und gleicherweise im Rampenlicht, wenn wir an die Struktur funktioneller Protein-Ensembles oder an die Struktur von Proteinen in Lösung denken.

Der Begriff «Service» kann hier offensichtlich nicht einen Beitrag minderen Gewichts bedeuten; ganz im Gegenteil: die Ermittlung von Struktur auf allen Ebenen biologischer Komplexität gehört zum Kern, oder besser: *ist* der harte Kern der biologische Wissenschaften. Die Aufklärung der Struktur von Biomolekülen durch Chemiker und Physiker ist eben Teil der *biologischen* Forschung, sie ist eben im weitesten Sinne auch Biologie. Als *chemische* Forschung haben Strukturermittlungen solange ihr eigenes Gewicht, als sie der Chemie Neues bringen; wenn nicht, werden sie zum Service im landläufigen Sinne.

In diesem Geflecht des Gebens und Nehmens zwischen den Wissenschaftsbereichen wiegt für die organische Chemie der Verlust ihres ehemaligen Strukturbestimmungsmonopols schwer. Gar kein Zweifel, die organische Naturstoffchemie ist seither – wie der Volksmund sagt – «weg vom Fenster». Die bewegenden Kräfte, die Trends, aber auch die Schwierigkeiten der Umorientierung sind allenthalben erkennbar. Zu Beginn waren die Herausforderungen «Synthese» und «Biosynthese» rasch zur Stelle. Besonders die Herausforderung «Synthese» wurde begierig aufgegriffen und, wie man weiss, mit grossem Erfolg – mit so grossem Erfolg sogar, dass heute Fragen wie «Synthese von was?» und «Synthese wozu?» überzeugende Antworten fordern.

An solchen Antworten hängt ein guter Teil der Zukunft der organischen Chemie. Denn die chemische Synthese ist eines ihrer spezifischen Wissens- und Könnens-Inhalte, eines ihrer bleibenden Monopole – wenn auch mit Einschränkungen, wie man weiss. Ein weiteres ist das so vielzitierte, spezifisch organisch-chemische Verständnis der molekularen Reaktivität. Chance und Herausforderung an heutige und kommende Naturstoffchemiker, das heisst Bioorganiker, ist das Erkennen und Aufgreifen biologischer Problemstellungen, welche in Konzept und Durchführung die spezifischen Wissensinhalte der organischen Chemie voraussetzen, Fragestellungen der biologischen Forschung, die eben vorwiegend der Sicht eines Chemikers zu entspringen vermögen. Die Zeichen hierfür stehen im Grunde ausgezeichnet, denn nach den Perioden des Sturms und Drangs wird die Basis der Biologie im zwangsläufigen Zuge zunehmender Molekularisierung sich der Chemie immer mehr nähern.

Vlado Prelog hat einmal über die Naturstoffe gesagt, dass ihre molekularen Strukturen als Folge einer seit Jahrmilliarden während Auslese eine Botschaft enthielten, die zu entziffern die Aufgabe von uns Chemikern sei. Dieses Wort wird noch lange seine Gültigkeit besitzen, doch wohl nur dann fruchtbar bleiben, wenn die Mehrzahl der Naturstoffchemiker endgültig mit einer seit der Zeit nach *Emil Fischer* vorherrschenden Tradition bricht und sich nicht auch weiterhin von den offensichtlich allerwichtigsten Naturstoffklassen, den Proteinen und Nucleinsäuren, fernhält.

Jene, die sich vielleicht über die Titel im Vortragsprogramm unseres Paul Karrer Centennial Symposiums gewundert und sich gefragt haben, was diese Forschungsgebiete eigentlich mit der Chemie *Paul Karrers* zu tun hätten, mögen bedenken, dass wir uns weniger gefragt haben, welche Arbeitsgebiete *Karrer* damals bearbeitet *hat*, sondern vielmehr, welche wohl ein *Paul Karrer* heute bearbeiten *würde*.

Die Hinneigung zur Biologie war in *Karrer* tief verwurzelt; in der Erinnerung von Familienangehörigen habe er ursprünglich eigentlich Medizin studieren wollen. *Conrad Eugster* berichtet, dass in seinen vielen persönlichen Gesprächen mit dem über 70jährigen *Paul Karrer* dieser einmal gemeint habe, «dass er auch heute noch, könnte er neu beginnen, die akademische Laufbahn ergreifen würde, jedoch nicht mehr mit Chemie als Hauptfach, sondern mit Biologie und Genetik».

Wäre *Paul Karrer* ein Molekularbiologe geworden? Sein letzter Doktorand *ist* es geworden, und er wird uns den ersten Vortrag dieses Symposiums halten.

Albert Eschenmoser

Quintessenz der Festvorträge (Autorreferate)

Molekulare Ökologie

Prof. Dr. phil. et med. C. Weissmann
Institut für Molekularbiologie I (chemisch-genetischer Richtung) der Universität Zürich

Ich habe daran erinnert, dass Nucleinsäuren nicht bloss genetische Information enthalten, sondern auch einen eigenen Phänotyp besitzen und innerhalb der Zelle (und auch in vitro) bei der Vermehrung miteinander konkurrieren oder sich gegenseitig unterstützen können, ähnlich wie Lebewesen in der makroskopischen Welt – daher die Anwendung des Begriffs «Ökologie» auch auf molekularer Ebene. Ich erwähne hier nur ein Beispiel: Die RNA des Phagen Qβ erleidet bei der Replikation einerseits ständig Mutationen, anderseits werden die weniger «kompetenten» RNAs ständig aus der Population ausgeschieden, so dass letzten Endes die RNA-Population aus einem breiten Spektrum von Varianten besteht, die sich in einem Fliessgleichgewicht befinden. Bei veränderten «Umweltbedingungen» kann sich das Variantenspektrum einer solchen Population sehr schnell verändern und sich den neuen Umständen anpassen. Dieses Verhalten findet man auch bei medizinisch wichtigen Viren.

Charles Weissmann

Catalytic Activity of Ribonucleic Acids

Prof. T. R. Cech
Chemistry Department, University of Colorado, Boulder (USA)

My lecture concerned the catalytic activity of polyribonucleic acid, a form of genetic material. Certain RNA molecules,

originally characterized as mediating an intramolecular rearrangement called self-splicing, can be converted into true RNA enzymes (ribozymes) with ribonuclease and RNA polymerase activities. The specificity of the ribonuclease activity of the RNA can be predictably altered by site-specific mutagenesis of its active site, allowing creation of a whole set of ribonucleases with different substrate specificity. These reactions occur by a transesterification mechanism, with the 3′-hydroxyl of the ribose sugar of guanosine acting as the nucleophile. Guanosine addition has been found to proceed with inversion of stereochemical configuration around phosphorus, consistent with the proposal of an S_N2 (P) or in-line mechanism.

Thomas R. Cech

Factors Responsible for Enzyme Catalysis and Stability

Prof. A. R. Fersht
University Chemical Laboratories, Cambridge, England

Protein engineering has enabled enzymes to be studied in the same basic ways as simpler organic molecules: new enzymes may be synthesized both for direct use and as subjects for structure-activity studies. This has allowed physical-organic enzymology to be practiced using the same principles as physical-organic chemistry.

Structure-activity studies on mutant tyrosyl-tRNA synthetases, for example, have shown that the Brønsted relationship applies to the variation of protein structure and activity. The catalytic mechanism has been analysed to show how each group in the active site contributes to catalysis by differential binding of substrates, intermediates, and transition states. Altering charged groups on the surface of the protease subtilisin have effects on the pH-activity profile that may be accounted for by the qualitative Hughes-Ingold theory and have allowed the mapping of the dielectric constant of the protein. Even protein folding may be studied: equilibrium and kinetic measurements on the folding of the ribonuclease barnase are allowing the structure of the transition state to be mapped.

Alan Fersht

Die Photoisomerisierung des Retinals als Basis seiner biologischen Funktion

Prof. Dr. D. Oesterhelt
Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried bei München (Bundesrepublik Deutschland)

Alle bisher charakterisierten Retinalproteine mit bekannter biologischer Funktion erfahren bei Lichtanregung eine *cis-trans*-Isomerisierung ihres Retinalteils. Als Folge der geänderten Geometrie wird die Wechselwirkung von Pigment und Protein

geändert, und es entstehen die Funktionen von photokatalytischer Isomerisierung (Retinochrom) und Sensorwirkung im Sehprozess (Rhodopsin). In Halobakterien haben Retinalproteine die zusätzliche

Fähigkeit gewonnen, die thermische Reisomerisierung des Retinals zu katalysieren. Je nach Effizienz liegen entweder Ionenpumpen für Protonen (Bakteriorhodopsin) und Chloridionen (Halorhodopsin) vor, die im Frequenzbereich von 100 Hz operieren, oder Sensoren für optimale Lichtqualität der Umgebung, deren Photozyklen im Frequenzbereich von 1 Hz stattfinden.

Dieter Oesterhelt

Paul-Karrer-Vorlesung 1989

Durch den Präsidenten des Kuratoriums der Stiftung für die Paul-Karrer-Vorlesung, Rektor Prof. Dr. *H.H. Schmid,* wurde in diesem Jahr *Duilio Arigoni,* Professor für Spezielle Organische Chemie an der ETH Zürich (zur Person vgl. *Chimia 42* (1988) 390), mit der Paul-Karrer-Medaille

ausgezeichnet. Seine Vorlesung – die 23ste der Vorlesungsreihe –

Zur Biogenese von Naturstoffen

soll traditionsgemäss in der Zeitschrift *Experientia* publiziert werden.

Ehrungen der SCG:

Werner-Preis 1989

Der Vorstand der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft verlieh den Alfred-Werner-Preis mit Medaille 1989 an Dr. *Andreas Pfaltz,* Privatdozent für Organische Chemie an der ETH Zürich, «in Anerkennung seiner bedeutenden Beiträge zur Chemie porphinoider Metallkomplexe und seiner hervorragenden Arbeiten über enantioselektive Katalyse».

Andreas Pfaltz hat in der Stadt Basel die Schulen besucht, an der Abteilung für Naturwissenschaften der ETH Zürich Chemie studiert und 1978 im Laboratorium für Organische Chemie über «Nicht-photochemische A→D-Ringschlüsse zu Corrinkomplexen» mit Auszeichnung doktoriert. Er absolvierte hierauf ein Postdoktorat bei *Gilbert Stork* an der Columbia University, kehrte 1980 an die ETH Zürich zurück, wurde 1982 Oberassistent und 1987 Privatdozent im Organisch-chemischen Institut, wo er eine selbständige Forschungsgruppe leitet.

Andreas Pfaltz, als Chemiker in der synthetischen Corrinchemie aufgewachsen, hat bei der durch eine übernationale Zusammenarbeit zwischen Mikrobiologen und Chemikern zustande gekommenen Strukturermittlung des Coenzyms F 430 in Theorie und Experiment Entscheidendes beigetragen. In seinen selbständigen Arbeiten hat er den Strukturtyp der chiralen Semicorrinkomplexe konzipiert, ihre Eignung für die enantioselektive Metallion-Katalyse postuliert, solche Komplexe in enantiomerenreiner Form erstmals synthetisiert und schliesslich in einer erfolgreichen Serie vorbildlich durchgeführter Experimentalarbeiten gezeigt, dass in der Tat solche Komplexe präparativ wertvolle Reaktionen mit hoher Enantioselektivität katalysieren können, wie z.B. die durch Kupferionen ausgelöste Cyclopropanierung von Olefinen mit Diazoessigester oder die durch Cobalthydride vermittelte Hydrierung der Doppelbindung von α,β-ungesättigten Estern. Er hat durch diese Arbeiten einen originellen, präparativ wertvollen und mechanistisch lehrreichen Beitrag zum hochbedeutenden Forschungsgebiet des Entwurfs und der Entdeckung enantioselektiver anorganisch-organischer Katalysatoren geleistet.

Ehrenmitgliedschaften

Der Vorstand der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft ernannte Dr. *Otto Isler,* Uttwil im Thurgau, zum Ehrenmitglied «in Anerkennung seiner Pionierleistungen auf dem Gebiete der Synthese von Vitaminen und Carotinoiden und in Würdigung seiner grossen Verdienste um die industrielle chemische Forschung in der Schweiz».

Otto Isler, Thurgauer und gebürtiger Schaffhauser, hat an der ETH Zürich Chemie studiert und 1935 bei *Leopold Ruzicka* über Betulin, das weisse Pigment der Birkenrinde, doktoriert. Nach einjährigem Forschungsaufenthalt am Rockefeller Institute für Medical Research trat er 1936 in die damals noch kleine Forschungsgruppe der Firma Hoffmann-La Roche in Basel ein. Im Jahre 1975, zum Zeitpunkt von *Islers* altersbedingtem Rücktritt als Leiter der chemischen Forschungsabteilung und Mitglied der wissenschaftlichen Konzernleitung, war die Firma der bedeutendste Vitamin-Produzent der Welt.

Der junge Industrieforscher *Isler* hatte 1938 erkannt, dass eine Synthese des Vitamins E von natürlichem Phytol ausgehen müsste, wodurch es ihm in Basel in Zusammenarbeit mit *Karrer* gelang, das erste synthetische Präparat mit Vitamin E-Wirkung herzustellen. Der Entwicklung des technischen Verfahrens der Vitamin E-Synthese folgte die Ausarbeitung eines solchen für Vitamin K_1.

Das in der schweizerischen Chemiegeschichte unvergessliche Hauptwerk *Otto Islers* ist die meisterhafte Konzeption und Realisierung der ersten Synthese von kristallisiertem Vitamin A im Jahre 1947. Unvergesslich an diesem Werk ist nicht nur die Synthese selbst und die mit ihr verbundene wissenschaftliche und technische Leistung – Vitamin A wird in Basel auch heute noch im Prinzip nach dem Islerschen Verfahren produziert – sondern auch die Tatsache, dass dieses industriell schlussendlich so aussergewöhnlich erfolg- und ertragreiche Forschungsprojekt überhaupt nie zur Durchführung gelangt wäre, hätte sich damals *Isler* nicht gegen den Widerstand von Vorgesetzten und massgebenden Beratern durchgesetzt.

Aus der Pioniertat der ersten und zugleich technischen Synthese von Vitamin A erwuchs der industrielle Erfolg der Carotinoidfarbstoffe; ausgehend vom Inhoffenschen Carotinsynthese-Konzept wurden technische Synthesen einer ganzen Palette von Carotinoiden entwickelt, in konsequenter Verfolgung von *Islers* ökologisch und industriell bedeutendem Konzept, die künstlichen Azafarbstoffe von Lebens- und Futtermitteln systematisch durch physiologisch unbedenkliche Naturfarben zu ersetzen.

Islers Forschungsgruppe hat sich in späteren Jahren besonders auch um die Chemie isoprenoider Chinone sowie um die Erforschung von Zusammenhängen auf dem Gebiete der Biosynthese des Cholesterins verdient gemacht.

Otto Isler ist Autor und Coautor von über hundert wissenschaftlichen Publikationen und Herausgeber des 1971 erschienenen Handbuchs «Carotinoide», das an der Leipziger Buchmesse eine Ehrenurkunde als eines der schönsten Bücher erhielt. Wir verdanken ihm und einer Gruppe von Mitautoren auch eine umfassende Darstellung der Chemie der Vitamine in zwei Bänden, deren zweiter im vergangenen Jahr erschienen ist.

Otto Isler war während acht Jahren Mitglied des leitenden Ausschusses der IUPAC, und von 1974–1976 war er Präsident unserer Gesellschaft.

Für seine grossen Verdienste in Wissenschaft und Technik ist er mehrfach geehrt worden; er ist unter anderem ständiger Ehrengast der ETH Zürich, Ehrendoktor der Universität Amsterdam und Träger der goldenen Paul-Karrer-Medaille.

Der Vorstand der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft ernannte Dr. *Rudolf Zahradnik*, Professor für Theoretische Chemie an der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften und an der Universität Prag, zum Ehrenmitglied «in Anerkennung seiner bedeutenden Beiträge zur Quantenchemie, welche den internationalen Ruf der Prager Schule begründet haben, und in Würdigung seiner freundschaftlichen Beziehungen zu Schweizer Chemikern».

Rudolf Zahradnik wurde am 20. Oktober 1928 in Bratislava geboren. Sein Studium der Chemie, das er an der Technischen Hochschule in Prag absolvierte, schloss er 1956 mit dem Doktorat ab. Anschliessend wechselte er zum Heyrovsky-Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, wo er 1961 zum Leiter einer der Forschungsgruppen avancierte. Im Jahre 1968 ernannte ihn die Karls-Universität Prag zum Professor.

*Zahradnik*s Arbeitsgebiet ist die theoretische Chemie im weitesten Sinne, auch wenn seine erste Liebe der Anwendung quantenchemischer Methoden auf Probleme der organischen Chemie gilt. Die Deutung und Voraussage von Moleküldaten, zum Beispiel von UV/VIS- und anderen Spektren, Berechnung der Aktivierungsenergien chemischer Reaktionen oder ganz allgemein die quantentheoretische Durchleuchtung des Zusammenhangs zwischen Struktur und Wirkung charakterisieren nur ungenügend das weitgespannte, von ihm bearbeitete Gebiet. In letzter Zeit hat er sich zusammen mit seinen Schülern vornehmlich mit der Theorie schwacher zwischenmolekularer Kräfte, der Struktur von Van-der-Waals-Molekülen und mit der Wechselwirkung zwischen biologisch wichtigen Molekülen beschäftigt.

Die Ergebnisse all dieser Untersuchungen, die *Zahradnik* zu einem der führenden Quantenchemiker und die «Prager Schule» zu einem Begriff gemacht haben, sind in sieben Büchern und in über 300 Veröffentlichungen niedergelegt.

Professor *Zahradnik* pflegte einen engen fachlichen und persönlichen Kontakt in den letzten drei Jahrzehnten mit Kollegen in der Schweiz, vor allem in Basel, Fribourg und Zürich. Dieser Kontakt kam ursprünglich durch die grundlegenden Beiträge *Zahradnik*s zur Theorie der Molekülspektroskopie zustande. Ein Beispiel dafür sind die Untersuchungen über Energie und Symmetrie der Zustände von Radikal-Kationen, die für die Interpretation der Messungen an solchen Systemen von grosser Bedeutung geworden sind. Es sei hervorgehoben, dass seine Schweizer Kollegen, die sich mit solchen Messungen beschäftigen, immer auf seine tatkräftige Hilfe zählen konnten, auch wenn ihm, in den Nachwehen des Prager Frühlings, Hindernisse in den Weg gelegt wurden.

Es ist seinem ungebrochenen Enthusiasmus zu verdanken, dass die Prager Schule und viele seiner Schüler – die zum Teil wohlbestallte Dozenten an westlichen Hochschulen geworden sind – eine für die Chemie so fruchtbare Aktivität entfalten konnten und weiterhin entfalten.

Chimia 43 (1989) 163–164
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

A Practical Method for the Stereochemical Analysis of Acyclic Terpenoid Carbonyl Compounds***

Andreas Knierzinger*, Willy Walther, Beat Weber, and Thomas Netscher**

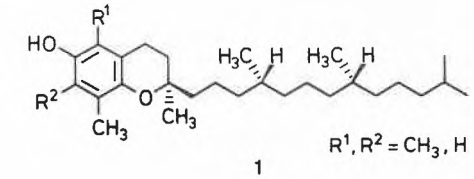
Abstract: The stereoisomeric composition of acyclic terpene aldehydes and ketones can be assayed by derivatization with L (+)-diisopropyl tartrate and separation of the ensuing acetal diastereomers by gas chromatography.

Unlike the comprehensive repertoire available for the stereochemical characterization of alcohols or acids[1], few methods to this purpose exist for aldehydes and ketones. Successful *ee*-determinations have so far been restricted to cyclic ketones, whereas a general method for the stereochemical analysis of chiral acyclic carbonyl compounds appears to be lacking.

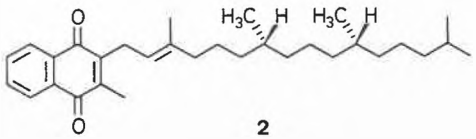
As an outgrowth of our interest in the synthesis of optically active terpenoids, particularly naturally occurring tocopherols (**1**) and vitamin K_1 (**2**), we report in this communication the determination of the stereoisomeric composition of carbonyl compounds **3**–**6**[2] by using capillary gas chromatography to assay their respective L(+)-diisopropyl tartrate acetal derivatives **7**–**10**[3,4].

This derivatization can be achieved by either heating the carbonyl compound with L(+)-diisopropyl tartrate in toluene in the presence of a catalytic amount of toluenesulfonic acid with azeotropic removal of water, or preferably by triflate catalyzed condensation[5] with bis(*O*-trimethylsilyl)diisopropyl tartrate. The crude reaction mixture of either preparation is suitable for the analysis. Crude, as well as purified (column chromatography) samples from both procedures, yielded identical (±0.2%) results in all cases examined.

Gas chromatography of the acetals **7**–**10** derived from (all)racemic **3**–**6** on a 100% cyanopropylsilicon[6] coated glass column, produced the resolution patterns shown in Fig. 1. Near to complete baseline separation is observed for the individual diastereomers. Their equal peak intensities in-



1



2

* *Correspondence:* Dr. A. Knierzinger
Department of Vitamin and Nutrition Research
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG
Postfach
CH-4002 Basel

** Central Research Units, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel.

*** Presented in part by T. N. at the Fall Meeting of the Swiss Chemical Society, Bern, October 21, 1988. – We are grateful to Dr. R. K. Müller for communicating previous experiences to us as well as for ongoing help and encouragement.

dicate the absence of kinetic resolution in the derivatization step. Peak assignments were carried out by coinjection of the respective racemic acetal with either one of the corresponding homochiral diisopropyl tartrate acetal diastereomers[7].

Though expected under the experimental conditions used, the preservation of stereochemical integrity was demonstrated experimentally: Samples of enantiomerically pure *R* or *R.R* configurated carbonyl compounds **4**–**6** were obtained by degradation of natural phytol[8]. The corresponding acetals **8**–**10** did indeed produce clean, single-peak chromatograms, which corroborate the reliability of this protocol. A series of control experiments established a reproducibility of ±0.3% (percentage of total peak area). We therefore do consider this method safe for routine use, particularly for the analysis of highly (*R*)- or (*R,R*)-enriched samples, typically obtained by a number of present-day methods for the synthesis of chiral acyclic terpenoids[9].

Since compounds **3**–**6** are intermediates in various syntheses of (*R,R,R*)-α-tocopherol, the present method allows a complete stereochemical characterization at the C_{10}, C_{13}, C_{15}, and C_{18} chain length level of tocopherol building blocks. This represents a considerable improvement over existing methodologies, since only C_{10} intermediates (dihydrocitronelloic acid derivatives[10]) were hitherto amenable to a direct analysis. The stereoisomeric composition of C_{15} intermediates had to be inferred from a GC-analysis of the tocopherol obtained[11], or deduced from a determination of the diastereomeric ratio[12] in conjunction with either a derivatization selectively discriminating C-3 epimers (as hexahydrofarnesoic acid derivatives[13]) or information on the optical purity of the relevant starting materials. *ee*-Determinations of C_{13} and C_{18} chain intermediates have thus far not been possible.

The tartrate and the in-chain stereocenters of acetal **10** are separated by six, respectively ten single bonds. To the best of our knowledge, this is the maximum distance between discriminating stereocenters that has ever been observed to translate into an analytically useful separation of acyclic carbonyl compound diastereomers.

Received: May 29, 1989 [FC 165]

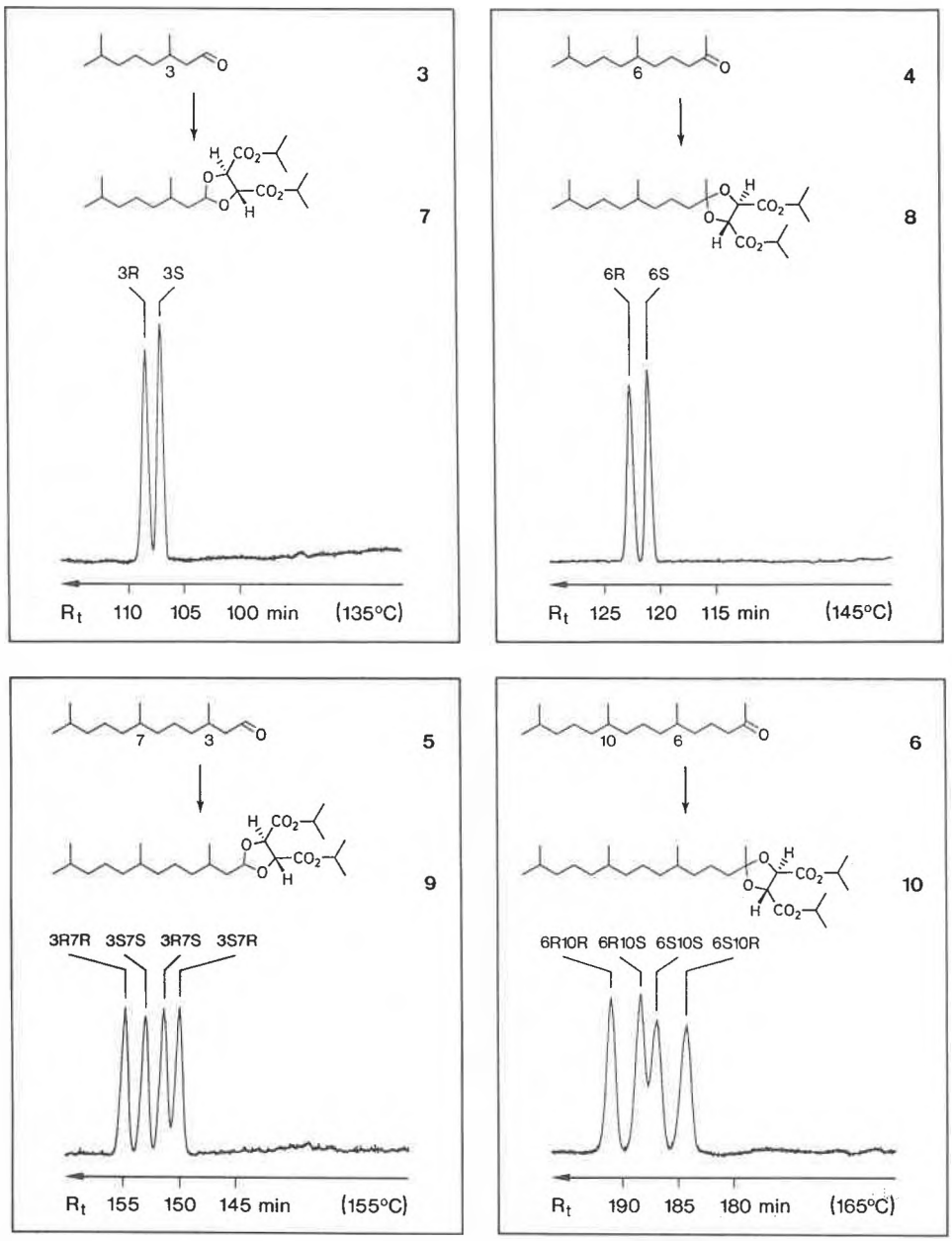


Fig. 1. Gas chromatographic analysis of L(+)*-diisopropyl tartrate acetals derived from terpenoid carbonyl compounds (column temperatures in parentheses).*

[1] Review: V. Schurig, W. H. Pirkle, J. Finn, in J. D. Morrison (Ed.): *Asymmetric Synthesis, Vol. 1, Analytical Methods*, Academic Press, New York (1983), chapters 5 and 6.

[2] Trivial names: dihydrocitronellal (**3**), hexahydropseudoionone (**4**), hexahydrofarnesal (**5**), hexahydrofarnesylacetone (**6**).

[3] Acetals derived from the homologous diethyl, diisobutyl, di-*tert*-butyl, diisopentyl, dineopentyl, and dicyclohexyl tartrates performed inferior in this assay.

[4] Structures of all new compounds are consistent with spectroscopic (^{1}H- and ^{13}C-NMR, IR, MS) and microanalytical data. We thank our colleagues from Central Research Units for these analyses, and H. Willimann and N. Kuratli for skilful technical assistance.

[5] T. Tsunoda, M. Suzuki, R. Noyori, *Tetrahedron Lett. 21* (1980) 1357; J. R. Hwu, L.-Ch. Leu, J. A. Robl, D. A. Anderson, J. M. Wetzel, *J. Org. Chem. 52* (1987) 188. – The reaction mixture was stirred 1–4 h at room temperature and quenched by adding triethylamine.

[6] Supelco SP-2340 column (95 m × 0.3 mm) mounted on a Hewlett-Packard HP-5890 chromatograph equipped with a flame ionization detector. Columns were operated isothermically under a hydrogen flow of 40 cm/s.

[7] Unnaturally configurated **5** and **6** were prepared from the corresponding hexahydrofarnesols by oxidation (pyridinium chlorochromate) or by a bromination (tosylation)/acetoacetate condensation/decarboxylation sequence. We wish to thank Drs. R. Schmid, E. A. Broger, and Y. Crameri for supplying optically active starting materials.

[8] a) M. Tori, M. Sono, Y. Asakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn. 58* (1985) 2669; b) H. Mayer, P. Schudel, R. Rüegg, O. Isler, *Helv. Chim. Acta 46* (1963) 650; c) J. W. Scott, F. T. Bizzarro, D. R. Parrish, G. Saucy, *ibid. 59* (1976) 290; d) (*R,R*)-2,6,10-Trimethylundecanol (ex Ref.[8c]) was degradated to (*R*)-**4** in three steps: tosylation, followed by elimination of toluenesulfonic acid, and ozonolysis of the resulting olefin.

[9] a) Review: P. Gramatica, P. Manitto, D. Monti, G. Speranza, *Tetrahedron 42* (1986) 6687, cit. lit.; b) review: G. Saucy, N. Cohen, in: Z. Yoshida (Ed.): *New Synthetic Methodology and Biologically Active Substances*, Elsevier, Amsterdam (1981), p. 155, cit. lit.; c) K. Tani, T. Yamagata, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc. 106* (1984) 5208; d) H. Takaya, T. Ohta, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, S. Inoue, I. Kasahara, R. Noyori, *ibid. 109* (1987) 1596; e) R. Schmid, M. Cereghetti, B. Heiser, P. Schönholzer, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta 71* (1988) 897.

[10] a) D. Valentine, K. K. Chan, C. G. Scott, K. K. Johnson, K. Toth, G. Saucy, *J. Org. Chem. 41* (1976) 62; b) K. Mori, S. Kuwahara, H. Z. Levinson, A. R. Levinson, *Tetrahedron 38* (1982) 2291.

[11] N. Cohen, C. G. Scott, C. Neukom, R. J. Lopresti, G. Weber, G. Saucy, *Helv. Chim. Acta 64* (1981) 1158.

[12] By ^{13}C-NMR: J. Fujiwara, Y. Fukutani, M. Hasegawa, K. Maruoka, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc. 106* (1984) 5004.

[13] K. Takabe, Y. Uchiyama, K. Okisaka, T. Yamada, T. Katagiri, T. Okazaki, Y. Oketa, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, *Tetrahedron Lett. 26* (1985) 5153, and references therein.

Chimia 43 (1989) 165–166
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

The Significance of the HPLC Time Scale: An Example of Interconvertible Enantiomers**

Albrecht Mannschreck*, Herbert Zinner, and Nikola Pustet

Abstract: Racemization during high-performance liquid chromatography (HPLC) on optically active sorbents generates peak coalescence/decoalescence phenomena. It is shown that they may serve useful in proving the interconvertibility of enantiomers or, in other cases, the chirality of molecules. In addition, racemizations during HPLC at certain temperatures give advice concerning the preparative separation and the subsequent experimental investigation of interconvertible enantiomers. HPLC of (*MP*)-1-dimethylamino-8-dimethylcarbamoylnaphthalene (Fig. 1) on triacetylcellulose at variable temperature and variable flow rate exemplifies these stereochemical applications. The «HPLC time scale» is discussed with reference to the time scale of nuclear magnetic resonance (NMR).

Reversible or irreversible reactions of a substrate molecule during chromatography may cause more than one peak to be detected[1–3]. The special case of interconversion of enantiomers in gas chromatography on optically active sorbents has been described for several racemic mixtures[4]. The coalescence of HPLC peaks of enantiomers has been observed for chiral *N,N*-dimethylthiobenzamides[5,6] and phenanthrene derivatives[5,7].

These findings can be explained by a competition between the processes of chromatographic *separation* of the enantiomers on the optically active sorbent and their subsequent thermal *racemization*. The chromatogram is determined by the interplay of the following parameters: the half-lifetime of the enantiomers and the time intervals they spend on column, i.e. their retention times. This situation is reminiscent of NMR; the similarity between the rate constant of a suitable process and the shift difference between suitable signals results in signal coalescence. Although this NMR time scale has been the basis for many qualitative and quantitative stereochemical investigations, the «HPLC time scale» defined above has not found much stereodynamic applications. The present paper exemplifies such applications by HPLC of a simple organic molecule.

* *Correspondence:* Prof. Dr. A. Mannschreck
Institut für Organische Chemie
Universität Regensburg
Universitätsstrasse 31 – Postfach 397
D-8400 Regensburg
(Bundesrepublik Deutschland)

** *Acknowledgements:* We are grateful to Dipl.-Chem. L. Kießl for providing most of the computer software. We thank Professors J.D. Dunitz, ETH Zürich, and E.M. Kosower, University of Tel-Aviv, for useful discussions. This work was supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft and by Fonds der Chemischen Industrie.

1-Dimethylamino-8-dimethylcarbamoylnaphthalene, *m.p.* 95–97 °C, has been prepared from the known[8] corresponding naphthoic acid. No information was available about its chirality. The chromatograms $A(V)$ and $\alpha(V)$ were monitored (Fig. 1) and deconvolved[6] by a personal computer. These deconvolved diagrams show the absorbances and rotation angles of the enantiomers during the elution process. Thus, the relative concentrations of the enantiomers are available as *separate* functions of the retention volume V on a completely experimental basis.

When the temperature is increased (vertical comparison in Fig. 1), the extent of racemization after separation increases. When the flow rate of the eluent is decreased (horizontal comparison in Fig. 1), the on-column times of the enantiomers and, therefore, the extent of racemization after separation increase. In this case, the two capacity factors k' are simply averaged (Fig. 1). When the temperature is increased, however, the k'-values, particularly the one for the second enantiomer, change with temperature; in addition, they are averaged (Fig. 1). The HPLC results for the naphthalene derivative in question are the following: The molecule is chiral and its enantiomers (*M*) and (*P*) (Fig. 1) interconvert at room temperature. Their preparative separation and further investigation will have to be carried out at 0 °C or below.

A half-lifetime of the enantiomers in solution of 9.9 min has been obtained by stopped-flow monitoring[6] of racemization in C_2H_5OH/H_2O, 96:4, at 42.1 °C without preparative enrichment. Thus, the gradual racemization, evident from the chromatograms at variable flow rate and a constant temperature of 42.5 °C in Fig. 1, originates from interconversion of enantiomers with the above half-lifetime. The corresponding barrier $\Delta G_m^{\ddagger} = 96.9 \pm 0.2$ kJ/mol[10] must be due to Aryl–CO rotation. We have determined $\Delta G_m^{\ddagger} = 71.6 \pm 0.9$ kJ/mol (54 °C, $Cl_2CDCDCl_2$) for Aryl–N rotation by coalescence of the two Aryl–N*Me* ^{1}H-NMR signals. Therefore, in the ground state, both the Aryl–NMe_2 and the Aryl–$CONMe_2$ group are twisted out of the ring plane to a considerable extent[11], as shown in Fig. 1.

Racemizations during HPLC at around room temperature have been detected for other chiral *N,N*-dimethylbenzamides[12,13], *N,N*-dimethylthiobenzamides[5,6,14], helicene hydrocarbons and their derivatives[5,7,12,15], as well as chlorosubstituted triphenylmethyl radicals[16]. As far as the corresponding barriers to interconversion are known, all of them are between $\Delta G_m^{\ddagger} = 88$ and 98 kJ/mol[10,17]. A racemization observable by HPLC may be due to a smaller or larger barrier, if the column is not at room temperature. For barriers of such height, a supplementary technique of investigation is welcome, mainly because the well-known methods using preparative separation and classical equilibration need $\Delta G_m^{\ddagger}$-values of approximately 96 kJ/mol or more at 25 °C[18].

The detection of two HPLC peaks on an optically active sorbent, their coalescence, and their averaging prove the interconvertibility of enantiomers[5,12,15]. On the other hand, the decoalescence of an averaged peak, e.g. upon lowering the temperature, proves chirality[7,12,15]. These conclusions are qualitatively similar to the ones obtained from Dynamic NMR. However, the time scale of NMR is different and generates coalescence of signals between −150 °C and +200 °C, if the barriers are between 20 and 100 kJ/mol[19]. Unlike NMR, the quantitative aspect of HPLC in respect of time scale, i.e. the determination of rate constants from suitable chromatograms, is still at its infancy, although the basic theory has been developed[2–4]. Finally, coalescence/decoalescence phenomena at certain temperatures give information about preparative separability and advice concerning subsequent experimental investigation of interconvertible enantiomers.

The above applications of the «HPLC time scale» to stereochemical problems are possible, if coalescing peaks have been found *by chance*. In the case of suitable molecules, it would seem worthwhile to look for such peaks by changing the temperature and the flow rate *on purpose*.

Received: June 6, 1989 [FC 116]

[1] R.A. Keller, J.C. Giddings, *J. Chromatogr. 3* (1960) 205, 211.
[2] W.R. Melander, H.-J. Lin, J. Jacobson, C. Horváth, *J. Phys. Chem. 88* (1984) 4527, and references cited therein.
[3] R. Hanai, A. Wada, *J. Chromatogr. 394* (1987) 273.
[4] W. Bürkle, H. Karfunkel, V. Schurig, *J. Chromatogr. 288* (1984) 1, and references cited therein.

[5] A. Mannschreck, H. Koller, R. Wernicke, *Kontakte (Darmstadt)* (1985), Nr. 1, p.40; *Chem. Abstr. 103* (1985) 110 495.
[6] A. Mannschreck, D. Andert, E. Eiglsperger, E. Gmahl, H. Buchner, *Chromatographia 25* (1988) 182, and references cited therein.
[7] A. Mannschreck, E. Gmahl, T. Burgemeister, F. Kastner, V. Sinnwell, *Angew. Chem. 100* (1988) 299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 270.
[8] W.B. Schweizer, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (1977), p.110; W.B. Schweizer, G. Procter, M. Kaftory, J.D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta 61* (1978) 2783.
[9] Column, CONBRIO-TAC, 250 × 5 mm, d_p = 15–25 µm, from Perstorp Biochem, Lund, Sweden. Void volume[5] 3.16 mL at 20°C.
[10] The subscript «m» refers to the mobile phase in the absence of a sorbent, i.e. these barriers were determined under non-chromatographic conditions. In principle, kinetic parameters in *solution* and during *sorption* in the stationary phase may differ[1–4].
[11] The doubly twisted ground state and the unknown excited state(s) are probably responsible for the unusual luminescence, e.g. in C_2H_5OH: λ = 545 nm (Intens. ≡1), Stokes shift ≈ 230 nm, at +20°C; λ = 485 nm (Intens. = 24), at −196°C (H. Kunkely, H. Zinner, A. Mannschreck, unpublished result). In this respect, a joint study has been initiated with E.M. Kosower and D. Huppert, Tel-Aviv; cf. E.M. Kosower, D. Huppert, *Annu. Rev. Phys. Chem. 37* (1986) 127.
[12] M.A. Cuyegkeng, E. Gmahl, L. Kießl, A. Mannschreck, unpublished results.
[13] Cf. M.A. Cuyegkeng, A. Mannschreck, *Chem. Ber. 120* (1987) 803.
[14] J. Dębowski, A. Mannschreck, unpublished results, cf. Ref.[6].
[15] A. Mannschreck, L. Kießl, *Chromatographia*, submitted for publication.
[16] J. Veciana, M.I. Crespo, Centro de Investigación y Desarrollo, Barcelona, personal cummunication (1989); cf. M. Ballester, *Acc. Chem. Res. 18* (1985) 380.
[17] A very similar range of barriers is predicted from the crude assumption that HPLC peak coalescence is observed, if the half-lifetime of enantiomers is of the order of magnitude of their retention times.
[18] Cf. H. Eyring, *J. Chem. Phys. 3* (1935) 107.
[19] Cf. H. Friebolin: *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim (1988), p. 252.

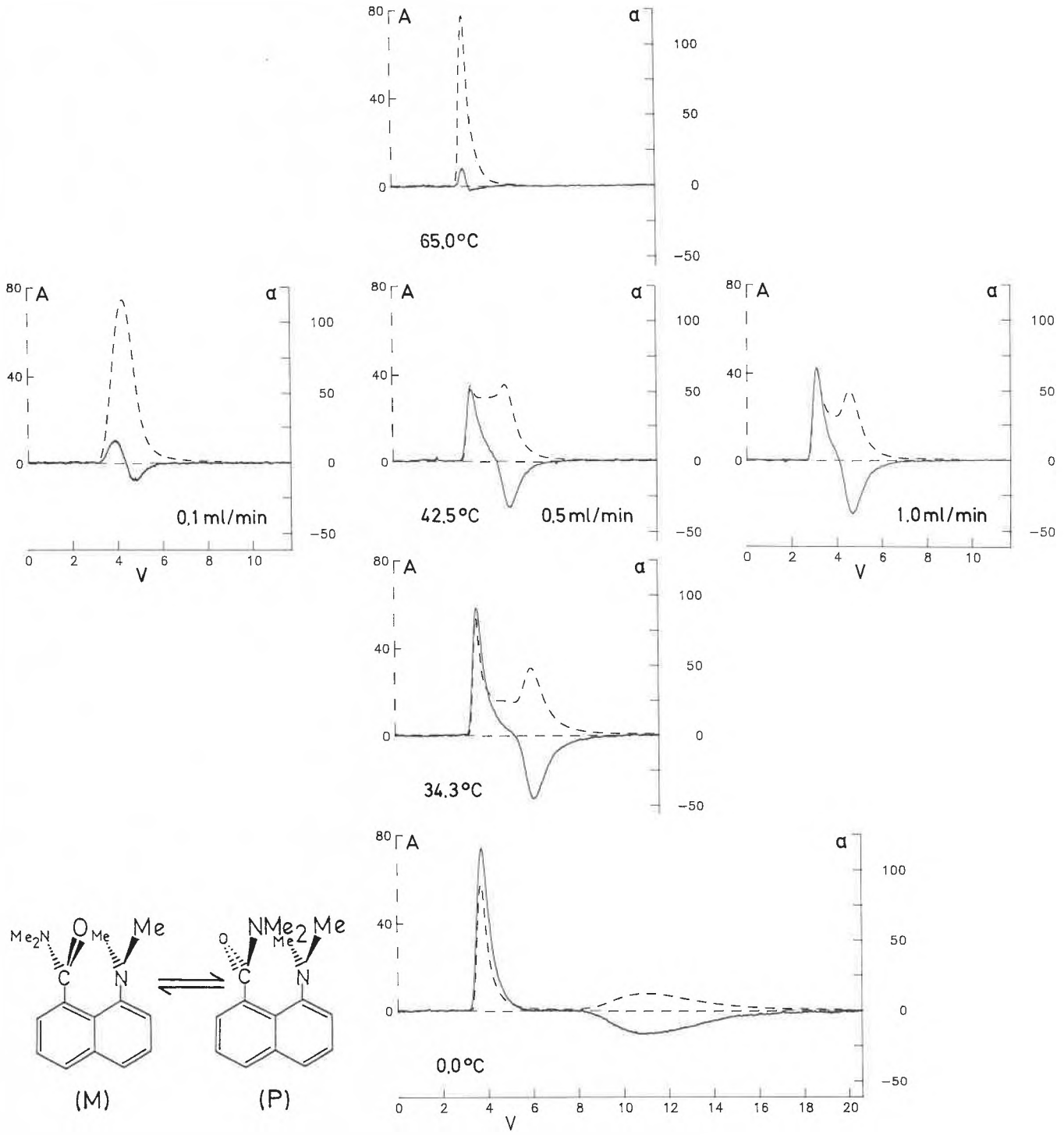


Fig. 1. HPLC of 0.13 mg of (MP)-1-dimethylamino-8-dimethylcarbamoylnaphthalene in C_2H_5OH/H_2O, 96:4, on non-dilute triacetylcellulose I[5,9]. A: absorbance at λ = 325 nm in arbitrary units; α: rotation angle at λ = 365 nm in mdeg; V: retention volume (V = 0 upon injection) in mL. Horizontal comparisons refer to variable flow rate of the eluent at 42.5°C; vertical comparisons refer to variable temperature at 0.5 mL/min. The capacity factors at 0.0°C are 0.28 and 2.6; the averaged capacity factor at 65.0°C amounts to 0.09. At 42.5°C, the capacity factors at 1.0 mL/min are approximately 0.1 and 0.4; the averaged capacity factor at 0.1 mL/min amounts to 0.3.

Chimia 43 (1989) 167–168
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

A Cationic Compound of $Ru_2^{5\oplus}$ Containing a Coordinated $PF_4O^{\ominus}$ Ion**

F. Albert Cotton* and Marek Matusz

Abstract: The compound $Ru_2(PhNNNPh)_4$ was oxidized in CH_2Cl_2 with $AgPF_6$. From a $CH_2Cl_2/(C_2H_5)_2O$ solution left to evaporate in air for one month blue-green crystals of $Ru_2(PhNNNPh)_4OPF_4$, in which the $PF_4O^{\ominus}$ ion is coordinated to one Ru atom (Ru–O: 220(1) pm), were obtained. Other principal distances are: Ru–Ru 238.5(2) pm, P–O 145.5(11) pm, P–F 159(1) pm. Angles in the $PF_4O^{\ominus}$ ion are: O-P-F 111.6(4)°, F-P-F (*cis*) 82.2(6)°, F-P-F (*trans*) 136.7(6)°.

The preparation of $Ru_2(PhN_3Ph)_4$, **1**, as well as its derivatives, **1**$(NO)_2$, **1**(*t*BuNC), and **1**$(CO)_2$ has been reported by *Lindsay* et al. [1], but they were unable to obtain crystalline material for structural characterization of **1**. In this Laboratory, we have been able to obtain the similar compound, $Ru_2(p\text{To1}N_3\,p\text{Tol})_4$, **2**, and to characterize it structurally as well as in other ways [2]. Based on the reported diamagnetic ground states of both **1** and **2** and the long Ru–Ru distance we observed [2] in **2**, viz. 2.417(2) Å, we previously proposed that **2** (and presumably **1**) have ground states based on the electronic configuration $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*4}$, which is in contrast to the ground state $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*{}^2\pi^{*2}$ for which we have recently provided evidence [3] in $Ru_2(O_2CR)_4L_2$ molecules.

Since the removal of one electron from a $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*4}$ configuration should give a $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*3}$ configuration, we would expect a compound containing one of the cations, $Ru_2(RN_3R)_4^{\oplus}$, R = C_6H_5 or *p*-$CH_3C_6H_4$, to have certain characteristics (e.g., one unpaired electron, a $\pi\rightarrow\pi^*$ absorption band as well as a $\delta\rightarrow\delta^*$ band). Of particular interest, if such a cation could be observed free of any axial ligation, the Ru–Ru distance might be expected to decrease by about 7 pm (the basis for this estimate is given in Ref. [2]), whereas if significant axial ligation occurs, the reduction would be less drastic. We have attempted the preparation of some $Ru_2(RN_3R)_4X$ compounds to test these predictions. In one case, we obtained a product with an additional feature of unusual interest, and that is described here.

Experimental

$AgPF_6$ was purchased from Strem Chemical Company and used as received. The preparation of $Ru_2(C_6H_5NNNC_6H_5)_4$ followed a literature method [1]. The product was recrystallized from toluene.

$Ru_2(PhN_3Ph)_4$, 0.595 g (1 mmol) was dissolved in 20 mL CH_2Cl_2. To this a solution of $AgPF_6$, 0.253 g (1 mmol) in 5 mL of CH_2Cl_2 was added with stirring. The color of the reaction mixture changed immediately from dark purple to deep green. After stirring at room temperature for 30 min the reaction mixture was filtered through a short Celite column to remove precipitated metallic silver. At this point it was concluded that the $Ru_2(PhN_3Ph)_4^{\oplus}$ is air stable since monitoring of the UV/VIS spectrum over a period of two days did not show any change.

Attempts to grow single crystals from different solvent mixtures failed at first. A dichloromethane-ether solution that was left for slow evaporation in air for about one month deposited some crystalline material. This solid was washed with methanol, which removed some green soluble material and the remaining solids were redissolved in dichloromethane and layered with ether. A small crop of nicely shaped crystals grew in a few days and these were used for X-ray study. UV/VIS (CH_2Cl_2 solution) $\lambda_{max} = 710$ nm, $\lambda_{max} = 318$ nm (this is the spectrum of the actual crystals used for the X-ray analysis).

X-ray Crystallography: The crystals were examined under a microscope and most of them were single crystals. The color was blue-green and the morphology was thin rectangular plates. The unit cell dimensions and the Laue class (4/m) were confirmed with axial photographs. The space group, P4/n (No. 85) was uniquely determined from systematic absences. Treatment of the data was routine to our Laboratory. Data reduction and refinement were done with an SDP-plus package software.

The structure was solved by the direct methods part of the SHELXS-86 program package [4]. It revealed the dinuclear molecule on a special position (fourfold axis). A few cycles of least squares refinement and a difference Fourier map showed additional electron density on the fourfold axis that was at first assumed to be the $PF_6^{\ominus}$ anion. The P atom behaved well under refinement. However, one of the axial F atoms was missing, and the moiety was refined as PF_5 to give agreement factors $R_1 = 0.0686$ and $R_2 = 0.0912$ (all anisotropic refinement). The missing fluorine atom could not be located in a difference Fourier map and an attempt to refine it in a calculated position failed. In addition, the four equatorial fluorine atoms refused to remain in a plane containing the phosphorus atom; they always moved away from the rest of the molecule. Finally, the short distance from P to Ru(1) could not be reconciled with a P-F-Ru group having a normal P–F distance and a weak F to Ru bond. As soon as the axial ligand was assigned as PF_4O, all these difficulties were avoided. With this model the refinement (all anisotropic) converged to $R_1 = 0.0561$ and $R_2 = 0.0761$. Analysis of the data showed that two low-angle, weak reflections gave a very bad fit and these were removed from the data set. Final figures of merit are summarized in Table 1. Further crystallographic data and details are available on request.

Table 1. Crystal Data for $[Ru_2(Ph_2N_3)_4]OPF_4$.

Formula	$Ru_2PF_4ON_{12}C_{48}H_{40}$
Formula weight	1110.0
Space group	P4/n
Systematic absences	hk0: h + k ≠ 2n
a[Å]	13.370(3)
b[Å]	13.370(3)
c[Å]	12.671(5)
α[deg]	90
β[deg]	90
γ[deg]	90
V[Å^3]	2265(1)
Z	2
ϱ_{calc}[g/cm^3]	1.628
Crystal size [mm]	0.2 × 0.25 × 0.05
$\mu(Mo_{K\alpha})$ [cm^{-1}]	7.554
Data collection instrument	CAD-4
Radiation (monochromated in incident beam)	$Mo_{K\alpha}$ ($\lambda_\alpha = 0.71073$ Å)
Orientation reflections, number, range (2θ)	25, 15 < 2θ < 27
Temperature [°C]	−80
Scan method	ω–2θ
Data collection range, 2θ[deg]	4, 50
Number of unique data, total with $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$	1644, 1292
Number of parameters refined	157
Trans. factors, max., min.	0.9911, 0.9233
R[a]	0.0504
R_w[b]	0.0647
Quality-of-fit indicator[c]	1.768
Largest shift/esd, final cycle	0.02
Largest peak [e/Å^3]	0.65

[a] $R = \Sigma\|\|F_o| - |F_c\|\|/\Sigma|F_o|$.

[b] $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$; $w = 1/\sigma^2(|F_o|)$.

[c] Quality-of-fit $= [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/(N_{obs} - N_{parameters})]^{1/2}$.

The novel molecule is depicted in Fig. 1, and the principal interatomic distances and bond angles are listed in Table 2. The molecule has crystallographic 4-fold symmetry and the P-O-Ru(1)-Ru(2) chain is strictly linear. The central Ru_2N_8 group has essentially (but not exactly) D_{4h} symmetry. The Ru–Ru distance, 238.5(2) pm is about as expected. While the loss of one π* electron might be expected to shorten it by ca. 7 pm from that in the parent neutral molecule, which would lead to a value of ca. 235 pm, the presence of a strongly coordinated axial ligand weakens the σ bond and causes an increase, resulting in the larger observed value.

Unexpectedly, the most interesting feature of this structure is the presence of a $PF_4O^{\ominus}$ ion as the axial ligand. The presence of this species is proposed on the basis

* *Correspondence:* Prof. Dr. F. A. Cotton
Department of Chemistry and
Laboratory for Molecular Structure and Bonding
Texas A&M University
College Station, TX 77843 (USA)

** *Acknowledgements:* We thank the U.S. National Science Foundation for support and Miss Charla McCaleb for the literature search.

of X-ray crystallographic data and deductions therefrom.

It does not appear that the $PF_4O^{\ominus}$ ion (nor its analogs, $AsF_4O^{\ominus}$ and $SbF_4O^{\ominus}$) has previously been obtained in an isolable chemical compound. While there is some evidence for its formation in negative-ion mass spectra[5], thermodynamic considerations were said to indicate[6] that it is distinctly unstable (by 76 kcal mol^{-1}) to the following disproportionation process:

$$2\ PF_4O^{\ominus} \rightarrow PF_6^{\ominus} + PF_2O_2^{\ominus}$$

Experimental studies have either supported this conclusion[7] or have, at the very least, failed to provide evidence for the existence[8] of the $PF_4O^{\ominus}$ ion. Experimental results for related arsenic and antimony systems show that by loss of HF from $[AsF_5(OH)]^{\ominus}$ and $[SbF_5(OH)]^{\ominus}$ only polymeric substances are obtained[9].

Presumably the $PF_4O^{\ominus}$ ion in our compound arose by partial hydrolysis of the $PF_6^{\ominus}$ ion over the long period of time required to obtain the crystalline product, during which the solution was exposed to ordinary laboratory air that contained moisture. The resulting $PF_4O^{\ominus}$ ion may indeed be unstable, as indicated by earlier studies, in a simple ionic compound such as $CsPF_4O$, but it is able to exist in this compound by virtue of being coordinated strongly.

Received: June 7, 1989 [FC 167]

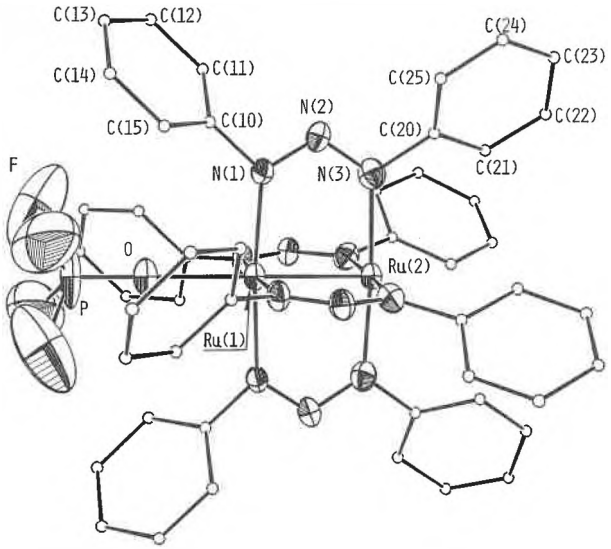


Fig. 1. The $[Ru_2(PhNNNPh)_4]OPF_4$ molecule. Atoms are represented by their ellipsoids of thermal displacement except for the carbon atoms, which are shown as arbitrarily small circles for clarity.

Table 2. Selected bond distances [Å] and bond angles [deg] for $[Ru_2(triazen)_4]POF_4$. Numbers in parentheses are estimated standard deviations in the least significant digits.

Ru(1)–Ru(2)	2.385(2)	Ru(2)–N(3)	2.013(6)	N(1)–N(2)	1.297(8)
Ru(1)–O	2.201(10)	P–O	1.455(11)	N(1)–C(10)	1.414(9)
Ru(1)–N(1)	2.038(6)	P–F	1.590(11)	N(2)–N(3)	1.321(8)
Ru(2)-Ru(1)-O	180.00(0)	N(3)-Ru(2)-N(3)	176.1(3)	Ru(1)-N(1)-N(2)	124.7(4)
Ru(2)-Ru(1)-N(1)	87.2(2)	N(3)-Ru(2)-N(3)	89.9(2)	N(1)-N(2)-N(3)	115.7(6)
N(1)-Ru(1)-N(1)	174.3(2)	O-P-F	111.6(4)	Ru(2)-N(3)-N(2)	124.4(5)
N(1)-Ru(1)-N(1)	89.9(2)	F-P-F	136.7(6)	Ru(2)-N(3)-C(20)	122.9(5)
Ru(1)-Ru(2)-N(3)	88.0(2)	F-P-F	82.2(6)		

[1] A.J. Lindsay, G. Wilkinson, M. Motevalli, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1987) 2723.
[2] F.A. Cotton, M. Matusz, *J. Am. Chem. Soc. 110* (1988) 5761.
[3] F.A. Cotton, V.M. Miskowski, B. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
[4] G.M. Sheldrick, «SHELXS-86», Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, FRG (1986).
[5] T.C. Rhyne, J.G. Dillard, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 7* (1971) 371.
[6] J.W. Larson, T.B. McMahon, *Inorg. Chem. 26* (1987) 4018.
[7] M. Lustig, J.K. Ruff, *Inorg. Chem. 6* (1967) 2115.
[8] R.D. Peacock, I.L. Wilson, *J. Chem. Soc. (A)* (1969) 2030.
[9] L. Kolditz, W. Rehak, *Z. Anorg. Allg. Chem. 300* (1959) 322; L. Kolditz, K. Haage *ibid. 301* (1959) 36; L. Kolditz, B. Nussbücker, *ibid.* 337 (1965) 191.

Chimia 43 (1989) 169–176
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Surface Reactions in Natural Aqueous Colloidal Systems**

Garrison Sposito*

Natural colloids are mixtures of inorganic and organic polymers resulting from weathering processes. These materials include layer-type aluminosilicates, hydrous oxides, and biodegraded organic matter. Regardless of their molecular structure, these polymeric constituents present reactive functional groups of two principal kinds at the colloid/aqueous solution interface: siloxane ditrigonal cavities and inorganic or organic hydroxy groups. The reactive proportion of each kind of functional group at a colloid surface depends on the extent of chemical weathering and the composition of the material cycling through the aqueous environment. – The principal mechanisms of reaction between surface functional groups and ions or molecules in aqueous solution, referred to generically as «adsorption», are (1) inner-sphere complexation, (2) outer-sphere complexation, and (3) association with a diffuse ion swarm. The role of these three mechanisms in diverse reactions, such as cation exchange, specific ion adsorption, and organic matter binding on colloids is discussed, as is the contribution these mechanisms make to surface charge development. The conceptual basis of surface charge variation for natural colloids is described in relation to the three adsorption mechanisms. – The formulation of the law of mass action for surface complexes on natural colloids involves stability constants analogous to those for aqueous complexes. The problem of determining the surface species activity coefficients in these stability constants is discussed along with recent activity coefficient models based on mean-field theory. Surface speciation models that incorporate both surface complexation and diffuse ion swarm association are reviewed and illustrated for adsorption phenomena in natural colloidal systems.

Garrison Sposito: Born 1939 in Los Angeles, California, USA. Studied soil physical chemistry at the University of Arizona and the University of California at Berkeley; Ph. D. 1965 with thesis in statistical mechanics of adsorbed water with Prof. Kenneth L. Babcock at Berkeley. Physics professor 1965–1974 at Sonoma State University; Professor of Soil Science 1974–1988 at the University of California, Riverside; appointed Professor of Soil Physical Chemistry at the University of California, Berkeley, in 1988. – Research prize of the Soil Science of America, 1982; John Simon Guggenheim Fellow, 1984. Fellow of the Soil Science Society of America and the American Geophysical Union. Author of five books, including «The Surface Chemistry of Soils» (Oxford, 1984), and editor of «The Environmental Chemistry of Aluminum» (CRC Press, 1989). – He thinks of himself as a chemical physicist who applies the methods of physical chemistry and molecular physics to study reactions in natural, aqueous porous media. His current research interests focus on the physical chemistry of soils in forested ecosystems.

1. Introduction

Natural colloids are heterogeneous mixtures of inorganic and organic polymers and polymer fragments. The more well-defined constituents in these colloids derive from aluminosilicates, hydrous oxides, and humus[1,2], the relative proportion of each solid material depending on the extent of chemical weathering and the composition of the substances which cycle through the natural aqueous environment. The surface reactivity of colloids also depends on these transformation and transport factors, but is more specifically influenced by the molecular structure of the colloid/aqueous solution interface itself. This latter topic has been the subject of intense investigation for nearly two decades[3–6], and a consensus has emerged that many of the data on natural surface reactions can be interpreted from the point of view of coordination chemistry[7].

1.1. Surface Functional Groups

The concept of functional group is perhaps most familiar in the study of organic molecules, both monomeric and polymeric. Humus is a collection of such molecules found in soil, sediment, and water bodies[8]. Of the variety of functional groups present in the organic compounds that polymerize to form humus (e. g. carboxy and phenolic hydroxy groups), some ultimately will come to reside on the interface between solid organic matter and the aqueous solution phase. These molecular units that protrude from the solid surface into solution are *surface functional groups*. In the case of organic matter, the surface functional groups are necessarily organic molecular units, but in general they can be bound to either organic or inorganic solids, and they can have any molecular structural arrangement that is possible for them were they bound to small molecules instead of polymeric materials like humus or clay minerals. Unlike the situation for small molecules, however, functional groups on surfaces cannot be diluted infinitely, even in aqueous suspension. Unless the substrate to which they are bound decomposes, surface functional groups remain separated by more or less fixed distances, regardless of how dilute a suspension of the substrate may be. Thus the groups remain closely associated and can influence one another in nearly all circumstances.

Because of the variety of natural colloid compositions, a broad spectrum of surface functional group reactivity is likely. Superimposed on this intrinsic variability is that created by the wide range of stereochemical and surface charge distribution characteristics possible in a heterogeneous matrix. For this reason, it is entirely conceivable that no particular surface functional group (e. g. hydroxy) possesses unique quantitative chemical properties, like the proton dissociation equilibrium constant, but instead can be characterized only by ranges of values for these properties. This «smearing-out» of their chemical behaviour is another important feature that distinguishes surface functional groups from functional groups bound to small organic molecules.

Metal hydrous oxides found in natural colloids react with water to create solvated metal cations at the colloid/aqueous solution interface[9]. This combination of metal cation and water molecule at an interface is a *Lewis acid site*, with the metal cation identified as the Lewis acid. Lewis acid sites exist, for example, on the edge surfaces of gibbsite (γ-$Al(OH)_3$) and goethite

* *Correspondence:* Prof. Dr. G. Sposito
Department of Soil Science
University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)

** This article is based on an invited lecture presented at the Symposium «Inorganic and Coordination Chemistry: Role of Surfaces», within the fall meeting of the Swiss Chemical Society in Bern, October 21, 1988.

(α-FeOOH; Fig. 1, bottom), as well as the edge surfaces of clay minerals like kaolinite ($Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$). These surface functional groups are very reactive, since the positively-charged water molecule is quite unstable and is either deprotonated or exchanged readily for an organic or inorganic anion in aqueous solution.

The inorganic surface functional group of greatest abundance and reactivity in clay-sized colloids is the hydroxy group exposed on the outer periphery of a mineral. This kind of OH group is found on metal oxides, oxyhydroxides, and hydroxides, on clay minerals, and on amorphous silicate minerals like allophane ($Si_3Al_4O_{12} \cdot nH_2O$). Usually, more than one kind of surface OH group can be distinguished on the basis of stereochemistry. For example, in the case of goethite, part of whose molecular structure is shown in Fig. 1, the surface consists primarily of exposed planes of differing orientation, with the chemically distinguishable surface OH groups on these planes denoted A, B, and C. The type A hydroxy group is a former oxygen ion that is coordinated to one $Fe^{3\oplus}$ cation in the bulk mineral structure and has become protonated upon exposure to aqueous solution as a surface group. The type C hydroxy group is formed in the same way, except that it is coordinated to two $Fe^{3\oplus}$ cations. The type B hydroxy group is the same as a hydroxy moiety of the bulk structure coordinated to three $Fe^{3\oplus}$ cations, but is exposed on a surface. These three surface OH groups exhibit different reactivities: only the type A hydroxy groups are found to protonate, dissociate protons, complex metal cations and, upon protonation, to exchange with anions in aqueous solution.

The plane of oxygen atoms on the cleavage surface of a 2:1 layer aluminosilicate (Fig. 1, top) is called a *siloxane surface* [4]. This plane is characterized by a distorted hexagonal symmetry among the constituent oxygen ions, and the functional group associated with the siloxane surface is a roughly hexagonal cavity (Fig. 2) formed by the bases of six corner-sharing silica tetrahedra. This cavity has a diameter of about 0.26 nm and is bordered by six sets of «lone-pair» orbitals emanating from the surrounding ring of oxygen ions.

The reactivity of the siloxane cavity depends on the nature of the electronic charge distribution in the layer silicate structure [4]. If there are no neighboring isomorphic cation substitutions to create local deficits of positive charge in the underlying layer structure, the siloxane cavity will function as a very mild electron donor that can bind only neutral, dipolar molecules, such as water molecules. The complexes formed are not very stable, an example being the easily-reversed entrapment of a water molecule having one of its hydroxy groups directed into a cavity perpendicularly to the siloxane surface. If isomorphic substitution of $Al^{3\oplus}$ by $Fe^{2\oplus}$ or $Mg^{2\oplus}$ occurs deep in the layer, the resulting excess negative charge on a nearby siloxane cavity makes it possible to form reasonably strong complexes with cations as well as dipolar molecules. If isomorphic substitution of $Si^{4\oplus}$ by $Al^{3\oplus}$ occurs in the silica tetrahedra, the excess negative charge is located much nearer to the surface oxygen ions and much stronger complexes with cations and molecules become possible because of this greater localization of charge. Recent quantum chemical calculations using qualitative perturbation theory and the extended Hückel tight-binding method [10] have confirmed the greater delocalization of surface charge expected from cation substitutions deep in the phyllosilicate layer structure.

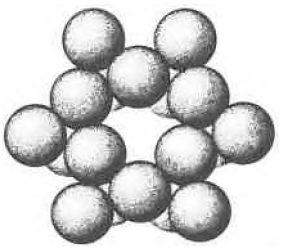


Fig. 2. The hexagonal cavity in a siloxane surface, such as occurs on the basal planes of the clay minerals, vermiculite and montmorillonite [4] (cf. Fig. 1, top). The spheres denote oxygen ions.

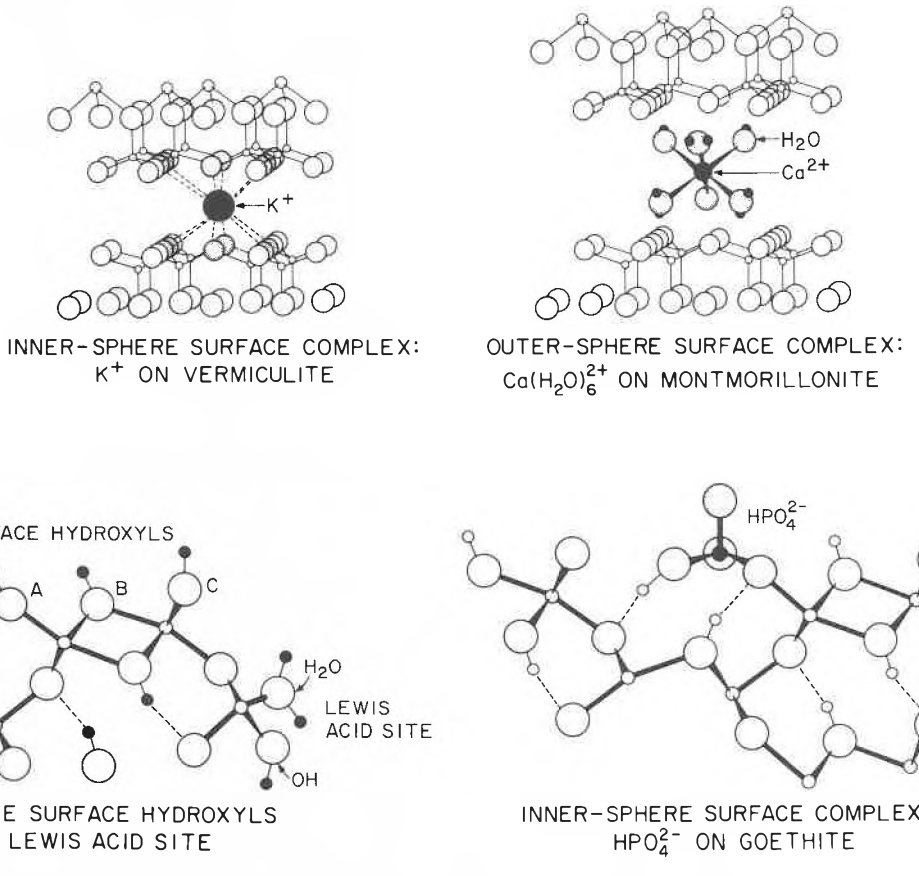


Fig. 1. Schematic illustrations of surface complexes [4]: On the upper left, $K^{\oplus}$ is complexed in 12-fold coordination by oxygen anions in the basal planes of the 2:1 phyllosilicate, vermiculite [11]. On the upper right, solvated $Ca^{2\oplus}$ is complexed in a similar fashion by the 2:1 phyllosilicate, montmorillonite [11]. – On the lower left, the reactive type A surface hydroxy group (–OH, also called hydroxyl group) and a Lewis acid site on the iron oxyhydroxide, goethite, are shown and, on the lower right, a hydrogenphosphate ion is complexed after displacement of two type A hydroxy groups [12].

1.2. Surface Complexes

The complexes formed between surface functional groups and constituents of an aqueous solution can be classified analogously to the complexes that form entirely among aqueous species[4,7]. For example, if no water molecule is interposed between the surface functional group and the ion or molecule it binds, the complex is *inner-sphere*. If at least one water molecule is interposed between the functional group and the bound ion or molecule, the complex is *outer-sphere*. As a general rule, outer-sphere surface complexes involve electrostatic bonding mechanisms and, therefore, are less stable than inner-sphere surface complexes, which usually involve either ionic or covalent bonding, or some combination of the two.

Examples of surface complexes are shown schematically in Fig. 1. An inner-sphere surface complex involving $K^{\oplus}$ on the 2:1 phyllosilicate, vermiculite, appears in «exploded view» at the upper left in the figure. This surface complex requires the coordination of a potassium ion with 12 oxygen ions bordering two opposing siloxane cavities. The layer charge in vermiculite is large enough that each siloxane cavity in a basal plane of the mineral can complex a $K^{\oplus}$ cation. Moreover, the ionic radius of $K^{\oplus}$ is almost precisely equal to that of a cavity. This combination of charge distribution and stereochemical factors gives K-vermiculite surface complexes great stability[11]. An outer-sphere surface complex with a $Ca^{2\oplus}$ cation is illustrated on the upper right in Fig. 1. In this example, the two-layer hydrate of Ca-montmorillonite[11], two opposing siloxane cavities complex a $Ca^{2\oplus}$ cation solvated by six water molecules in octahedral coordination.

As mentioned in Section 1.1, the type A hydroxy group in goethite can be protonated to form a Lewis acid site. It can then be exchanged with, for example, $HPO_4^{2\ominus}$ to allow the formation of an inner-sphere surface complex, as illustrated on the lower right in Fig. 1. It consists of a $HPO_4^{2\ominus}$ bound through its oxygen ions to a pair of adjacent $Fe^{3\oplus}$ cations («binuclear surface complex»). The configuration of the orthophosphate unit is especially compatible with the grooved structure of the goethite surface, thus providing stereochemical enhancement of the stability of the inner-sphere complex[12]. Inner-sphere complexes also can form through the ligand exchange of other oxyanions (e.g. oxalate) with protonated OH groups on goethite.

2. Surface Speciation and the Development of Surface Charge

The perturbed molecular environment at colloid surfaces, caused by the loss of full coordination characteristic of the bulk colloid structure, leads to reactivity of the surfaces with solutes present in aqueous solution. This reactivity produces a net accumulation of matter at the colloid/aqueous solution interface. If a three-dimensional molecular structure («surface precipitate») does not develop, the process of accumulation is termed *adsorption*[2]. Given the existence of reactive functional groups and Lewis acid sites on natural colloidal surfaces, three mechanisms of adsorption can be identified for non-polymeric solutes. They are illustrated in Fig. 3 for the adsorption of a monovalent cation by the siloxane surface of a 2:1 phyllosilicate like the mica, muscovite, or the clay mineral, montmorillonite[4].

The inner-sphere surface complex shown in Fig. 1 involves the siloxane cavity, described in Section 1. The outer-sphere surface complex shown includes the cation solvation shell and is similar to that depicted in Fig. 1 for $Ca^{2\oplus}$. If a solvated ion does not form a complex with a charged surface functional group, but instead reacts with a surface only in a delocalized sense, it is said to be adsorbed in the *diffuse ion swarm*. This adsorption mechanism involves ions that remain fully dissociated from a surface and are, accordingly, free to move about nearby in aqueous solution. The diffuse-ion swarm and the outer-sphere surface complex mechanisms of adsorption involve almost exclusively electrostatic bonding, whereas inner-sphere complex mechanisms are likely to involve ionic as well as covalent bonding. Since covalent bonding depends significantly on electron configuration both at the surface and in the complexed ion, it is appropriate to consider inner-sphere surface complexation as the molecular basis of the generic term, *specific adsorption*. Correspondingly, diffuse-ion association and outer-sphere surface complexation are the molecular basis for the term, *non-specific adsorption*. The «non-specificity» implied by this definition refers to the weak dependence on electron configuration to be expected for the interaction of solvated species with a colloid surface. Solvated surface species, whether they be cations or anions, sometimes are referred to as *exchangeable ions*[2].

2.1. Surface Species

The experimental detection and quantitation of surface species on natural colloids is a difficult area of research because of sample heterogeneity, low surface concentrations, and the need to investigate solid materials in the presence of water[5,6,13].

Unambiguous information about the molecular structure and stability of species at the colloid/solution interface can only be obtained with in-situ surface spectroscopy. Invasive spectroscopic methods that require sample desiccation or high vacuum techniques (e.g., electron microscopy and microprobe analysis; X-ray photoelectron (XPS), IR-transmission, IR-ellipsometric, inelastic electron tunneling (IETS), and electron energy loss spectroscopies (EELS)) have contributed significantly to the understanding of adsorbate-surface interactions[14]. However, the sampling techniques required for these methods often annihilate or change irreversibly the surface species of interest. Molecular-level information about the mechanisms, orientation, or dynamics of surface species suggested by data obtained with these methods may bear little resemblance to the chemical mechanisms operating in a natural colloidal system.

Recent advances in the development of non-invasive, in-situ spectroscopic techniques have been applied successfully to study natural colloids in aqueous suspension. In-situ methods utilize molecular probes that have diagnostic properties sensitive to changes in short-range molecular environment. At the colloid/solution interface, the molecular environment around the probe species is perturbed and the diagnostic properties of the probe, which can be optical or magnetic, then «report back» on surface conditions. Examples of in-situ probes which have been used fruitfully include ESR spin-probe studies; NMR spin-probe studies; photochemical fluorescence

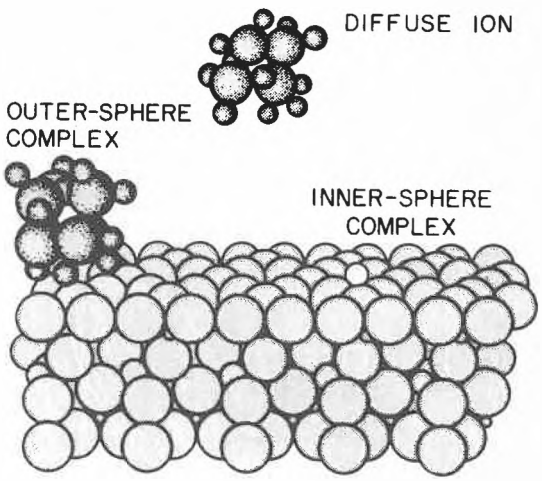


Fig. 3. The three mechanisms of adsorption, illustrated for a monovalent cation on the basal plane of a 2:1 phyllosilicate[2].

quenching investigations; perturbed vibration probe studies; and extended X-ray absorption fine structure investigations[5,6,15].

A seminal example of a molecular probe used extensively to study the colloid/solution interface is the ESR spin-probe, $Cu^{2\oplus}$ [5,6], whose spectroscopic parameters are sensitive to changes in ligand-field properties. Since water does not interfere significantly with Cu^{II} ESR spectra, they may be recorded in situ for natural colloidal suspensions. Detailed molecular-level information about coordination and orientation of both inner-and outer-sphere $Cu^{2\oplus}$ surface complexes has resulted from ESR studies of clay minerals and hydrous metal oxides[5]. In addition, ESR techniques have been coupled with other spectroscopic methods, like electron-spin-echo modulation (ESEM) and electron nuclear double resonance (ENDOR), to provide complementary information about transition metal ion behavior near colloid surfaces[6]. In a novel application of diverse spectroscopic methods, *Hipps* et al.[16] combined ESR spectroscopy with IETS and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy to characterize the adsorbate-surface redox reactions of diphenyl(picryl)-hydrazyl on δ-alumina. The level of sophistication of these kinds of surface speciation studies is expected to increase in the future, such that the heterogeneous colloidal systems found in soils and sediments can be investigated accurately.

2.2. Surface Charge

Solid particle surfaces can develop electrical charge in two principal ways: either from isomorphic substitutions in minerals or from the reactions of surface functional groups with ions in aqueous solution. Four different types of surface charge contribute to the *net total particle charge* on a colloid, denoted σ_p[4]. The *permanent structural charge,* denoted σ_0, is created by isomorphic substitutions in minerals. These substitutions occur in both primary and secondary minerals, but they produce significant surface charge only in the 2:1 phyllosilicates. The contribution to σ_0 from isomorphic substitution in hydrous oxides and 1:1 layer silicates (like kaolinite) typically is less than 0.02 mol kg^{-1}. On the other hand, the micas and the clay minerals, illite, vermiculite, and smectite, can contribute permanent structural charge up to 100 times larger. The *net proton charge* of a soil, denoted σ_H, is the difference between the moles of protons and the moles of hydroxide ions complexed by surface functional groups:

$$\sigma_H = q_H - q_{OH} \quad (1)$$

where q_i is moles of ion i complexed by surface groups. Diffuse-swarm protons are not included in σ_H. The most important surface functional groups that complex protons are on colloidal humus, hydrous oxides, and 1:1 aluminosilicates (e.g., kaolinite). Values of σ_H on these adsorbents can be measured as a function of pH in titration experiments[3]. Measured values of σ_H range from -9 to $+1$ mol kg^{-1} for humus and from -0.7 to $+0.4$ mol kg^{-1} for minerals bearing surface OH groups[4].

Besides σ_H, natural colloidal surfaces bear the *inner-sphere complex charge,* σ_{IS}, and the *outer-sphere complex charge,* σ_{OS}. Contributing to σ_{IS} is the net total charge of the ions, other than $H^{\oplus}$ or $OH^{\ominus}$, which are bound into inner-sphere surface complexes. Similarly, σ_{OS} is the net total charge of the ions, other than $H^{\oplus}$ or $OH^{\ominus}$, which are bound into outer-sphere surface complexes. The net total particle charge now can be represented mathematically by the equation:

$$\sigma_p = \sigma_o + \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} \quad (2)$$

Both σ_p and its components are the resultant of contributions from a variety of adsorbents or surface species, both inorganic and organic.

Although colloid particles bear electrical charge, colloidal systems are always electrically neutral. Thus σ_p in Equation (2) must be balanced, when it is non-zero, by another kind of surface charge. This balancing charge arises from the ions in the diffuse swarm, which move about freely in solution while remaining near enough to colloid surfaces to create the effective surface charge σ_D that balances σ_p. On the molecular scale, this effective surface charge can be apportioned to each diffuse-swarm ion according to the equation:

$$\sigma_{Di} = \frac{Z_i}{m_s} \int_V [c_i(x) - c_{0i}]\, dV \quad (3)$$

where Z_i is the valence of the ion, $c_i(x)$ is its concentration at the point x in solution, and c_{0i} is its concentration in solution far enough from any colloid particle surface to avoid adsorption in the diffuse ion swarm. The integral in Equation (3) is over the entire volume V of aqueous solution contacting the mass m_s of solid adsorbent. Thus Equation (3) represents the excess charge of ion «i» in aqueous solution: if $c_i(x) = c_{0i}$ uniformly, there would be no contribution of ion i to σ_D. Note that Equation (3) applies to all ions in the solution, including $H^{\oplus}$ and $OH^{\ominus}$, and that σ_D is the sum of all σ_{Di}. This sum is required to balance σ_p to maintain electrical neutrality:

$$\sigma_p + \sigma_D = 0 \quad (4)$$

Equation (4) expresses the balances of surface charge. It applies both to an individual colloid in suspension and to an entire colloidal mass.

3. Points of Zero Charge

Points of zero charge are *pH values* at which one or more of the surface charge components in Equation (2) vanishes. The four most important points of zero charge are summarized in Table 1[4]. A standard nomenclature for points of zero charge has not been established. For example, the PZC when measured electrokinetically often is termed the isoelectric point (IEP) and the PZNPC is also called the zero point of charge (ZPC)[3]. In much of the surface chemistry literature concerning natural colloids, the PZSE has been called the point of zero charge, as has the PZNC[17]. Irrespective of this variability in terminology, agreement exists on the importance of the points of zero charge to colloidal phenomena despite their operational nature.

3.1. Experimental Significance

The PZC is the pH value at which the net total particle charge vanishes: $\sigma_p = 0$. At this pH value, there is no net surface charge neutralized by ions adsorbed in the diffuse swarm, according to Equation (3). This condition can be ascertained experimentally by measuring the pH value at which colloidal particles do not move in an applied electric field (electrophoretic mobility measurement, Fig.4) or at which settling occurs in a suspension of colloids (flocculation measurement). The PZC thus signals the absence of freely-moving adsorbed ions and the dominance of interparticle forces that produce coagulation. The PZC plays an important role in aggregate formation and in the retention of adsorbed ions against leaching losses.

The PZNPC is the pH value at which σ_H vanishes (Fig. 4). Note the general property of σ_H, that it decreases as the pH value increases (i.e., $\Delta\sigma_H/\Delta$pH is always negative). This stability criterion exists regardless of the composition or ionic strength of the aqueous solution, and independently of the nature of the colloidal particles.

The PZNC is the pH value at which the net adsorbed ion charge, *other* than that represented by σ_H, vanishes. If q_+ and q_- represent the moles of adsorbed cation and anion charge, respectively, then $q_+ = q_-$ at the PZNC. It is common practice to utilize «index ions», like $Na^{\oplus}$ and $Cl^{\ominus}$, in the measurement of the PZNC. Evidently the value of the PZNC will depend on the choice of index ions, although experience shows that this dependence is very small if the ions chosen are adsorbed non-specifi-

Table 1. Points of zero charge.

Symbol	Name	Defining Conditon[a]
PZC	point of zero charge	$\sigma_p = 0$
PZNPC	point of zero net proton charge	$\sigma_H = 0$
PZNC	point of zero net charge	$q_+ = q_-$
PZSE	point of zero salt effect	$\partial\sigma_H/\partial I = 0$

[a] q_+ = moles of adsorbed cation charge per unit mass; q_- = moles of adsorbed anion charge per unit mass; I = ionic strength of a swamping background electrolyte.

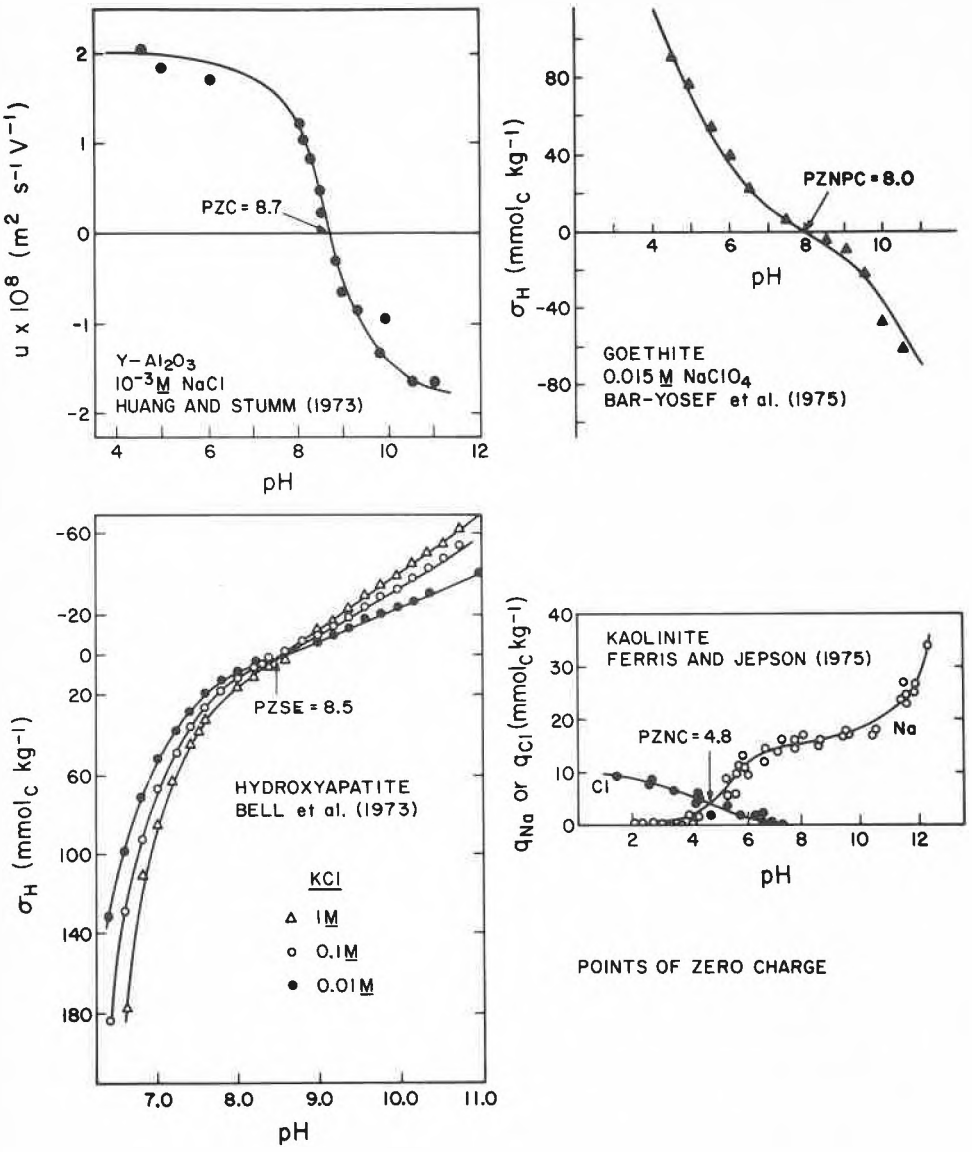


Fig. 4. Experimental data illustrating four different points of zero charge[4] *(cf. Table 1): PZC (C.-P. Huang, W. Stumm, J. Colloid Interface Sci. 43 (1973) 409); PZNPC (B. Bar-Yosef, A. M. Posner, J. P. Quirk, J. Soil Sci. 26 (1975) 1); PZNC (A. P. Ferris, W. B. Jepson, J. Colloid Interface Sci. 51 (1975) 245); PZSE (L. C. Bell, A. M. Posner, J. P. Quirk, J. Colloid Interface Sci. 42 (1973) 250).*

cally («indifferent electrolyte»). Ions such as $Li^{\oplus}$, $Na^{\oplus}$, $Cl^{\ominus}$, $ClO_4^{\ominus}$, and $NO_3^{\ominus}$ are examples. Note that

$$q_+ - q_- \equiv \sigma_{IS} + \sigma_{OS} + \sigma_D \quad (5)$$

vanishes at the PZNC (although σ_{IS} will not contribute if the colloid reacts with an indifferent electrolyte). Thus mobile adsorbed ions exist at the PZNC, whereas they do not at the PZC. Representative values of the PZNC for important minerals in natural colloids are listed in Table 2.

The PZSE is an unusual point of zero charge in that it is defined by an invariance condition on σ_H instead of the vanishing of a surface charge component. Thus the relationship of the PZSE to surface speciation is indirect and generally it is necessary to appeal to some model of the colloid/aqueous solution interface in order to interpret it without ambiguity.

3.2. The PZC Theorems

Since each of the definitions in Table 1 is operational, there is no necessary conceptual relationship among them. It turns out, however, that a set of general statements about points of zero charge can be proved using only Equations (2) and (3) along with the stability criterion, $\partial\sigma_H/\partial pH < 0$[18]. These statements, the *PZC Theorems*, thus do not depend on the details of chemical speciation at the colloid/aqueous solution interface and so may be applied to validate molecular models or to examine speciation data for internal consistency.

Theorem 1: Let q_+ be the moles of «index» cation charge adsorbed per unit mass and let q_- be the moles of «index» anion charge adsorbed per unit mass. If $(\partial\sigma_H/\partial pH) < 0$, then:

$$\sigma_0 = -\frac{F}{S}(q_+ - q_-) \quad (pH = PZNPC) \quad (6)$$

(F = Faraday constant; S = specific surface area)

$$\sigma_0 \gtreqless 0 \text{ if } PZNC \gtreqless PZNPC \quad (7)$$

Proof: Equation (6) is the result of combining Equations (2)–(5) and setting $\sigma_H = 0$. The expression in Equation (7) is derived after noting that

$$\sigma_H (pH = PZNC) \gtreqless 0 \text{ if } PNZC \lesseqgtr PZNPC \quad (8)$$

since $\sigma_H(pH = PZNPC) \equiv 0$ and $\partial\sigma_H/\partial pH < 0$. Because $\sigma_0 = -\sigma_H$ at the PZNC, Equation (7) follows. Equation (7) shows that PZNPC = PZNC when $\sigma_0 = 0$ (oxides, organic matter, kaolinite). Thus the PZNC can be used to determine the absolute value of σ_H measured by titration[19].

Theorem 2: PZC = PZNC if and only if $\sigma_{IS} + \sigma_{OS} = 0$ when pH = PZNC.
Proof: This result is demonstrated by applying the definitions of PZC and PZNC simultaneously to Equations (2) and (3). Sufficiency follows from setting $\sigma_{IS} + \sigma_{OS} = 0$ in the two equations and using the definitions, whereas necessity follows from inserting the definition of PZC into that of PZNC. Note that Theorem 2 is an identity if only the diffuse-ion swarm mechanism of adsorption is assumed to operate. Otherwise, the surface complexation of cations and anions must be such as to produce a zero net particle charge contribution.

Theorem 3: If $\sigma_{IS} + \sigma_{OS}$ decreases (increases), then the PZC decreases (increases).
Proof: Theorem 3 is an application of surface charge balance and the condition $\partial\sigma_H/\partial pH < 0$. At the PZC, Equations (2) and (3) can be combined and solved for σ_H:

$$\sigma_H = -(\sigma_0 + \sigma_{IS} + \sigma_{OS}) \quad (pH = PZC) \quad (9)$$

The pH value at which Equation (9) holds must increase (decrease) as the sum $\sigma_{IS} + \sigma_{OS}$ increases (decreases) since $\partial\sigma_H/\partial pH < 0$. Thus the surface complexation of cations increases the PZC, whereas the surface complexation of anions decreases the PZC. *Note that these shifts in the PZC do not require specific adsorption, but only surface complexation.* Equation (9) thus may be used to determine whether surface complexes are forming at the colloid/aqueous

Table 2. Representative values of PZNC for colloidal minerals.

Mineral	PZNC	Mineral	PZNC
Quartz and silica	2.0–3.0	Goethite	7.0–8.0
Birnessite	1.5–2.5	Hematite	8.0–8.5
Kaolinite	4.0–5.0	Gibbsite	8.0–9.0

solution interface, but not to claim that ions are specifically adsorbed.

Theorem 4: If $\partial(q_+ - q_-)/\partial I = 0$ at the PZNC, then PZSE = PZNC. If $\sigma_0 = 0$ as well, then PZSE = PZNPC also. If $\sigma_{IS} + \sigma_{OS} = 0$ as well, then PZSE = PZC also.

Proof: Theorem 4 follows immediately from combining Equations (2)–(5) and calculating the derivative of each term with respect to I, noting that this derivative vanishes identically for σ_0. If in fact $\sigma_0 = 0$, then Equation (7) can be used to show that PZSE = PZNC = PZNPC. If $\sigma_{IS} + \sigma_{OS} = 0$, then Theorem 2 applies and PZSE = PZC. These results appear to be the only *model-independent* relationships between the PZSE and other points of zero charge. They make it clear that there is no *necessary* condition of vanishing surface charge to be associated with the «crossover point» determined through potentiometric titration experiments carried out at different background ionic strengths (Fig. 4). If the adsorbed ions contributing to q_+ and q_- are monovalent and do not tend to be adsorbed specifically, the PZSE may approximate the PZNC reasonably well.

4. Chemical Models

Chemical models of the colloid/aqueous solution interface differ from empirical models by their dependence on specific reactions assumed to describe the process of adsorption. Empirical models of adsorption may be strictly macroscopic optimization algorithms, like adsorption isotherm equations[2], or they may indroduce molecular speciation concepts, like the «four-plane model»[17]. In either case they remain parametric correlation treatments of the colloid surface without a direct relationship to chemical reactions. Chemical models, on the other hand, must postulate reactions and, if they are molecular in nature, adsorption mechanisms.

4.1. Structure of Chemical Models

The past decade has witnessed great advances in the development and understanding of chemical models of natural colloidal surfaces[4-6,9,20]. On the macroscopic level, the chemical model of adsorption equilibria is simply chemical thermodynamics. Consider, for example, the reaction of an hydroxylated surface with an aqueous solution containing the electrolyte M_aL_b. If SOH(s) denotes 1 mol of dissociable hydroxy groups bound to a substrate S, then a general adsorption reaction can be expressed:

$$SOH(s) + pM^{m\oplus}(aq) + qL^{l\ominus} + nH^{\oplus}(aq) + rOH^{\ominus}(aq) \rightleftarrows SOM_p(OH)_rH_nL_q^{\delta}(s) + H^{\oplus}(aq) \quad (10)$$

where $\delta = pm + n - l - ql - r$. The thermodynamic equilibrium constant is:

$$K = (SOC)(H)^{l-n}/(SOH)(M)^m(L)^q(OH)^r \quad (11)$$

where ( ) is a thermodynamic activity and C represents the adsorbed complex, $M_p(OH)_rH_nL_q$. The evaluation of K can be achieved experimentally with data on the composition of the solid and aqueous phases after separating the soil species activities into rational activity coefficients and mole fractions and applying standard chemical thermodynamics to calculate the activity coefficients from composition data[21]. This approach requires no mechanistic assumptions other than those implicit in Equation (10) and the conventions of chemical thermodynamics for charged species. Applications of the results to interpret colloidal surface behavior follow along lines well established for heterogeneous chemical systems[4].

A deeper perception of the mechanistic implications of Equation (10) can be had if the rational activity coefficients are described on the molecular level using the methods of statistical mechanics. This approach is the analog of the statistical mechanical theory of activity coefficients for species in aqueous solution[22]. Fundamental to it is the prescription of surface speciation and the dependence of the rational activity coefficient on surface characteristics. Three leading molecular models of adsorption following this paradigm are summarized in Table 3. Each has been applied with success to describe the surface reactions of natural colloids[4-6,9,20,23].

Table 3. Molecular models of adsorption.

Molecular Model	Surface Species Assumed	Rational Activity Coefficients
Modified Gouy-Chapman	diffuse swarm of hard-sphere ions	based on modified Poisson-Boltzmann equation
Triple Layer	inner-sphere or outer-sphere complexes (cations); outer-sphere complexes (anions); diffuse ion swarm	$f_i = f_{i\lambda}^0 \exp(Z_i F\psi_\lambda/RT)$ for a complexed ion i where ψ_λ is surface potential in plane λ
Constant Capacitance	inner-sphere complexes	$f_k = f_k^0 \exp(Z_k F\psi_S/RT)$ for a surface complex k where ψ_S is surface potential

Modified Gouy-Chapman theory[24] has been applied to natural colloids for many years[25]. It postulates only one adsorption mechanism – the diffuse ion swarm – and effectively prescribes surface species activity coefficients through the surface charge-inner potential relationship contained implicitly in the Poisson-Boltzmann equation[4]. Closed-form equations for these activity coefficients have been worked out[26]. They show that the counter-ion activity coefficient decreases with increasing absolute value of σ_D, whereas the co-ion activity coefficient shows the opposite trend. The modified Gouy-Chapman model has had predictive success in describing colloidal dispersion behaviour that depends principally on long-range surface forces (e.g., colloidal dispersion or negative adsorption); but it is inadequate to describe even qualitatively the structure of the diffuse ion swarm in concentrated 1:1 electrolytes or in multivalent-ion electrolytes like $CaCl_2$[4,24].

The triple layer model[27,28] assigns adsorbed $H^{\oplus}$ and $OH^{\ominus}$ to inner-sphere complexes and the diffuse ion swarm, while assigning adsorbed cations to either inner-sphere or outer-sphere complexes and the diffuse ion swarm. Adsorbed anions are assigned to outer-sphere complexes and the diffuse ion swarm. The activity coefficients of surface-complexed ions are assumed to factor into a part that does not depend on surface charge ($f_{i\lambda}^0$ in Table 3) and is the same for all complexed ions, together with a part that depends on the valence of the complexed ion (Z_i in Table 3) and the inner potential in a plane (designated λ) that contains the ion: $\exp(Z_iF\psi_\lambda/RT)$, where F is the Faraday constant, R is the molar gas constant, and T is absolute temperature. For inner-sphere complexes, λ indexes the surface of the colloid, whereas for outer-sphere complexes, λ indexes a single plane assumed to pass through the centers of the complexes. Since the inner potential ψ_λ cannot be measured[4], a surface charge-potential relationship must be postulated to obtain physical closure in the model. In the triple layer model, this is done by analogy with the theory of parallel-plate capacitors[27]:

$$\sigma_H = C_1(\psi_S - \psi_{OS}) \quad (12)$$

$$\sigma_D = C_2(\psi_D - \psi_{OS}) \quad (13)$$

where C is a capacitance density, and S, OS, and D refer to planes at the colloid surface, through the outer-sphere complexes, and at the interface between outer-sphere complexes and the diffuse ion swarm, respectively. The surface charge density σ_D also is related to ψ_D through a standard diffuse double layer relationship, which then provides three independent equations for the three inner potentials in Equations (12) and (13). The capacitance densities are regarded as adjustable parameters in the model.

The constant capacitance model[29] assigns all adsorbed ions to inner-sphere complexes. Since this model also employs the constant ionic medium reference state for activity coefficients, the swamping background electrolyte is not considered and no diffuse ion swarm appears in the model structure. Activity coefficients of surface species are assumed to factor, as in the triple layer model, but the charge-dependent part is a function of the overall valence of the surface complex (Z_k in Table 3) and the inner potential at the colloid surface: $\exp(Z_kF\psi_S/RT)$. Closure in the

model is achieved with the surface charge-potential relation:

$$\sigma_p = C\psi_S \qquad (14)$$

where C is an adjustable capacitance density. The left side of Equation (14) does not include σ_{OS}, according to the constant capacitance model. Charge balance as in Equation (4) cannot be invoked in this model because $\sigma_D \equiv 0$ through the choice of the constant ionic medium reference state. It follows that the PZC Theorems which make use of Equation (4) generally cannot be applied to the constant capacitance model. An exception is Theorem 3, however, since Equations (9) (without σ_{OS}) can be derived from the definition of the PZC by stetting the left side of Equation (2) equal to zero. Theorem 2 is also valid, with the proviso that the net adsorbed ion charge is taken proportional to σ_{IS} alone. The constant capacitance model by hypothesis does not provide a decription of non-specific adsorption.

4.2. Applications to Natural Colloids

Applications of surface complexation models, like the triple layer and constant capacitance models, to colloids in natural water systems have been described in a number of recent reviews[4, 6, 20, 23]. In each application, a computational scheme is defined by *constraint equations*, which develop from mass and charge balance along with the conditions for chemical equilibrium (surface complex stability constants), and by *molecular hypotheses*, which prescribe the kinds and numbers of surface species and generate expressions for their activity coefficients. Conceptual differences among models derive principally from differences in their respective molecular hypotheses, but the number of model parameters often is large enough to allow a good fit to adsorption data irrespective of these differences[30]. This fact implies that the criterion of goodness-of-fit to such macroscopic data is intrinsically insensitive to molecular phenomena and cannot be interpreted to obtain unequivocal molecular-level information. Before models of surface speciation can be accepted, their molecular assumptions must be verified by direct examination of adsorbed species at the colloid/aqueous solution interface using non-invasive, in-situ surface spectroscopic methods[13].

The characteristic features of an application of a molecular model of adsorption are illustrated in Table 4, taking a simple example of the constant capacitance model as applied to an hydrous oxide colloid. Given the assumption of an average surface hydroxy group, there are just two chemical reactions involved (recall that the «background» electrolyte is not considered explicitly). The constraint equations prescribe mass and charge balance (in terms of mole fractions, x) and two complex stability constants. Parameter estimation then requires the determination of the two stability constants and the capacitance density simultaneously from experimental measurements of the species mole fractions as functions of pH. The linear expressions at the bottom of Table 4, which result from the combination of the five equations just above them, reveal that the constant capacitance model is a special case of «mean-field theory», well known in statistical mechanics[21].

Model applications to ion adsorption by heterogeneous colloids, such as those in soils, follow the same format as in Table 4, but with additional parameters. An illustrative example is provided by a recent study of selenite adsorption by alluvial soils using the constant capacitance model[31]. This model was chosen because of spectroscopic evidence that $SeO_3^{2\ominus}$ forms inner-sphere complexes on hydroxylated surfaces[15]. In addition to the acid-base reactions in Table 4, the chemical reactions describing adsorption (in a NaCl background) were:

$$SOH(s) + 2H^{\oplus}(aq) + SeO_3^{2\ominus}(aq) \rightleftharpoons SHSeO_3(s) + H_2O(l) \qquad (15)$$

$$SOH(s) + H^{\oplus}(aq) + SeO_3^{2\ominus}(aq) \rightleftharpoons SSeO_3^{\ominus}(s) + H_2O(l) \qquad (16)$$

$$2SOH(s) + 2H^{\oplus}(aq) + SeO_3^{2\ominus}(aq) \rightleftharpoons S_2SeO_3(s) + 2H_2O(l) \qquad (17)$$

where SOH(s) represents 1 mol of reactive surface hydroxy groups bound to a Lewis acid site, S, in a soil. Equations (15)–(17) are ligand exchange reactions whose product surface species are either monodentate or binuclear bidentate complexes of selenite. With chosen values of the acid-base equilibrium constants and an experimental estimate of the total number of moles of surface sites, model optimization consisted of evaluation of the three equilibrium constants for the reactions (15)–(17) simultaneously with the capacitance density parameter, C[31]. This was done with data on selenite adsorption as a function of pH for a single alluvial soil («adsorption envelope»). The model then was applied to *predict* selenite adsorption on four other soils of similar composition, without changing the value of any model parameter except the number of moles of surface sites, which was obtained experimentally. The results (Fig. 5) indicated that the model had reasonable predictive capability under the conditions of its application.

5. Concluding Remarks and Outlook

Adsorption phenomena at the soil colloid-soil solution interface can be interpreted on the molecular level as the result of surface complex formation and the development of a diffuse ion swarm. The diffuse-swarm ions and those bound in outer-sphere surface complexes may be termed «exchangeable», whereas ions bound in inner-sphere surface complexes are termed «specifically adsorbed». Spectroscopic methods can be used to detect and quantitate the surface species.

Although the application of invasive spectroscopic techniques has contributed much to the understanding of the chemical mechanisms of surface interactions, in-situ techniques represent the only experimental approach which can provide truly unambiguous molecular information relevant to natural colloids. Electron spin resonance methods have been uniquely successful in

Table 4. Application of the constant capacitance model.

Surface Acid-Base Reactions	$SOH_2^{\oplus}(s) = SOH(s) + H^{\oplus}(aq)$ $SOH(s) = SO^{\ominus}(s) + H^{\oplus}(aq)$	
Mass Balance	$x_{SOH_2^{\oplus}} + x_{SO^{\ominus}} + x_{SOH} = 1$ x = mole fraction	
Surface Charge	$\sigma_H = \frac{F}{S} N_T (x_{SOH_2^{\oplus}} - x_{SO^{\ominus}})$ N_T = total moles of SOH(s) per unit mass S = specific surface area	
Equilibrium Constants	$K^s_{a1}(\text{int}) = \frac{(SOH)(H^{\oplus})}{(SOH_2^{\oplus})}$	$K^s_{a2}(\text{int}) = \frac{(SO^{\ominus})(H^{\oplus})}{(SOH)}$
Activity Coefficients	$f_{SOH} = f^0_{SOH_2^{\oplus}} \exp(F\psi_S/RT)$ $f_{SO^{\ominus}} = f^0_{SO^{\ominus}} \exp(-F\psi_S/RT)$ $f_{SOH} = f^0_{SOH} = f^0_{SOH_2^{\oplus}} = f^0_{SO^{\ominus}}$	ψ_S = surface potential
Charge-Potential Relationship	$\sigma_H = C\psi_S$	C = capacitance density [$F\,m^{-2}$]
Parameter Estimation	$-\lg\left[\frac{x_{SOH}(H^{\oplus})}{x_{SOH_2^{\oplus}}}\right] = -\lg K^s_{a1}(\text{int}) - \frac{F}{(\ln 10)CRT}\sigma_H$ $-\lg\left[\frac{x_{SO^{\ominus}}(H^{\oplus})}{x_{SOH}}\right] = -\lg K^s_{a2}(\text{int}) - \frac{F}{(\ln 10)CRT}\sigma_H$	

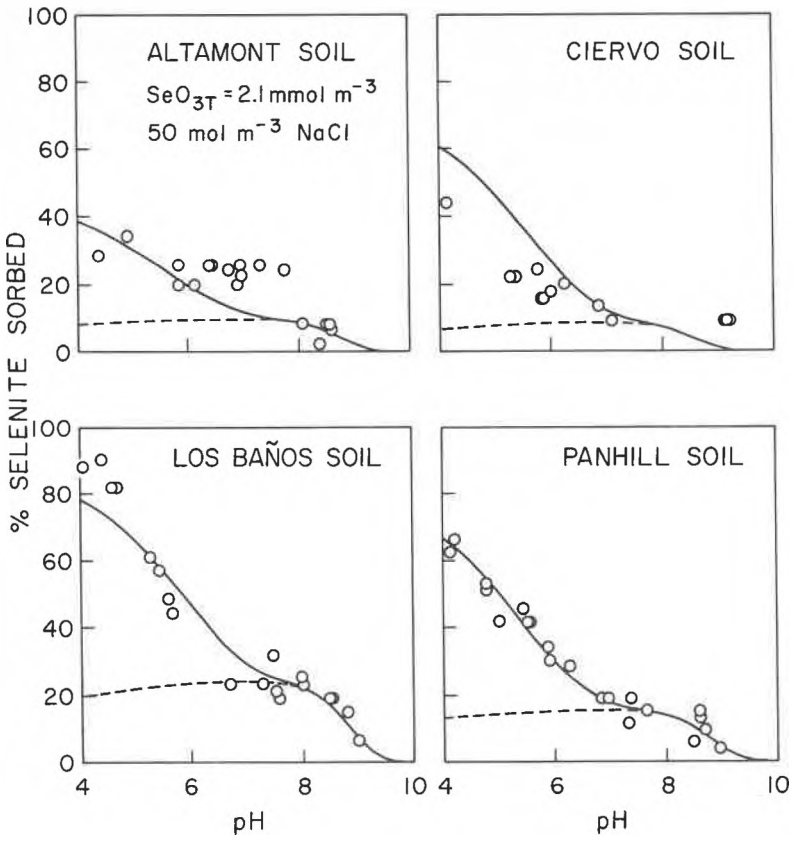


Fig. 5. Selenite adsorption envelopes (open circles) and predictions *of the constant capacitance model (solid curve) for four alluvial soils* [31]. *The dashed curve shows the contribution of the binuclear surface complex (Equation (17)). Model parameters used in the predictions for all four soils were:*

C	2.7 $F\,m^{-2}$	lg K_{SSeO_3} (int)	10.4
lg K^s_{a1} (int)	−7.35	lg K_{SHSeO_3} (int)	16.9
lg K^s_{a2} (int)	−8.95	lg $K_{S_2SeO_3}$ (int)	29.6

providing in-situ molecular level information during the past 15 years. Recent technological advances, however, have significantly extended the in-situ sampling capabilities of other spectroscopic methods, vibrational and X-ray spectroscopies in particular. Although these methods and their associated sampling techniques are not yet fully developed, combined application of several spectroscopies offers a powerful experimental approach to studying molecular structure at the colloid/solution interface.

Surface charge balance formulated according to molecular concepts can be applied to derive model-independent results concerning the points of zero charge investigated commonly for natural colloids. In particular, general relationships among the points of zero charge can be established along with general rules about the effects of ion adsorption on them. The most significant points of zero charge appear to be the pH value at which the net colloid particle charge vanishes (PZC) and the pH values at which the net adsorbed ion charge vanishes (PZNC or PZNPC).

Chemical models of adsorption based on the surface complexation concept show promise in describing reactions at the colloid-solution interface for a broad variety of natural systems. These models, which account for surface speciation in a relatively uncomplicated manner, appear to be of significant predictive value in applications.

Acknowledgement: Gratitude is expressed to the Swiss Chemical Society for a travel grant and to the Kearney Foundation of Soil Science for support of the preparation of this article. I am most indebted to Professor Dr. Werner Stumm for his continued interest in the surface chemistry of soils.

Received: February 23, 1989 [FR 65]

[1] D.J. Greenland, M.H.B. Hayes (Ed.): *The Chemistry of Soil Constituents*, Wiley, New York (1978).
[2] G. Sposito: *The Chemistry of Soils*, Oxford University Press, Oxford (1989).
[3] W. Stumm, J.J. Morgan: *Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York (1981).
[4] G. Sposito: *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, Oxford (1984).
[5] J.A. Davis, K.F. Hayes (Ed.): *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, ACS Symp. Ser. 323, American Chemical Society, Washington, DC (1986).
[6] W. Stumm (Ed.): *Aquatic Surface Chemistry*, Wily-Interscience, New York (1987).
[7] W. Stumm, *Geoderma 38* (1986) 19; E. Wieland, B. Wehrli, W. Stumm, *Geochim. Cosmochim. Acta 52* (1988) 1969.
[8] F. Stevenson: *Humus Chemistry*, Wiley, New York (1982).
[9] P.W. Schindler, G. Sposito, in NATO Advanced Workshop on «Interactions at the Solid-Solution Interface in Soil», Ghent, Belgium (1986).
[10] W.F. Bleam, R. Hoffmann, *Phys. Chem. Minerals 15* (1988) 398; *Inorg. Chem. 27* (1988) 3180.
[11] G.W. Brindley, G. Brown (Ed.): *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, Mineralogical Society, London (1980).
[12] R.L. Parfitt, *Adv. Agron. 30* (1978) 1.
[13] C.T. Johnston, G. Sposito, in L.L. Boersma (Ed.): *Future Developments in Soil Science Research*, Soil Science Society of America, Madison, WI (1987).
[14] A.T. Bell, M.L. Hair (Ed.): *Vibrational Spectroscopies for Adsorbed Species*, ACS Symp. Ser. 137, American Chemical Society, Washington, DC (1980).
[15] K.F. Hayes, A.L. Roe, G.E. Brown, Jr., K.O. Hodgson, J.O. Leckie, G.A. Parks, *Science 238* (1987) 783.
[16] K.W. Hipps, E.A. Dunkel, U. Mazur, *Langmuir 2* (1986) 528.
[17] B.K.G. Theng (Ed.): *Soils with Variable Charge*, New Zealand Society of Soil Science, Lower Hutt (1980).
[18] G. Sposito, P.W. Schindler, *Trans. 13th Int. Soil Sci. Soc. Congr. Hamburg*, Vol. *VI*, p. 683 (1987).
[19] L. Charlet, G. Sposito, *Soil Sci. Soc. Am. J. 51* (1987) 1155.
[20] R.O. James, G.A. Parks, *Surf. Colloid Sci. 12* (1982) 119.
[21] G. Sposito, *J. Colloid Interface Sci. 91* (1983) 329.
[22] B.E. Conway, in B.E. Conway, J. O'M. Bockris, E. Yeager (Ed.): *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 5, p. 111 (1983).
[23] G. Sposito, *Crit. Rev. Environ. Control 15* (1985) 1.
[24] S.L. Carnie, G.M. Torrie, *Adv. Chem. Phys. 56* (1984) 141.
[25] G.H. Bolt: *Soil Chemistry; B. Physico-chemical Models*, Elsevier, Amsterdam (1982).
[26] K.L. Babcock, *Hilgardia 34* (1963) 417.
[27] J.A. Davis, R.O. James, J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci. 63* (1978) 480.
[28] K.F. Hayes, J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci. 115* (1987) 564.
[29] H. Hohl, L. Sigg, W. Stumm, in M.C. Kavanaugh, J.O. Leckie (Ed.): *Particulates in Water*, Adv. Chem. Ser. 189, American Chemical Society, Washington, DC (1980).
[30] J. Westall, H. Hohl, *Adv. Colloid Interface Sci. 12* (1980) 265.
[31] G. Sposito, J.C.M. deWit, R.H. Neal, *Soil Sci. Soc. Am. J. 52* (1988) 947.

COLUMNA ANALYTICA

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.

Chimia 43 (1989) 177–180
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Kapillarchromatographie in Riva del Garda – anche un anniversario

In der Zeit vom 22. bis 25. Mai 1989 fand in Riva am Gardasee das *10th International Symposium on Capillary Chromatography* statt, an dem rund 850 Wissenschafter aus aller Welt, darunter die Elite dieser Disziplin, teilnahmen.

Das Treffen wurde von *Pat Sandra* (University of Gent, B) und den Mitgliedern des Organisationskomitees *Wolfgang Bertsch* (University of Alabama in Tuscaloosa, USA), *Carl A.M. Cramers* (Eindhoven University of Technology, NL), *Kiyokatsu Jinno* (Toyohashi University of Technology, Japan), *Milton L. Lee* (Brigham Young University in Provo, USA) und *Gerhard Schomburg* (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr, D) vorbereitet und gastierte schon zum vierten Male in Riva. Die 1616 Seiten umfassenden, vom Hüthig Verlag publizierten Proceedings lagen bereits zu Beginn des Symposiums vor.

Es war aber *Rudolf E. Kaiser* (Institut für Chromatographie in Bad Dürkheim, D), der mit Hilfe seiner Frau *Anne-Marie Kaiser* das Symposium 1975 ins Leben rief und das Treffen in zweijährigem Rhythmus viermal in Hindelang im Allgäu veranstaltete. Die Geschichte zeigt, dass das Symposium zum heutigen Stand der Kapillartechnologie Wesentliches beigetragen hat.

Zur Hindelanger Zeit war das Symposium in einem weiteren Sinne ein Familientreffen, an dem etwa ein Zehntel der Teilnehmer von 1989 mitmachten und jeder jeden kannte. Das ist heute nicht mehr der Fall.

Bei diesem Symposium ging es stets darum, Fortschritte in der Technologie, neue Anwendungsbeispiele, aber auch die noch ungelösten Probleme der Kapillarchromatographie zu erörtern und Lösungsvorschläge zum Erreichen neuer Horizonte auszuarbeiten. Während 1975 noch ausschliesslich die Kapillar-Gaschromatographie (CGC) zur Diskussion stand, gesellte sich 1979 die Kapillar-Flüssigchromatographie (CLC) dazu; ab 1981 wurden auch die Probleme der Kapillar-«Supercritical Fluid Chromatography» (CSFC) einbezogen, und 1989 wurde an diesem Symposium erstmals die Kapillar-Elektrophorese (CE) vorgestellt.

Für das fünfte Treffen der Reihe wurde Riva del Garda als neuer, grösserer Tagungsort gewählt und die Konferenz dort mit einer Geräteausstellung erweitert. 1986 fand das Symposium erstmals in Japan (Gifu) und 1988 in den USA (Monterey, California) statt. Es soll künftig alternierend in Europa und Amerika durchgeführt werden.

Zum Jubiläum des zehnten Symposiums wurden in diesem Jahr erstmals Preise zur Anerkennung wissenschaftlicher Leistungen vergeben: der «Marcel Golay Award» und die «Kurt Grob Medaille».

Den Golay-Preis erhielten *Rudolf E. Kaiser* in Anerkennung seiner Verdienste um das Symposium sowie *Raymond D. Dandeneau* und *Ernest H. Zerenner* (Hewlett-Packard in Avondale, USA) für ihre Arbeiten zur Entwicklung der «Fused Silica»-Kapillaren.

Marcel J.E. Golay ist der Erfinder der Kapillarchromatographie. Er wurde 1902 in Neuchâtel geboren und liess sich an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich zum Elektroingenieur ausbilden. Nach einigen Jahren Tätigkeit bei Bell Telephone Laboratories doktorierte er am Physics Department der University of Chicago (Promotion 1931) und wechselte alsdann zu U.S. Signal Corps Engineering Laboratories in Fort Monmouth, New Jersey, damals eines der grössten Forschungszentren für Elektronik und Kommunikationstechnik. Dort entwickelte er neben anderen militärisch wichtigen Erfindungen auch ein Detektionssystem zur Beobachtung von Flugzeugen aufgrund ihrer Emission von Infrarotstrahlung. Später trat er als Forscher in die Firma Perkin-Elmer ein und unterbrach diese Tätigkeit nur in den Jahren 1961/62, um als Professor an der University of Technology in Eindhoven zu wirken. Er unterhielt die Kontakte mit dieser holländischen Forschungsstätte bis zu seinem Lebensende. Bei Perkin-Elmer arbeitete *Golay* zunächst an Problemen, die mit seinem IR-Detektor zusammenhingen, engagierte sich aber schon bald für die Weiterentwicklung der Gaschromatographie. Im Jahre 1956 unternahm er die ersten Versuche mit einer offenen, inwendig beschichteten Glaskapillare von 0.8 mm Innendurchmesser (i.d.) und erkannte rasch den Flaschenhals dieser Technologie, nämlich das Fehlen eines geeigneten Detektors mit entsprechend kleinem Detektionsvolumen. In der Folge verfeinerte *Golay* die theoretischen Ansätze zur Gaschromatographie in offenen Kapillarsäulen. Die vollständige Theorie präsentierte er 1958 in Amsterdam, wo auch zum ersten Mal die berühmt gewordene Golay-Gleichung vorgestellt wurde. Damit war der Startschuss für die praktische CGC gegeben. *Golay*s Einfluss auf die Kapillarchromatographie blieb nicht auf die Theorie beschränkt, sondern berührte auch andere Aspekte, so die Frage der Detektion und der Injektion kleiner Probemengen. Er starb am 27. April 1989, knapp einen Monat vor der Eröffnung des Jubiläumssymposiums in Riva, zu dem er als Ehrengast eingeladen war. Sein Tod überschattete das ganze Symposium. Er war trotz seines hohen Alters bis zuletzt wissenschaftlich aktiv geblieben, und *Carl A.M. Cramers* schilderte zu Beginn der Konferenz die in den letzten Monaten unternommene, verheissungsvolle Zusammenarbeit von *Marcel Golay* mit der University of Technology in Eindhoven auf dem Gebiet der «Turbulent Flow Chromatography».

Die Kurt-Grob-Medaille wurde an die beiden Ostdeutschen *Thomas Welsch* (Karl-Marx-Universität in Leipzig) und *Thomas Reiher* (Ostberlin) für ihre hervorragenden Beiträge zur Kapillarchromatographie vergeben. Leider war es *Reiher* versagt, am Symposium teilzunehmen.

Eine Würdigung der Leistungen von *Kurt Grob* (1920–1987), dem anderen Schweizer Pionier auf dem Gebiet der CGC, kann man in einem früheren Artikel dieser Kolumne nachlesen (siehe *Chimia 41* (1987) 72 und 219).

Das Symposium in Riva del Garda umfasste 36 Vorträge, 120 Posters und 12 Diskussionsveranstaltungen. Daneben organisierten mehrere Firmen eigene Workshops.

Hauptthemen des Symposiums waren heuer die neueren Entwicklungen in der Kapillar-Gaschromatographie (CGC) und Kapillarchromatographie mit überkritischen Phasen (CSFC), die selektive Probenahme, Kopplungstechnologien (mit Unterscheidung von «Coupled Techniques» und «Hyphenated Techniques»), Anwendungsbeispiele der Kapillarchromatographie und die Kapillarelektrophorese (CE). Die Vorträge waren in sieben Sitzungen gegliedert worden, die über die sieben Halbtage der Konferenz verteilt waren und jeweils von Posterpräsentationen, Workshops und Diskussionsveranstaltungen am späten Nachmittag abgerundet wurden.

Raymond D. Dandeneau zeichnete die Entwicklung der Quarzkapillarsäulen nach, die 1978 erfunden wurden und die er 1979 in Hindelang vorgestellt hatte, wo jeder Teilnehmer bemüht war, eine kleine Probe als Sensation mit nach Hause nehmen zu können. Seither hat sich die Quarzsäule als Mikrosäule und seit 1983 auch als «wide bore»-Säule durchgesetzt, wenn auch in Europa die ältere Glaskapillare weiterhin gewisse Verwendung fand.

Wilfried A. König (Universität Hamburg, D) berichtete über die Verwendung von *O*-peralkylierten sowie teilweise alkylierten und acylierten α-, β- und γ-Cyclodextrinen als chirale stationäre Phasen zur selektiven gaschromatographischen Trennung von Enantiomeren. Die Effekte hängen so nicht mehr von Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffbindungen ab, und die Enantiomerentrennung konnte auf ein viel grösseres Substanzspektrum ausgedehnt werden, als dies vor nur wenigen Jahren möglich war. So liessen sich Enantiomere von Lactonen, Spiroacetalen, Alkylhalogeniden, Olefinen und von Verbindungen mit axialer Asymmetrie trennen.

Fabrizio Bruner (Università di Urbino, I) benutzte Quarzkapillarsäulen, die mit durch «graphitized carbon black» imprägnierten Flüssigphasen belegt waren, zur raschen und effizienten Analyse von Kohlenwasserstoffen, Erdölen und umweltrelevanten Schadstoffen.

Johan Roeraade (Royal Institute of Technology in Stockholm, S) beschrieb Methoden zur Anreicherung von Spurensubstanzen aus komplexen Stoffmatrices. Dabei waren die Erfordernisse durch Injektion und Detektion, aber beeinflusst durch die vorliegende Konzentration der Probe und Peakkapazität, von primärer Bedeutung. Er wies auf die Bedeutung von Substanzfallen («Traps»), gebildet durch dicke Filme von Adsorbentien in Kapillarsäulen, hin und machte auf die Möglichkeit zur Bildung extrem dicker Siliconpolymerfilme mittels thermischer Fixierung (Immobilisierung) aufmerksam. Extraktionsmethoden wurden mit Adsorptions/Desorptionstechniken verglichen, die Vor- und Nachteile von Verfahrensweisen «off line» und «on line» wurden diskutiert.

Shin Tsuge (Nagoya University, Japan) stellte eine neuartige dynamische «Headspace»-Technik mit «Widebore»-Kapillaren zur direkten Analyse von relativ schwerflüchtigen Verbindungen in Polymermaterialien wie Schutzanstrichen und Farblacken vor. Damit war es ihm gelungen, Farbstoffadditive wie Stabilisatoren und Ultraviolettabsorber rasch zu analysieren.

Steven B. Hawthorne (University of North Dakota in Grand Forks, USA) verwies auf die Möglichkeiten und Vorteile der Extraktion mit überkritischen Phasen und deren Kopplung mit CGC als Probevorbereitungsschritt. Er beschrieb quantitative Extraktionen, die in weniger als 10 Minuten durchgeführt wurden und eine quantitative Überführung in die gaschromatographische Kapillarsäule erlaubten, wo durch einfache Kryofokussierung ein äusserst empfindlicher Nachweis der gesuchten Komponenten erreicht werden konnte.

Konrad Grob (Kantonales Laboratorium Zürich) berichtete über die LC/GC-Kopplung für Substanzen, die durch «Reversed Phase»-LC (RPLC) vorgetrennt und durch CGC vollends getrennt und bestimmt wurden. Dabei war die Elution mit wasserhaltigen Lösungsmitteln problematisch. Die Vor- und Nachteile der drei gängigen Transfermethoden: «Retention Gap»-Technik, «Concurrent Eluent Evaporation» ohne «Solvent Trapping» und «Partially Concurrent Evaporation» mit «Solvent Trapping» wurden untersucht und an mehreren Beispielen demonstriert.

Mark W. Raynor (University of Leeds, GB) prüfte die Verwendungsmöglichkeiten von überkritischem Xenon zur «on-line»-Kopplung von SFC und Fouriertransform-Infrarotspektrometrie (SFC/FT-IR). An Beispielen – von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und Arylisocyanaten bis zu Epoxyacrylat-Oligomeren – zeigte er die Selektivität und Lösungseigenschaften von überkritischem Xe, das sich ohne weiteres mit überkritischem CO_2 vergleichen lässt. Xenon erscheint als ideale mobile Phase, da es eine grosse Transparenz im ganzen IR-Bereich aufweist. Durch eine «Stop-Flow»-Technik wurde zudem die Empfindlichkeit bei schlecht absorbierenden Verbindungen erhöht.

Wolfgang Bertsch (University of Alabama in Tuscaloosa, USA) entwarf eine gaschromatographische Recyclisierungstechnologie für gepackte Säulen und studierte die damit verbundenen theoretischen und experimentellen Aspekte. Als Modellfall wurde die Trennung von *m*- und *p*-Xylol mit einer unpolaren stationären Phase gewählt.

A. Venema (Akzo Corporate Research in Arnhem, NL) erörterte Möglichkeiten zur Kopplung von CGC mit Massenspektrometrie (MS), Infrarot- (IR) und Atomemissionsspektrometrie (AES), wobei die Applikationen im Vordergrund standen.

James J. Sullivan (Hewlett-Packard Company, Avondale, USA) erläuterte den neuen von Hewlett-Packard entwickelten AES-Detektor und führte mehrere Applikationsbeispiele vor (vgl. dazu *Chimia 43* (1989) 18 und 102).

Kiyokatsu Jinno (Toyohashi University of Technology, Japan) berichtete über die Kopplung von gepackten SFC-Mikrokolonnen mit Mehrkanal-Ultraviolett(UV)-Detektion und induktiv gekoppelter Plasma-Spektrometrie. Nach diesem Prinzip wurde eine Apparatur zur Messung der Stabilität von Acetylacetonkomplexen unter überkritischen Bedingungen entwikkelt.

A. van Es (Eindhoven University of Technology, NL) untersuchte die Grenzen für Wärmeleitfähigkeits- (TCD) und Photoionisationsdetektoren (PID) in «Narrow Bore»-CGC. Beim Arbeiten mit extrem engen Kapillaren und folglich mit kleinsten Probemengen braucht man spezielle Detektoren, um eine ungewollte Bandenverbreiterung auszuschliessen. Es gibt eine inverse Beziehung von Druck und Empfindlichkeit beim TCD, so dass eine Femtogramm-Detektion mit Kapillarsäulen von 10 µm Innendurchmesser möglich ist. Beim PID konnte die Empfindlichkeit durch Senkung des Betriebsdruckes nicht gesteigert werden; immerhin gelang es, mit speziellen miniaturisierten PID (Zellvolumen 40 µL) Säulen von 50 µm i.d. ohne Empfindlichkeitsverlust einzusetzen.

Hartmut M. Liebich (Medizinische Universitätsklinik Tübingen, D) berichtete über die Anwendung von Kapillartechniken zur Bestimmung von metabolischen Anomalitäten. Als Beispiele wählte er die Zunahme der Exkretion von aromatischen Säuren mit 4-Hydroxygruppen und die Abnahme von Hippursäure in Patienten mit Leberzirrhose sowie die erhöhte Konzentration von Dicarbon-, Oxocarbon- und Hydroxycarbonsäuren bei Diabetikern. Zum Nachweis der charakteristischen Metaboliten wurden häufig gaschromatographische Methoden benutzt, wenn nötig in Kombination mit massenspezifischer Detektion.

Karl Grolimund (Ciba-Geigy AG, Basel) demonstrierte an zahlreichen geschickt gewählten Beispielen den industriellen Anwendungsbereich von SFC, die CGC und LC in eindrücklicher Weise zu komplementieren vermag.

Pat Sandra (University of Gent, B) diskutierte den industriellen Einsatz der Hochtemperatur-Kapillargaschromatographie (HTCGC). Das für einen anderen Referenten vorgesehene Thema wurde von ihm trotz kurzer Vorbereitungszeit in durchaus kompetenter Weise behandelt. Heute können mit der HTCGC bereits relativ hochmolekulare Substanzen (bis 5000 Dalton) untersucht werden. Thermische Stabilität ist eine Voraussetzung für solche Untersuchungen, die in der Praxis von überraschend vielen organischen Verbindungen hinreichend erfüllt wird. Die An-

wendbarkeit der HTCGC wurde an simulierten Destillationen, der Analyse von Paraffinen und Esterwachsen sowie dem «Pattern Recognition» von Ölen und Fetten, insbesondere von Milchfetten in Schokolade, gezeigt. Es wurde auf die Unterschiede von natürlicher Kakaobutter und Kakaobutteräquivalenten und die Resultate von Qualitätskontrolluntersuchungen pharmazeutischer Formulierungen und anderer industrieller Produkte hingewiesen.

Gianpaolo P. Cartoni (Università di Roma, I) gab einen Überblick über den Einsatz von «High-Resolution»-GC (HRGC), «High-Performance»-LC (HPLC) und MS zur Dopingkontrolle von Sportlern. Der Gebrauch verbotener Mittel zur Steigerung der sportlichen Leistung scheint stark zuzunehmen und erfordert die neuesten Nachweisverfahren, um rasch zu juristisch hieb- und stichfesten Attesten zu gelangen. CGC mit polaren und apolaren Kolonnen dient zum analytischen Nachweis von flüchtigen Verbindungen, meistens nach Derivatisierung. Als Detektoren werden vor allem FID, ECD und NPD benutzt. Für nicht-flüchtige oder thermolabile Drogen bietet sich HPLC als Alternative an. Die gebräuchlichen Drogen werden zumeist stark metabolisiert, und der Nachweis einer Vielzahl von Metaboliten im Urin bedeutet eine zusätzliche Komplikation. Jeder positive Befund muss sowohl durch charakteristische Retentionszeiten als auch MS-Daten bestätigt werden.

Gerhard Schomburg (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr, D) untersuchte polymerbedeckte Oberflächen als stationäre Phasen für SFC mit Kapillar- und mikrogepackten Säulen. Bei Verwendung einer mobilen Phase wie CO_2 (Nachteile: Polarität, Löslichkeitsverhalten etc.) spielt die Unterdrückung der Adsorption von Substanzen an der sauren Oberfläche von Quarzsäulen eine wichtige Rolle. Testmethoden zum Überprüfen der Eignung einer ausgewählten Säule waren eine notwendige Voraussetzung, insbesondere bei der Trennung polarer Spurenkomponenten. Verfahren zum Entfernen von Silanolgruppen vor der Deposition von Polysiloxanschichten als stationäre Phasen wurden ausgearbeitet und haben zu befriedigenden Resultaten geführt.

Claudio Borra (Carlo Erba Instruments, Rodano, I) propagierte das von Carlo Erba entwickelte SFC-Gerät, welches mit Tandem-Spritzenpumpen ausgerüstet ist und eine Gradientenprogrammierung durch der überkritischen Phase zugegebene Modifikatoren mit Flüssen im Bereich von µL/min bis mL/min ermöglicht. Das System lässt bei konstantgehaltener Zusammensetzung der mobilen Phase das Durchlaufen von Druck- oder Dichtegradienten zu.

Marion R. Andersen (Lee Scientific, Salt Lake City, Utah, USA) empfahl Extraktionstechniken mit überkritischen Medien zur Probenvorbereitung für chromatographische Untersuchungen von komplexen Substanzgemischen. Hierzu wartete er mit Beispielen aus dem Umweltschutz, der Pharma- und Erdölindustrie auf.

Die letzte Sitzung am Donnerstag mit Vorträgen über Mikroflüssigchromatographie und Kapillarzonenelektrophorese hinterliess einen zwiespältigen Eindruck: neben hervorragenden Beiträgen gab es auch etliche, die der zahlende Teilnehmer eines internationalen Kongresses als Zumutung empfinden musste. Beschränken wir uns deshalb auf zwei löbliche Beispiele.

Jean Pierre Chervet (LC Packings, Amsterdam, NL) stellte einen neuartigen UV-Detektor vor, der sich für Anwendungen in der Mikrochromatographie eignet. Problematisch beim mikrochromatographischen Nachweis ist das kleine Detektionsvolumen, das in der Grössenordnung von wenigen nL liegen müsste, wollte man eine die Trennkraft aufhebende Dispersion (Bandenverbreiterung) im Detektor vermeiden. Üblicherweise wurden zur Konstruktion von Detektionszellen bisher Quarzkapillaren verwendet mit optischen Weglängen von 50–320 µm, was drastische Empfindlichkeitseinbussen zur Folge hatte. Eine neue superempfindliche UV-Durchflusszelle mit einem Volumen von nur 90 nL bei einer optischen Weglänge von 2 cm hat aufgrund der speziellen Konstruktion weniger als 3 nL Totvolumen. Der Einsatz dieses Detektors wurde an mehreren Beispielen vorgeführt. In der Diskussion gratulierte *Maurice J.E. Verzele* (Universität Gent) dem jungen Schweizer Forscher *Chervet* zu seinem Erfolg und meinte, dass seine Detektionszelle wohl die Hardware-Lösung zu einem in der HPLC seit langem die Technologie einschränkenden Problem sein könnte.

Den Schlussvortrag hielt *Andrew G. Ewing* (Pennsylvania State University in University Park, USA). Er hob das Potential der neusten analytischen Technologien zur Lösung von schwierigen biologischen und molekularbiologischen Problemen hervor und zeigte insbesondere das Leistungsvermögen der Kapillarelektrophorese mit elektrochemischer Detektion bei der analytischen Untersuchung von Cytoplasma-Proben, die aus einzelnen Nervenzellen der Schnecke *Planoris corneus* gewonnen wurden. Die direkte amperometrische Detektion ermöglicht den Nachweis von 0.7 Attomol Serotonin in 18 pL Injektionsprobe, und eine indirekte amperometrische Methode führte zu einer Nachweisgrenze von 380 Attomol für nicht-elektroaktive Substanzen.

Während des Symposiums präsentierten in einer grosszügigen Geräteausstellung alle namhaften Hersteller von Kapillarchromatographie-Instrumenten ihre neuesten Produkte, und auch die Lieferanten von Säulen und Chromatographie-Zubehör (Ventile, Injektoren etc.) stellten ihr reichhaltiges Angebot zur Schau. Bezeichnenderweise hiessen zwei Ausstellungsstrassen «Microchromatography Boulevard» und «Hyphenated Technology Avenue». Besonders aufgefallen sind Carlo Erba Strumentazione (am meisten ausgestellte Produkte) und Hewlett-Packard mit dem Atomemissions-Detektor (AED) als vielbesuchter Attraktion. Angemerkt sei, dass auch Varian beabsichtigt, einen AED auf den Markt zu bringen, der aber auf anderen Prinzipien aufgebaut ist als derjenige von Hewlett-Packard. Das Produkt wurde mit viel Aufwand an der Gerätemesse angemeldet, zu sehen gab es dann aber nur ein Poster.

Bemerkenswert ist die Einführung eines «On-line»-HPLC-HRGC-Systems durch Carlo Erba (CEST). Die gelungene Kopplung von HPLC und GC setzte die technische Überwindung grundsätzlicher Probleme voraus. Fig. 1 zeigt das Instrument, und Fig. 2 erläutert den Aufbau des Gerätes *Multichrom 3000 Series*. Es besteht aus einem 2-Spritzenpumpensystem, dem *Phoenix 30* für schrittweise und lineare Gradientenelution, einem multidimensionalen HPLC-Injektor, der leichtes Umschalten von einem System auf das andere erlaubt, so dass Injektionen und Vortrennungsschritte («Backflush», «Heart-Cuts») automatisiert vorgenommen werden können. Dazu kommen zwei GC-Interfacesysteme («On-Column Interface» mit «Retention Gap»-Technik und «Loop Interface» mit «Concurrent Solvent Evaporation»-Technik), der Detektor *UVIS 20*, ein HRGC-System mit angepasster Pneumatik und Kontrolleinheit zur vollständigen Automation der Transfer- und Injektionssequenzen sowie entsprechende

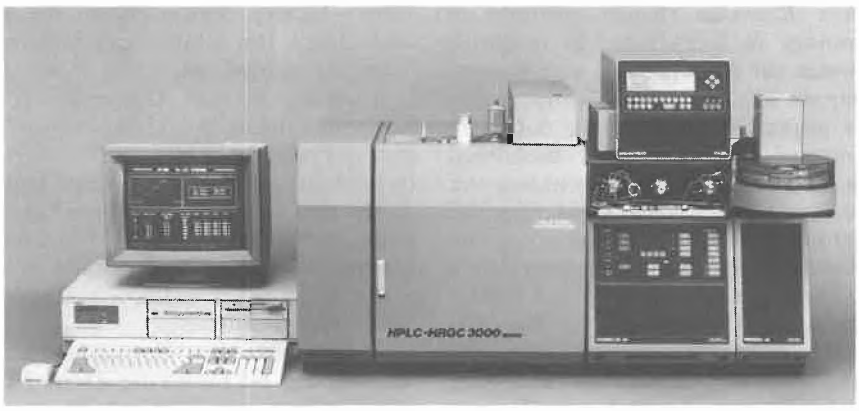


Fig. 1. Premiere in Riva del Garda: das HPLC-HRGC-System Carlo Erba Multichrom 3000 Series.

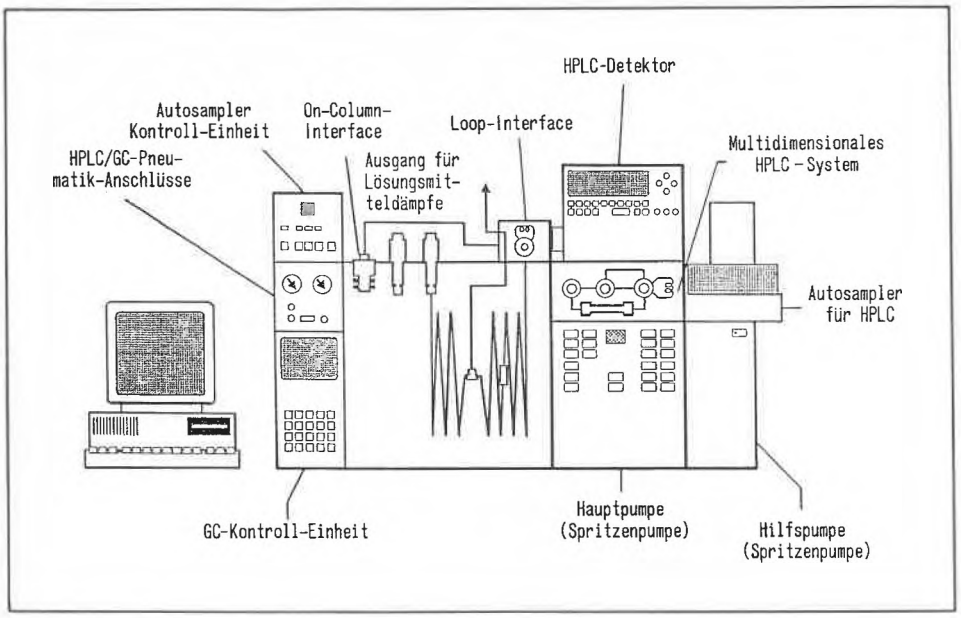


Fig. 2. Schema des Gerätes Multichrom 3000 Series (vgl. Fig. 1).

Computer-Hardware und -Software, um alle Komponenten kontrollieren und Methodenentwicklungen ausführen zu können. Der Automatisierungsgrad des Instruments erlaubt es auch, den Fluss und die Zusammensetzung der mobilen LC-Phase auf die Bedingungen des GC-Interfaces abzustimmen. Das Instrument ermöglicht bei vollständiger Automatisierung (z. B. Autosampler) eine vereinfachte, flüssigchromatographische Probenvorbereitung. Vor allem bei komplizierten, komplexen Proben, deren Analyse multidimensionale Technologien erfordert, wird sich diese HPLC-HRGC-Kombination als wertvolle und wirksame Bereicherung des vorhandenen Instrumentariums erweisen.

Zu erwähnen ist auch das Abkommen zwischen Carlo Erba (CEST) und Vacuum Generators (VG), welches die exklusive Benutzung des VG «Benchtop»-Quadrupol-Massenspektrometers zur Kopplung mit dem CEST Gaschromatographen zum Ziele hat.

Überraschend erscheint auch die Vereinbarung von Varian mit Finnigan MAT, bei der ebenfalls die GC/MS-Kopplung im Vordergrund steht, die aber offenbar auch die spätere Herstellung und den Vertrieb der «Low Cost»-MS-Instrumente durch Varian vorsieht. Damit würde Varian erneut in das vor Jahren aufgegebene MS-Geschäft einsteigen, was sicherlich als allgemeines Signal eines gegenwärtigen Trends zu werten ist.

Applied Biosystems Inc. stellte als einzige der sechs Firmen – seit einem Monat gehört auch Beckman Instruments Inc. dazu – die auf dem Kapillarelektrophorese(CE)-Markt tätig sind, ihr CE-Instrument aus (vgl. auch *Chimia 43* (1989) 100).

Chimia 43 (1989) 180–184
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Sicherheitstechnik und Störfallverordnung: Konzentrierte oder verteilte Risiken?

Peter Bützer*

Abstract: As an alternative to the concentrated handling of hazards at low probabilities, risks could be reduced by splitting the hazards and distributing the independent parts. As a consequence the local and the global situation, concerning hazard and risk, changes. With a new model, where the efficiency of the effects and the logistic impact for the emergency organizations are considered, it is possible to judge the situation before and after distributing the hazards. The sensitivity of the model for the variation of all relevant parameters is scrutinized. Transports and fixed installations are treated separately. The results show, that the splitting of a certain mass of dangerous substances in smaller facilities (process or storage) or smaller transport units, has not only quantitative, but also qualitative consequences for emergency preparedness programs and the public acceptance.

1. Grosse Gefahrenpotentiale und ihre Aufteilung

Ein gewisses Mass an Unfällen, verursacht durch menschliches oder technisches Versagen, ist auch bei grossen Gefahrenpotentialen unvermeidlich (siehe zum Beispiel [1,2]). Es ist eine Frage der Wahrscheinlichkeit, wie oft solche Ereignisse im Mittel zu erwarten sind. Und da solche Mittelwerte bei kleinen Wahrscheinlichkeiten sehr grosse Zeitspannen betreffen, sind die Aussagen für «menschlich relevante» Zeitdimensionen nur von geringer Bedeutung. Es ist möglich, dass zwei Ereignisse in kurzem zeitlichem Abstand aufeinander folgen, obwohl die Wahrscheinlichkeiten sehr klein sind. Typische Beispiele dafür sind Schwankungen von Flugunfällen mit Grossraumflugzeugen [3] oder Schadensereignisse auf Ölplattformen in der jüngsten Vergangenheit. Solche Kumulationen werden sehr rasch als intolerabel beurteilt, auch wenn sie nie den Prognosen der probabilistischen Modelle widersprochen haben. Der Bau immer grösserer Anlagen (siehe zum Beispiel [2,4]) macht unter diesem Aspekt grundlegende Ansätze zur Beurteilung grosser Systeme zunehmend wichtiger.

Ein möglicher Ansatzpunkt, die Gross- und Grösstunfälle zu vermeiden, kann darin bestehen, die Gefahrenpotentiale zu verringern. Dies würde bedeuten, auf die wirtschaftlich vorteilhaften Grössenordnungen zu verzichten und statt dessen Einrichtungen mit kleineren Gefahrenpotentialen zu betreiben. Hierbei gibt es in der chemischen Produktion drei Alternativen. Einerseits ist der Weg offen für die Substitution von gefährlichen Stoffen – ein oft nur langfristig gangbarer Weg, weil die Grundlagen noch fehlen, und wo sie vorhanden sind, die Infrastrukturen zuerst aufgebaut werden müssen. Anderseits bieten neue Verfahren grosse Chancen, beispielsweise die Entwicklung von kontinuierlichen Prozessen anstelle von Batch-

* *Korrespondenz:* Dr. P. Bützer
Chef ACSD, ZKF Kanton St. Gallen
Rebhaldenstrasse 2
CH-9450 Altstätten

prozessen mit grossen Mengen. Gleichzeitig müssen die Durchlaufzeiten der flexiblen «Just in time»-Produktion angepasst werden, was zu einer Verringerung der Lagermengen führt. Die Entwicklungsarbeiten dazu und die wirtschaftliche Umsetzung sind vielenorts im Gange. Und schliesslich gibt es die Alternative, die Gefahrenpotentiale in unabhängige Einheiten aufzuteilen. Dies wäre ein Schritt in Richtung «Small is Beautiful»[5]. Die Unterteilung muss nur so weit gehen, dass die Gefährdung nicht systembedrohend ist und die möglichen Konsequenzen lokal wirkungsvoll bekämpft werden können. Bei vielen Verfahren sowie auch bei Transporten wäre dies schon heute ohne radikale Umstellungen möglich. Transporte müssten so zum Beispiel von den Grosstankwagen und Blockzügen der Bahn auf kleinere Einzeltransporte ausweichen.

Ist aber das Aufteilen von Gefahrenpotentialen in kleinere Teilmengen wirklich immer und überall vorteilhaft? Bei dieser Art der Beurteilung von Unfällen stützt man sich auf die Vorstellung, dass alles Lebendige – auch unsere Gesellschaft – viele kleine, zeitlich gestaffelte Wunden in der Regel besser erträgt als eine einmalige grosse Verletzung.

Werden Gefahrenpotentiale aufgeteilt, dann muss unterschieden werden, ob es sich um stationäre Anlagen oder um Transporte handelt. Stationäre Anlagen bringen nur für die unmittelbare Umgebung eine Gefährdung. Wird das Gefahrenpotential aufgeteilt in kleinere Einheiten, so werden örtlich verschiedene Gebiete gefährdet. Transporte gefährden die Umgebung längs der ganzen Transportstrecke, gleichgültig, ob in kleinen oder grossen Einheiten transportiert wird. Die Aufteilung in kleine Einheiten führt zu einer geringeren Wirkungsdistanz längs der Transportachse, aber zu einer höheren Frequenz und damit zu einer grösseren Expositionszeit gegenüber dem Transportgut. Im Vergleich führt bei stationären Anlagen die Aufteilung der Gefahrenpotentiale zu einer örtlichen Verteilung, während bei den Transporten eine zeitliche Verteilung für denselben Raum resultiert (Fig. 1).

Bei der Beurteilung des Risikos müssen, zusätzlich zum Gefahrenpotential, noch die Eintretenswahrscheinlichkeiten für die unterschiedlichen Fälle abgeschätzt werden.

	Gefahrenpotential			
	zentral		verteilt	
	lokal	global	lokal	global
Stationäre Anlage	örtliche Gefährdung	mittlere Gefährdung	örtliche Gefährdung	Summe der Gefährdungen
			Örtliche Verteilung	
Transport	örtliche Gefährdung	Gefährdung für ganze Transportstrecke	örtliche Gefährdung	Gefährdung für ganze Transportstrecke
			Zeitliche Verteilung	

Fig. 1. Morphologische Gliederung des Vergleichs von konzentrierten und verteilten Gefahrenpotentialen bei stationären Anlagen und Transporten.

2. *Der Risikoansatz*

Für alle folgenden Betrachtungen wird vom Ansatz ausgegangen[6]:

$$R = f(P,A)$$

R: Risiko; f: Funktion; P: Wahrscheinlichkeit; A: Auswirkungen.

Als mathematisch sinnvoll kann das Produkt: $R = P \times A$ verwendet werden[7–9]. Sollen Gefahrenpotentiale verglichen werden, dann sind etwa für reaktive Stoffe (zum Beispiel: brennbare Gase, toxische Gase) die Massen als praktisches Mass für das Gefahrenpotential brauchbar. *Marshall*[15] vermochte durch Auswertung einer Vielzahl von Ereignissen zu zeigen, dass zwischen der Masse und den akuten, unmittelbaren Auswirkungen der Zusammenhang formuliert werden kann:

$$A = const \times M^w$$

const: Proportionalitätskonstante; M: Masse; w: Exponent für die Wirkung.

Berechnungen für die Effekte von toxischen Gasen mit dem Modell MET[10] ergeben einen Exponenten $w = 0.4$–0.6, mit dem Modell Inpuff der EPA $w = 0.5$[11], für Chlorfreisetzungen $w = 0.4$–0.5[12], für Feuerbälle $w = 0.32$–0.375[2], für Gasexplosionen $w = 0.33$[2,13,14], für Tankbrände $w = 0.25$[13], und in einer Übersicht für die verschiedensten Wirkungen $w = 0.5$[15], Werte, die praktisch und auch theroretisch bestätigt werden können (siehe auch[16]).

Die Risikoanalyse liefert als Resultat der Berechnung von Wirkungen meist nur Wirkungsdistanzen oder Schadenradien. Diese sind aber für die Risikobeurteilung und die Interpretation durch die an der Katastrophenabwehr Beteiligten nicht direkt verwendbar. So ist zum Beispiel eine Absperrung mit 50 m Radius (320 m Absperrlänge) noch von örtlichen Sicherheitsorganen rasch realisierbar, aber ein Gebiet mit 100 m Radius (640 m Absperrlänge) bringt schon beachtliche Probleme. Mit einer gleichmässigen Flächenbelegung nimmt die Anzahl der Betroffenen bei einer Verdopplung der Wirkungsdistanz um einen Faktor 4 zu. Es ist deshalb kaum sinnvoll, bei der Beurteilung mit einem Wirkungs- oder Schadenradius zu argumentieren, besser ist die Angabe der Auswirkungen (Anzahl Betroffene, Anzahl Gebäude etc.). Aber selbst diese Angabe ist noch kein Mass, das eine Beurteilung der Belastung von Infrastruktur und Logistik zulässt. Die Anforderungen an Organe wie Polizei, Sanität und Feuerwehr sind nicht proportional zu den Auswirkungen. In der Praxis wird zum Beispiel die Einsatzdistanz durch die Wasserwerfer, die Atemschutzgeräte, die Hitzestrahlung etc. beschränkt[17]. Während zwei gleichzeitig Verletzte noch von einem kleinen Regionalspital betreut werden können (diese Grenze wurde zum Beispiel von *Waite*[12] angegeben), wird die Grenze der Transportmöglichkeiten, der Operationssäle und des kurzfristig zusätzlich verfügbaren Personals bei sechs Verletzten erreicht oder überschritten. Auch für grosse Spitäler, aber auch für alle anderen Organe gibt es solche Grenzen ihrer Kapazitäten. Die überproportionale Beanspruchung kann mit einem Exponenten bei den Auswirkungen recht gut beschrieben werden:

$$R = P \times A^l$$

l: Exponent für die Beanspruchung der Logistik durch zunehmende Auswirkungen.

Unterschiedliche Szenarien, wie hypothetische oder realistische Störfälle, können mit einem konstanten Faktor erfasst werden (siehe zum Beispiel[18]). Im Zusammenhang mit Risikobeurteilungen wurde zum Beispiel von *Blokker*[19] der Exponent als Aversionsexponent $l = 1.5$ angegeben (berücksichtigt die generelle Abneigung, Risiken mit grossen Auswirkungen einzugehen). Für die Beurteilung einer Eisenbahn-Neubaustrecke wurde im Mittel ein vergleichbarer Exponent verwendet[20]. Bei statistischen Auswertungen chemischer Störfälle wurde der Exponent indirekt mit $l = 1.4$ bestimmt[21]. Werden die Wirkung der Masse und die Beanspruchung der Logistik berücksichtigt, dann ergibt sich als neues Modell:

$$R = P \times const^{\,l} \times M^{w \cdot l}$$

Mathematisch müssen für diese Funktion zwei Fälle unterschieden werden:

$w \cdot l > 1$: R wächst beschleunigt mit der Masse M;

$w \cdot l < 1$: R wächst verzögert mit der Masse M.

Es ist zu erwarten, dass w von 0.3 bis 0.7

und l von 1.2 bis 1.6 variieren kann. Nur in einem Extremfall, wenn die Wirkung in Abhängigkeit von der Distanz wenig abnimmt und gleichzeitig die Logistik überaus stark beansprucht wird, kann $w > 1$ werden. Diese Kombination ist für die bekannten Substanzen wegen des Verhaltens von Druckwellen und Hitzestrahlen sowie der Dosis-Wirkungs-Beziehung bei toxischen Stoffen für akute Schäden nicht zu erwarten. Somit kann angenommen werden, dass das Risiko verzögert mit der Masse M wächst. Dies dürfte auch der Grund sein, weshalb sich das Wachstum der Gefahrenpotentiale bei Unfällen bisher nicht in einem sehr frühen Stadium gezeigt hat.

3. *Verteilen von Gefahrenpotentialen oder Risiken*

Das Gefahrenpotential, welches von der Masse M ausgeht, wird als Vergleichsgrösse angenommen. Dieses Gefahrenpotential soll in n gleiche Teile aufgeteilt werden. Diese n Teile seien voneinander unabhängig, das heisst, sie dürfen sich gegenseitig nicht beeinflussen können. Alle Kopplungen zwischen diesen Teilen werden somit vernachlässigt. Dies ist immer dann eine realistische Annahme, wenn die einzelnen Teile räumlich weit getrennt sind.

3.1. Verteilen von Gefahrenpotentialen

Das Gefahrenpotential der Masse M wird auf n gleiche, unabhängige Teile verteilt. Das Gefahrenpotential wird dabei «verdünnt», weil die Risikogemeinschaft grösser wird[2]:

$$M = \mathrm{n} \times M/\mathrm{n}$$

$$M_i = M/\mathrm{n}$$

Damit werden die Auswirkungen für eine Teilmasse M_i:

$$A_i = const \times (M/\mathrm{n})^w$$

Die lokalen Auswirkungen A_i, die von einem Gefahrenpotential M_i ausgehen könnten, sind für alle $\mathrm{n} > 1$ wesentlich kleiner als A. Das lokale Gefahrenpotential nimmt aber weniger als proportional ab, da $w < 1$ ist.

Für alle n äquivalenten Teilmassen M_i betragen die Auswirkungen insgesamt (global)[22]:

$$A_n = \mathrm{n} \times A_i = const \times M^w \times \mathrm{n}^{(1-w)}$$

A_n sind die Auswirkungen, die an allen n Orten gleichzeitig von allen n Teil-Gefahrenpotentialen ausgehen könnten; es handelt sich also um die globalen Auswirkungen, die nach dem Aufteilen der Masse M zu erwarten sind.

Die Auswirkungen von der unverteilten Masse M sind:

$$A = const \times M^w$$

Ein Vergleich zeigt nun, dass sich die Auswirkungen vom unverteilten und verteilten Gefahrenpotential durch den Faktor $F = \mathrm{n}^{(1-w)}$ unterscheiden. Da w als Exponent für die Wirkung der Masse immer kleiner als 1 ist (vgl. Abschnitt 2), bleibt $(1 - w)$ immer positiv, und der Faktor F wächst für alle n. Dies bedeutet aber, dass das Verteilen von Gefahrenpotentialen global immer zu einer Situation führt, die ungünstiger ist als die Situation vorher; A_n ist immer grösser als A.

Beim Verteilen von Gefahrenpotentialen auf mehrere Orte gibt es drei wesentlich verschiedene Möglichkeiten[23] für den Fall, dass die Gefahrenpotentiale von wenigstens zwei Zentren aus in dieselben Gebiete dezentralisiert werden (Fig. 2).

Bisher haben wir nur die in Fig. 2 als Fall a bezeichnete Möglichkeit diskutiert. Bei Fall b interessiert darüber hinaus, wieviele Teilrisiken zu derselben Flächenbedekkung der Gefährdung führen wie das unverteilte Gefahrenpotential M. Im übrigen gelten hier die gleichen Aussagen wie bei Fall a.

Bei Fall c tritt die zunächst unerwartete Situation ein, dass durch das Verteilen von Gefahrenpotentialen das Risiko auch lokal stark, wenn auch örtlich sehr begrenzt, zunehmen kann. Allfällige Kopplungen zwischen den Gefahrenpotentialen sind bei dieser Betrachtung noch nicht berücksichtigt. Diese Situation kann nur ausgeschlossen werden, falls durch Kontrolle bei der Verteilung eine Kumulation verhindert werden kann.

3.2. Verteilen von Risiken

Beim Verteilen der Gefahrenpotentiale werden auch die Risiken verteilt. Unter der Annahme, dass für jeden Ort die Wahrscheinlichkeit P gleich ist, gilt als Wahrscheinlichkeit für n Orte:

$$P_n = 1 - (1 - P)^n$$

Danach nimmt die Wahrscheinlichkeit mit der Zunahme der Teilmengen ebenfalls zu.

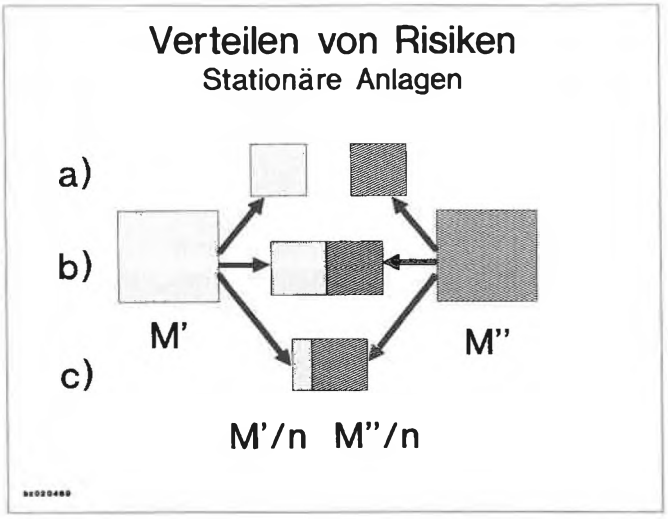


Fig. 2. Verteilen von zwei Gefahrenpotentialen M' und M'' und den damit verbundenen Risiken: a) auf verschiedene Orte; b) auf unmittelbar benachbarte Orte; c) auf gleiche oder teilweise gleiche Orte.

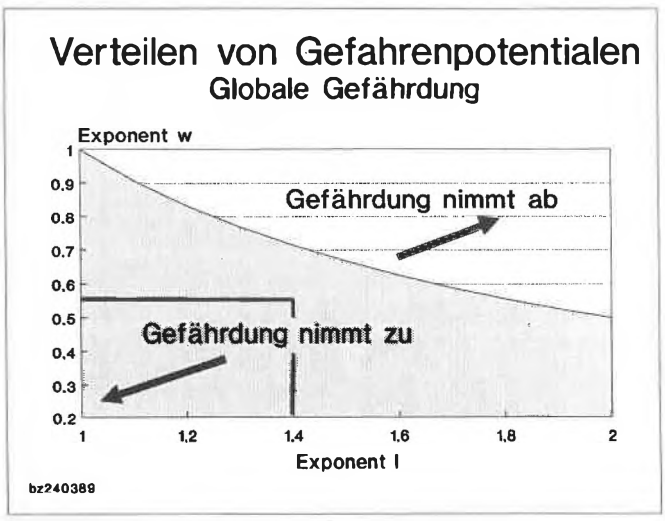


Fig. 3. Einfluss des Exponenten-Produkts $w \cdot l$ (vgl. Abschnitt 2) auf die globale Gefährdung. In diesem Modell ist dies die kritische Grösse, welche die Aussagen grundlegend ändern kann.

Die erwartete Ereignishäufigkeit wächst beim Verteilen von Gefahrenpotentialen.

Das Risiko für die Masse M ist:

$$R = P \times const^{l} \times M^{w \cdot l}$$

Für einen Ort mit der Masse $M_i = M/n$ beträgt das Risiko:

$$R_i = P \times const^{l} \times M^{w \cdot l} \times n^{-w \cdot l}$$

Bei n Teilmengen wird dieses Risiko global zu:

$$R_n = [1 - (1 - P)^n] \times const^{l} \times M^{w \cdot l} \times n^{(1-w \cdot l)}$$

Mit einiger Berechtigung könnte auch ein Ansatz gemacht werden, bei welchem die Wahrscheinlichkeit P mit dem Verteilungsfaktor n zunimmt. Die Verkehrssysteme und die Grosstechnologie bestätigen statistisch diese Annahme. Es sind jedoch keine Werte bekannt. Die wesentlichen Aussagen würden damit aber nicht geändert, sie würden nur noch deutlicher.

Der Vergleich der Situationen, ob das Gefahrenpotential verteilt ist oder nicht, zeigt, wie die globale Gefährdung vom Produkt $w \cdot l$ abhängt. Ist dieses Produkt grösser als 1, dann nimmt das globale Risiko durch das Verteilen der Gefahrenpotentiale ab, ist das Produkt $w \cdot l$ kleiner als 1, dann nimmt es zu (Fig. 3).

Sehr realistische und durch statistische Angaben gestützte Werte von w und l sind in folgenden Bereichen zu erwarten:

$0.3 < w < 0.7$

$1.2 < l < 1.6$

Nur bei gleichzeitig extremen Werten von w und l wird das Produkt $w \cdot l > 1$. Dies bedeutet aber, dass die Ausbreitung der globalen Gefährdung nicht dreidimensional erfolgen kann (Verdünnung), sie radial nur wenig abnimmt, aber gleichzeitig die Logistik weit überproportional gefordert wird. Eine entsprechende Situation ist für akute Folgen nicht zu erwarten. Anders ist die Beurteilung für chronische oder langfristige (verzögerte) Wirkungen, für welche $w > 1$ nicht a priori ausgeschlossen werden kann. Hierfür müsste ein grundlegend anderer Ansatz verwendet werden.

4. Einige Konsequenzen

Vorteile, die sich aus dem Verteilen von Risiken ergeben:

- Viele kleine Risiken ergeben lokal eine kleinere Gefährdung (vgl. Fig. 4).

Daher wird von den Bevölkerungsgruppen, die den grössten Nutzen haben, erwartet, dass sie auch die damit einhergehende Gefährdung in Kauf nehmen.

- Viele kleine Risiken weisen insgesamt (global) eine grössere Eintretenswahrscheinlichkeit auf. Auch das Einzelrisiko wird meist grösser, zum Beispiel durch häufigeren Umschlag.

Dennoch ist nicht zu erwarten, dass sich diese grössere globale Wahrscheinlichkeit über längere Zeit auch realisiert. Nach jedem, hier nicht systembedrohenden Störfall besteht die Möglichkeit, dass die Erfahrungen zur Verbesserung der übrigen Teilsysteme benutzt werden. Es gibt hier also die Chance, auch durch schlechte, ungewollte Erfahrungen zu lernen.

Nachteile, die sich aus dem Verteilen von Risiken ergeben:

- Das Verteilen der Gefahrenpotentiale führt global zu einem grösseren Risiko als wenn das Potential an einem Ort konzentriert bleibt. Die gleiche Situation tritt auch ein, wenn mehrere Transporte mit kleinen Gefahrenpotentialen dieselbe Strecke passieren (vgl. Fig. 5).
- Gefahrenpotentiale wurden nicht zuletzt deshalb grösser, weil nachvollziehbare ökonomische Überlegungen diesen Trend gefördert haben. Das Scale-up bei Prozessen, Lagern und Transporten hat schon bei den Kapitalkosten eine grosse Bedeutung[2,4] (vgl. Fig. 6).
- Die Konzentration von Gefahrenpotentialen führt oft zu einer Konzentration der Sicherheitsmassnahmen[3,17]. Die Eintretenswahrscheinlichkeiten für Schadensereignisse sind somit kleiner als bei kleineren Potentialen.

Eingegangen am 14. April 1989 [TC 19]

[1] A. R. Michaelis, «Unfälle und Katastrophen in der Gross-Technologie unvermeidlich und unvorhersagbar», *Naturwiss. Rundsch. 34* (1981) 273.

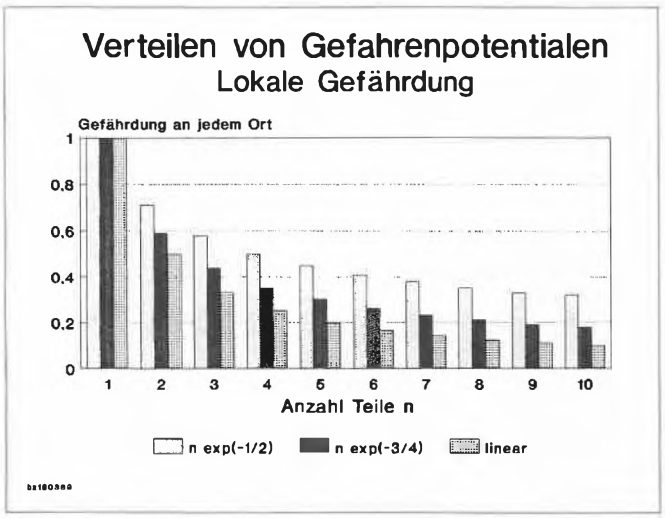


Fig. 4. Vergleich der lokalen Gefährdung von stationären Anlagen, bezogen auf das nicht verteilte Gefahrenpotential, für drei Varianten: $w \cdot l = 1, 0.75, 0.5$; Verteilen des Gefahrenpotentials auf n gleiche Teile.

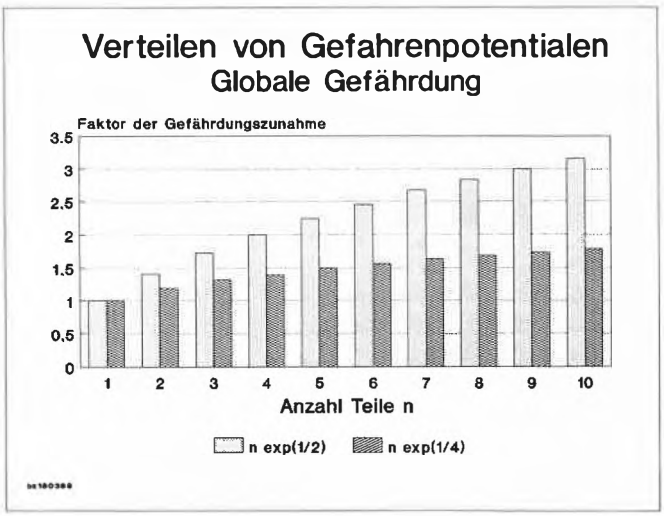


Fig. 5. Vergleich der globalen Gefährdung von stationären Anlagen oder Transporten (Summe aller lokalen Gefährdungen), bezogen auf das nicht verteilte Gefahrenpotential (Faktor der Gefährdungszunahme = 1), für zwei Varianten: $(1 - w \cdot l) = 0.25, 0.5$; Verteilen des Gefahrenpotentials auf n gleiche Teile.

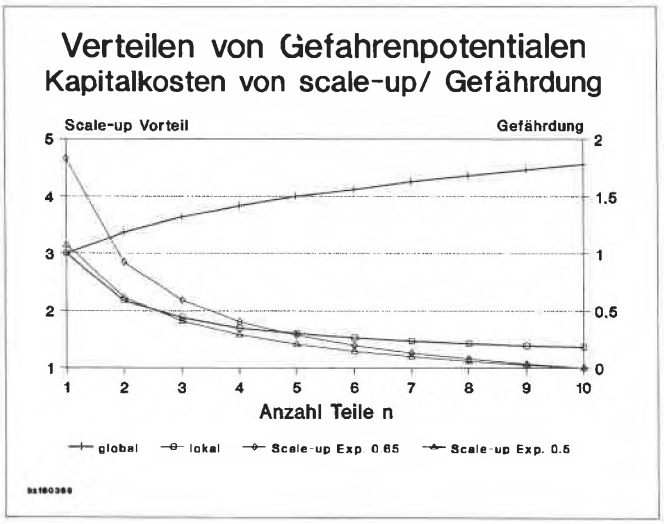


Fig. 6. Gegenüberstellung von Kapitalkosten bei «Scale-up» (Ordinate links) und den daraus resultierenden globalen [(1 − w·l) = 0.25] und lokalen [w·l = 0.75] Gefährdungen (Ordinate rechts), Bezugswert n = 1. Die Variation des Scale-up-Exponenten von 0.5 bis 0.65 zeigt die Empfindlichkeit dieser Grösse, Bezugswert n = 10.

[2] V.C. Marshall, F.R. McKim: *Major Chemical Hazards*, Ellis Horwood, Chichester (1987).
[3] S. Moser: *Wie sicher ist Fliegen?*, Orell Füssli, Zürich (1986).
[4] A. Buck, «Zum Wertewandel in der Technik», *Swiss Chem. 9* (1987) 33.
[5] E.F. Schumacher: *Small ist Beautiful*, Rowohlt, Hamburg (1985), p. 144.
[6] ESCIS, «*Einführung in die Risikoanalyse* – Systematik und Methoden», *Chem. Rundsch. 34*/4 (1981) 4.
[7] A. Kuhlmann: *Einführung in die Sicherheitswissenschaft*, Vieweg, Braunschweig (1981), p. 11.
[8] B.J.M. Ale, D. Van Nierop, M. Seaman, «Safety Zoning Around a Major Industrial Complex in the Netherlands», *Proc. World Conf. Chemical Accidents, July 1987*, CEP Consultants, Edinburgh (1987), p. 47.
[9] K. Heilmann: *Sicherheits-Skala*, edition agrippa, Köln (1986), p. 12.
[10] P. Bützer: *Technischer Behelf für den Schutz bei C-Ereignissen*, Probeausgabe, Zentralstelle für Gesamtverteidigung, Bern (1989).
[11] *EPA: Chemical Emergency Preparedness Program*, Interim Guidance, US Environmental Protection Agency, Washington DC (1985), Appendix *D-6*.
[12] P.J. Waite, R. Sylverster-Evans, «The Uses of Hazard and Risk Analysis in the Chemical Industry», *Proc. World Conf. Chemical Accidents, July 1987*, CEP Consultants, Edinburgh (1987), p. 130.
[13] *Schweizer Rück Guideline: Sicherheitsabstand von Tanks im Brandfall*, Schweizer Rückversicherungsanstalt, Risk Management Service Center, Zürich (1983).
[14] G.A. Zapponi, A.R. Bucchi, M. Gabriele, C. Lupi, A. Picconi, «Environmental Health Impact Assessment and Chemical Accident Prevention», *Proc. World Conf. Chemical Accidents, July 1987*, CEP Consultants, Edinburgh (1987), p. 164.
[15] V.C. Marshall, «How Lethal are Explosions and Toxic Escapes?», *The Chem. Eng.* (1977) 573.
[16] *Canvey – An Investigation of Potential Hazards from Operations in the Canvey Island/Thurrock Area*, Her Majesty's Stationery Office, London (1978).
[17] A. Birkhofer, K. Köberlein, «Sicherheitsrelevante technologische Trends, Möglichkeiten ihrer Beherrschung und Bedarf an Risikoabsicherung», in: *Gesellschaft und Unsicherheit*, Verlag Versicherungswirtschaft, Karlsruhe (1987), p. 157.
[18] H. Latinen, «Actual and Potential Severity of Chemical Accidents in Finnland 1978–1985», *Proc. World Conf. Chemical Accidents, July 1987*, CEP Consultants, Edinburgh (1987), p. 292.
[19] E.F. Blokker, «Erfahrung bei der Durchführung von Risikoanalysen für einige Anlagen der petrochemischen Industrie in Rijnmond», in S. Hartwig: *Grosse technische Gefahrenpotentiale*, Springer, Berlin (1983), p. 161.
[20] H. Bohnenblust, «Die Anwendung eines risikoorientierten Sicherheits-Modells zur Beurteilung der Neubaustreckentunnel der Deutschen Bundesbahn», in G. Yadigaroglu, S. Chakraborty (Ed.): *Risikountersuchungen als Entscheidungsinstrument*, Verlag TÜV Rheinland, Köln (1985), p. 341.
[21] CEFIC (Conseil Européen des Federations de l'Industrie Chimique): *Statistics on the Major Accidents in the OECD Countries (20.06.88)*, Paris (1988).
[22] T. Schneider, «Ein quantitatives Entscheidungsmodell für Sicherheitsprobleme im nicht-nuklearen Bereich» in G. Yadigaroglu, S. Chakraborty (Ed.): *Risikountersuchungen als Entscheidungsinstrument*, Verlag TÜV Rheinland, Köln (1985), p. 113.
[23] A. Kuhlmann: *Alptraum Technik*, Verlag TÜV Rheinland, Köln (1977), p. 45.

Chimia 43 (1989) 184–186
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Report on the First Conference on Advances in Purification of Recombinant Proteins

Recovering a recombinant protein from fermentation broth or cell culture supernatant is a critical part of biotechnology manufacturing. Downstream recovery represents a large part of the production cost; in many cases, it may be the major manufacturing cost. In fact, the success of a biotechnological product may depend on optimizing the downstream process. A downstream process to recover a recombinant protein in large quantities requires a series of purification steps, each removing some of the impurities and bringing the product closer to the final specification.

With the rapid development of biotechnology, new and attractive approaches to facilitate the purification of proteins have been described. In this context the *First Conference on Advances in Purification of Recombinant Proteins* was organized by the Swiss Coordination Committee for Biotechnology (SCCB) and the Génie et Recherche sur les Biotechnologies des Protéines (GRBP), France.

The objective of this conference was, to discuss the recent advances in protein purification technologies. Thus, 154 scientists (chemists, biochemists, microbiologists, and engineers) from 24 different countries were attending the first conference in Interlaken on March 14–17, 1989. Most of the participants came from industrie. However, the meeting attained also the interest of a few researchers from universities and national research laboratories.

The conference was organized around eight invited plenary lectures. At the beginning, *Mike Scawen*, speaking on behalf of *Anthony Atkinson* from PHLS Centre for Applied Microbiology and Research in Porton Down, GB, presented strategies in downstream processing. Strategies in downstream processing technology no longer solely rely on the inherent properties of the native protein or enzyme to be purified. In addition to the development of new fast-flow high-resolution spherical matrices, aqueous two-phase systems, large-scale affinity and immuno-affinity purification regimes and membrane ultrafiltration and ion-exchange systems, other areas involving upstream factors have begun to influence protein purification methodology. Thus recombinant DNA technology has led to the increasing observation of insoluble bodies under conditions of high expression formed of at least partially denatured protein, which require specific solubilization and renaturation technology, particularly difficult on large scale. The capability to employ specific signal peptide sequences

to promote secretion of proteins into either the periplasmic space or extracellular medium has also been explored.

Other genetic techniques have also been utilized such as specifically altering the charge on a protein by C-terminal tailing with several arginine residues; fusing the protein to be purified to another readily purifiable protein, such as protein A and the introduction of specific protease cleavage residues into hybrid fused proteins to allow subsequent separation of the two moieties.

Bo Mattiasson, from the University of Lund in Sweden, reported on extraction as a method in protein purification. Extraction is a unit operation that is well known and routinely used in traditional applied chemistry. However, the separation of proteins is more complicated; rather few extraction media can be used without denaturing the protein molecules. The choice of extraction medium is very much a function of surface chemistry. Organic solvents are generally not suitable because in most cases the proteins are insoluble and may be easily denatured. Extraction by the use of microemulsions is still in its infancy, making its potential difficult to judge.

The most well-known extraction system for proteins and other biological macromolecules is two-phase aqueous systems based on polymer/polymer or polymer/salt solutions. Such systems contain 80–95% of water in both phases with a low surface tension between the phases. Furthermore, a very low energy input is required for mixing which is advantageous. Spontaneous partitioning of proteins may be sufficient in some cases. Otherwise, affinity partitioning is used as a powerful and versatile complement.

The lecture of *Courtney McGregor,* from Xoma Corporation in Berkeley, USA, dealt with centrifugation and filtration techniques in protein recovery. The primary separation steps after the bioreactor are often referred to as the isolation segment of downstream processing. Typically during isolation the objective is to separate the product from the cells, cell debris, and other particles by centrifugation and/or filtration and then to reduce the volume (remove water) often by membrane filters. Although centrifugation continues to be an important primary separation step, particularly for the isolation of inclusion bodies, most of the new isolation developments have been in the area of membrane filter separations. Examples include broader, new applications of cross-flow filtration, new membrane materials such as ceramics, porous glass, bacterial cell envelope layers, and new polymer compositions. New rotary configurations have been developed to improve shear rate during cross flow. A major practical hurdle for the application of porous media in separating biological products continues to be fouling of the separation surface.

Serge N. Timasheff, from the Brandeis University in Waltham, USA, presented a fascinating lecture on protein refolding. The equilibrium between the native, active structure and the denatured one in the protein refolding process is determined by a fine balance of environmental factors, one of which is the nature of the solvent medium. Studies have been carried out on the interactions of globular proteins with denaturing solvents, such as urea and guanidine hydrochloride, and stabilizing solvents, such as sugars and precipitating salts. In the denaturation reaction, the net effect of a solvent is a resultant of such interactions with the protein in the two end states. In the case of denaturing solvents the proteins in the unfolded state interact preferentially with the denaturant. Stabilizers, on the other hand, are excluded from the domain of protein molecules in both end states of the reaction, i.e. the preferential interaction is that of hydration. A particularly interesting class consists of solvents which are preferentially excluded from proteins in the folded, globular state, but bind preferentially to the unfolded state. Factors which determine such interactions have been established for a variety of solvents. This permits a rational approach to the control of the folding $\rightleftharpoons$ unfolding equilibrium by the proper manipulation of solvent composition and temperature.

Ernst H. Rinderknecht, from Genentech Inc. in San Francisco, USA, reported on new developments in protein purification. One of the major challenges in the manufacture of recombinant proteins for parenteral use in humans is unquestionably the required purity. Both classical and high-performance liquid chromatography methods are used to characterize the final product. Combinations of e.g. FPLC and HPLC now often allow for quick and reliable detection of not only minor contaminants but also of minute amounts of N- or C-terminally processed chains, glycosylated peptides, modified amino acid residues, etc. Additionally, these methods have undergone considerable development over the past few years, resulting in greatly improved resolving power. It seems, however, that the preparative purification technology development is lagging behind and the preparative groups constantly struggle to keep up with what the quality control people find in the product with the help of the latest analytical techniques. Although initially developed as analytical tools, both HPLC and FPLC can be turned into powerful production methods, not only for small peptides but also for larger proteins and might help to achieve desired purity levels of 99.99% or higher even on larger scales (10–100 g of protein or more). Quite a few problems have to be solved to achieve this goal (e.g. support characteristics and stability, particle size versus resolution, possible changes to the product upon binding to the resin, equipment, regulatory issues, and last but not least costs).

Erich Hochuli, from Hoffmann-La Roche in Basel, described immunoaffinity and metal-chelate chromatography techniques. The general availability of monoclonal antibodies has had an enormous impact on immunoaffinity chromatography. The technique involves immobilization of the monoclonal antibodies raised against the protein to be purified. The specificity of the resulting immunoadsorbent for a single epitope of the protein of interest, enables an easy purification.

Metal-chelate chromatography is a well known technique for protein purification. With the use of genetic engineering this chromatography was developed to a general purification method for recombinant proteins. Hybrid proteins can be prepared by fusing the coding sequence of a protein of interest with DNA elements coding for adjacent histidines. Such fusion proteins can efficiently be purified by taking advantage of the selective interaction between the histidines and a novel metal-chelate adsorbent. After the purification of the fusion protein, the affinity tag may be split off with enzymatic or chemical methods.

Kathryn C. Zoon, from the FDA Center for Biologics Evaluation and Research in Bethesda, USA, discussed the problems of the Food and Drug Administration (FDA) with the regulation of biological products derived from biotechnology. Over the past ten years, the number of products derived from biotechnology has been expanding at a rapid pace. To date using these new technologies, agents as diverse as cytokines, hormones, a monoclonal antibody, a tissue plasminogen activator, and a viral vaccine have been approved for marketing in the United States of America. Although many of these products provide the FDA, in particular the Center for Biologics Evaluation and Research (CBER), with unique questions related to their quality control and safety, in general, existing federal regulations appear to be adequate to regulate the manufacture of the products. To assist in the review of biotechnology products, a series of documents called «Points to Consider» has been drafted to discuss a number of issues related to the manufacture and safety concerns of those products employing a variety of biotechnology processes. The scientific and regulatory issues concerning biotechnology-derived products were discussed as well as a summary of the process CBER currently uses to assess the quality of these products. As with all biologics, including those derived from biotechnology, the standards for licence should ensure product safety, purity, potency, and efficacy.

The closing lecture by *Rolf G. Werner,* from Karl Thomae GmbH in Biberach, FRG, dealt with validation of biotechnical

production processes. In this presentation legal aspects and quality control of therapeutic proteins from the manufacturer side were discussed. Production of high molecular weight and complex proteins such as glycoprotein of human origin has gained enormous importance for replacement therapy in patients. Due to the biological synthesis of biotechnically produced pharmaceuticals of proteinous nature the product quality and safety of the drug is influenced by various factors. The correct nucleotide sequence and stability of the host cell vector system provide the corresponding amino acid sequence of the protein. The posttranslational processing of the protein relies entirely on the host cell and, therefore, requires a well characterized master working cell bank and a stable production cell line. Furthermore, it must be ensured that this production cell line has no negative influence on the product quality during and beyond the usual production period.

Suitable equipment for fermentation allowing a sterile production of the producing monoculture and consistent conditions required for the physiology of the producing organism are the basic requirements for the validation of the fermentation process. A constant specific productivity is one of the major criteria for the reproducibility of the fermentation process. For the validation of recovery and purification of the recombinant protein it is necessary to examine the yields after essential process steps and purification factors for removal of contaminating proteins, nucleic acids, and potential viruses.

In addition to the validation of the entire production process, reproducibility of quality of the formulated product has to be determined by a number of protein-analytical, immunological, and biochemical test methods concerning identity, purity, safety, and potency of the drug.

The conference was further enlivened by 10 contributed oral presentations. *Jean-Pierre Lenders,* from Sandoz AG in Basel, presented results on the purification of proteins produced by mammalian cell cultures by aqueous two-phase partitioning. *Kathleen Fletcher,* from Rhom and Haas in Philadelphia, USA, showed the usefulness of submicron-sized polymeric particles for the removal of cell debris, nucleic acids, and endotoxins. *Christina Casagli* from Sclavo Research Center in Siena, Italy, presented work on the refolding of denatured human immune interferon, produced in *S. cerevisiae*. *Luis H. Garcia-Rubio,* from the University of South Florida in Tampa, USA, reported on the power of light scattering-spectral deconvolution techniques for the quantitative characterization of porcine somatotropin. *Ake Danielsson,* from Pharmacia in Uppsala, Sweden, showed the purification of a fusion protein containing a repeated and immunogenic octapeptide of a malaria antigen. *Jens Paulsen,* from the GBF in Braunschweig, FRG, described the purification of human pancreatic secretoric trypsin produced in *E. coli*. *Carl Scandella,* from Chiron Corporation in Emeryville, USA, reported on the purification of HIV-1 gp120 protein retaining receptor binding activity. *Hendrik Van de Pol,* from the Centre National de Transfusion Sanguine in Les Ulis, France, showed the characteristics and activities of two antihemophilic factor A proteins. *George Stephanopoulos,* from the Massachusetts Institute of Technology in Cambridge, USA, provided a glimpse of the power of computer-aided design of protein recovery and purification systems. *Kirsten Biedermann,* from the Technical University of Denmark in Lyngby, reported on the microheterogeneities in a nuclease produced and secreted by *E. coli*.

In addition to the oral presentations 18 posters dealing with different aspects of protein purification were presented.

Without discussing all the problems of manufacturing recombinant proteins, the *First Conference on Advances in Purification of Recombinant Proteins* emphasized the importance of downstream processing in biotechnology. It must be remembered that the fermentation and product recovery are integral parts of an overall process. However, the diversity of topics involved, including genetic engineering, microbiology, biochemistry, and chemistry clearly demonstrates that protein recovery in large quantities will always be the crux of the development.

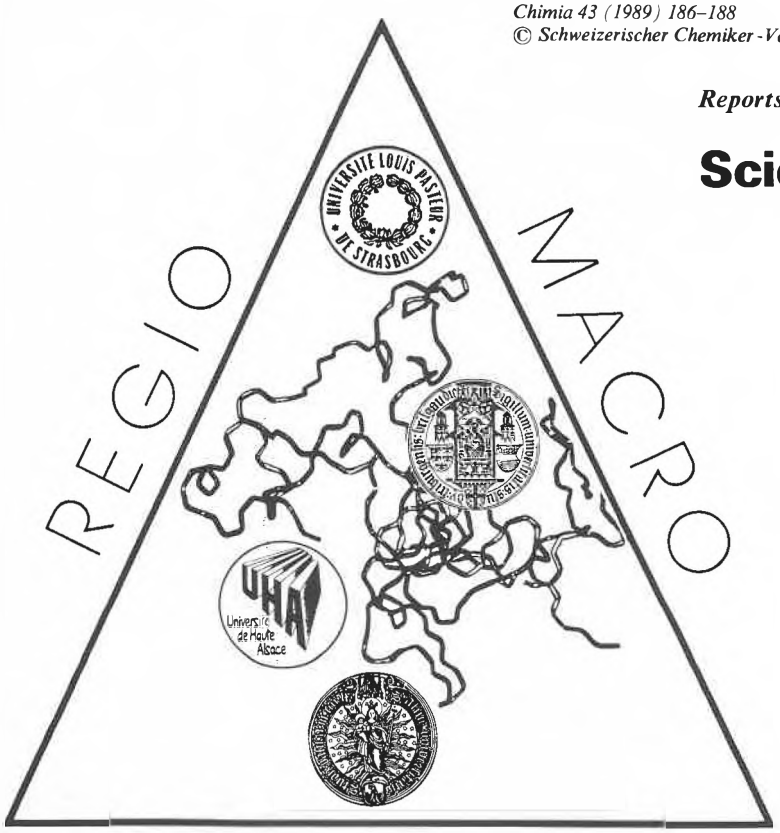
The success of the first conference will encourage the organizing committee to prepare a second conference in Interlaken in 1991.

Erich Hochuli

Chimia 43 (1989) 186–188
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Reports from Conferences:

Science Without Frontiers



Organized by *Manfred Mutter* (now EPF Lausanne) in collaboration with Ciba-Geigy AG the 2nd REGIO MACRO meeting was held in Basel on March 13–14, 1989. Two years before REGIO MACRO was established to integrate the considerable scientific and industrial power present in the northern part of Switzerland, the French Alsace, and the German upper Rhine valley. The two-day meeting revealed the long tradition and the strong background in polymer science in the so-called *Regio Basiliensis* which includes parts of Switzerland, France, and Germany.

The scientific programme was opened by a lecture on new aramides given by *Ulrich W. Suter* (ETH Zürich). Polyaramides are polycondensation products of *p*-phenylene diamine and terephtalic acid derivatives. This type of polymer has at-

tracted much attention as synthetic high-performance material with an outstanding thermal stability and an unusual insolubility in almost all common solvents. On the other hand, these features make processing more difficult and limit the applications. However, by substituting the aromatic rings and controlling the constitutional regularity of the polyaramides the solubility and the conformation of the individual chains may be controlled. With only slight changes in chain rigidity the modified polyaramides were found to be soluble even in moderate organic solvents. The experimental behaviour agreed well with *Suter*'s calculation based on a new Molecular Mechanics method which analyzes the crystal structure of polymers with conformational disorder.

Another example for high-performance application of polymers was given by *M. Keuthen* (Universität Karlsruhe). He reportet on the synthesis, crosslinking, and decomposition of silanes, carbosilanes, and silazanes to form ceramic residues. The advantages of reinforced ceramics and ceramic fibres based on organosilicon polymeric precursors were discussed.

Wolfram Gronski (Universität Freiburg i. Br.) presented two distinct routes to obtain conducting polymer films. Poly(4-vinylpyridine) and poly(4-vinyl-b-butadiene) blockcopolymers were quaternized with alkyl halides, i.e. iodomethane, and finally reacted with Li-salt of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ), thus forming polymeric cations and TCNQ radical anions with electrical conductivity. The goal of these studies is the preparation of regularly ordered microphase-separated blockcopolymer systems with anisotropic conductivity. The second route follows the formation of a percolating crystalline network structure by crystallizing charge transfer complexes in a suitable polymer/solvent system. First results have been reported with poly(styrene-co-vinylpyridine) as the matrix polymer, dimethylformamide as the solvent, and quinoline/TCNQ as the charge transfer complex.

A different approach to novel electroactive polymer films was presented by *Bernd Tieke* (Ciba-Geigy AG, Fribourg). Electrochemical oxidation of 3,4-disubstituted pyrroles led to partially soluble polymers from which electroactive polymer films could be obtained by solution casting. Also conductive and high temperature stable composite films were prepared by electrochemical oxidation of pyrrole on a polyimide-coated electrode and by exposure of polyimide films, containing ferric chloride, to pyrrole vapour. Electrochromic polymer films were synthesized by electrochemical oxidation of carbazole-containing polysiloxanes.

State of the art was depicted by *Alfred Steinmann* (Ciba-Geigy AG, Fribourg) in the field of heat-developable resists for bilayer resist technology. At the present time the most effective way to obtain submicron structures in photoresist technology is the use of bilayer resist technique and reduction steppers operating in the deep UV. With novel resist systems based on either poly(4-hydroxystyrene) protected by a silicon-containing *tert*-butyloxycarbonyl group or on disilylated poly(phthalaldehyde) and the special processing technique half-micron structures down to the silicon wafer have been resolved.

Pier L. Luisi (ETH Zürich) reported on a new class of gels, which are derived from water-in-oil microemulsions. The systems contained surfactant molecules dissolved in an organic solvent and small amounts of water. The water droplets (or water pools), usually less than 10% by weight, were stabilized by surrounding surfactant. Two types of such organogels have been discussed. In the «gelatine gel» the starting system was transformed into a highly viscous and transparent gel by adding gelatine, soluble in the water pools, and slightly warming up. The «lecithin gel» was obtained by adding a small amount of water to the solution of lecithin in hydrocarbons or fatty acid ester, accompanied by a sharp increase in viscosity. After further water addition the viscosity decreased and two separated phases developed. The detailed structures and reological properties of such gels are not yet understood at the present time. *Luisi* concluded that these novel gels may also be interesting for chemical, pharmaceutical, and cosmetic applications because of their ability to incorporate guest molecules such as drugs, dyes, and enzymes.

A detailed analysis of polymer-induced aggregation of microemulsion droplets was given by *Christian Quellet* (Universität Basel). Two steps in the sol-gel transition could be characterized. First, the aggregation of gelatine-filled water droplets and the cross-linking of these nanogels due to intermolecular helix formation of the polypeptide molecules. Second, the macroscopic gelation of the system including the appearance of an elastic modulus. The former step was accompanied by quasi-critical change in properties, i.e. electrical conductivity and viscosity, and could be described by percolation exponents which were found to agree with the theoretical proposal of *de Gennes*. The evaluation of the fractal dimensions of this system by scattering techniques revealed the structure of swollen, tenuous network extending in the apolar dispersion medium.

A new synthetic route to achieve supramolecular structures by hydrogen bond complexes was introduced by *Reimund Stadler* (Universität Freiburg i. Br.). Unpolar polybutadiene was modified via polymer analogous reaction of 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione in an ene-reaction. The occurence of a helix-like cooperative association behaviour of the modified polybutadiene molecules has been demonstrated by a melting transition upon heating. The observed first order transition could be explained by a helix-coil transition as often found in biopolymers.

Peter Denkinger (Universität Freiburg i. Br.) reported on the micellation properties of non-ionic surfactants with oligosaccharide head-groups. The surfactant molecules could be synthesized by coupling an alkane chain with a maltooligosaccharide via an amide linkage. Depending on the alkane and the oligosaccharide chain length spherical or rod-like micelles were observed by light scattering.

Another type of self-organization of macromolecules was presented by *Martin Möller* (University of Twente). Modification of homo- and diblockpolymers with less than 10 mole % ionic groups led to so-called ionomers. The neutralization of these sulfonated polystyrene or blockpolymers of styrene and 2-vinylpyridine with transition metals induced the formation of small, nanometer-sized ionic clusters. Also cluster formation or gel-like structures have been prepared by specific chain-termination reactions of the living polymer carbanions.

Interpenetrating network (IPN) formation was proposed by *Guy C. Meyer* (Ecole d'Application des Hauts Polymères, Strasbourg) as alternative for polymer blending. IPN are supposed to avoid problems with the incompatibility of the different components. Polymerizing one monomer in the presence of a polymer may result in network formation, for instance polyurethane/poly(methyl methacrylate) IPN which contained hard and soft segments to enhance the mechanical properties. Two other papers of French groups concerned the mechanical properties in polymeric systems. *Alain Vidal* (Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides, Mulhouse) investigated the reinforcement of elastomers by active fillers. He emphasized that the properties of filled elastomers are strongly related to the nature of the filler/polymer interface. Suitable chemical treatment of the filler surface enhanced filler/filler and filler/elastomer interactions and thus, the mechanical properties of the materials. *R. Schirrer* (Institut Charles Sadron, Strasbourg) provided in his micromechanical study a fascinating look inside the crack mechanism in brittle polymers which are toughened by rubber particles. Crack propagation has been monitored by optical interferometry and fracture surfaces were observed in the scanning electron microscope. In high-impact polystyrene (HIPS) the polymer is toughened even at low rubber volume fraction and the crack mechanism remained the same at high rubber concentrations. Contrary, in rubber-modified poly(methyl methacrylate) (PMMA) toughness only increased above a threshold value of 1% particles. In conclusion the various behaviour must be due to different structures of the rubber particles in HIPS and in PMMA.

A systematic electron microscopic study on rubber-modified polyamide blends was presented by *Karin Weiss* (EPF Lausanne). A set of different polyamides were blended

with core-shell modifier. Usually, it is assumed that a random distribution of modifier is the optimum situation to achieve toughened materials. Nevertheless, the experimental data reveal that above 4% modifier the rubber particles agglomerated whereas the maximum impact resistance was reached not until 10% modifier.

The miscibility behaviour of copolymer/homopolymer blends was characterized by *Christina Wendland* (Universität Freiburg i. Br.). Mixtures of poly(vinyl methyl ether) and poly(styrene-co-maleic acid anhydride) showed very delicate phase behaviour dependent on the comonomer ratio. The kinetics of demixing were studied using a small angle light scattering technique. Thus, diffusion coefficients which are also important for processing and the complete phase diagram including spinodal and binodal curves could be evaluated.

A new approach to study polymer/polymer interfaces was outlined by *Stephan Klotz* (Universität Freiburg i. Br.). The interface profiles of [D_8]polystyrene (low M_w) and [H_8]polystyrene (high M_w) were analyzed with a special FT-IR spectroscopic technique. Complicated dynamic processes, including chain reptation and constraint release, are controlling the interdiffusion kinetics. The dynamic behaviour in such polydisperse polymer mixtures seems not to be well understood at the present time.

Christian Decker (Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Mulhouse) gave an interesting look inside new laser applications in polymer science. He reported on ultrafast polymerization of multiacrylic monotors within a few milliseconds by applying a high-intensity laser beam. The highly crosslinked polymers exhibited excellent properties in terms of resistance to chemicals, solvents, heat, and aging. Another possible application converted isolating polymers to graphite-type conducting materials when irridiated with a high-power focused laser beam. Thus, complex conductive patterns were directly drawn onto the photosensitive material.

New results of the state of order in liquid crystalline elastomers were reported by *Heino Finkelmann* (Universität Freiburg i. Br.). The orientation behaviour of liquid crystalline side-chain polymers was investigated by infrared-dichroism and stress-optical measurements. In stretched samples the conformation of the polymer main chain and the chemical constitution of the rod-like side chain determine the position of the director in relation to the axis of stress. The order parameter and the nematic to isotropic phase transformation temperature depend on the applied mechanical stress.

Finally *Hugo Fuchs* (BASF AG, Ludwigshafen) introduced the audience to the world of atoms by means of scanning tunneling microscopy (STM). STM is a surface-sensitive technique which operates either in the gas phase or in liquids. STM images reflect the spatial distribution of the local density of states near the Fermi energy and are, therefore, strongly dependent on the surface chemistry. *Fuchs* showed some outstanding 2-dimensional images of ultrathin organic adsorbate layers on surfaces, Langmuir-Blodgett films, and even direct images of biopolymers, i.e. the DNA molecule. It was concluded that STM as a surface chemical probe may provide a better understanding of macroscopic interfacial phenomena such as adhesion or cohesion.

The official part of the meeting was brought to an end by *Hans-Joachim Cantow* (Universität Freiburg i. Br.), one of the promoter of the REGIO MACRO. He sketched the chances of cooperative education and research performed by the scientific facilities and the industrial companies located in the *Regio*. He mentioned that scientists do not know any frontiers and expressed his hope that MACRO REGIO will establish as a forum for the big polymer community in this «triangle».

At the very end *Morand Lambla* (Ecole d'Application des Hauts Polymeres, Strasbourg) invited the audience for the REGIO MACRO III meeting 1991 in Strasbourg.

Stephan Klotz

101. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für

Analytische und Angewandte Chemie

Bad Ragaz, 7–9 September 1989

Wissenschaftliches Programm (Freitag, 8. September)

09.40 *A. Burkhalter*, Kartonfabrik Deisswil
«Karton als Verpackungsmaterial: Bewertung aus lebensmittelhygienischer Sicht»
J. Müller und *C. Schlatter*, Institut für Toxikologie der ETH/Universität Zürich in Schwerzenbach, und *A. Steinegger*, Alusuisse, Zürich
«Migration von Aluminium aus Verpackungsmaterialien und Kochgeräten in Lebensmittel»
P.W. Gilgen, Schweizerische Aluminium AG, Zürich
«Die Ökobilanz von Aluminium als Verpakkungsmaterial»
O.E. Wirth, Schweizerische Aluminium AG, Neuhausen
«Aluminium und Verpackung» (Poster mit Demonstration)

11.00 Hauptvortrag: *P. Fink*, EMPA St. Gallen
«Lebensmittelverpackung – Schutz und Präsentation des Gutes»
Diskussion

12.30 Mittagspause

14.00 Verleihung des Preises der SGAAC 1989
Vortrag des Preisträgers

15.30 *K. Grob*, Kantonales Laboratorium Zürich
«LC-GC, raffinierte instrumentelle Analytik statt Handarbeit»
W. Meier und *H. Biedermann*, Kantonales Laboratorium Zürich
«Nachweis der Bestrahlung fetthaltiger Lebensmittel mittels LC-GC»
H. R. Schmarr und *A. Mosandl*, Kantonales Laboratorium Zürich und Institut für Lebensmittelchemie der Universität Frankfurt am Main
«LC-GC in der Analytik chiraler Aromastoffe in Lebensmitteln»
H. Rothweiler, P. Wäger und *C. Schlatter*, Institut für Toxikologie der ETH/Universität Zürich in Schwerzenbach
«Analyse von flüchtigen organischen Verbindungen nach Anreicherung auf festen Adsorptionsmaterialien mit Thermodesorber/Kapillar-GC»
B. Furrer, U. Candrian und *J. Lüthy*, Universität Bern
«Sensitiver Nachweis von enterotoxischen *E. coli* mittels spezifischer DNA-Amplifikation»
E. Arrigoni und *R. Amadò*, Institut für Lebensmittelwissenschaft der ETH Zürich
«Problematik der Bestimmung von Polydextrose in Lebensmitteln»
C. Keller, F. Escher und *J. Solms*, Institut für Lebensmittelwissenschaft der ETH Zürich
«Über die Nährstofferhaltung im Fritierprozess am Beispiel Pommes frites»
A. Zehnder und *R. Biedermann*, Kantonales Laboratorium Schaffhausen
«Die Messung der Nitratauswaschung auf dem Felde: Theorie, Praxis, Erfolge»
M. Erard, M. Haldimann und *B. Zimmerli*, Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern
«Selen in Getreide und Getreideprodukten» (Poster)

Information/Anmeldung:
● Dr. R. Knutti
Arbeitsärztlicher Dienst BIGA
Kreuzstrasse 26
CH-8008 Zürich
Tel.: (01) 47 04 80

AFCAT/AICAT/STK Symposium on

Chemical Thermodynamics, Calorimetry, and Thermal Analysis

Basel, 10–14 September 1989

The Symposium on Chemical Thermodynamics, Calorimetry, and Thermal Analysis is being organized as a joint annual meeting of the learned Societies from France, Italy, and Switzerland: AFCAT, AICAT, STK.

The intention of the Symposium is to assemble scientists working in the fields of Thermal Analysis, Calorimetry, and Applied Chemical Thermodynamics. The Conference aims in promoting the understanding of theoretical and experimental work within the different fields of Chemical Thermodynamics and Kinetics applied to Chemistry, Catalysis, Reactivity of Solids, Materials Science and Polymers, New Materials, Thermochemistry and Chemistry in Solutions. An exchange of information on specialized subjects is anticipated by a scientific programme offering Award Lectures, Plenary Lectures, Key Communications, Short Communications, and Poster Sessions. Round Table Discussions on selected topics shall provide the possibilities of mutual exchange of scientific information, and Workshops are planned as forum for the presentation and discussion of new ideas in the outlined fields.

Scientific Programme

Awards will be presented by the AFCAT as well as by the STK.
– The «Prix Calvet» by AFCAT will be given to *Patrick Picker* from Quebec, Canada.
– The STK-Award for «Applied Chemical Thermodynamics» will be given in common to *Attilo Cesàro*,

Università di Trieste, and *Vittorio Crescenzi*, Università di Roma.

Plenary Lectures are assigned to the following sections:

(I) Materials Science, New Materials, and Polymers
H. J. Güntherodt, Universität Basel
«Trends in Material Sciences»
J. Davidovits, Geopolymer Institute, Saint-Quentin
«Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials»
H. Möhler et al., Fachhochschule Würzburg
«Thermal Analysis for Plastics and Rubber Engineering»
B. Fubini, Università di Torino
«Characterization of Inorganic Solids as Fine Powders by Adsorption Calorimetry»

(II) Biothermodynamics
E. Gnaiger, Universität Innsbruck
«Mitrochondrial Bioenergetics, Non-Equilibrium Thermodynamic or Kinetic Control of Chemical Flux?»

(III) Chemistry in Solutions
J.-P. Grolier, Université B. Pascal de Clermont-Ferrand
«What is New in Calorimetry and Thermodynamics of Non-Electrolyte Mixtures?»

(IV) Organic Chemistry and Instrumentation
J. Furrer, Sandoz AG, Basel
«Reaction Calorimetry and Thermostability of Products in Process Safety: The Study of a Diazotation»

(V) DSC-Instrumentation
W. Hemminger, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig
«Basic Principles and Characteristics of DSC»

Key Communications on specific topics will be selected within each of the program sections by the members of the Organizing Committee as well as with the support of the Scientific Advisory Board.

Round Table Discussions
«Thermoanalytical Characterization of Heterogeneous and/or Catalytic Processes»
Chairmen: *H. R. Oswald, P. Gravelle, A. Reller*
«Applied Biothermodynamics»
Chairmen: *E. Gnaiger, G. Barone*
«Thermodynamic Data of Organic Compounds: Determination and Applications»
Chairmen: *J. P. Grolier, G. Della Gatta, E. Marti*
«The Greenhouse Effect: A Challenge for Science»
Chairmen: *A. Reller, E. Marti*

Manufacturers will exhibit instruments used in the fields of Thermal Analysis, Calorimetry, and Applied Chemical Thermodynamics.

Information and/or Registration:
● Dr. E. Marti
Ciba-Geigy Ltd.
CH–4002 Basel
Tel.: (061) 696 53 48

Preis-Ausschreibungen

Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1989

Der mit sFr. 5000.– dotierte Preis wird im Frühjahr 1990 für eine hervorragende Arbeit auf dem Gebiete der *Chemie einschliesslich Biochemie und Chemie-Ingenieurwesen* vergeben. Es werden persönliche Bewerbungen sowie auch Vorschläge von Dritten berücksichtigt, die bis spätestens 31. Oktober 1989 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, Universitätstrasse 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.

Preis-Verleihungen

John-Eggert-Preis 1989

Am 22. Juni 1989 fand an der ETH Zürich die Übergabe des John-Eggert-Preises statt.

Der Preisträger, Dr. *Alois Renn*, wurde ausgezeichnet für seine Arbeiten über holographisches Lochbrennen, eine mögliche Methode zur Informationsspeicherung höchster Speicherdichte. Diese Arbeiten wurden unter der Leitung von Prof. Dr. *U. Wild* am Physikalisch-chemischen Institut der ETH Zürich ausgeführt.

Personalia

Geburtstage

Peter Baertschi, Dr. sc. nat., Privatdozent für Physikalische Chemie an der Universität Basel, feiert am 15.07.89 den 70. Geburtstag.

Paul Frei, Chemiker HTL, Calgary, Alberta (Canada), Mitglied des SChV, feiert am 21.08.89 den 65. Geburtstag.

Franz Grün, Dr. phil., em. a.o. Prof. für Physikalische Chemie an der Universität Basel, Mitglied des SChV, feiert am 31.08.89 den 75. Geburtstag.

Dieter Hellhammer, Dr. phil. nat., Berlin, Mitglied des SChV, feiert am 18.08.89 den 65. Geburtstag.

Charles Jefford, Dr., Prof. für Organische Chemie an der Université de Genève, feiert am 29.07.89 den 60. Geburtstag.

Kurt Kestenholz, Dr. phil., St. Gallen, Mitglied des SChV, feiert am 03.08.89 den 75. Geburtstag.

Werner Meier, Dr. sc. nat., Bottmingen, Mitglied des SChV, feiert am 31.07.89 den 65. Geburtstag.

Günther Ohloff, Dr. rer. nat., Forschungsdirektor Firmenich SA, Genève, Mitglied des SChV, feiert am 21.07.89 den 65. Geburtstag.

Helmut Ringsdorf, Dr. rer. nat., Prof. für Organische und Makromolekulare Chemie an der Universität Mainz, Mitglied des Advisory Boards der CHIMIA, feiert am 30.07.89 den 60. Geburtstag.

Christoph Rüchardt, Dr. rer. nat., Prof. für Organische Chemie an der Universität Freiburg im Breisgau und zur Zeit deren Rektor, Mitglied des SChV, feiert am 10.08.89 den 60. Geburtstag.

Gottfried Schäppi, Dr. Ing. Chem., Rüschlikon, Mitglied des SChV, feiert am 10.09.89 den 70. Geburtstag.

Hans Siegrist, Dr. sc. nat., Ipsach, Mitglied des SChV, feiert am 12.07.89 den 75. Geburtstag.

Willy Steinemann, Dr. phil., Sigriswil, Mitglied des SChV, feiert am 04.09.89 den 80. Geburtstag.

Gerhard Wirth, Chemiker HTL, Dietikon, Mitglied des SChV, feiert am 15.08.89 den 60. Geburtstag.

Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

New Chemical Industry Market Study

Brandon Associates, a publisher of specialized titles to the chemical industry, in June announced the publication of a 270 page volume entitled, *Opportunities in Specialty and Fine Chemicals*. This comprehensive market study contains over 500 specifically-identified business opportunities for specialty organic and inorganic fine chemicals in the United States of America. Chemicals identified in this study represent a defined market opportunity for a new-entry supplier.

In *Opportunities in Specialty and Fine Chemicals*, each compound is selected based on the following criteria: priced over $1 per pound; annual sales greater than $150000; two or fewer U.S. producers. Two-thirds of the studied chemicals have import volume estimates showing that a definite and unfilled business opportunity exists for a domestic producer. European and Japanese producers are identified for each and the chemicals are cross-indexed according to application, functional group, Chemical Abstract Service (CAS) number, and by names and synonyms.

Opportunities in Specialty and Fine Chemicals is particularly useful for people in business and commercial development, marketing, market research, new product development, and researchers in the chemical industry for identifying business opportunities in the $15 billion specialty fine chemicals market. A wide variety of chemicals are profiled – over 80 cyclic amines, 60 phenolic compounds, 36 acyclic amines, 40 aromatic halides, 20 nitro-ring compounds, and many, many more.

Opportunities in Specialty and Fine Chemicals, from Brandon Associates, is 270 pages and costs $450 postpaid. Foreign orders cost $470 postpaid, payment with order. ISBN: 0-927230-01-3. Library of Congress Catalog No. 89-91047.

▶ Brandon Associates, P.O. Box 1244, Merrimack, NH03054 (USA), Tel.: (603) 424-2035.

Leserdienst 51

Konzentrationsmessung von NO und NO_2 im ppt-Bereich

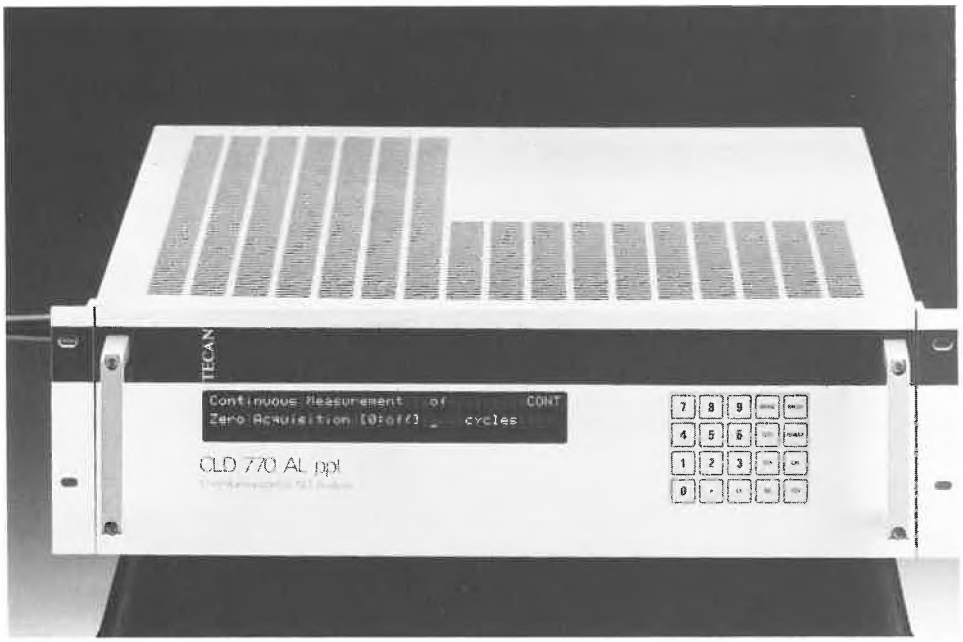
Lufthygienische Untersuchungen von sehr kleinen NO- und NO_2-Konzentrationen sind mit den heute gebräuchlichen Analysatoren nicht möglich. Konzentrationen wie sie bei der Erforschung der Troposphäre auftreten erfordern Messgeräte, die ca. 100- bis 1000mal empfindlicher sind.

Soeben wurde das erste Gerät auf den Markt gebracht, das eine Erfassungsgrenze von 10 ppt (part per trillion = 1 Teil in 10^{12} Teilen) hat. Unter der Modellbezeichnung Tecan CLD 770 AL ppt wird damit ein

taugliches Instrument für die Messung von kleinsten Konzentrationen angeboten.

Zweifellos kommt heute den Stickstoffoxiden in der Luftüberwachung allererste Priorität zu, weil man hier noch am weitesten von den angestrebten Emissionswerten weg ist. Durch die ständigen Grenzwertüberschreitungen an den Mess-Stationen, die schon im Spurenbereich manifeste Schädlichkeit und die Rolle des NO/NO_2-Gleichgewichts bei der photochemischen Bildung von Smog ist dieser Schadstoff in den Brennpunkt umweltpolitischer Auseinandersetzungen geraten. SO_2, welches früher die Indikatorrolle spielte, ist dank umsichtiger Massnahmen im Abnehmen begriffen, während für NO_x trotz allerlei behördlicher Reglementierung weltweit noch eine bedeutende Zunahme prognostiziert werden muss. Es ist deshalb kaum erstaunlich, dass allein in der Schweiz etwa 100 Stickoxidanalysatoren in kontinuierlichem Betrieb arbeiten, um Messdaten als Grundlage für die behördliche Praxis und die wissenschaftliche Forschung zu liefern.

Die zuverlässigste und beste Technik für die Stickstoffoxidmessung ist das Chemilumineszenz-Detektionsverfahren (CLD). Hierbei wird in einer Reaktionskammer NO-haltiges Probengas mit Ozon vermischt. Nebst der Reaktion $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ werden, bedingt durch den Übergang in einen tieferen Energiezustand, einige Lichtquanten emittiert, die sich photometrisch registrieren lassen. NO_2 wird nach der gleichen Methode gemessen. Um dies zu ermöglichen, wird das Probengas vor der Messung durch einen Konverter geleitet, welcher NO_2 in NO umwandelt. Auf diese Weise werden heute praktisch alle lufthygienischen NO_x-Messungen durchgeführt. Die Methode ist linear, stabil und arbeitet kontinuierlich mit wenig Wartungsaufwand. Die Erfassungsgrenze liegt bei einigen ppb (part per billion = 1 Teil in 10^9 Teilen).



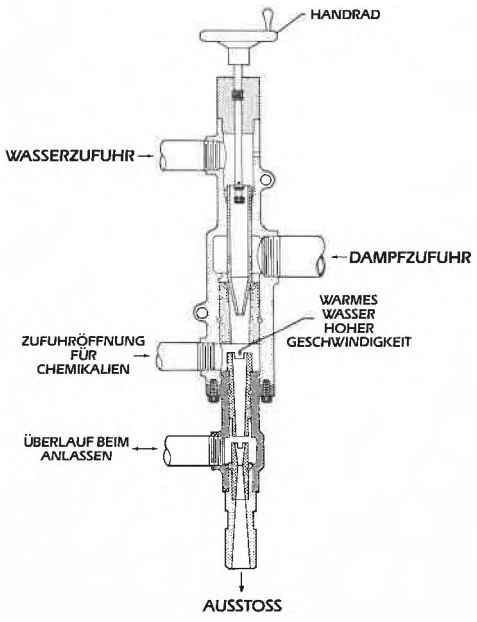
Mit dem Erscheinen des neuen NO/NO_2-Messkonzepts werden die konventionellen CLD-Geräte nicht etwa überflüssig. In städtischen Verhältnissen, wo ständig sehr hohe Konzentrationen gemessen werden, darf ein Messfehler von einigen ppb getrost toleriert werden. Offensichtlich wird aber nun mit der interferenzfreien CLD-Generation eine korrekte Messung in ländlichen Gebieten und in grösserer Meereshöhe überhaupt erst möglich.

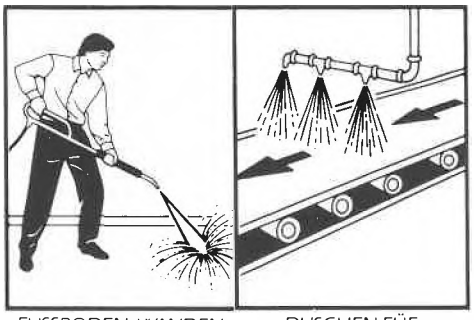
► Tecan AG, Umweltanalytik, CH-8634 Hombrechtikon, Tel.: (055) 41 82 91, Telefax: (055) 42 19 44.

Leserdienst 52

Effiziente Erzeugung von Heisswasser unter Hochdruck für alle CPI-Anwendungen

Das HelioJET™-System für die Bereitung von Heisswasser unter Hochdruck bei einem Durchfluss von 18–378 L/min, hergestellt von Helios Research Corporation in USA, wurde von World Alliances Corporation auf dem europäischen Markt eingeführt. Das Herz dieses Systems ist der patentierte HelioPAC™, ein Druckverstärker und Kondensator, der eine fast hundertprozentige Nutzleistung ergibt und ohne elektrische Motoren, mechanische Pumpen, konventionelle Wärmeaustauscher oder bewegte Teile auskommt. Kaltes Wasser und Dampf aus dem internen Dampfnetz werden im HelioPAC gemischt, um Heisswasser mit einem Ausgangsdruck zu erhalten, der vier- bis sechsmal höher ist als der Eingangsdampfdruck – z. B. kann bei einem Dampfdruck von 7 bar und einem Wasserdruck von 4 bar Abflusswasser mit einem Druck von 35 bar und einer Temperatur bis 100°C erzeugt werden.





Eine detaillierte Anleitung erleichtert die Auswahl des passenden HelioJET-Systems und der sehr variablen Ausrüstung. Im übrigen braucht man in vielen Fällen weniger Lösemittel sowie Reinigungsschritte. Wasser und Energie werden gespart, Reaktoren, Lagertanks und Transportfässer können schneller gereinigt werden. Jeder HelioPAC ist mit einer Zuführung für Chemikalien oder Detergentien ausgestattet, welche mittels Vakuum eingebracht werden.

► World Alliances Corporation Europe C.V., J. Duponlaan 28, B-8270 Ichtegem (Belgien), Tel.: (0032 51) 58 99 09, Telefax: (0032 51) 58 99 26.

Leserdienst 53

Kältethermostate der gehobenen Leistungsklasse für den Bereich von −90 ... 100 °C

Diese Geräte, die mit wasser- oder luftgekühlten Kältemaschinen ausgerüstet sind, erlauben ein exaktes Thermostatisieren über den gesamten Bereich. Kein unnötiger Energieverbrauch aufgrund ausgeklügelter Proportionalkühlung. Eine kräftige Umwälzpumpe sorgt für ausreichende Durchmischung der Badflüssigkeit und genügend Förderstrom, um an extern angeschlossenen Verbrauchern die Sollwertvorgabe einzuhalten. Mit einem Externregler-Einschub kann die Temperaturregelung vom Verbraucher aus vorgenommen werden. Die Temperatur wird über ein Digitalschaltwerk eingestellt und über ein grünes LED angezeigt. Je nach Gerätetyp steht eine effektive Kälteleistung von 1.7 bis 6.0 kW bei 20 °C zur Verfügung. Übertemperatur- und Niveauschutz nach DIN 12879, Sicherheitsklasse 3, dazu eine Niveauanzeige.

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

Leserdienst 54

CIM auch in der Verfahrensindustrie

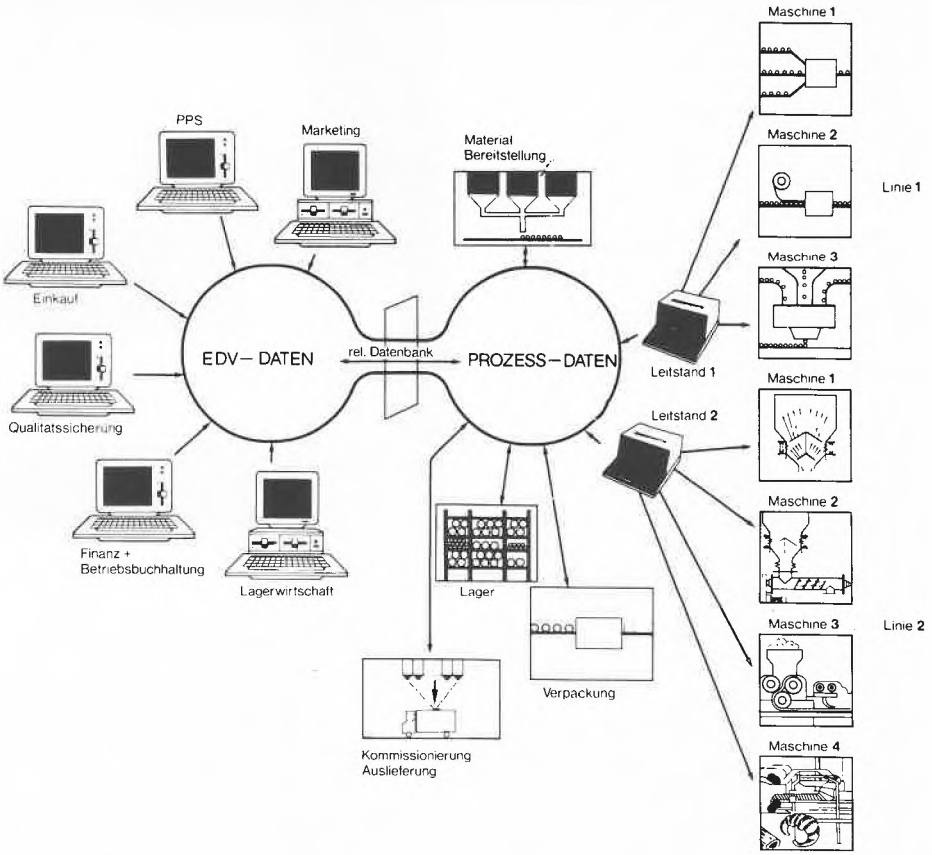
Was für Automobil- und Maschinenbauer bereits als «state of the art» gilt, wird nun in der Nahrungsmittel- und Chemieproduktion immer mehr gefordert. Auch hier gilt es, die verschiedenen «Prozesswelten» mit den «EDV-Welten» zu verbinden. Eine datenmässige Integration aller an einer Produktion beteiligten Stellen ist gefordert. Für diese komplexe Aufgabenstellung gibt es keine Schubladenlösungen. Bircher AG hat aber Anregungen und richtungweisende Konzepte, die *produkte- und lieferantenunabhängige* Wege aufzeigen.

Vor allem im Hinblick auf künftige Investitionen gilt es, bestimmte Richtlinien bezüglich Schnittstellen und Datenformate frühzeitig innerhalb eines Gesamtkonzeptes zu kreieren. Die Systemtechniker von Bircher haben CIM-Konzepte zusammen mit namhaften Firmen aus dem Bereich der Nahrungsmittel und Chemie erarbeitet und realisiert.

▶ Bircher AG, Systemtechnik, CH–8222 Beringen, Tel.: (053) 36 11 11, Telefax: (053) 35 29 53.

Leserdienst 55

Integration aller Unternehmensbereiche



Thermocoax-Mantelheizleiter lösen viele Heizaufgaben

Aus der Temperaturmesstechnik sind die vielseitigen Vorteile der Mantelthermoelemente bekannt. Die Thermocoax-Mantelheizleiter von Philips basieren darauf und weisen sehr nützliche Eigenschaften wie Flexibilität, Konstanz gegen aggressive Medien, Unempfindlichkeit gegen Drücke oder Vakuum und kleinste Biegeradien auf.

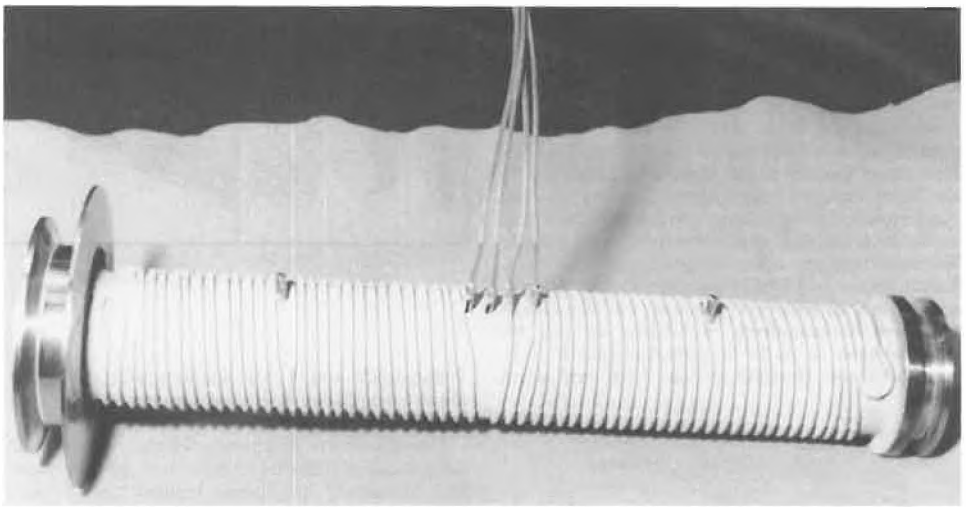
Thermocoax-Mantelheizleiter bestehen aus einem elektrischen Widerstands-Draht, eingebettet in hochkomprimiertes Magnesiumoxid und von einem Metallmantel umgeben. Die hochohmige Isolierung der Heizader zum Mantel ermöglicht Betriebsspannungen bis 220 V und Leistungen im Bereich von 1000 W/m (Heizbereich bis 1000 °C).

Die Art und Weise wie der Heizleiter auf dem Heizobjekt befestigt wird, ist mitbestimmend für die Lebensdauer des Heizleiters, besonders im hohen Temperaturbereich. Der Heizleiter wird provisorisch auf dem Werkstück befestigt und mit Metallspray überzogen. Dieses Metallspray-Verfahren gewährleistet einen absoluten Wärmeübergang ohne Lufteinschlüsse und einen guten zusätzlichen Schutz für den Heizleiter. Die Schichtstärke richtet sich nach dem Anwendungsfall. Das Werkstück kann anschliessend weiter bearbeitet werden.

Das Sortiment bietet ein- und zweiadrige Heizleiter mit kalten Enden sowie Thermoelemente mit Temperaturbereich von −270 bis 2200 °C.

▶ Philips AG, Postfach, CH–8027 Zürich, Tel.: (01) 488 24 04.

Leserdienst 56



Additive für die Lack-, Farben- und Druckfarbenindustrie

Ein im plakativen Kalenderstil (Format 31 × 42 cm) gestaltetes Nachschlagewerk «Additive für die Lack-, Farben- und Druckfarbenindustrie» wurde von Plüss-Staufer herausgegeben. 33 Hilfsstoffgruppen – von Antiabsetzmitteln über Fungizide und Siccative bis hin zu Viskositätskorrigentien – können auf unkomplizierte Art nachgeschlagen werden. Die Benutzer erhalten dabei Auskunft über Herstellerfirma, Produktnamen, Lieferform, chemische Zusammensetzung und Giftklassen sowie ergänzende Angaben über die Einsatzmöglichkeiten. Der «Additive-Kalender» kann von interessierten Fachleuten kostenlos bezogen werden.

▶ Plüss-Staufer AG, CH–4665 Oftringen, Tel.: (062) 99 11 11, Telefax: (062) 99 20 77.

Leserdienst 57

Neue BASF-Broschüre: «Eisenpentacarbonyl»

Eine neue Druckschrift über Pentacarbonyleisen soll dazu beitragen, Chemikern und Ingenieuren den sicheren Umgang mit dieser Chemikalie zu erleichtern. Die BASF ist weltweit mit 9000 Jahrestonnen der grösste Produzent von $Fe(CO)_5$, das überwiegend zur Herstellung von Carbonyleisenpulver und hochreinem Eisenoxid verwendet wird.

Neben technischen Details wie physikalische Daten, Brandverhalten, Toxizität, Analysenangaben und Transportbestimmungen enthält die Broschüre schwerpunktmässig ausführliche Informationen über die sichere Handhabung von Pentacarbonyleisen. Dabei werden unter anderem sowohl Hinweise für die apparative Ausstattung von Laboratorium und Technikum als auch für die sichere Entsorgung von Rückständen gegeben. Die Druckschrift enthält ausserdem detaillierte Anweisungen für einen eventuellen Schadensfall.

Die Broschüre in englischer Sprache kann bestellt werden bei:

▶ BASF (Schweiz) AG, PR-Abteilung, Postfach 99, CH–8820 Wädenswil/Au, Tel.: (01) 781 91 11, Telefax: (01) 781 93 88.

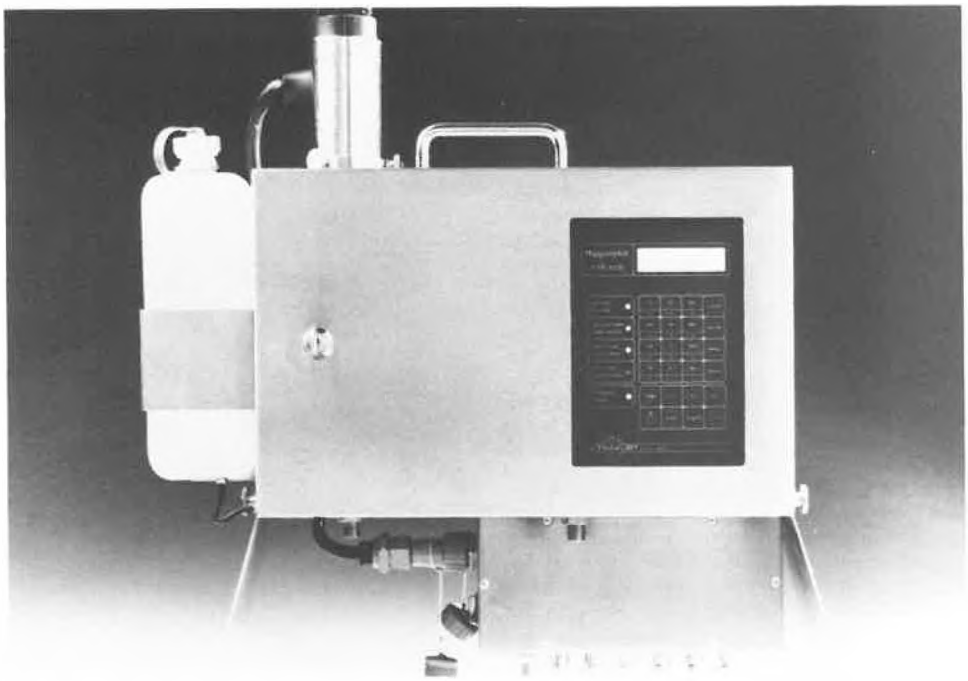
Leserdienst 58

Luftfeuchte-Messen unter schwierigsten Bedingungen

Relativ einfach ist es, die Luftfeuchte bei Raumbedingungen zu messen. Schwieriger wird es jedoch bereits, wenn die Feuchte bei Temperaturen bis zu 100 °C und bei verschmutzter Atmosphäre gemessen werden muss. Wie aber Feuchte messen, wenn die Temperaturen über 100 °C betragen und die Atmosphäre nicht nur mit Staub, sondern auch z. B. mit ölhaltigen Stoffen

verunreinigt ist? Speziell hierfür wurde HYGROPHIL-h (DBP) entwickelt. Gemessen wird nach dem psychrometrischen Prall-Strahl-Prinzip, das einfach zu kontrollieren und sehr genau ist, so dass es auch als Referenzmethode für andere Messverfahren verwendet wird (Nachteile des Psychrometers wie Verschmutzen des Dochts bei verschmutzter Atmosphäre, Schwierigkeiten mit der Befeuchtung des Nass-Fühlers bei stationärem Einsatz sowie Beschränkung auf Temperaturen unter 100 °C werden durch das Prall-Strahl-Prinzip eliminiert). Die Vielseitigkeit dieses genauen, robusten und schnell ansprechenden Messprinzips wird durch die mikroprozessor-gesteuerte Auswertelektronik gewährleistet.

Egal wie hoch die Temperatur, wie hoch die Luftfeuchte, wie verschmutzt oder aggressiv das zu untersuchende Medium ist, mittels HYGROPHIL-h lassen sich die relative Luftfeuchte, die spezifische Feuchte, Enthalpie, aktueller Dampfdruck, Sättigungsdefizit, Absolutdruck sowie drei Temperaturwerte bestimmen. Das einfach zu bedienende, in einem Edelstahlgehäuse eingebaute, wartungsfrei arbeitende Gerät (und die zugehörige Software) besorgt nicht nur die Berechnung und Auswertung der gewünschten Daten, sondern überwacht sich selbst, meldet eventuelle Störungen und gibt klar verständliche Anweisungen zur Störfallbehebung. Seine Leistungsfähigkeit kann wohl kaum deutlicher unter Beweis gestellt werden, als dass es sich an Industrieschornsteinen bei hohen Temperaturen, extrem verschmutzten und schadstoffhaltigen Abgasen zur Ermittlung der Abluftfeuchte bewährt hat.



► Schubarth + Co AG, Lange Gasse 90, CH-4002 Basel, Tel.: (061) 23 84 84, Telefax: (061) 23 72 40.

Leserdienst 59

Bis zu 450 Fässer pro Stunde ...

...stellt ROBO-DRUM III vollautomatisch in die Fasswasch-Anlage. Verschiedene Typen dieses Roboters sind in vielen europäischen Ländern im täglichen Einsatz. Die ROBO-DRUMs sind mit einer hochmodernen Mikroprozessor-Steuerung ausgerüstet, welche das präzise Positionieren des 2″-Spundlochs von Spundfässern besorgt und Fehlfunktionen der Maschine bei unrichtig aufgesetzten Fässern und auch bei Nachlässigkeit des Personals (z. B. wenn der Spund-Deckel nicht entfernt wurde) verhindert.

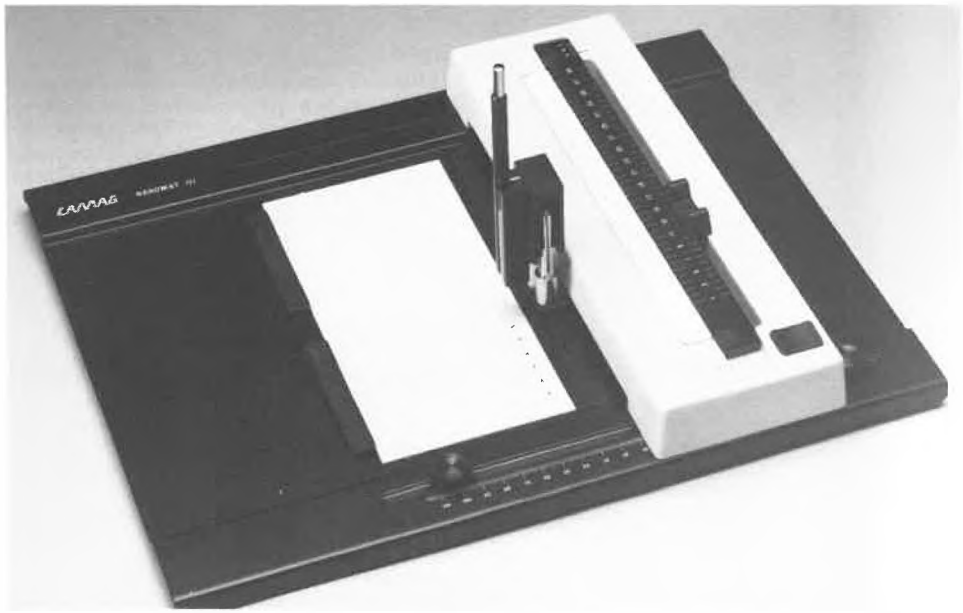
Optimale Leistungen erreicht ROBO-DRUM in Verbindung mit Innenreinigungsanlagen vom Typ IRA-L. Die grosse konstruktive Flexibilität des Systems erlaubt aber auch die Nachrüstung bestehender Anlagen.

► PROSE AG, Productions & Systems Engineering, Rheinfallstrasse 13, CH-8212 Neuhausen am Rheinfall, Tel.: (053) 22 53 77, Telefax: (053) 22 45 80.

Leserdienst 60

DC-Probenauftragegerät Camag Nanomat III

Unter dem Namen Nanomat II kam vor fünf Jahren ein Probenauftragegerät für die Dünnschicht-Chromatographie auf den Markt. Dieses *netzunabhängige* Gerät zeichnet sich durch einfache, sichere Handhabung aus. Manuelles Probenauftragen mit Wegwerfkapillaren wird somit auch für Ungeübte leicht kontrollierbar. Die Verbesserungen beim Nanomat III – präzise Führung des Auftragekopfs und exakte Probenabstände – machen das Gerät tauglich für instrumentelle quantitative Dünnschicht-Chromatographie. Zusätzliche Verbesserungen dienen vor allem der Auftragung für *doppelseitige* Entwicklung in der Horizontal-Entwicklungskammer. Das bereits zum Nanomat II angebotene Zubehör kann uneingeschränkt für den Nanomat III verwendet werden.



► CAMAG, Chemieerzeugnisse und Adsorptionstechnik AG, Sonnenmattstrasse 11, CH-4132 Muttenz, Tel.: (061) 61 34 34, Telefax: (061) 61 07 02.

Leserdienst 61

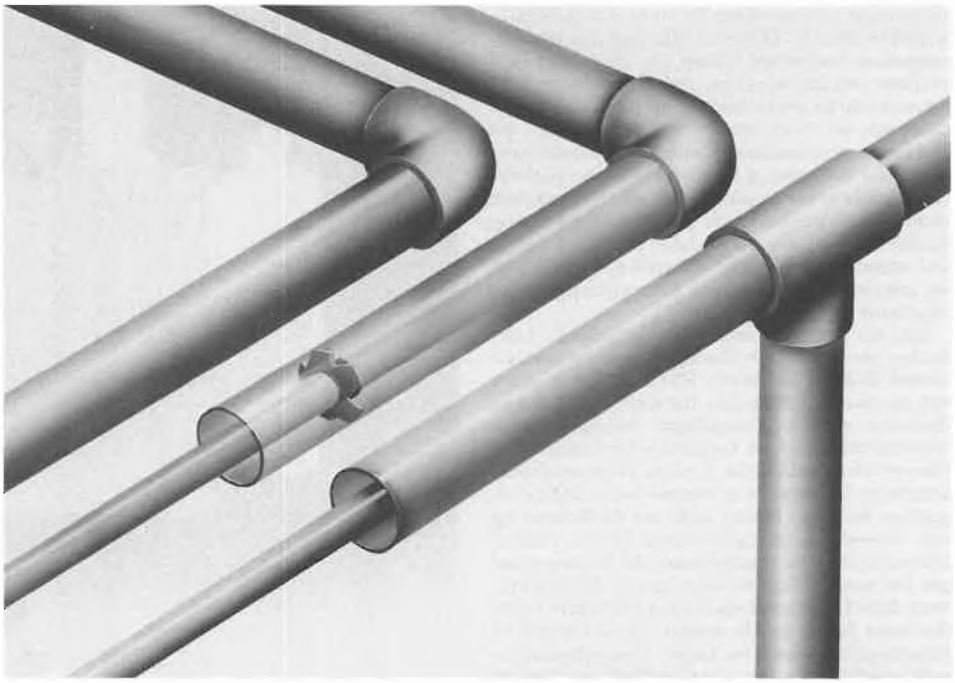
Doppelrohrleitungssystem sichert den Transport umweltgefährdender Flüssigkeiten

Für innerbetriebliche, dem Transport wassergefährdender Flüssigkeiten dienende Rohrleitungen bestehen seit kurzer Zeit gesetzliche Sicherheitsvorschriften. Diese Bestimmungen zur Vermeidung von Umweltschäden bei Rohrdefekten lassen sich mit dem KT-Doppelrohrleitungssystem der KT Kunststofftechnik GmbH (Troisdorf), eines Unternehmens der Schott-Gruppe, funktionssicher und durch einfache Montage erfüllen: zum Beispiel bei den Rohrzentrierstücken, die das Innenrohr im Aussenrohr führen, und bei den Festpunktbaueinheiten, die eine formschlüssige Verbindung vom Innenrohr über das Aussenrohr zur Halterung herstellen. Die gesetzlich geforderte Lecksonde mit Prüfzeichen gibt bei Flüssigkeitsaustritt aus dem Innenrohr Alarm und sorgt über einen Relaisschalter für die Unterbrechung der Förderung.

Das KT-Doppelrohrleitungssystem steht als Baukastensystem mit DIN-gerechten Rohren und Fittings und speziell für diese Anwendung entwickelten und gefertigten Sonderteilen zur Verfügung. Es bietet darüber hinaus den Vorteil einer Anpassung an zukünftige mögliche Gesetzesänderungen.

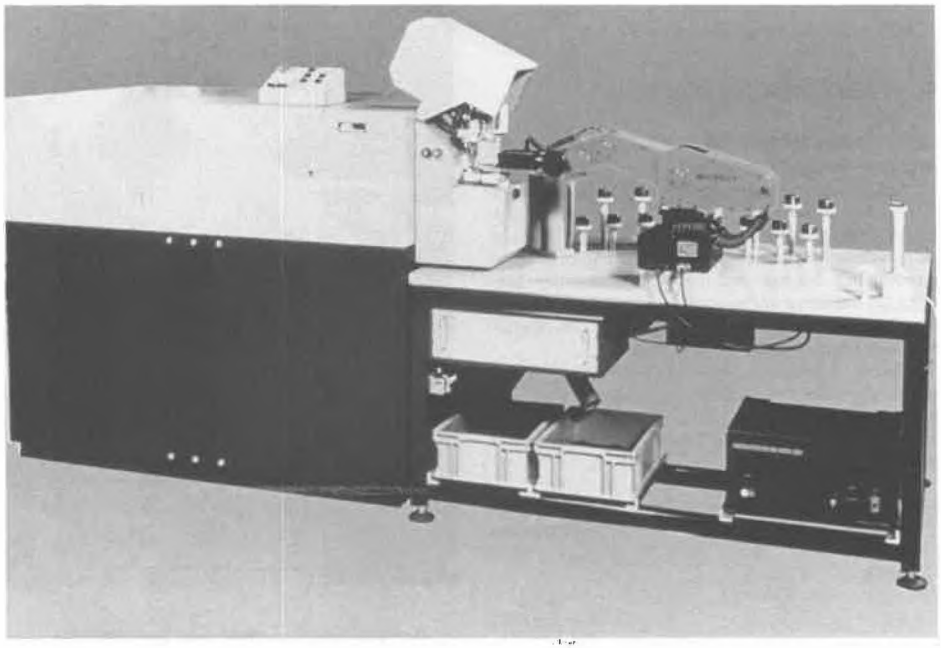
▶ Schott Schleiffer AG, Bahnhofstrasse 48, CH–4132 Muttenz, Tel.: (061) 61 15 00, Telefax: (061) 61 16 76.

Leserdienst 62



Ein automatisches Probenzufuhrsystem, das an ein Hochleistungs-Emissionsspektrometer angeschlossen ist

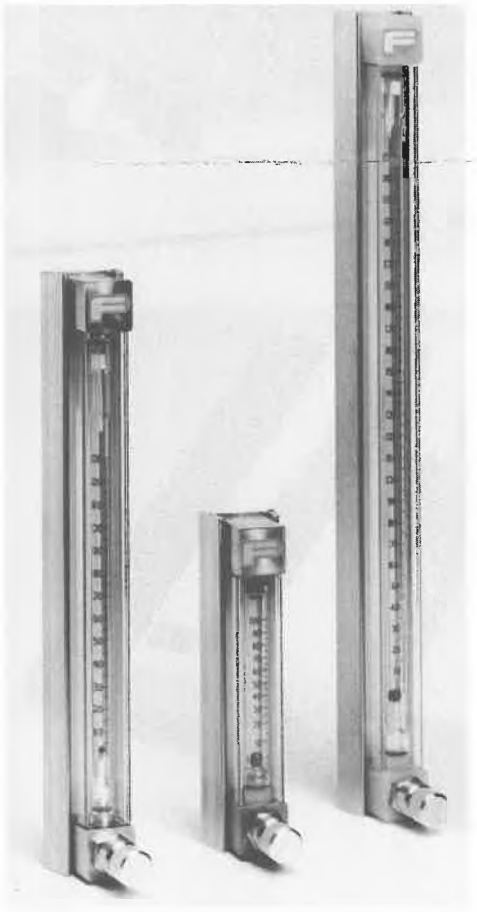
Als Erweiterung des optischen Emissionsspektrometers mit erhöhter Leistung für Metallanalysen gibt es jetzt das automatische Probenzufuhrsystem SMS-100, das mit einem neuen Hochleistungs-Industrieroboter ausgerüstet ist. Der Roboter führt die Analysen der Proben, die direkt von der automatischen Probenvorbereitungsmaschine kommen, ohne Beaufsichtigung durch. Pro Stunde können bis zu 48 Proben analysiert



werden. Nach der Analyse im ARL-Metallanalysator 3460 legt der Roboter die Proben – entsprechend zuvor gewählter Kundenkriterien – in Behältern ab. Kontrollproben ermöglichen eine Überprüfung der Leistung des Geräts und eine automatische Nacheichung. Für den Metallanalysator 3460 wurde die verstärkte Anregung HIREP II entwickelt, die folgende Vorteile bietet: niedrige Spuren-Analyse, optimale Geschwindigkeit und Präzision der Analyse, verbesserte Genauigkeit.

▶ ARL Applied Research Laboratories SA, En Vallaire, CH–1024 Ecublens, Tel.: (021) 691 15 15, Telefax: (021) 691 15 31.

Leserdienst 63



Durchflussmesser im Baukastensystem

Schwebekörper-Durchflussmesser sind zuverlässige und kostengünstige Instrumente zur Messung, Überwachung und Dosierung von Flüssigkeiten oder Gasdurchflüssen. Eine Modellreihe im Baukastensystem ermöglicht Kombinationen für jeden Anwendungsfall. Zur Auswahl stehen:

- Materialien: Glas, Kunststoff, Messing, Niro;
- Durchflussbereiche: von 0.5 bis 2000 cm^3/min Wasser bzw. 50 bis 50 000 Ncm^3/min Luft;
- Genauigkeit: Klasse 1.6 bis 6 VDE/VDI;
- Baulängen: 112 bis 286 mm;
- Montage: Rohrleitungsmontage, Wandmontage, Tafelein- oder aufbau;
- Ausführung mit oder ohne: Nadelventil, Differenzdruckregler, Grenzwertgeber, Laborstativ, Schlauchnippeln.

▶ Kundert Ing. Zürich AG für Verfahrenstechnik + Automation, Badenerstrasse 808, CH–8048 Zürich, Tel.: (01) 62 33 13, Telefax: (01) 432 88 09.

Leserdienst 64

Chimia 43 (1989) 194
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Long-Range R&D Opportunities for Renewable Energy – Foreword

Sergio Garribba*

Sergio Garribba: Born 1939 in Milano, Italy. Received his M.S. degree from University of California, Berkeley and Dr. Eng. degree from Politecnico di Milano, Italy, where he became professor of nuclear power engineering. Associate Director of the Institute of Energy Economics, Milano from 1975 through 1985. Special Advisor for industrial restructuring and policy to the Italian Minister of Industry. Member of energy and environmental committees in the European Communities. Co-founder of capital venture companies and Chief Executive Officer. At present Director of Energy R&D and Technology Applications in the International Energy Agency (IEA).

This special issue of CHIMIA contains the Proceedings of the Workshop on Long-Range Research and Development Opportunities for Renewable Energy, held in Charmey, Switzerland, from 6th through 9th September 1988.

Renewable energy sources have long been recognized for their possible role in improving energy security and replacing imported oil or fuels in scarce supply. The established R&D initiatives of IEA Member countries and international collaboration brought to maturity several technological options during the last decade or so. In other cases, further breakthroughs are expected as well as improvements and progress in existing technology. The long-term prospects of renewable energy sources, however, seem to have been gradually changing and expanding over time. In recent years, emphasis has been shifting towards environmental issues and the necessity to preserve the global ecological balance. As a consequence, new solutions and thinking would be required.

Given this evolving context, the purpose of the event was twofold, first, to provide a forum and means for discussing new concepts and directions for future R&D programmes in the area of renewable energy sources. A second aim was to gain insight into unconventional ideas and innovations that may contribute to a more extensive use of renewable energy technology.

The Workshop was hosted and organized by the Federal Government of Switzerland and the Paul Scherrer Institut with the sponsorship of the International Energy Agency (IEA), its Committee on Energy Research and Development, and the Working Party on Renewable Energy Technologies. More than forty international experts participated and several gave outstanding contributions. Three introductory lectures on electricity generation, solar driven chemistry, materials and processes helped to frame problems and to organize subsequent brainstorming sessions. Group discussions then led to identification of subject areas of interest, R&D priorities, possibilities for international cooperation, definition of synergisms. A key element to the success of the Workshop was the selection of the participants. There was clear recognition that the development of renewable energy systems requires convergent effort, cross-cutting expertise, and creativity. Participants represented a wide variety of backgrounds ranging from R&D management, to national energy planning, utility operation, biotechnology, chemistry, materials science, equipment manufacturing.

These proceedings reflect the unique atmosphere of the event. Clearly, the opinions expressed in the individual contributed papers, summaries, and documents may not represent the views of the IEA or governments of its Member countries, but the material presented appears to provide forward-looking views and disclose new horizons. Quite a few of the proposals are challenging and worth considering in future work. The results achieved by Workshop organizers, in particular the dedication shown by Dr. *Paul Kesselring*, must be commended. The location selected for the event and the warm hospitality offered by the Federal Government of Switzerland added to the success of the meeting. Another advance in energy R&D and international collaboration was accomplished.

* *Correspondence:* Prof. Dr. S. Garribba
Director IEA Office of Energy Research, Development and Technology Applications
2, rue André-Pascal
F–75775 Paris Cedex 16
(France)

International Energy Agency

The International Energy Agency (IEA), located in Paris, France, is an autonomous body which was established in November 1974 within the framework of the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) to implement an International Energy Program. It carries out a comprehensive programme of energy co-operation among twenty-one) of the OECD's twenty-four Member countries. The basic aims of IEA are:*

- *co-operation among IEA Participating Countries to reduce excessive dependence on oil through energy conservation, development of alternative energy sources, and energy research and development;*
- *an information system on the international oil market as well as consultation with oil companies;*
- *co-operation with oil producing and other oil consuming countries with a view to developing a stable international energy trade as well as the rational management and use of world energy resources in the interest of all countries;*
- *a plan to prepare Participating Countries against the risk of a major disruption of oil supplies and to share available oil in the event of an emergency.*

*) *IEA Member countries: Australia, Austria, Belgium, Canada, Denmark, Germany (FRG), Greece, Ireland, Italy, Japan, Luxembourg, Netherlands, New Zealand, Norway, Portugal, Spain, Sweden, Switzerland, Turkey, United Kingdom, United States of America.*

CHIMIA 43 (1989) Nr. 7–8 (Juli–August)

Chimia 43 (1989) 195–208
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Final Report on the Charmey Workshop (Part I):

General Introduction

History

Gerhard Schriber*

In the autumn 1986 meeting of the IEA Renewable Energy Working Party the USA delegate – Dr. *F.H. Morse* – proposed to hold a workshop on new research opportunities. It should concentrate on a long-range strategy and bring together renowned scientists from different fields to discuss the opportunities they see for innovative future concepts.

The proposition was well received by the Working Party and at the spring meeting 1987, I could announce the willingness of the Swiss Government to host such a meeting. An Organizing Committee – *P. Kesselring*, Paul Scherrer Institut, Villigen-PSI (CH), Chairman; *M. Becker*, DLR, Köln (FRG); *H. Larsen*, Risø National Laboratory, Roskilde (DK); *F.H. Morse*, U.S. Department of Energy, Washington (USA); *G. Schriber*, Federal Office of Energy (BEW), Bern (CH); *R. van der Wart*, PEO, Utrecht (NL) – elaborated a workshop concept which was accepted by the Renewable Energy Working Party in autumn 1987. Most of the countries in this Working Party agreed to send participants to the planned meeting. Also, the Organizing Committee suggested to organize national premeetings. Canada, Germany (FRG), the USA, and Switzerland followed this proposal to various extent, the Swiss meeting being very modest, the USA meeting being the largest (40 participants, 2 days).

Gerhard Schriber: Born 1944 in Menzingen, Kanton Zug, Switzerland. Ph.D. in physics from Universität Bern. Industry activities in the fields of electrical appliances, machines, and nuclear energy. Since 1978 mainly occupied with renewable energies in the Swiss Federal Office of Energy (BEW) where he became in 1984 head of the Energy Research Section.

Objectives and Goals

Paul Kesselring*

The main objective of the workshop was to explore new approaches and new fields for long-range renewable energy research and development within the IEA Member countries. Most basic ideas in today's renewable energy research date back ten or more years. Progress is made mainly by improvement of efficiencies and materials and by optimization of processes. While obviously important and successful in the short run, this should not be the only mechanism of progress. Additional input of new ideas is highly desirable – if not indispensable – to stimulate long-range energy R&D and to attract qualified scientists and engineers not yet working in the field.

The goals to be aimed at the workshop were set as follows:

- Bring together a group of scientists and engineers from different disciplines, not necessarily already involved in renewable energy R&D, but all considered in their respective countries to be among the top people, most fit to contribute to a positive outcome of the workshop.
- Find some specific new ideas, relevant for the future utilization of renewable energies.
- Identify R&D areas and basic problems that must be dealt with in order to give new opportunities (and renewable energy utilization in general) a fair chance for long-term success.
- Provide the time and an atmosphere favourable to the direct exchange of knowledge and ideas between researchers.

The Importance and Problems of Long-Range R&D

Importance of Long-Range Opportunities

The real importance of renewable energies will become evident in the postfossil era when the *functions* that oil, gas, and coal fulfil today will have to be substituted. Many of them, in particular those connected with the transportation of energy over long distances and the storage of energy over extended times, cannot be taken over easily by the renewable energy technologies developed up to now.

We do have time to look for appropriate solutions – if we are not forced to refrain from the use of fossil energy earlier than anticipated now because of the so-called CO_2 problem. However, we also need this long lead time to develop these long-range options, as can be seen from a discussion of the past and actual situation.

The Present Situation

As we all know, it can easily be shown – e.g. by the example of solar energy which is abundant and of high quality (radiation emitted by a 6000 K surface) – that renewables basically have the potential to contribute significantly to the world's energy supply. Nevertheless, until now a lot of early expectations of the seventies were not met. The origin of this – for many people frustrating – experience can be traced back in most cases to unreasonably high hopes in the past.

If more is promised than what can possibly be achieved in a given time period, then even a technical success is converted into an apparent failure in the eyes of the public. This refers to exaggerated technical as well as economic expectations.

The reasons for wishful thinking are numerous. We will not dig into the subject here. However, we should be careful not to repeat the same mistake with respect to long-term R&D. Most technologies that have the promise to harness the potential of renewables successfully (in particular with respect to the long-term needs described previously), require *scientifically and technically demanding R&D*. This, by the way, does not exclude simple, straightforward applications! We should not underestimate the real technical problems. Thus, there is no reason why progress should be faster for these technologies than for others in the past. And this means really *long lead times*. Nuclear energy needed forty years to cover a few percent of the primary world energy demand. We should not expect more from renewables.

Consequences

The fact of sometimes very long lead times and the necessity to keep expecta-

* For correspondence address, see List of Participants, p. 242.

* The rest of this General Introduction has been written by the same author, see also p. 207 and 233.

tions down to earth has consequences. We mention two of them:

- Concepts currently investigated have to be checked periodically in order to see whether their original promise still holds or whether other, more promising options have come up and should be given higher priority instead. (Review of current concepts and programs.)
- The development of long-lead technologies should be redundant in its early stage and the identification of long-term opportunities should be a continuous (or periodic) process.

To make this plausible by a picture: it would be difficult to recognize those shoots in the underbrush of a wood that will become the big, thick trunks within 50 or more years. However, there is an excess of seeds every year and continuous selection over many years, thus leading to the «final product» in an efficient optimization process.

A similar process seems advisable also for technical developments with long lead times. It allows to make errors on a small scale and to learn from them. This should be more efficent than crash programs on a single line of development which has to be chosen on a poor base of experience. Only if the final product is already fairly well known, «monocultures» («plantations») promise to be more efficient.

In conclusion we repeat that two important consequences of long lead times in renewable energy R&D seem to be the need for

- periodic review of current concepts and programs;
- periodic identification of new long-range opportunities.

The present *workshop* clearly was *an exercise dealing with the second task,* although the information gathered could probably also be useful for the first one. This however would require an evaluation of the material from a completely different point of view.

Selection Criteria, a Serious Difficulty

Concluding this section, a difficulty is pointed out which follows from what has been said previously and which influences very much the character of events like this workshop. It is the lack of knowledge about criteria that characterize genuine long-term opportunities.

In my introductory lecture (p. 207), I tried to speculate on the subject and to stimulate a discussion of the problem during the workshop. It is quite understandable that people preferred to discuss scientific and technical questions. However, the problem exists and is probably worth more detailed consideration.

Workshop Structure and General Experiences

The background of the 43 *participants* representing 12 countries is summarized in Fig. 11.

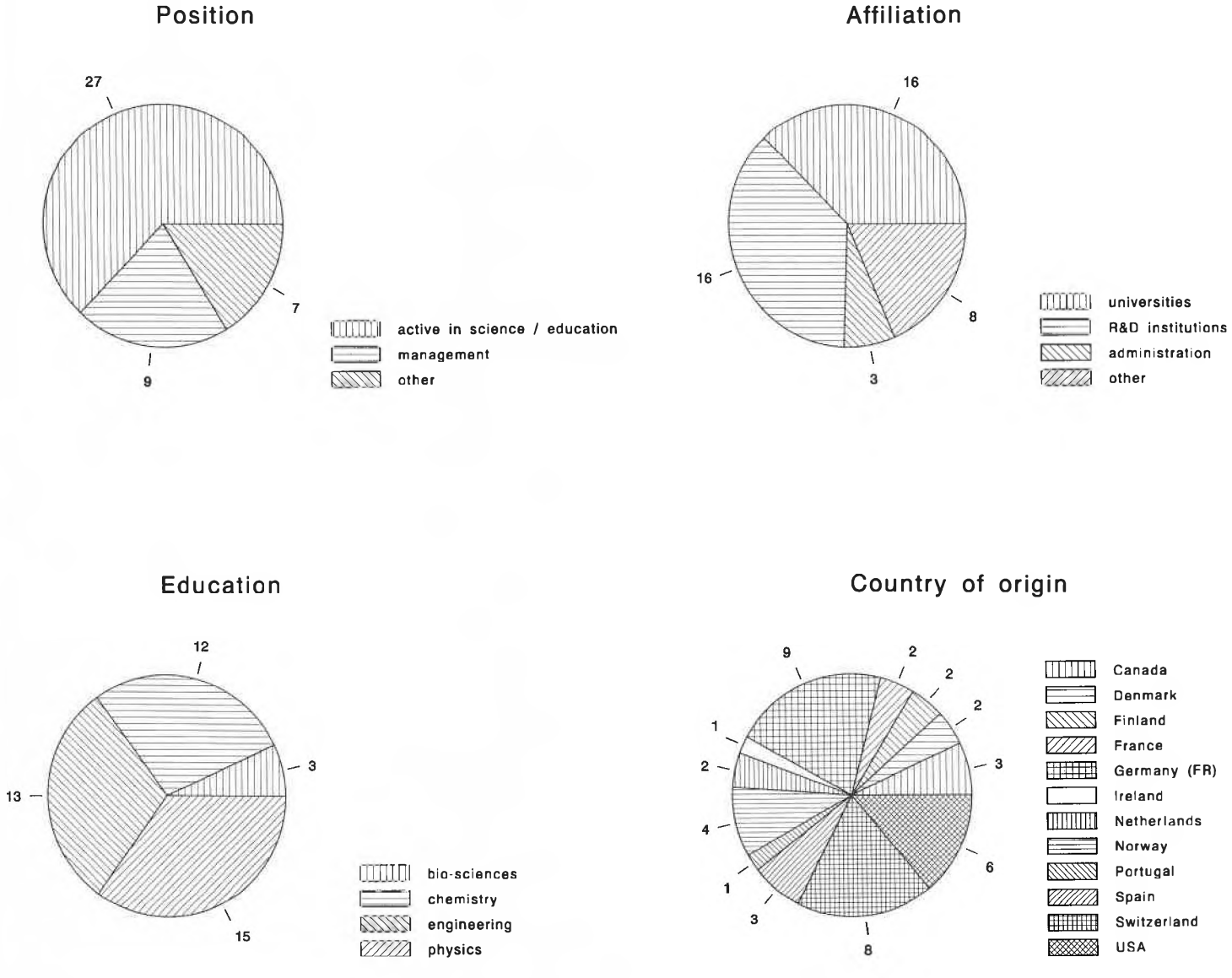


Fig. 11. Position, affiliation, education, and country of origin of the 43 participants in the Charmey Workshop.

The objectives and goals defined at the beginning and the problems sketched in the preceding section led the Organizing Committee to structure the workshop in three parts, namely

- a relatively strictly organized introduction of one day, consisting basically of three invited introductory lectures and three brainstorming sessions. They dealt with the three main workshop topics:
  - Electricity Generation
  - Fuels and Chemicals
  - Materials and Processes
- a central part of approximately 1½ days. During this part participants gathered in freely chosen groups, discussing topics of their choice, restricted only by wide boundaries, defined during the evaluation of the brainstorming session.
- a final phase, during which the results of the group discussions were written down by the group members. In this way the first draft of parts II and III of the present report was ready for distribution at the end of the workshop. The workshop closed with a general discussion on the results and the further procedure which was the backbone for writing part IV, General Results, Conclusions, and Proposals, of the final report.

The objectives, goals, and structure adopted by the Organizing Committee were ambitious. A flop could have resulted and was considered to be an non-negligible risk. However, probably because organizers and participants were well aware of that risk – and therefore arrived at Charmey with modest expectations – the workshop turned out to be a success, at least when judged by the comments of the participants at the end of the workshop.

This, however, does not mean that there was an abundance of «earthshaking» new ideas. On the contrary, these ideas rather correspond to the well-known «needles in a haybarn». And – to stick to the picture – indeed, large amounts of hay were collected in areas, where needles could be expected. Also some needle-like objects were found. However, the final evidence that these are «genuine needles» (i.e. true long-term options) can be provided only by the future.

The basic elements of what was considered by the participants as the workshop success are:

- meeting interesting people that they did not know before (most participants had met less than 25% of the other participants before);
- interdisciplinary discussions of topics of common interest in small ad hoc groups;
- exchange of ideas and knowledge in a creative atmosphere.

Last, not least, the obligation to write up the results of the discussions for the draft final report and to sign these summaries, created a gentle – and probably healthy – pressure to end up with some conclusions.

Introductory Lecture 1:

Scientific and Technical Challenges in Electricity Generation

Harold M. Hubbard*

Three renewable energy technologies for power systems – photovoltaics, wind, and solar thermal – are discussed. Based on world-wide experience with these systems, methods of improving efficiency, reliability, and cost for commercial electricity generation are described.

Harold M. Hubbard: Born 1924 in Beloit, Kansas, USA. Received his Ph. D. 1951 in analytical chemistry from the University of Kansas. Employed by E.I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Delaware, 1951–1969, where he worked as a Research Chemist, Research Manager, and Lab Manager. Director Physical Science, 1970–1975; VP Research, 1976–1978; Senior VP Operations, 1979–1982; Executive Vice President, 1982 – present, Midwest Research Institute, Kansas City, Missouri. Director, 1982 – present, Solar Energy Research Institute (SERI), Golden, Colorado.

1. Introduction

Renewable energy sources are the oldest known to mankind. But it was not until the oil crises of the 1970s that we began a thorough scientific investigation of the renewable energy technologies. Renewable energy presently makes significant contributions to the world's energy needs. In the United States for example, renewable energy provides more total energy than all of America's nuclear power plants.

One cannot generalize about the renewable energy technologies without the loss of accuracy. Therefore my introductory lecture will focus on several specific technologies that are used to generate electricity. The IEA report, *Renewable Sources of Energy* was issued in March of 1987. That report classified the renewable energy technologies based upon their technical and economic status. Today I will discuss photovoltaic power systems, wind power systems, and solar thermal power systems. All of these were classified by the IEA report as «Under-Development», which was defined as «technologies which need more development to improve efficiency, reliability or cost so as to become commercial».

In the following, I will describe each technology, give some specific accomplishments and the present status of some operating systems, and then emphasize selected challenges facing the technologies. I will close my presentation by briefly discussing requirements the utilities have and how the renewable energy technologies are meeting those requirements.

By choosing these three technologies I do not mean to imply that they are the more important than some others. They are however, representative of the progress being made in electricity-producing technologies.

I chose to focus on electricity because it is the one energy form whose use remains

* *Correspondence:* Dr. H.M. Hubbard
Solar Energy Research Institute (SERI)
1617 Cole Boulevard
Golden, CO 80401 (USA)

positively correlated with economic growth. The United States of America and most IEA countries have significantly reduced their per capita consumption of other forms of energy. The use of electricity continues to grow because most of our modern conveniences, the modern miracles of technology, depend upon electricity for their power – from washing machines to microwave ovens to computers.

If we provide electricity to the lesser developed nations of the world, we accomplish two very important things simultaneously. We provide the energy to allow them to raise their standard of living. In so doing we will also develop larger markets for the modern conveniences which most IEA countries manufacture and export. In that sense the energy-producing technology that we can manufacture and export should be viewed as the first step to a much larger world market for all of the developed countries of the world.

So where do these technologies stand now and what remains to be done before they are indeed commercially viable?

2. Photovoltaics

2.1. Technology Description

The photovoltaic (or solar) cell is part of the «solid-state revolution». Its operation follows the basic principles of solid state and quantum physics, with sunlight directly generating DC electricity.

The smallest element of a photovoltaic (or PV) system, the solar cell, has two or more specially prepared layers of semiconductor materials whose atoms absorb light, freeing electrons to carry electric current. A junction between the two dissimilar semiconductor materials creates a voltage that drives the electrons through the circuit.

An individual cell produces a small amount of power. Therefore, many cells are connected into *modules* to provide more power, voltage, current, and protective packaging for the cells. For larger power needs, modules can be grouped together to form *arrays*.

Modules fall into two broad categories. *Flat-plate* modules use large areas of cells under regular sunlight. *Concentrators* use relatively expensive, high-efficiency, small-area cells, and low-cost lenses that concentrate sunlight onto the cells, and trackers to follow the sun through the sky.

The direct current generated by a PV system can be used as is, but it is usually converted to AC electricity. The electricity may then be used to power an AC load or be fed into a utility interface.

Solar cells are made in two basic configurations: single-junction or multi-junction. A *single-junction* cell can only be optimized for a small portion of the solar spectrum. What portion it is optimized for is determined by the choice of semiconductor materials. Consequently, a single-junction cell has limited conversion efficiency. *Multi-junction* cells, used primarily in concentrator systems, are designed to overcome this limitation. In a multi-junction device, cells tuned to different portions of the solar spectrum are stacked. This allows a multi-junction device to absorb a broader spectrum of sunlight, and hence produce more electricity, than a single-junction cell.

2.2. Status

In the last twelve years, the technology of photovoltaics has made great strides. In 1975, electricity generated by photovoltaics cost almost $10 per kilowatt-hour. Today, that price is 25c to 30c per kilowatt-hour, a reduction of more than 40fold. Such a dramatic improvement has been made possible largely because of the progress made in photovoltaic materials. There are dozens of materials being used to make photovoltaic devices. I will discuss just a few of the more prominent: crystalline silicon, amorphous silicon, polycrystalline thin films, and so-called III-V materials.

Crystalline silicon is the pioneer material of both the photovoltaic and the semiconductor industries. It is the best understood of the photovoltaic materials and is still being improved, recently achieving efficiencies in excess of 22% under normal sunlight and 28% under concentration. This is double the efficiencies of 12 years ago. The reliability of crystalline silicon modules has also progressed impressively. Twelve years ago modules were lucky to last 5 years. Today, projections are that they will last 30 years. Crystalline silicon devices, however, do have their disadvantages: they require a lot of material, a lot of energy to make, and are not easily adaptable to mass-production techniques.

Amorphous silicon has become almost as widely used in photovoltaics as crystalline silicon. Its technology and industrial bases are large and growing and its markets are about equal to those of crystalline silicon. The major advantage of amorphous silicon is that it can easily be deposited as a thin film and low-cost substrates such as glass or plastics. This makes it inexpensive and amenable to mass-production techniques. Entire modules can be deposited in one process. Since its discovery as a photovoltaic material more than a decade ago, the efficiencies of amorphous silicon devices have risen dramatically. Experimental small-area devices are nearing 13% efficiency while laboratory modules have achieved 10%. In spite of the advances, low efficiency is one of the major limitations of amorphous silicon. Although we have measured some as high as 8%, most commercial modules are presently around 5% to 6% efficient. Amorphous silicon devices also lose some efficiency when exposed to sunlight and have not yet demonstrated long lifetimes.

Polycrystalline thin film materials, such as copper indium diselenide and cadmium telluride, have many of the advantages of amorphous silicon and they are rapidly improving. In fact, one of the more exciting recent breakthroughs was a square-foot copper indium diselenide module that was 11.2% efficient. These materials tend to be photo-stable, especially $CuInSe_2$. But they are still relatively new and do not have a very large technology or industrial base.

Gallium arsenide and other materials from Groups *III and V* of the Periodic Table and their alloys, such as gallium aluminium arsenide, are also widely used or researched. Some of these materials, like GaAs, have a long history and a relatively wide science and technology base. Their special attraction is their promise for very high efficiencies. They have recently achieved 24% efficiency under unconcentrated sunlight and 31% efficiency under concentrated sunlight. In a three-junction design, III-V materials promise efficiencies as high as 40%. Devices made of III-V materials and their alloys, however, can be difficult and expensive to make.

2.3. Applications

Thirty years ago, the only practical PV application was to power satellites in space. Although PV is still the power of choice for satellites, today the profusion of PV materials is matched only by the rapid growth of PV applications. PV systems are being used for applications needing milliwatts of power to megawatts of power.

At one extreme are tiny cells, weighing less than 36 milligrams, used for tracking honey bees. At the other – ARCO Solar's 6.6 megawatt system that supplies electricity to a utility in Southern California. In between are systems that power calculators and wrist watches, pump water and irrigate land, refrigerate vaccines, power cars, such as those that competed in the trans-Australia race, power communications, and provide electricity for residences.

Together, these applications have spawned an international market that is nearing $300 million a year. But to have a major impact on the international markets and on energy supplies, PV still has to become more competitive, especially to enter the utility-scale markets. To do this, photovoltaics must overcome three hurdles. The technology, especially some of the newer materials, will have to show long-term *lifetime* and reliability. *Cost* will have to decrease and *efficiencies* need further improvement.

To make photovoltaics more competitive, the U.S. National Photovoltaics Program is working on each of these hurdles to reach the short-term goal of 12c per kilowatt-hour and the long-term goal of 6c per

kilowatt-hour. This extra three- or four-fold reduction in cost appears achievable. But to get there requires meeting several scientific and technological challenges. I have selected a few of the more important ones to discuss.

2.4. Scientific and Technological Challenges

Perhaps the best scheme to understand the challenges is to divide them into: lifetime, cost, and efficiency. In addition, due to the maturity of single-crystal silicon, I will limit my discussion of the challenges to thin films and multi-junction.

Lifetime: Thin-film modules need the same reliability that single-crystal silicon is approaching – 30 years lifetime with little degradation in performance. Problems with thin-film modules include delamination and deleterious effects due to daily heating and cooling cycles. But the major concern is with encapsulation. Most companies use a plastic encapsulant specially developed for the modules. Nonetheless, almost all companies are experiencing problems with moisture, which results in corrosion. We need to improve our encapsulation materials and techniques to reduce the moisture and eliminate the corrosion. At the same time, however, we cannot afford to increase the cost of the modules.

Cost: The major challenge with cost is scaling up to produce larger-sized thin-film modules while maintaining conversion efficiencies. We need to scale-up reactors (chemical vapor deposition, electrodeposition, or physical vapor deposition) so that we can produce modules as large as 30 m^2. At the same time, the reactors must be in-line, automatic, and low cost. Doing this would allow a reduction in the cost of PV generated electricity to 10–12 c per kilowatt-hour. Achieving this involves the engineering problems of simultaneously controlling several important parameters. A thin-film device contains several layers of different materials with exacting properties. And the layers are often on the order of 50 to 200 Å thick. This means that depositon of the materials must be uniform and precisely controlled.

The problems with reactors of commercial size are: depositing uniform, high-quality layers; obtaining large yield and throughput (as much as 1 million square meters per year per reactor system); minimizing waste; understanding and controlling gas flow dynamics; controlling material species and ratios, especially at the many interfaces, where the species tend to mingle; understanding and controlling chemical reaction kinetics; and, for electrodeposition processes, controlling currents in electrolytes.

For multi-junction configurations, the problems multiply. There are more layers, more materials in differing proportions, and more interfaces where intermingling of species can occur.

Efficiency: To meet the long-term goal of 6c per kilowatt-hour, photovoltaic modules must not just be long-lived and inexpensive to make, they must also become more efficient. We are trying to increase the efficiency of all photovoltaic materials. But we feel that most can be gained with advances in thin films and high-efficiency concepts.

For *thin-films* technology we would like to get to 15% module efficiency. With respect to *amorphous silicon* at least two things stand in the way of meeting this goal. The first is the phenomenon known as the Staebler-Wronski effect, where the efficiency of a-Si:H cells deteriorates 10% to 20% after initial exposure to sunlight. We are studying the effect and are searching for ways to reduce or eliminate it. Second, to achieve 15% module efficiency with a-Si will require multi-junction concepts. One of the leading candidates is a 3-junction concept that uses germanium and carbon alloys of amorphous silicon. The problem is, we cannot yet produce top-quality alloys that can be reproducibly and monolithically fabricated in a three-junction device.

With *copper indium diselenide* there are also two major barriers to reaching 15% efficient modules. The first is that Cu In Se_2 has an unexpectedly low open-circuit voltage. Two things that increase the open-circuit voltage are the inclusion of gallium ($CuInGaSe_2$) and baking the cell in oxygen. However, we still do not understand either the role of oxygen or gallium. Second, as with a-Si, to reach 15% efficiency we will need to rely on multi-junction concepts. And as with a-Si, the difficulty lies with the materials and alloys. Specifically, one of the more promising structures is a three-junction device that uses a cadmium telluride alloy as the top cell. But we have yet to develop a sufficiently high-quality CdTe alloy.

With *high-efficiency concepts*, we intend to build two- and three-junction devices that can achieve efficiencies as high as 35% to 40%. Presently, we are investigating III-V materials and their tertiary and quaternary alloys.

There are two basic ways to make multi-junction devices. You can make the individual cells separately and mechanically stack them. Or, you can monolithically grow the multiple layers as a single device, which many consider to be the most promising strategy in terms of eventual simplicity, cost, and efficiency. With either approach, however, problems occur.

With each approach there are problems with control and reproducibility. Procedures to make the devices are extremely complicated. There are many layers of materials, many sources of materials, a multiplicity of flow rates, varying material ratios, and so on.

Mechanically-stacked devices also have problems with current matching and optical coupling. Inability to match the currents of constituent cells in a multi-junction stack can either complicate design and fabrication procedures or can hamper conversion efficiencies. The inability to attach cells in a stack while maximizing the transmission of sunlight throughout the stack can also hurt efficiencies.

With monolithically grown devices, on the other hand, a major barrier is presented by the need to match the lattices of the active cells in the stack. The lattice constants of most optimally paired cell materials do not match. This mismatch can cause defects when one cell is grown on the other. To circumvent these defects, it is often necessary to use many finely graded layers of materials. This further complicates fabrication procedures.

Even with these difficulties, however, progress is continually being made in high-efficiency concepts. In fact, the latest advance in efficiency, a jump of an absolute 3% over previous records, occurred within the last month. And the previous record was set only a few months prior to that.

3. Wind

3.1. Technology Description

Winds are created by the sun's unequal heating of the earth's surface and atmosphere and by the regional differences in pressures that result. Major wind patterns are global and regional. Complex local patterns also develop, influenced by local terrain and by natural and man-made obstacles. Thus, wind turbine technology involves very complex aerodynamic phenomena.

When the wind flows through the area swept by the rotor blades of a wind machine it sets the rotor in motion. For steady-wind conditions – when the wind is moving at a constant speed and direction – the rotor blade shape is designed to create lower pressure on the top of the blade and higher pressure on the bottom. The net difference in pressure generates aerodynamic lift, causing the rotor to turn. The rotating blades drive the gearbox and generator, which produces electricity. The available wind power is proportional to the capture area, the density of the air, and the cube of the wind speed. Unfortunately «steady-state-wind» is a theoretical construct that nature ignores.

Understanding the complex phenomena created by the interaction of a wind machine with the atmosphere relies on the science of wind turbine dynamics, which includes research in (1) atmospheric fluid dynamics, addressing complex wind patterns and turbulence; (2) aerodynamics, concerned with the interaction between atmospheric flow and the turbine's rotor; and (3) structural dynamics, concerned with the loads or stresses on the components of a wind system.

A wind machine contains five basic subsystems: (1) a blade or rotor, which is the energy capture device; (2) a drive train, usually including a gearbox and generator; (3) a tower; (4) turbine supporting systems, including controls and electrical cables; and (5) «balance-of-station» subsystems, such as ground support equipment and interconnection equipment.

Wind machines vary greatly in size, from those producing a few kilowatts to one which produces more than four megawatts of electricity. The average size of machines in wind farms today is between 75 and 150 kW. But manufacturers are increasing the size of their next generation machines to 100–250 kW. There are many possible configurations for wind machines. The type of machine we rely on mostly today is the horizontal-axis wind machine. But the past has also seen many exotic designs, including the tornado concept and the dynamic inducer.

3.2. Status and Applications

Since the mid-1970s large strides have been made in wind technology. Improvements in the cost, performance, and lifetime of wind machines have reduced the cost of wind-generated electricity more than tenfold, from more than $1.50 per kilowatt-hour to between 8c and 12c per kilowatt-hour. The reduction in cost and improved reliability are big reasons for the dramatic rise in wind-generated electricity in the United States of America and in growing interest worldwide in wind energy. The goal of the U.S. program is to reduce the cost to 4 c per kilowatt-hour. This will make wind energy systems competitive with conventional utility power.

Although wind energy systems can be used for dispersed applications, in the United States most are in wind farms in the state of California. There, they are used as supplemental power for utilities. The state has nearly 2 gigawatts of capacity, almost all of which has been installed since 1980.

To make wind machines more competitive on the utility market, we must increase their availability and their life expectancy. Availability is defined as the percentage of time a wind machine produces power when the wind is blowing at the machine's rated speed. Over the last decade we have increased the average availability to 85%. Although today some of the best machines are achieving 95% availability, we need to increase the *average* availability to 95%.

Most of the primary components of a wind energy system (tower, generator, gearbox) are rated at a 30 year *life expectancy*. But the rotors are lasting less than 5 years. To be competitive, we must make rotors that will last 20–30 years.

3.3. Scientific and Technological Challenges

In wind energy there are two major interrelated challenges. The first and largest challenge is *to understand the loads on the blades*. This is a very complicated problem. The resource is the wind. It is both turbulent and random in time and space. The everchanging wind causes everchanging loads in the system. The «delta's» are sudden, random, and often large. This makes it impossible to optimize the design of the rotors. There are too many changing parameters and they are not complementary. If you design to optimize one parameter, you necessarily have a negative impact on another. So any design must be a compromise. Indeed, one must consider many factors in addition to the random resource, including the effects of gravity, the shape of the rotor, the fact that blades flex, blade and tower harmonics, and static and dynamic stall.

The second interrelated challenge is one of *systems engineering*. One has to optimize all of the various components and their complex interactions, while reducing costs and improving reliability. The biggest problem with not understanding the changing loads and being unable to predict or model them is that they are the major cause of blade deterioration on wind machines. If we could better understand the loads we could design better blades that would last longer. We are, however, making steady progress in this area.

4. Solar Thermal Conversion

4.1. Technology Description

Solar thermal systems are composed of three basic elements – concentrators, receivers, and converters. *Concentrators* use tracking lenses or mirrors to focus the sunlight onto a receiver. The receiver, which should have high absorptivity and low emissivity, converts the photon energy into heat in a fluid. The converter uses the heat to produce the end product, most often electricity.

There are two basic types of solar thermal systems. Those that concentrate sunlight to a low degree and high-concentration systems. The typical low-concentration system employs a parabolic *trough*, which uses parabolic mirrors in a trough configuration. The mirrors concentrate the sun up to 100 times onto a fluid-filled tube positioned along the line of focus in the trough. The heat produced is from 100 °C to 400 °C and is used primarily as process heat, although it is also being used to generate electricity. Troughs are modular, and many can be grouped together to produce more heat or power.

Parabolic troughs are a proven technology. By the end of this year Luz International, Ltd, for example, will have installed 6 or 7 cogenerating plants in Southern California, for a total capacity of nearly 200 million watts. They are using the parabolic troughs for 75% of the steam heat. Then, using natural gas for the other 25%, they generate electricity, which they sell to a local utility.

One kind of high-concentration system is the *dish system,* which uses parabolic curved mirrors in the shape of a dish. The mirrors focus the sun's rays onto a receiver mounted above the dish at its focal point. The solar energy heats fluid circulating through the receiver. A small engine mounted at the focal point of the dish generates the electric power. A typical dish achieves temperatures up to 3000 °C and generates about 50 kW of electric power. Like trough systems, dishes can be grouped together to produce more power.

Some experimental dish systems can concentrate the sun up to 60000 times. Because of the unique nature of highly concentrated sunlight to initiate photochemical reactions (photolysis) with certain chemicals and materials, dish systems hold the promise of many applications beyond that of generating electricity: destroying toxic wastes, making chemicals, producing transportation fuels, and creating exotic alloys and ceramics.

This is the least mature of the solar thermal technologies, and before any of the applications can become a commercial reality, much remains to be done on the concentrators and especially on the receiver/reactor subsystems.

Central receiver systems, which have the potential for generating large amounts of electricity, appear to be specially facile for electrical utilities. These systems use mirrors that track the sun and reflect it onto a central receiver atop a tower. The sun heats a fluid in the receiver to 650 °C and higher. The heated fluid creates steam, which drives a turbine to produce electric power. This concept has been proven by several projects, including a 10-megawatt electric system installed near Barstow, California and at a 1-megawatt system in Almeria, Spain that was designed and built as a cooperative effort among EC nations.

4.2. Status and Goals

Advances made in one decade of research in materials, heliostat designs, receivers, transport systems, and computerized controls, have improved the cost-effectiveness of solar thermal systems. For example, parabolic trough systems now generate electricity for approximately 12c per kilowatt-hour, when used in a cogenerating configuration.

Presently there are no privately funded central receiver systems in the USA, however, electric utilities have studied them extensively and have concluded that, using today's technology, they could build 200-megawatt central receiver systems that would generate electricity for between 8c and 12c per kilowatt-hour.

The solar thermal generation of electricity, however, faces two major problems. First, where these systems would be most feasible in the United States, in the Southwest, there is no market. The utilities there

are facing an over-supply situation and presently have no need to invest in new capacity, especially from a new technology. The second problem is cost. To make the solar thermal generation of electricity more competitive, the U.S. program is attempting to reduce the cost of solar thermally generated electricity to 5c per kilowatt-hour. To do this requires technical advances in each of the elements of a solar thermal system – concentrator, receiver, and converter. And it requires the application of materials science, fluid dynamics, and systems engineering. I will discuss a couple of the more important challenges facing the technology.

4.3. Scientific and Technological Challenges

First, we need *inexpensive, durable, efficient concentrators*. As much as 50% of the cost of a solar thermal system is by the concentrator, whether it be heliostat, trough, or dish. We have greatly reduced the cost of concentrators. But to make solar thermal systems competitive, we need to cut the costs by another three- or four-fold.

One of the advances that allowed us to reduce the cost of concentrators was the development of the stretched membrane heliostat. This consists of two thin, metal membranes stretched over both sides of a large-diameter ring. A slight vacuum in the space between the membranes provides a concave, focused shape to the reflective surface.

The stretched-membrane concept is simpler, lighter and cheaper than using mirrors. It also allows us to use a front-surface reflector where the stretched membrane serves as a substrate for a thin, reflective, polymer surface. A front-surface reflector avoids the materials and reflectivity problems inherent in a back-surface reflector.

The polymer films we use for the front-reflective surface presently deteriorate too rapidly and cost too much. We are searching for a film that has good specularity, is easily replaceable, has 90% to 95% optical efficiency, lasts at least five years, and costs less than 50 cents per square meter.

An alternative is to depend upon a back-surface reflector, but to use a dependable, extremely thin «micro-glass» that would have the desirable characteristics of glass but that is also lightweight and flexible.

Second, we need *reliable, inexpensive, efficient receivers for central receiver systems*. The receiver sits atop a tower upon which the sunlight is focused from the heliostat field. One way of collecting this energy is to absorb it with a metal plate or tubes, which transmit the energy to molten salt on the backside of the plate or on the inside of the tubes. The salt is heated and piped away.

This indirect absorption of the solar energy by the transfer fluid is not the most efficient. A more efficient method is to have blackened molten salt flow in thin sheets down a panel and absorb the solar flux directly. This direct absorption receiver would simplify design, improve thermal performance, and reduce costs by as much as 25%.

Before this concept can be demonstrated, we have to resolve: what kind of blackening or doping agents should be used; how to keep the flow of the molten salt laminar, especially under conditions such as a high wind; what working fluid would be most stable and retain its properties; and how to develop a molten salt working fluid that has a melting point lower than 150 °C. Resolution of this last point would allow us to reduce or eliminate the present requirement of heating the components or piping that comes in contact with the molten salt.

Some in the European Community are investigating another receiver: the volumetric air receiver. In this design, the solar flux impinges upon a large volume of air moving through a wire mesh. The air absorbs the energy from the mesh and carries it away.

This idea has the advantages of being potentially less expensive and less complicated than the direct absorption molten salt receiver. However, it will be less efficient and there is the potential for the destruction or melting of the wire mesh. A way to address the latter issue would be to use air with suspended carbon particles that would evaporate upon absorbing the solar flux.

5. Closing Remarks and Outlook

I have presented on overview of some of the scientific and technical issues facing three of the renewable energy technologies for generating electricity. But issues don't just arise from the requirements of the technology, they also arise from the requirements of the utilities, the eventual ultimate user. Utilities would like electricity they generate to meet certain criteria, no matter what technology is used.

Can the emerging renewable technologies I have discussed meet the five basic criteria of electric utilities: short lead times, fuel diversity, high availability, dispatchable, and economical? I think they can. And very briefly I will tell you why.

With respect to *short lead times*, the renewable energy technologies may present the utilities with the best option. The construction period of a renewable energy system is very short, as has been demonstrated in America with large photovoltaic systems and with wind farms. Plus, a plant may be added incrementally, allowing easy upgrading as the technology progresses.

The requirement of *fuel diversity* simply means that the utilities do not want to put «all of their eggs in one basket», i.e., they want a variety of supply resources and generation technologies upon which they can rely. The renewable energy technologies can help meet this need. They can add to the fuel resource base and can be utilized almost anywhere on the globe.

But what about *availability?* In one sense of the word, renewable sources of energy are the most available of all energy sources. There will always be sunshine, and there will always be wind. But in another sense, availability also means reliability, the ability to provide the output according to system specifications. The last decade has seen dramatic improvement in this aspect of renewable energy systems. In fact, for many of the systems we have discussed, incremental refinement is all that is required to meet the demands of this criterion.

Dispatchability, the ability to schedule the output of a system to meet demand, however, is a different question. Presently, the intermittent nature of solar energy makes dispatchability one of the most important barriers facing the renewable energy technologies. Although the increasing maturity of the technologies I have discussed today is slowly reducing this barrier, storage remains a primary issue. Its solution is critical to meeting the criterion of dispatchability.

Finally, in some applications renewable energy systems are already *economical* and cost-effective. With the advances being made and with the advances to come from research, renewable energy systems will one day become economical for utility applications also. However, we must be realistic. The energy economy is changing. Supplies of oil, gas, and coal are plentiful and relatively inexpensive, a situation that is likely to be with us for a couple of decades. Consequently, utility cost goals are more stringent, making it more difficult for renewables to compete in this market in the near future. But if technological advances continue nearly as well as they have over the past decade, renewable energy shall eventually meet even this more stringent criterion. And meeting it will not only help meet the dual demands of energy and economic growth for the IEA nations, but also for the vast majority of nations around the world.

CHIMIA 43 (1989) Nr. 7–8 (Juli–August)

Introductory Lecture 2:

Solar Driven Chemistry

Rudolf Sizmann*

Biomass, coal, mineral oil are the natural storage materials of solar energy; they are produced via the photochemistry of photosynthesis. In combination with atmospheric oxygen the conserved chemical energy can be released. At present more than 90% of the world's primary energy demand is provided by such solar chemical resources. – The thermodynamic basis of the production of «artificial» chemical fuels is examined by solar process heat driven thermochemistry, by solar photon flux driven photochemistry, and by electrochemical processes using electric energy from solar thermal power generation or from photovoltaics. «Solar fuels» such as hydrogen, «solar chemicals» such as cement, «solar specific reactions» such as detoxification are discussed in this tour d'horizon.

Rudolf Sizmann: Born 1929 in Holland. Dr. rer. nat. in chemistry 1956. After working in chemical industry, 1962 habilitation at the Technische Universität (TU) München and lecturer in experimental physics. 1964–1965 Visiting Scientist Atomic Energy Research Establishment, Harwell UK. 1965 appointed Full Professor of Experimental Physics at Ludwig-Maximilians-Universität (LMU) München. 1969–1970 Visiting Professor at New York University. 1975–1977 Dean of the Faculty of Physics, LMU. 1980 Elected Member of the Bavarian Academy of Science. 1981 Visiting Professor at Tokyo University. 1986 Elected Member of the Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina, Halle. 1987–1988 Chairman of the Physics Department, LMU. – Main research activities: nuclear solid state physics, conversion of solar radiation to process heat, chemical energy storage, applied solar thermal driven processes, e.g. refrigeration, air conditioning and desalination.

1. Introduction

There are three major paths along which solar radiation can be employed in the traditional structure of our energy economy[2] (see Fig. 1):

- by conversion to (process) heat,
- to electricity,
- to fuels and chemicals.

The *chemical path* (Table 1) has the advantage of producing transportable and long-term storable energy carriers. This is important because the daily and seasonal energy demand is rarely synchronous and geographically matched to incident solar radiation.

2. Photochemistry

For chemistry the radiation flux is directly available for use as a photon flux to drive quantum processes[1]. To produce fuels being energy carriers (Table 1) an endergonic photochemical reaction is required. In the manufacture of chemicals an enhanced energy content of the products is not necessarily a measure of their value: the particular chemical structure procured or the favorable reaction yield obtained via photochemistry can determine the economic importance.

The sun can be considered being a blackbody emitter of 5777 K. Therefore, at short wavelengths of the spectrum, the chemical potential of the solar photon flux is remarkably high. The chemical potential

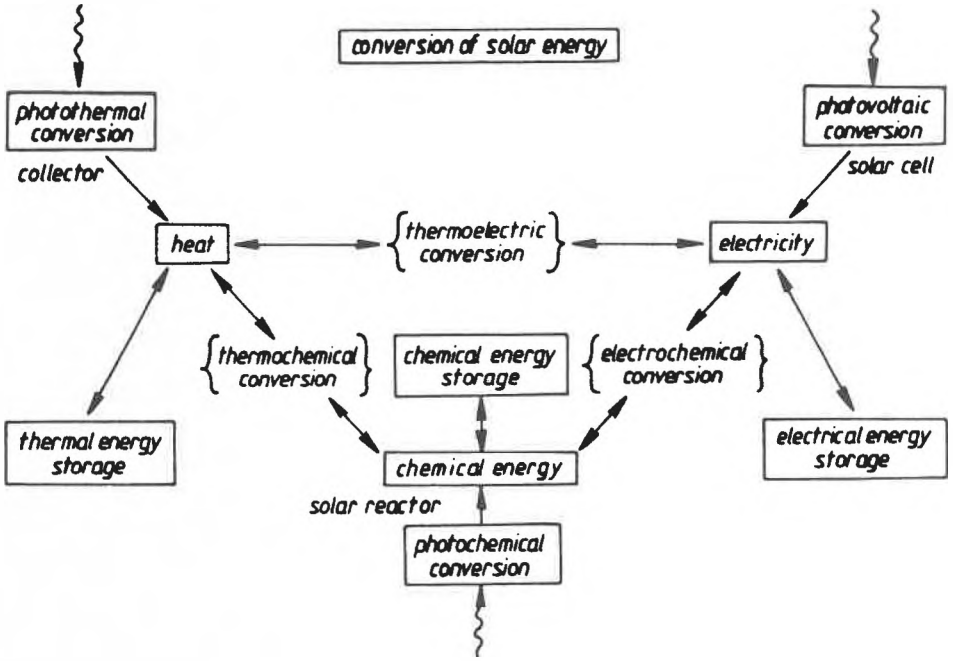


Fig. 1. Conversion paths of solar energy.

Table 1. Solar driven chemistry.

Energy Carriers = Fuels:	hydrogen, synthesis gas, ammonia, ...
	methanol, ...
	aluminium, ...
Chemicals:	calcining of limestone, ore reduction, ...
	water desalination, ...
	nylon 6, vitamins, ...
Reactions:	surface treatment (alloying), ...
	carbon fibers, ...
	detoxification, ...

* *Correspondence:* Prof. Dr. R. Sizmann
Sektion Physik der Universität (LMU)
Amalienstrasse 54/IV
D-8000 München 40
(Bundesrepublik Deutschland)

$\mu(v)$ is a measure of the driving force of absorbed radiation in photochemical processes[2]

$$E_v(v) = \frac{2\Omega^* hv^3}{c^2} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hv-\mu}{kT}\right)-1}$$

E_v is the spectral component v of the solar spectrum (spectral flux density); Ω^* is the solid angle; T is the temperature of the system. We rearrange the equation

$$\mu(v) = hv - kT \cdot \ln\left(1 + \frac{2\Omega^* hv^2}{c^2 E_v(v)}\right)$$

$hv = hc/\lambda$ is the photon energy at frequency v or wavelength λ. By optical concentration this high chemical potential is extended to longer wavelengths, finally covering all of the spectrum, i.e. all of the incident energy flux (Fig. 2).

The direct use of the solar photon flux requires absorption by the chemicals. For reasons due to bond structure, normally only a partial band width, if at all, of the total spectrum contributes to absorption. This reduces the energy efficiency of solar flux driven photochemical reactions.

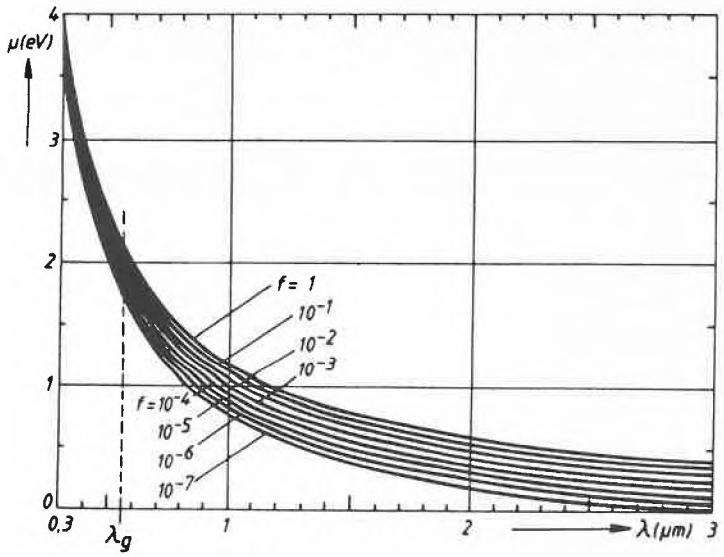


Fig. 2. Chemical potential of the solar photon flux. f denotes the dilution of the radiation, i.e. the ratio of the flux density to the maximum flux density at the surface of the sun.

3. Thermochemistry

The situation is different in endothermic thermochemical reactions. All materials couple to temperature changes[3]. The process heat is supplied by (blackbody) absorption of solar radiation in collectors or receivers. The temperature range available extends to over 2000 degrees if concentrators for the solar flux are employed. Fig. 3 shows temperature ranges of various industrially important thermochemical processes[4].

In this sense solar driven thermochemistry is essentially conventional thermochemistry (Fig. 4); the origin of the heat source is irrelevant to the coupled chemical process. However, there are solar pecularities: the high temperature level (e.g., attained with concentrated radiation in so-called direct absorption receivers), the high thermal flux density up to a theoretical maximum of 63 MW/m², the frequent transients because of the fluctuating incident solar radiation (by astronomical but more erratically by meteorological factors). The latter point calls either for back-up sources of heat supply or for heat storage. Conventional industrial thermochemical reactions are generally not suitable for transient operation: e.g., increased exergetic losses by heat transfer resistances; catalysts designed for optimum activity only in a narrow temperature range.

The adaption to such pecularities of solar driven thermochemical reactions appears rather to be a chemical engineering task than a fundamental research problem.

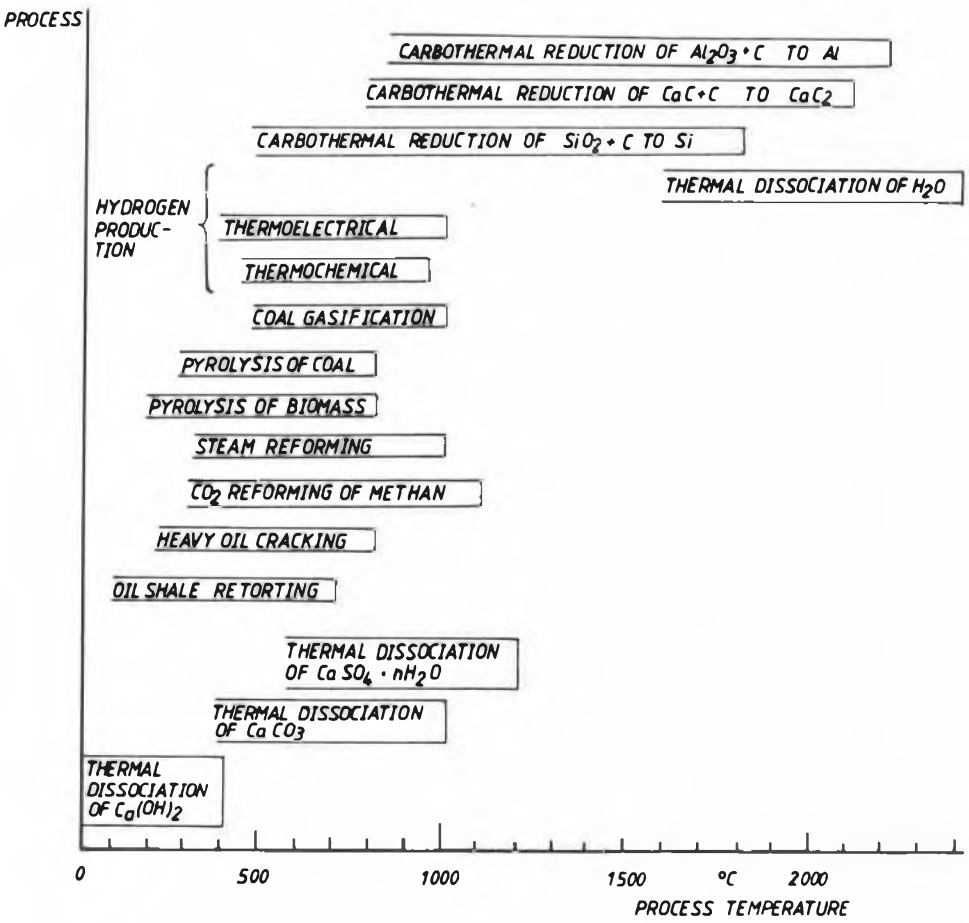


Fig. 3. Temperature ranges of industrial thermochemical processes.

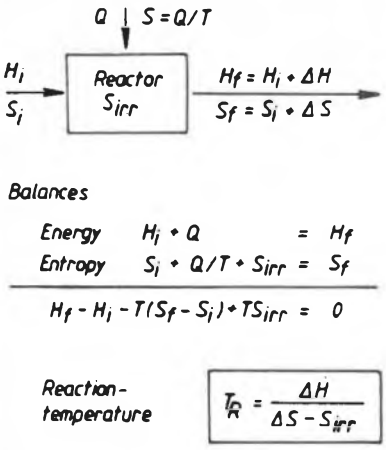


Fig. 4. One-stage thermochemical process. To match the enthalpy requirement ($Q = \Delta H$) simultaneously with the entropy requirement ($Q/T = \Delta S$) of the process, the temperature T has to be adjusted to the so-called reaction temperature T_R.

4. Thermo/Photochemistry

The situation is different in considering the combination of photochemistry and thermochemistry. The simultaneous presence of heat (thermal excitation) and of photon flux with characteristics of a 5777 K emitter produces a new and solar unique environment for chemical processes. At present, little is known about the advantages of such a hybrid energy input. By thermodynamic arguments it can be shown that the combination could be favorable for lowering the reaction temperature of endothermic processes (Fig. 5). On the other hand photoexcitation could change the kinetics in thermochemical processes, opening a new dominant reaction channel towards different and high-yield reaction products.

5. Electrochemistry

Electricity can be provided by solar process heat thermal power conversion or by the unique photovoltaic conversion of solar radiation. For reasons of transport and storage electrochemical processes can be employed to produce fuels and chemicals. Here we encounter again a conventional process: electrochemistry, in combination with a new energy source: solar produced electricity. The obvious peculiarity in this combination is the transient character of the source which – without recourse to any back-up sources – requires a new chemical engineering development of hitherto continuously running standard electrochemical processes.

6. Electro/Thermochemistry

The possible combination of electrochemistry and thermochemistry is obvious: both electricity and process heat can

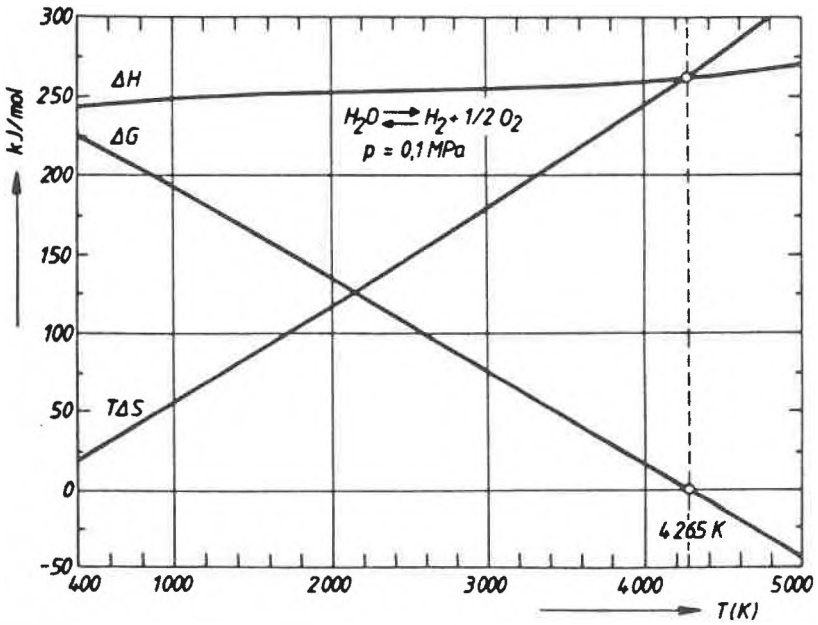


Fig. 6. ΔH, ΔS, and ΔG are reaction enthalpy, reaction entropy, and reaction Gibbs free enthalpy of water splitting. Note the decrease of ΔG with increasing temperature T; it is equivalent to the electric energy required in electrolysis of water vapor. The increase of $T\Delta S$ with increasing temperature is equivalent to the increase of the endothermal heat of reaction.

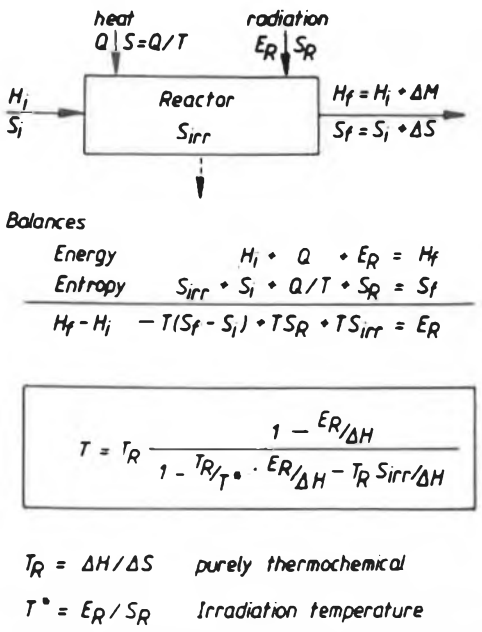


Fig. 5. Reaction temperature and irradiation.

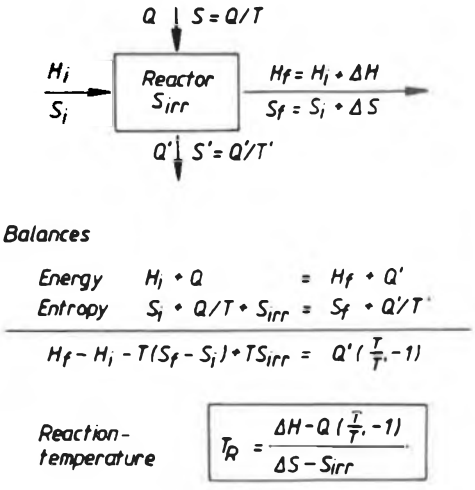


Fig. 7. General scheme of a two-stage thermochemical process. Compared to the one-stage process (Fig. 4) there is an additional degree of freedom: waste heat Q' is allowed to leave the reactor, carrying away surplus entropy of reaction. This allows a lower reaction temperature T_R.

be provided at the same time from incident solar radiation. Thermodynamics shows that such a combination reduces the level of reaction temperature required to drive an endothermic process or the amount of electricity necessary per unit reaction turnover[6].

7. Photo/Electrochemistry

Still an open field is the solar unique combination of a photon flux in an electrochemical reaction. A reduction of electricity input can be expected but also, regarding complex systems, a change in the dominant type of electrochemical products.

8. Examples

An example which happens to apply to all of the mentioned solar directly and indirectly driven chemical processes is the decomposition of water to hydrogen and oxygen. Hydrogen production from water is one of the most important long-term goals in solar fuels production. High-temperature, high-pressure water electrolysis is an endothermic and at 1000 °C about $^1/_3$ less electricity consuming process as shown in Fig. 6. Purely thermochemical water vapour splitting (see Fig. 4) needs temperatures of the order of 3000 °C, which poses a severe materials problem[7]. Thermochemical multistep reactions have been proposed for reducing the reaction temperature[5, 8–10], see Figs. 7, 8, 9, and 10. The thermodynamically unavoidable price for lowering the reaction temperature is having nominally less yield per unit input of solar radiation energy.

Photochemical water decomposition is at present a research item of high topical interest. Natural photosynthesis producing biomass (or its derivatives) but also other valuable chemicals is the prominent example of a solar photon flux driven chemical process. It is particularly apt to

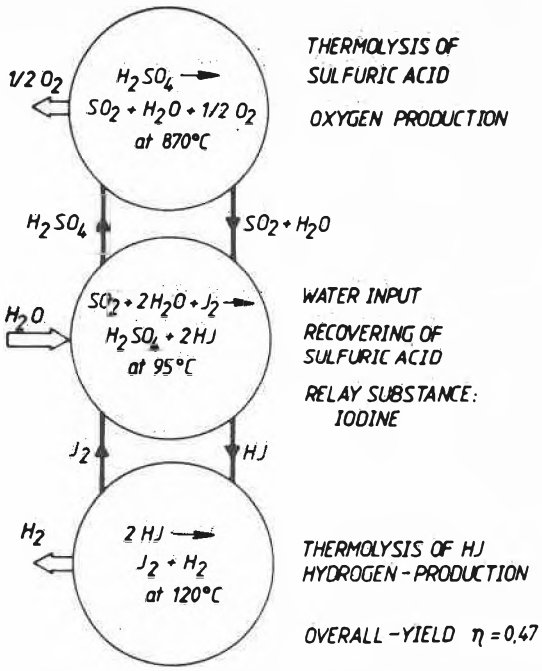


Fig. 9. General Atomic process of thermochemical water splitting in a three-stage reaction sequence. Entropy is removed in the exothermal reactions at the low temperatures, lowering the high temperature to about 1200 K. This temperature should be compared to the one-stage temperature of 4265 K (Fig. 6).

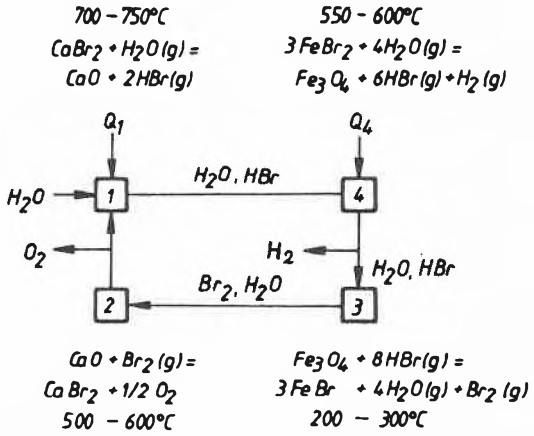


Fig. 10. UT-3 process of thermochemical water splitting. It is a four-stage process which allows to lower the high-temperature heat input to about 1000 K only. The process uses solid state – gas phase reactions.

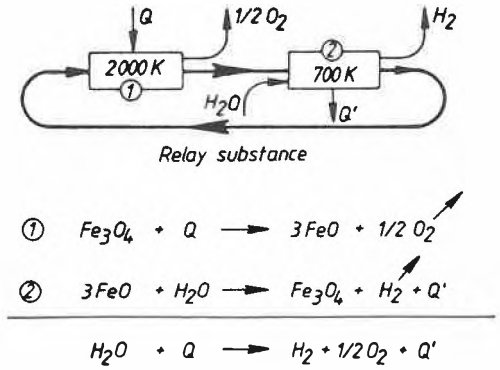


Fig. 8. Two-stage thermochemical reaction for water splitting as proposed by Nakamura[7], Bamberger[8], Richardson. The relay substance is iron oxide. Entropy is removed by an exothermal low-temperature reaction at 700 K. This reduces the required temperature of the high-temperature reaction to about 2000 K as compared to the one-stage temperature of 4265 K (Fig. 6).

demonstrate the various factors contributing to processing losses between the initial input (solar radiation) and the final product (e.g., ethanol). The general relation is

$$W_e = \int_0^\infty \eta^* G_\lambda d\lambda (1 - r) \frac{(g-1)}{g} f$$

W_e is the usable output of the final product (in terms of heat of combustion per square meter of farming area); G_λ is the average spectral solar flux density; η^* is the photosynthetic efficiency for biomass produced in the plant,

$$\eta^* = \frac{\Delta H}{\int_0^\infty \int_{t^*} G_\lambda d\lambda dt}$$

ΔH is the heat of combustion of dry biomass; r is the fraction which remains as residue on the field after harvesting; g is the energy harvest factor (the ratio of energy content of the biomass over the energy expenditure for growing the biomass: planting, fertilizing, irregating, harvesting, transporting etc.); f is the conversion efficiency of the raw biomass to the final product (e.g., ethanol). Practical values are $\eta^* = 0.02$, $r = 0.5$, $g = 2$, $f = 0.8$. All the values are time averages over a natural vegetation period t^*. With an insolation of $\int_0^\infty G_\lambda d\lambda = 140$ W m^{-2} we obtain $W_e = 0.6$ W m^{-2} of average fuel production rate, equivalent to an energy efficiency of only 0.4%.

Improvement in natural photosynthetic efficiency appears to be most promising: different species of plants exhibit different efficiencies (see Fig. 11). Genetic engineering is the key issue in this context.

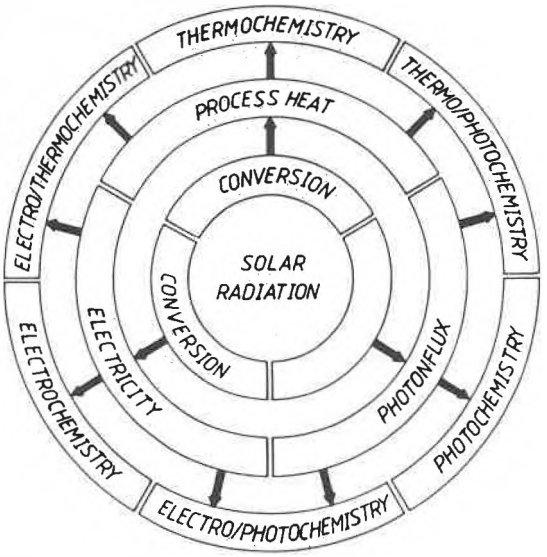


Fig. 12. Solar driven chemistry – the big challenge for chemists and chemical engineers.

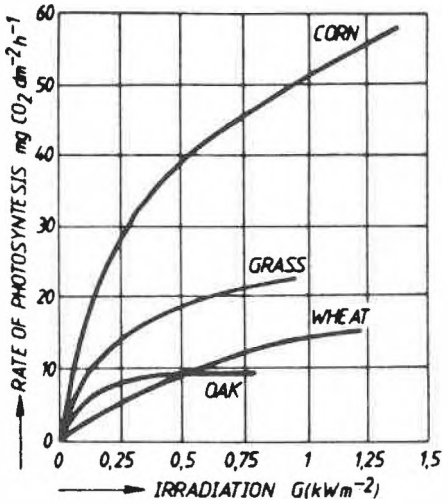


Fig. 11. Rate of photosynthesis measured by the rate of absorption of carbon dioxide per unit area of leaves. The photosynthetic system in corn differs in mechanism from the other plants shown in the diagram. In nature the maximum terrestrially solar irradiance is about 1 kW m^{-2}. Note the saturation of e.g. oak at rather low irradiation levels compared to corn.

9. Summary and Outlook

Solar driven chemical reactions are of importance for producing fuels and chemicals.

Solar fuels are reaction products which contain a high density (per mole, per weight, or per volume) of energy invested from solar radiation during their manufacture. The reaction pair hydrogen/oxygen produced in water splitting is a particular example of a solar fuel. The reaction can be driven purely thermally (in multi-stage cycles), purely electrochemically, or purely photochemically. Combinations such as thermo/electrochemical or photo/electrochemical are of advantage to match enthalpy and entropy requirements of the process at reaction parameters which are favorable for large-scale chemical engineering (cf. Fig. 12).

Solar chemicals are valuable substances which do not excel in high energy densities but in the need for high temperatures or high photon flux densities in their manufacturing, or where the reaction path is favorably influenced by photon assisted processes. Cement production is an example but also the manufacture of tensides by photo-sulfoxidation of alkanes. In the latter case the energy content of the reaction system is even lowered by the product formation.

Solar detoxification is a process, in which hazardous organic material becomes decomposed to less harmful small molecules. The combination of high temperatures simultaneous with high photon flux densities can here be favorable.

[1] G. Calzaferri, «Photochemical, electrochemical, and thermochemical transformation and storage of solar energy: thermodynamic aspects», in *Solar Energy '85*, Resources – Technologies – Economics, Summerschool Igls, Austria (ASA, DFVLR), European Space Agency esa SP-240 (1985) 93–100.

[2] R. Sizmann, «Solar radiative energy», in *Solar Energy '85*, Resources – Technologies – Economics, Summerschool Igls, Austria (ASA, DFVLR), European Space Agency esa SP-240 (1985) 5–16; cf. also R. Minder, M. Wolf, J. R. Leidner, *Chimia 42* (1988) 124.

[3] G. Nix, R. Sizmann, «High temperature, high flux density solar chemistry», in *Proc. Santa Fe Conf. High Temperature Technologies*, Golden, CO (1988) 40–56.

[4] M. Becker, «Solar energy for high temperature technology and applications», Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt e.V. (DFVLR), Köln (1987) 24.

[5] J. E. Funk, F. K. Knoche, «Hydrogen by thermochemical water splitting», in *Advances in Solar Energy Technology*, Proc. ISES Congr. Hamburg, Pergamon Press, Oxford (1987), Vol. *3*, p. 2895.

[6] E. Erdle, «Possibilities for hydrogen production by combination of a solar central receiver system and high-temperature electrolysis of steam», in *Solar Thermal Central Receiver Systems*, Vol. *2: High Temperature Technology and its Applications*, Springer, Berlin (1986), p. 727–736.

[7] T. Nakamura, «Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures», *Sol. Energy 19* (1977) 467.

[8] C. E. Bamberger, «Hydrogen production from water by thermochemical cycles», *Cryogenics*, March (1978) 170.

[9] G. Besenbruch, «Thermochemical water splitting at A technologies», in *Proc. IEA-SSPS Experts Meeting on High Temperature Technology and its Applications*, Atlanta, GA (1985).

[10] H. Kameyana, K. Yoshida, «Thermochemical water splitting in the UT-3 process», in *Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conf.* (1978) 829–850.

CHIMIA 43 (1989) Nr. 7–8 (Juli–August)

Introductory Lecture 3:

Renewables in Want of Materials and Processes

Paul Kesselring*

A non-comprehensive list of materials and processes, currently considered of importance for renewable energy research and development, is given. In addition, the search for characteristic features, common to potentially important processes, is encouraged. Some speculative examples are given and their discussion shows that the existence of such common features is plausible and that they might be useful to screen candidate processes and materials.

Paul Kesselring: Born 1932 in Brugg, Kanton Aargau, Switzerland. Diploma in experimental nuclear physics, then research in solid state physics, molecular biology and biophysics at the Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) Zürich; Dr. sc. nat. Since 1973 energy-related R&D at the Swiss Federal Institute for Reactor Research (EIR). From 1980 to 1987 head of the Prospective Studies Division. Now head of the Laboratory for Energy- and Process-Technology and deputy head of the Department of General Energy R&D (non-nuclear Energy R&D) at the Paul Scherrer Institute (PSI) #. – Involved in renewable energy R&D, since 1976 in particular within the IEA-Small Solar Power Systems (SSPS)-Project in Spain (chairman of the Test and Operations Advisory Board during the experimental phase, vice chairman of the Executive Committee, responsible for the task «Long-Term Solar Fuels and Chemicals» until 1988). Chairman of the Eidgenössische Fachkommission zur Nutzung der Sonnenenergie (advisory committee to the department of energy of the Swiss government); coordinator of the federal program on chemical energy storage R&D.

 # At the beginning of 1988, EIR and the Swiss Federal Institute for Nuclear Research (SIN) merged to become the Paul Scherrer Institute (PSI), the Swiss National Laboratory for nuclear and particle physics, medical application of radiation, materials research, and energy R&D. Non-nuclear energy R&D at PSI is expected to tripel during the next few years, compared to former EIR activities.

1. General Remarks

I am not a materials specialist nor do I know much more than average on processes in the field of renewable energy technology. The fact that – all the same – I give this introductory lecture, has two reasons: (*i*) other people that I asked were not available and (*ii*) for the purpose of this introduction it is – according to my opinion – not absolutely necessary to be a specialist. Thus, the following goes back mainly to three sources:

- collected opinions which reflect today's general discussion on the subject (on the average about every fourth edition of «Scientific American» contains – in a broad sense – relevant information);
- discussions held in preparation of this workshop, including in particular the USA pre-meeting in June and the meeting of the organizing committee;
- some personal, somewhat speculative thoughts.

This should be enough to kick on the discussions in our workshop. And this – and nothing more – is the purpose of my presentation.

2. Materials

Fields in materials R&D, which are important for renewable energy technology, are inter alia:

- *ceramics* (e.g. high-temperature applications, superconductors, electrodes, carriers for catalysts etc.);
- *plastics* (e.g. electrical conductors, packaging of solar cells, daylighting);
- *materials* designed *for special applications*, e.g.: composites (for instance fiber-enforced materials), materials with a very high reflectivity over a large part of the solar spectrum, photovoltaics, facades of buildings etc.;
- *application of modern tools* (e.g. mathematics: new concepts, advanced numerical methods) to improve physical models for the design of new materials.

3. Processes

Processes that are, or potentially may become important for renewable energy technology are inter alia:

- processes involving *active solar energy* technology, such as
  high-flux and high-temperature applications of solar energy,
  photoactivation of thermal processes,
  photochemistry and photoelectrochemistry (new idea: proton pumping by long-wavelength part of solar spectrum (*El-Sayed, Bolton*)),
  conversion of sunlight to coherent light (by solar pumped lasers),
  control of energy transmission through «skins» of buildings;
- *passive solar energy* technologies: daylighting, energy management in buildings;
- *storage*, in particular chemical storage of energy;
- *biomass* processes on three levels:
  basic understanding of photosynthesis for «molecular and submolecular engineering»,
  genetic engineering (e.g. modification of bacteria for enzyme production etc.),
  breeding of plants, suitable for energy purposes;
- *ambient- and geothermal-energy* processes:
  advanced heat pumps,
  geothermal district heating,
  processes under the extreme conditions of deep geothermal wells (high temperature, high pressure);
- processes *improving* the rational *use of energy*.

Obviously this list is not comprehensive and topics not icluded are by no means excluded from the discussion in the workshop – provided at least two participants show an active interest to do so.

4. Some Speculative Remarks

Common Features of Potentially Important Processes

I personally believe that processes which offer long-range opportunities for renewable energy systems, will have characteris-

* *Correspondence:* Dr. P. Kesselring
Laboratorium für Energie- und Verfahrenstechnik
Paul Scherrer Institut
CH-5232 Villigen PSI

tic features in common. Of course, it would be helpful to know them in advance. They would provide very valuable selection criteria in an exercise of the type, we are aiming at right now. In the following, three principles are presented, which – when applied – would lead to properties that might represent a subset of these characteristic common features:

1. Minimize the amount of material and energy used in the process.
2. Control the flow of matter in the process from the beginning to the end.
3. Go to extreme values for appropriate process parameters (one characteristic aspect of so-called «high tech» processes).

In support of this speculative assumptions we give examples derived from solar energy technology.

Promise and Problems of Solar Energy

The promise of solar energy is the high «quality» of the solar radiation spectrum, corresponding to the 6000 K of the solar surface. (Thus, *Bethe* is wrong when he compares solar power to mice, which could never be trained to accelerate and keep running a train at reasonable speed – even when being available in large quantities. See *Neue Zürcher Zeitung*. 31.08.88, review of the book «Prophet der Energie: Hans Bethe», by *Jeremy Bernstein,* German Translation, Hirzel-Verlag, Stuttgart 1988, ISBN 3-7776-0442-9).

The main problems are:
- solar radiation has – technically speaking – a low power density;
- it is a kinetic form of energy, which is difficult to store;
- it is of stochastic nature.

Impact on Solar Technology

Principle 1: «Minimize material and energy used»

The low power density entails the danger of high specific material requirements (kg of material used to gain 1 kWh/a), leading inevitably to both, high energy cost and long energy pay back times. In order to overcome this difficulty, principle 1 is mandatory. The question is, whether the natural physical limits are such that there is a chance to reach low enough values for practical purposes. Fortunately, the odds are not too bad, as two crucial examples show:

a) A p-n-junction of a photocell consists of a very small amount of highly sophisticated organized matter. Thus, the material used for today's cells consists almost completely of the envelope, necessary to get reasonable optical properties and lifetimes. Hence, it is the amount of material necessary for packaging and mounting the cells that has to be minimized and we certainly are only at the beginning of this process.

b) A second path to circumvent the low power density is to concentrate solar radiation to densities comparable to «conventional fuels» such as, e.g., fossil flames or nuclear reactors. This is physically possible by using basically a very small amount of matter, namely in the limit some grams of aluminum per square meter of mirror surface. The question again is how much additional material is required to protect the reflecting surface from wind and weather and to orient it properly with respect to the sun.

The heliostat development of the last decade brought weights down by a factor of about 6, and cost by a factor of 10 and more, resulting in specific cost of concentrated radiation of a few cents per kilowatt-hour. And again, this process is far from being near its end. The two examples clearly illustrate the importance of principle 1.

Principle 2: «Control flow of matter»

In an infinite world, the best way to get rid of waste is to dilute it until its negative consequences vanish. This is easy and cheap and has been practized throughout our technical civilization by far more than a century. Only recently we have painfully recognized that the dustbin called «environment» is – although large – definitely finite. The only possible remedy – besides reducing waste drastically – is to switch from diluting to its contrary, namely to confine the pollutants, i.e. to control the flow of matter until to the end of the process. Even better, of course, is to close the cycle (recycling). What does this mean for solar energy? Its diluteness means that distribution of matter over large areas cannot be avoided. Thus, those systems will be superior in the long run which
- do facilitate recollection and recycling of materials when decommissioning the plant;
- do not release noxious substances during accidents, i.e. in this respect Si-cells are basically preferable to e.g. GaAs- or CdS-cells, even if the amounts of As or Cd per square meter are small;
- have production processes which minimize the risk of release of noxious substances (the current production of semiconductor-grade silicon e.g. could be characterized by the term «hard chemistry»).

These examples illustrate the importance of principle 2.

Principle 3: «Extreme values of process parameters»

The history of advancement of technology is also the history of how man learned to create and master artificial environments, deviating more and more from his «natural environment». This path is characterized by changing the parameters, defining this natural environment, to more and more extreme values. Examples:
- Parameter: length, mechanical precision. The technology of the wooden plough (1 cm) was followed by the steam engine and motors (0.1 to 0.01 mm). We have arrived now at the technology of the micrometer (micromechanics, chips, Nobel prize for the microscope of *Rohrer* and *Binnig*).
- Parameter: pressure. The technology of the heat engine developed from low to high pressure. Solar low-temperature collectors began at ambient pressure; advanced types use vacuum isolation. Amorphous solar thin film cells cannot be imagined without mastering the technology of very low pressures.
- Parameter: temperature. Mastering the fire (i.e. high-temperature technology) was one of the first technical achievements of mankind, generating very low temperatures one of its last. Both did advance technical progress decisively (iron age, metallurgy; refrigerators, superconductors).

These examples show that principle 3 seems to be characteristic for advanced, powerful technologies.

Conclusions concerning Solar Technology

Considering what has been said until now, we might speculate which will be the solar technologies that will concur best with the three principles. Such a list might include the following (certainly not comprehensive) entries:

- Minimum amount of material:
  photovoltaic systems,
  high concentration by low-mass mirrors,
  direct conversion/absorption of solar radiation,
  high energy content fuels and chemicals, in particular for storage,
  passive solar systems.
- Controlled flow of matter:
  solar detoxification of waste,
  solar systems which are easy to dismantle and recycle.
- Extreme values of parameters:
  high flux, high flux density,
  high temperature,
  surface effects, catalysis in solar chemistry,
  high purity materials.

Speculative considerations like these have brought me several years ago to become one of the promotors of a basic solar fuels and chemicals R&D program within the IEA. My favorites are direct absorption and conversion processes at high temperature and high flux density, including in particular high-temperature photochemistry.

CHIMIA 43 (1989) Nr. 7–8 (Juli–August)

Chimia 43 (1989) 209–214
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Final Report on the Charmey Workshop (Part II):

Outcome of Brainstorming Sessions

This part contains the results of the brainstorming sessions which were held after the introductory lectures. The topics of the sessions were identical to those of the lectures, i.e. Electricity Generation, Fuels and Chemicals, Materials and Processes. All sessions dealing with the same topic were prepared, conducted, and evaluated by the same crew, consisting of a technical team of two experts and a moderator. The reports on the outcoming of the brainstorming sessions have been written by these technical teams.

Electricity Generation

Harold M. Hubbard and Jean-Claude Courvoisier***

1. Introduction

Electricity was appropriately designated by the Conference organizing Committee as one of the three subjects for special attention in as much as it is the one energy form whose use continues to correlate directly with economic growth in the developed countries, and it is essential to the development of modern communication and health delivery systems in the Third World. Also many solar technologies, notably photovoltaics (PV), wind turbines, solar thermal electricity generation, biomass combustion, ocean thermal systems, geothermal systems, and hydroelectric power, are well adapted to electric power production over a wide range of scale and end use conditions. A large base of scientific knowledge and practical experience has been accumulated in support of these alternative power sources. Nevertheless, the world has been slow to put them into practice, because of relatively high initial costs, questions about reliability, compatibility with current power distribution systems, and a general lack of familiarity with and hence distrust of these new power sources on the part of decision makers.

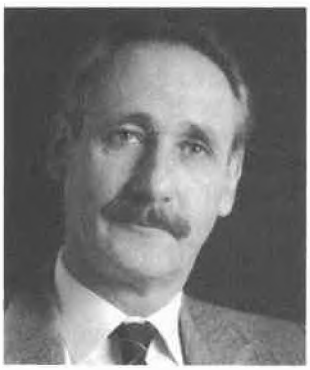
In the plenary session the current state of the art for PV, solar thermal and wind electricity generating systems was reviewed primarily from the point of view of potential large-scale applications. After the review three brainstorming sessions were held with attendees at the conference with 10 to 12 different individuals attending each session. The technical team (*Hubbard* and *Courvoisier*) acted as recorders and the moderator (*Bisang*) managed the sessions. Participants were encouraged to bring up any ideas they carried and a spirited, free flowing discussion resulted.

The technical team recorded the suggestions as they were stated and subsequently consolidated the three lists from the various sessions into one, presented in section 3 as the compiled output from brainstorming sessions.

Since it was not possible to discuss all of the suggestions at the conference, the technical team reviewed the suggestions and from them developed a list of topics for the discussion groups to consider. This list is presented in the next section.

2. Topics for Group Discussion

- *Photovoltaics* (does not include photoelectrochemical cells):
  - Fundamental study of the influence of the microstructure and composition on photoelectric properties aimed at identifying promising new PV materials.
  - Study biological systems as possible models for bio-compatible inexpensive photoconversion systems, leading to both PV and light-storage applications.
- *High-Temperature Electricity Generation:*
  - Improve absorptivity of thermal receivers.
  - Develop low-cost polymeric reflective materials with optimized optical properties.
- *Wind Energy:*
  - Develop a better understanding of the dynamic interaction between structural loading and systems optimization with the objective of improved design tools.
  - Consider the possibility of high-altitude wind streams as an energy source.
- *High-Temperature Superconductivity (HTSC):*
  - Study the impact of the development of practical HTSC materials on energy generation, storage, and distribution systems.



Jean-Claude Courvoisier: Born 1927 in Genève, Switzerland. Dr. ès sci. in physics from the Université de Lausanne in 1962. Worked at the Battelle Memorial Institute in Genève in solid state physics; head of surface physics group; head of the department of physics and metallurgy; scientific coordinator. Since 1988 independent consultant, main field: energy problems, solar energy.

3. Compiled Suggestions from Brainstorming

Topical Areas for Research Attention

- Study photoluminescent phenomena for light-storage purposes.
- Semiconducting organic polymers to be used in photovoltaic cells.
- Investigate biological systems that produce electricity (e.g. the electric eel) as models for practical systems.
- Investigate naturally occuring photosensitive materials.
- Theoretical investigation of microstructure to identify new promising materials as candidates for photocells.

* *Correspondence:* Dr. J.C. Courvoisier
13, rue François-Jacquier
CH-1225 Chêne-Bourg

** With regard to this author see also p. 197.

- Study of possible impact of breakthrough in high-temperature superconductivity on solar energy systems.
- Investigate the various ways of using ocean gradients (arctic thermal, salt concentration etc.).

Specific Ideas

- Develop a solid-state photorechargeable battery.
- Develop a cell based on the variation of dielectric properties under temperature gradient.
- Use thermal pressure to activate a piezoelectric device.
- Develop a photovoltaic material to be used as paint for large-area low-cost PV installations.
- Develop throw-away biocompatible PV cell materials.
- Influence the structure of semiconductor thin films by appropriate epitaxy methods.
- Consider parametric systems for photon conversion.
- Develop large-area light collectors coupled with light pipes both for area lighting and photovoltaic cell concentration.
- Develop static light concentrators (5–10 times) for bifacial solar cells.
- Develop cheap disposable reflective films.
- Improve the absorptivity of thermal receivers.
- Combine wave and/or wind power with hydroelectric power.
- Study wind concentrator (shroud) for wind turbines.
- Study the possible use of wind turbines attached to balloons for exploiting high-altitude jet streams.
- Investigate natural electricity generation processes in order to find out a way for exploiting solar generated convection (thunderstorm).

General Suggestions and Comments

- Problem of integration of systems into the grid versus dispersed systems will favour renewable energy provided the storage problem finds a satisfactory solution.
- Use of telephone system to match phase of individual producers with the grid.
- Low-intensity power applications should be stressed as possibilities for solar electric utilization.
- Consider the extensive applications of solar systems from the viewpoint of their impact on the change in albedo.
- One should look for unexpected by-product (i.e. spin-off) applications of solar technologies.
- Stress importance of systems reliability in developing solar technology R&D programs.
- Make wise use of microelectronics in the design of systems.
- Consider use of ocean currents as an energy source.
- Note that good international collaboration exists in the field of thermal electricity generation but too little in photovoltaics.
- Criteria are needed by government decision makers to evaluate the pros and cons of alternative energy technologies.
- Create an international energy bank to ensure a fair competitive investment capital source for solar applications.

Remarks

One notices from the above list of subjects that the centre of gravity of concern about photovoltaics no longer centres on improvement of efficiency at the laboratory level. Great emphasis is put on cheaper materials, reliability, and coupling with actual electricity distribution systems. One now tries to conceive and develop larger-area static panels with an efficiency not less than 10% which could as well be decentralized and autonomous or connected with the grid.

The environmental impact of any conversion system becomes an overall concern for the scientists. Biocompatible, biodegradable materials as well as albedo changes are among the parameters which need to be seriously taken into consideration.

Thermal electricity generation is not seen to be a major item for long-range research opportunities among the participants. However, cheaper mirror materials and better absorptive and stable layers are needed.

There is still generation of «exotic» new solutions to solar electricity production (piezoelectric, dielectric, parametric etc.). In spite of the fact that many of the speculative ideas proposed in the workshop finally turned out to be impractical, one should never rule out the possibility of finding a really novel and potentially valuable new way of utilizing solar energy.

The natural phenomena which involve huge energy quantities arising from solar flux are as yet hardly exploited, with the exception of hydroelectricity. Several ideas were expressed related to ocean (concentration gradients, thermal gradients, currents, waves) or to the atmosphere (high-altitude jet streams, thunderstorms etc.).

Wind energy appears as a very valuable source of electric energy. It is worthwhile now to envisage a strong effort from the engineering viewpoint in order to bring this application to an economic, competitive energy production process.

Fuels and Chemicals

Manfred Becker* and Rudolf Sizmann**

1. Introduction

At the very beginning of the brainstorming sessions the question was brought up: how do we define «fuels»? The agreement has been that: «a fuel is considered to be a substance which is produced by a substantial endergonic reaction». Products of premium value, fine chemicals, are in the following treated as «chemicals».

The essence of the statements brought forward by the participants has finally been organized for presentation in a subsequent plenary session into four sections: photochemistry, thermochemistry with solar process heat, photosynthesis and related biotechnology, ocean technology.

There have been a few statements of general importance, which may be summarized as follows:

- Synergisms of solar specific developments and applications of conventional technologies often provide beneficial effects in economy. The importance of the search for such synergisms has to be stressed.
- Demonstration plants have to be built to make the public aware of the progress in the field and of the special features of «renewable energy sources». Field experiments are necessary for bridging the gap of experience levels between a laboratory-scale investigation and the final commercial projects.
- Energy costs should be made transparent for the sake of being realistically comparable between the various sources, where the energy has come from, e.g. fossil based or solar based energy resources. All costs connected to energy conversion should be internalized.
- Some industrial processes are conceivable to be profitably substituted by invoking renewable resources.

* *Correspondence:* Dr. M. Becker
Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR)
Postfach 90 60 58
D-5000 Köln 90
(Bundesrepublik Deutschland)

** With regard to this author see also p.202.

To clarify the investigations anticipated into the new fields, the proposal of a future hydrogen technology was taken as an example in a brainstorming group. The experience needed for such a technology concerns all elements of production, storage, transportation, and of end use of hydrogen. It was felt that the assessment of priorities for research and development in this field should be reviewed periodically.

The high standards of expertise of the participants present, representing physics, chemistry, biology, and engineering guaranteed qualified discussion of many and various aspects of «renewable energy resources». In particular, it is worth mentioning that «solar chemistry» turned out to be one of the major topics at the workshop. In the field of biotechnology a strong and rather unexpected interest appeared which led to the creation of the separate section: photosynthesis and related biotechnology. Ocean technology other than biomass production has been a subject of discussion too. This item is, therefore, collected in a separate section.

Manfred Becker: Born 1936 in Köln, Germany. Studies of mechanical engineering at Technische Hochschule Aachen; Dipl. Ing. in 1961; Ph.D. in 1970. Since 1961 with Deutsche Forschungsanstalt für Luft und Raumfahrt (DLR), he designed the first arc-heated, low-density wind tunnels in Germany; basic research investigations on reentry vehicle thermogasdynamics; 1972 translational and rotational temperature determination by electron beam diagnostics at University of California, Berkeley. – In 1979 he joined the SSPS project, where he was responsible for the central receiver system part, especially receiver technology. Within DLR he is presently pursuing all solar thermal research.

2. Condensed Suggestions from Brainstorming

2.1. Photosynthesis and Biotechnology

- Biomass and biotechnology have environmental implications.
- Is biomass renewable?
  - Establish parameters for what is «renewable».
  - Renewable: inexhaustible, reversible, restorable.
- Greenhouse effect with CO_2:
  - Closed CO_2/CH_4 (biogas) systems are to be considered.
  - Plant breeding for photosynthesis improvement and speciality products.
- Follow nature in type of photosynthetic systems used.
- Biomass fraction in garbage (25%) as resource.
- Manipulation of biological systems: enzymes for disintegration of lignine.
- Crash program for transformation of biomass into synthesis gas.
- Photosynthesis:
  - In vitro systems.
  - Multiphoton process for better yields.
- Marine biomass:
  - Algae plantations; sugar-rich foods.
  - Fast growing, no fostering, easy accessible for harvesting 1500 gC/m^2 a.

2.2. Photo-Chemistry

- Pay appropriate attention to production of premium, fine, high-value chemicals:
  - Vitamin D (beads floating on ponds).
  - Production of stereo-specific compounds.
- Cheap solar photons; use all of the spectrum in combined reaction schemes.
- Concept of combined high temperature/high photon flux density:
  - Decomposition of HCl, HBr and recombination of H_2, Cl_2, Br_2 in fuel cells.
  - Combination of HT, PV and thermionics by application of IR-reflectors.
- Heterogeneous systems with semiconductor particles: water photolysis.
- Photochemical reactor designs to be developed.
- Hot electron fast chemistry, 32%→66% efficiency approximately.
- Proton pumping via membranes by IR:
  - Source for subsequent chemical reactions.
  - Source of electricity.
- Photochemical production of amino acids.
- Photochemistry of CO_2 to C, CO, CH_4, CH_3OH, HCOOH.
- Potential of photodetoxification.
- Unwanted chemical products. Research needed e.g. for:
  - Water-impermeable soil by photochemical action.
  - Skin cancer.
- Positive chemical reactions, contrasting to the previous point:
  - Solarization of soil: reduction of use of herbicides.
  - Healing of skin cancer by insolation.
- Development of solar exposure sensitive photochemical dosimeter.

2.3. Thermo-Chemistry

- Process heat for conversion to liquid fuels for transportation.
- Proposal for an IEA assessment of alternative fuel production (the great amounts needed will have environmental impacts).
- High-temperature electrolysis to be coupled to other heat absorbing processes.
- Process heat for distillation of mercury from amalgams.
- Process heat for extraction of perfume oils.
- Hydrazine as a fuel with decomposition to N_2 and H_2O only.
- Pilot experiments for solving solar-specific and process-immanent problems:
  - Continuous versus batchwise operation.
  - Storage of heat or of chemical preproducts.
- R&D in energy storage by means of chemical reactions:
  - Low (around 100 °C) and high (up to 1500 °C) temperatures,
  - Fast charging and discharging: rates of heat transfer are important.
- Process with toxic materials permissible:
  - Yes: in the process plant itself.
  - No: in the distributed fuel.
- Efficiencies and transients: search for fast and direct processes, which are less affected by transients.
- Development of thermionic converters:
  - Supply of electricity together with heat for high-temperature water electrolysis.
- Importance of high-temperature carbochemical reactions, e.g. because of their good kinectics.

2.4. Ocean Technology

- Ocean: concentrator of solar energy by means of waves.
- Wave energy conversion to electricity by magnetohydrodynamics.
- Magnesium-rich salt extraction (sea water as a resource).
- Combination of electricity from ocean and its use in processing ocean-specific products.
- Electrochemical magnesium production.

CHIMIA 43 (1989) Nr. 7–8 (Juli–August)

Materials and Processes

Charles B. Duke* and Gerhard Schriber**

1. Introduction

Suggestions for long-range research topics in renewable energy materials and processes were solicited by a focused brainstorming method. Each of the three initial groups at the workshop (labeled G1, G2, G3) were queried, in turn, for suggestions. These were accumulated during the sessions by a scribe who wrote them on a viewgraph and checked for accuracy prior to the resumption of the general discussion.

This process led to eighty-four «raw» suggestions which were reduced in number by combining identical and closely related items and by discarding fourteen items which could not be cast into the form of a suggestion for materials or process research. These in turn were grouped into the general classifications indicated in section 2. The complete lists of combined, validated suggestions is given in section 2; the original «raw» list is reproduced in section 3.

2. Condensed Suggestions from Brainstorming

2.1. Materials

Photovoltaic

- Development of long-life, inexpensive, coatable, transparent, photochemically inert encapsulants.
- Study of materials suitable for use in the construction of photovoltaic systems optimized for the utilization of low-intensity light.
- Study direct photovoltaic effects in plants: breed plants to enhance this effect.

Passive Solar

- Development of external wall materials/coatings which trap incident photons.
- Design of materials whose performance improves on weathering/aging.
- Design of materials which degrade along a controlled trajectory (e.g., into biodegradable final products).
- Design of materials which self-correct for damage (e.g., reversibility of adverse intensity effects or window materials with thermally induced photochromic effects).
- Incorporation of solar/thermal elements into standard structure members of buildings (e.g., wall panels, selective absorptive/reflective windows) for systematic use in the design of energy-efficient buildings.
- Development of new insulating materials for speciality uses (e.g. pipes, windows, etc.).
- Development of light-weight structural materials for energy conservation.

Active Solar

- Development of high-temperature selective absorbers.
- Development of light-weight structural materials for energy conservation.

Storage (Energy)

- Utilization of two-phase systems for heat storage.
- Elimination of causes for low hydrogen concentration in hydrides (used for hydrogen storage).
- Develop low-enthalpy fluids to replace fluoro-chloro-carbons (e.g. freon) as working fluid in refrigerators, heat pumps, and heat engines.

Transport

- Develop new molecularly doped conducting polymers (e.g. polyaromatics).
- Develop new superionic conductors.
- Utilization of high-transition-temperature superconductors in the power grid.

Wind/Ocean

- Develop reliable, highly-stressed materials (e.g., for windmachine blades).
- Develop materials suitable for use under the sea (corrosion resistant, fouling resistant, scaling resistant).

Biomass

- Explore lignin chemistry to identify new applications.
- Develop novel biopolymers (polysaccharides, proteins) for use as structural, electronic materials.
- Utilize fibrous biomass to construct novel insulating and structural materials.
- Breed plants for energy generation and/or control of atmospheric CO_2.

Theoretical and Computer-Assisted Design

- Development of computer-assisted design systems for special classes of materials (e.g., structural composites).
- Development of data bases of materials properties suitable for use with computer-assisted design software.

Standards

- Promulgation of performance standards for materials used in renewable energy systems. Make these publicly available in standard formats.

2.2. Processes

Photoconversion

- Study of the influence of temperature, pressure, and photon flux as independent variables on photochemical conversion processes.
- Utilization of temperature gradients in

Charles B. Duke: Born 1938 in Richmond, Virginia. Dr. Duke is Deputy Director and Chief Scientist of the Pacific Northwest Division of the Battelle Memorial Institute. Prior to that he was Senior Research Fellow and Associate Director of the Xerox Research Laboratories in Webster, New York and an Adjunct Professor of Physics at the University of Rochester. During 1969–1972 he was a Professor of Physics and member of the Materials Research Laboratory and Coordinated Science Laboratory at the University of Illinois in Urbana, following six years as a staff member of the General Electric Corporate Research and Development Center in Schenectady, NY. – He is Honorary Member of the American Vacuum Society, a Fellow of the American Physical Society, a Fellow of the IEEE, a Councillor of the Materials Research Society, a member of the American Chemical Society, and a life member of Sigma Xi. In 1977 he received the Medard W. Welch Award in Vacuum Science and Technology. He was chairman of the 1977 Gordon Research Conference on the Chemistry and Physics of Solids and of the 1983 Gordon Research Conference on Organic Thin Films and Solid Surfaces. In 1981 he was named one of the ISI 1000 most cited international scientists. During 1985–1986 he served as founding editor-in-chief of the Journal of Materials Research, the official journal of the Materials Research Society. He was chairman of the Board of Editors of the Journal of Vacuum Science and Technology during 1976–1982 and is currently a member of the editorial boards of Surface Science, Critical Reviews of Solid-State and Materials Science, Advances in the Mechanics and Physics of Surfaces, Surface Science Reports, and the Journal of Molecular Electronics. He served on the Governing Board of the American Institute of Physics from 1976–1987, being a member of the Board's Executive Committee, Corporate Associates Committee, Educational Policy Committee, Journals Committee and Committee on Public Education and Information. He has written over 300 papers on surface science, materials research, semiconductor physics, and the electronic structure of molecular solids, as well as a monograph on electron tunneling in solids.

* *Correspondence:* Prof. Dr. C. B. Duke
Pacific Northwest Division
Batelle Memorial Institute
P.O. Box 999
Richland, WA 99352 (USA)

** With regard to this author see also p. 195.
Correspondence: Dr. G. Schriber
Sektion Energieforschung
Bundesamt für Energiewirtschaft (BEW)
CH-3003 Bern

photochemical cells to generate fluxes of other entities, especially protons.
- Construction of photoconversion systems using superlattices of appropriate chemical compositions to affect the efficient photogeneration of electrons and holes.
- Construction of hybrid organic/inorganic photoconversion systems.
- Construction of vapor-phase photoelectrochemical cells.
- Construction of supercritical-fluid photochemical systems.
- Study of the influence of strong electric fields on photoconversion processes.
- Develop solar-driven detoxification processes.
- Develop new photochemical decomposition catalysts for use in low-temperature photoconversion processes.

Environmental
- Development of models of environmental processes which enable forecasts of microclimates, local solar insolation.
- Acquisition and organization of data on the transport of chemicals via ocean-atmosphere interactions.
- Design of novel ventilation systems based on local wind pattern («passive wind» technologies).
- Study processes pertinent to the design of buildings which are both, pleasant to live in and energy efficient, e.g. by creating local climates within the buildings.
- Control atmospheric CO_2 concentration by CO_2 extraction and subsequent transport to deep oceans.
- Design self-assembling systems which organize themselves for power generation.

Materials Fabrication
- Development of real-time, in-situ process control for the quality control of fabricated materials.
- Utilization of optimization strategies for materials fabrication.
- Design of industrial and agricultural fabrication processes for optimal energy efficiency (e.g., utilize as much as possible of internally generated waste heat).
- Process materials in space, using solar power.
- Utilization of high-temperature, high-pressure, high photon flux photoelectrochemistry to make ceramics.

Energy Transport/Storage
- Invention of better methods of electrochemical energy storage.
- Development of solar energy pumped lasers.
- Development of «cold» storage systems.
- Invention of photon-storage systems utilizing non-linear optical materials and phenomena.

Linked Systems of Processes
- Development of computer models of relevant physical phenomena to enable the construction of design algorithms and data bases for the design of hybrid wind/solar/hydroelectric/biomass systems.
- Development of cradle-to-grave analysis methodologies for tracing the flow of matter in energy production/distribution/utilization systems.
- Development of optimal regional biomass production/treatment/conversion systems including long-term effects.

Magnetohydrodynamic
- Utilization of ocean water as the conducting working fluid for the generation of electric power.

Mechanical
- Harness the rotational energy of the earth to generate power.

3. Original List of Topics from Brainstorming

Group G1
- Use temperature gradients in photochemical cells for the generating of proton movements; use high fluxes generated by temperature to generate electricity more generally.
- Study the influence of temperature and photon flux as independent variables. Are there different scaling laws for electron and proton transfer?
- Design efficient e-T systems via multilayer systems (à la superlattice technology) of «appropriate» chemical composition.
- Build hybrid biological/inorganic photoconversion systems with inorganic photo-charge generator combined with enzymes for generation of chemical products.
- Build vapor-phase photoelectrochemical cells.
- Bulk photoconversion systems doing photochemical reactions in supercritical fluids.
- Build transport material with a high index of refraction and a low thermal conductivity; especially a composite material.
- Examine effect of strong electric fields on photoconversion especially in composite systems.
- New materials/processes for storage and transportation are required for «practical» PV systems. These should be identified.
- Superconductive devices (enabled by high T_c).
- Screen possibilities for chemical storage of solar energy.
- Screen chemical storage media for minimal production of CO_2 (e.g. Al).
- Design total solar recycling systems.
- Old idea (1837): Natural magnetohydrodynamics (using the ocean as the moving conductor) could couple with electrochemical generation of fuels.
- Study direct photovoltaic effects in plants. Can the phenomenon be enhanced by genetic engineering? (Potential gradient at the earth's surface is vertical, i.e. in the same direction as the plant's main direction of growth).
- Breed plants for energy generation and/or control of special chemicals in the atmosphere (scrub CO_2).
- CO_2 control via extraction from the atmosphere and placing in the sea (estimate cost of CO_2 removal).
- Stimulate acquisition of data on transport of chemicals through atmosphere-ocean interaction (CO_2 example).
- Design self-assembly systems which organize themselves for power generation via photoconversion, metabolic processes.
- Design global-scale thermoelectric generator system.
- Solar pumped lasers (especially 2nd harmonic).
- Investigate renewable systems in order to control the flow of matter (besides energy production).
- Investigate microsystems, in particular deviations from bulk classical laws of, e.g., optics for small systems.
- Photon storage via total internal reflection using phase-inversion mirrors.
- Materials whose performance improves with aging.
- Solar-powered material processing in space of materials already in space.
- New thermionic effect to generate $V(I)$ directly at high T.
- Gasification of coal and solar generated H_2 to generate a clean fuel/energy system.
- Harness rotational energy of the earth to generate power.

Group G2
- Design of materials whose performance improves upon aging.
- Design of materials which degrade on a controlled trajectory (e.g. biodegradable final products).
- Design of materials which self-correct for damage (e.g. photocromic effect), included intensity/temperature window «darkening».
- Stimulate the production of renewable energy sources by hampering the introduction of new power sources based upon conventional (fossil, nuclear) fuels.
- Change design algorithm for housing via use of solar thermal elements (e.g. panels, etc.) built into structural components (selective absorptive/reflective windows).
- ... same for industrial processes, e.g. design process to re-use its own waste best.
- ... same for agricultural processes (biomass).

- Develop new insulation materials (reduce heat losses, e.g. on pipes).
- Develop «cold» storage systems (modern ice houses).
- Heat storage via two-phase systems.
- Use fibrous biomass to construct insulation and structural materials. Do via modifying structure of lignin or cellulose.
- Develop solar detoxification schemes – photothermal vs. thermal processes (especially dioxins need high T to decompose, «sterilization» of hospital waste); multistep schemes (combine sunlight treatment with, e.g., oxidation, bacterial decomposition).
- Develop new photochemical decomposition catalysts (e.g. TiO_2).
- Stabilize TiO_2 pigments to photochemical degradation.
- Design of novel ventilation systems based on local wind patterns («passive wind» technologies).
- Application of computer modelling of properties of compound/composite materials – screening of components.
- Application of computer modelling to predict effective local solar insolation (clouds, winds, etc.).
- Construct data base for material properties for «photo-x» applications.
- Data acquisition and design algorithms for hybrid wind/solar/hydroelectric systems – biomass production: special applications are well developed now.
- Solar refrigeration of high T_c superconducting devices.
- Develop new light-weight structural materials to save energy (heating, driving, etc.).
- Put more money into research. This will save money by developing options before conventional costs demand them (financing via non-renewable-energy tax).
- Role of energy in politics: Norwegian report.

Group G3

- Development of real-time process control for in-situ evaluation of materials quality.
- Promulgation of standards for materials packages.
- Data-base construction for classes of application (retrieval, validation, etc.). Standard format.
- Application of large-scale modelling to materials design. Development of publicly available software packages.
- Find better methods of electrochemical storage: key to all solar energy applications.
- Reliable, highly stressed materials – design and new materials.
- Use of optimization strategies for materials fabrication (optimize the fabrication process).
- Research on synthesis of biopolymers: polysaccharides, proteins.
- Lignin chemistry to find new applications.
- Research on polyaromatics for organic conductors.
- Research on H_2 storage by hydrides – how to eliminate small-concentration stabilizers.
- Research on high-temperature, high-pressure, high photon flux photoelectrochemistry to make «useful» materials (e.g. ceramics).
- Forecasts of microclimates for life modelling of wind, solar systems – for system planning.
- Data collection on operation of individual machines to access reliability of the machine population.
- Development of long-life, inexpensive, photochemically inert materials (encapsulants).
- Research on superionic conductors.
- Research on materials for thermal energy storage (including reversible phase transition materials).
- Research into materials stability under H_2S attack (goethermal, biogas, etc.).
- Research on photosensitive materials for use in low light levels, photogeneration efficiency including amplifiers and concentrators.
- Solar energy pumped lasers – to make «expensive» materials in particular.
- Develop freon replacement (heat pumps/refrigeration).
- Develop materials that are suitable for use under the sea (corrosion resistant, no scaling, barnacle resistance, biofilm preventions).
- Develop high temperature (1000 °C) selective absorbers.
- Research into ethanol product process (biomass-produced fuels) – optimize output, minimize waste.
- Optimize «engines» for burning of biomass-produced fuels.
- Develop an external wall material which traps incoming photons and home-generates heat in the house.
- Research into «intelligent buildings», especially homes, based on maximal use of renewable energy (livable *and* energy efficient); thermal underwear («local climate»).
- For each region identify plants which are optimal for biomass production.
- Make energy-efficient spirits (beer, wine, etc.).
- Develop insulating glass for building materials.
- Research into materials/processes to conserve use of energy (e.g., cheap, efficient heat exchangers).
- Develop low-enthalpy fluids for use in low-temperature gradients (replace chlorofluorocarbons).

CHIMIA 43 (1989) Nr. 7–8 (Juli–August)

Chimia 43 (1989) 215–232
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Final Report on the Charmey Workshop (Part III):

Outcome of Group Discussions

This part contains the results of the most important event of the workshop, namely the discussions in freely chosen groups. The format of the reports has been defined by the groups also, following only very general guidelines. Thus, sometimes the authors mentioned are the members of a group, in other instances a rapporteur had been designated by the group as the author. Some groups chose to attribute specific ideas to the individual that forwarded them first by indicating its name at the beginning of the corresponding paragraph. – During review of the draft report, participants had the opportunity to express their support of ideas developed in other groups. These declarations of support are added at the end of each report.

Long-Range Photovoltaic R&D Concepts

James R. Bolton, Gion Calzaferri, Adolf Goetzberger, Tjeerd J. Schaafsma, and Gerard T. Wrixon*

1. Background of Conventional Solar Cells

Solar-cell technology has moved strongly into commercial development and thus most solar-cell research and development does not fall under the category of long-term R&D. However, it is useful to point out some of the current topics of interest as they relate to solar-cell R&D.

Long-range R&D goals of «conventional» photovoltaic technology can be pursued via theoretical work and computer modelling. New materials should be postulated and synthesized, ideally tailored by bandgap and crystal structure, to act as the constituents of multijunction solar cells. It is important to stimulate new theoretical studies (such as microstructure techniques) to provide a screening method to select promising candidates for new semiconductor materials. These materials should be capable of low-cost large-area deposition to give amorphous or polycrystalline thin films. New low-cost polymeric moisture-resistant encapsulating materials need to be developed. The goal should be low-cost (< 5 cents per kWh), high-efficiency (> 30%), long-life (> 30 years) photovoltaic modules manufactured to be easily incorporated into new houses or easily retrofitted to older houses.

For all photovoltaic systems, there is a need for all-solid-state, efficent, and reliable power conditioners (inverters) which incorporate power tracking for optimum output at a wide range of input DC power levels. Also, for stand-alone systems, low-cost totally reversible battery systems must be developed.

2. Biocompatible Ultra-Thin Solar Cells

There is another type of solar cell which deserves greater attention for long-range R&D. These cells would involve ultra-thin (< 100 nm) films, be of very low cost and would consist of biocompatible materials. These cells may degrade faster than conventional solar cells so they might need to be replaced after a few years. Due to their biocompatibility they could be produced in large quantities without adverse effects on the environment. These cells would be compatible, not only with the conversion of sunlight to electricity, but would also couple effectively into chemical energy storage and other interesting photochemical processes (e.g., information storage or biochemical reactions). With the rapid progress in the development of electrically conducting polymers, it is envisioned that polymer-based thin-film systems could be manufactured in large-area, consumer-friendly intergrated arrays for easy installation.

Characteristics of the Device

As a thin-film system, the device would have three basic layers: a cheap (probably plastic) substrate coated with a conducting layer (perhaps a wide-bandgap semiconductor film), an active layer containing the chromophores, and a protective transparent layer containing a conducting grid.

The active layer could be a mono- or multilayer system with organic or inorganic semiconductors.

Organic or Inorganic Semiconductor

This would have to be composed of materials with a very high absorption coefficient (> 90% absorption in < 100 nm), reasonable stability, low internal resistance, a high current quantum yield, and an absorption edge in the range 700–900 nm. No materials are now known which fulfill all of these criteria, but there is a reasonable possibility that such materials can be developed. Certain organic dyes (e.g. porphyrins, phthalocyanines) and certain inorganic materials (like FeS_2) do have the required absorption coefficients, but currently have far too high an internal resistance.

Gerard T. Wrixon: Born 1940 in Limerick, Ireland. Received the B.E. (Elec.) degree in 1961 from University College Cork. He subsequently worked for two years with the Fokker Aircraft Company in Amsterdam. In 1964 he obtained an M.Sc. (Elec. Eng.) from the California Institute of Technology and then lectured for a year at Loyola University in Los Angeles. In 1969 he was awarded the Ph.D. degree from the University of California at Berkeley. He then worked in the Radio Research Department of Bell Telephone Laboratories in New Jersey until 1974 when he returned to University College Cork. He was appointed Director of the National Microelectronics Research Centre (NMRC) in 1981. In 1987 he was appointed 1st Chairman of EOLAS/The Irish Science & Technology Agency. Prof. Wrixon has published in the areas of Radio Astronomy, Antennas, Low Noise Receivers, Solid State Devices, and Photovoltaics. He was awarded the Microwave Prize for the best paper at the European Microwave Conference in Paris in 1979.

* For correspondence address, see List of Participants, p. 242.

Tjeerd J. Schaafsma: Born 1937 in Drachten, The Netherlands. Received his Ph.D. in physical chemistry in 1966 at the Rijksuniversiteit Groningen, where he worked in the research group of Prof. J. Kommandeur. Following postdoctoral research at the University of California in Los Angeles, he joined in 1968 the Center for the Study of Molecules in the Excited State at Leyden University in collaboration with Prof. J.H. van der Waals. In 1972 he was appointed at the Agricultural University Wageningen as full professor in the newly founded Department of Molecular Physics. His main field of research is molecular biophysics, as studied by optical spectroscopy and magnetic resonance methods.

layer configuration which could approach the very high efficiencies predicted for multijunction cells. The sensitized monolayer system simultaneously meets the requirements of high absorptivity, low internal resistance, and high degree of organization. Yield is governed by the photoelectrochemical properties of the monolayer.

An alternative approach to high optical absorptivity makes use of multilayer charge-transfer systems. Then it is necessary to design the assembly in such a way, that the internal resistance to electron flow is sufficiently low. Research should concentrate on defining the requirements to obtain such low resistance, specifically with respect to mutual orientation, distance, and degree of organization.

Multilayer charge-transfer systems may consist of stacks of one or more types of compound. A single layer should have internal, low-lying charge-transfer states. Mixed assemblies should consist of alternating layers of electron donors and acceptors at a distance and orientation favoring electron transport. By modifying the redox properties of subsequent layers, the assembly may act as an organic semiconductor, exhibiting photo-induced charge separation.

To obtain high current quantum yield, the ratio of the rate constants for charge separation and recombination should be as high as possible. Multilayer systems exhibiting multistep electron transport are expected to result in high current yield.

Technology should be further developed for the preparation of well-defined, highly organized thin-film assemblies by chemical synthesis, linking the photoactive compounds to electrically-conducting surfaces by modified vacuum deposition and deposition from solution.

The concepts presented above may also be applied to organized microheterogeneous systems (e.g., colloids and microemulsions) which are designed to couple the primary photochemical electron-transfer reactions to (bio)chemical processes. These could involve generation of energy-

Mono- and Multilayer Active Assemblies

These assemblies of inorganic or organic compounds, suitable for photo-induced charge separation, should meet the requirements as above, i.e., high absorptivity out to 700–900 nm, low internal resistance, and a high current quantum yield; in addition they should have a high degree of spacial organization. Sufficient optical absorption cannot be obtained by monolayers of either organic or inorganic compounds. Therefore the optical absorption cross-section has to be increased by either an optical antenna system or a multilayer system.

Fig. III1 gives an example of the use of an antenna system containing a series of sensitizers acting as excitation energy transfer agents, coupled to a charge-separating monolayer. This concept is based on the mechanism by which photosynthesis converts sunlight into chemical energy. Sunlight would be absorbed by a series of sensitizers covering the near-UV and visible solar spectrum. These sensitizers would be embedded in an electrically conducting layer (e.g., a conducting polymer) and would act as a light-gathering antenna in the sense that excitation energy would be transferred from one sensitizer to another until the excitation reaches a monolayer of a red-sensitive chromophore. Here the excited state of this chromophore would inject an electron (with high quantum yield) into the conduction band of a wide-bandgap, heavily-doped semiconductor, e.g., In-doped SnO_2 (this step has already been demonstrated). Electrons would flow from the monolayer chromophore to the base semiconductor, through an external load and finally back through a surface grid and the conducting sensitizer layer.

Indeed it may be possible to utilize this type of a monolayer-based cell in a multi-

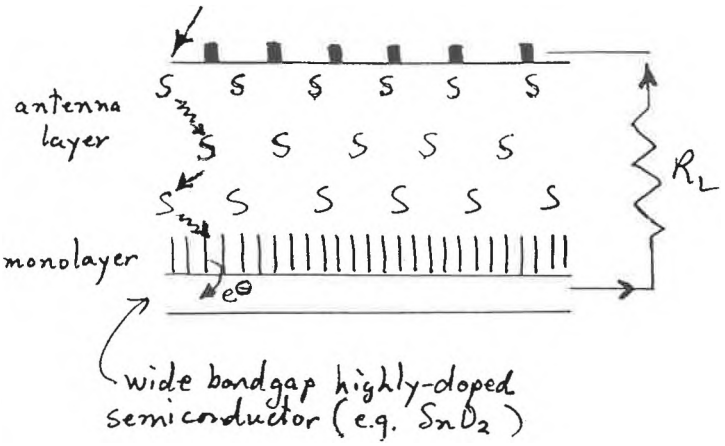


Fig. III1. An example of the use of an antenna system containing a series of sensitizers acting as excitation energy transfer agents, coupled to a charge-separating monolayer.

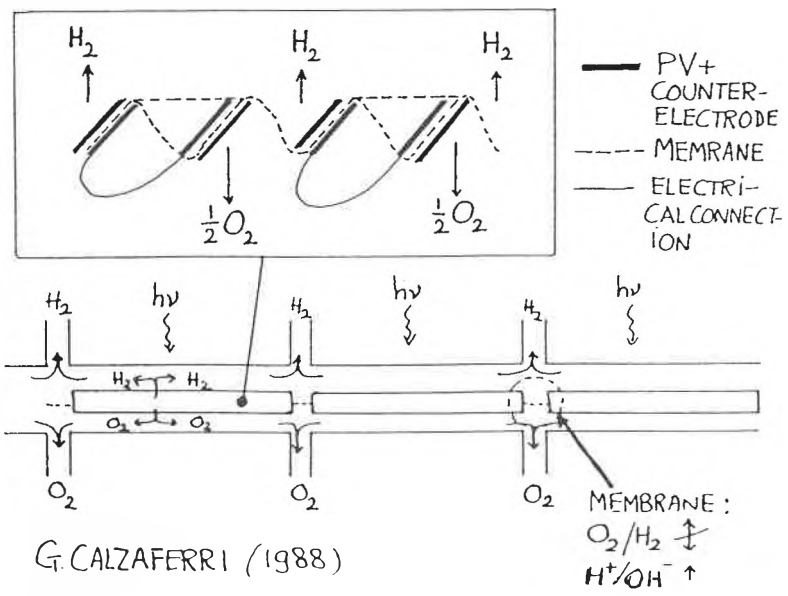


Fig. III2. A possible configuration with two electrodes.

rich chemicals (fuels) and the use of fuel cells to extract the stored chemical energy as electrical energy. One such system could consist of plastic foils covered with organized microelectrodes for photoelectrolysis of water. In a «conventional» system photoelectrolysis of water can be achieved by applying three or four photovoltaic cells in series. In a similar manner, water photoelectrolysis can be achieved using organized microelectrodes. Fig. III2 illustrates a possible configuration with two electrodes.

The advantage of the organized microelectrode system over macroscopic electrodes in series is the absence of wiring. A disadvantage is that hydrogen has to be collected over a large area.

These thin-film concepts can be further applied to other photochemical processes such as the production of high-value chemicals (e.g. vitamin D).

Another possible application is the construction of devices integrating thin-films, which could include biological components (e.g., isolated reaction-center proteins from photosynthetic bacteria), into high-density optical information storage (it is estimated that as much as 50 gigabytes of information could be stored per cm^2) or ultrafast optical switches.

Adolf Goetzberger: Born 1928 in München, Federal Republic of Germany. Received his Dr. rer. nat. degree in physics from the Ludwig-Maximilians-Universität (LMU) München in 1955. Subsequently he joined Siemens in München where he worked on transistor development. From 1958 to 1963 he was with Shockley Transistor Laboratory, Palo Alto, California, collaborating with Nobel Laureate W. Shockley for four years and as manager for research and development for one year. In 1963 he joined Bell Telephone Laboratories in Murray Hill, NY where he initiated and participated in research related to silicon interfaces. In 1968 he returned to Germany to become head of the Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik in Freiburg i. Br., a non-profit institution devoted to applied solid state physics. Work on solar energy which he started in 1976 led to the establishment in 1981 of the Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme which he has been directing ever since. He is a professor at the University of Freiburg and is currently teaching courses on solar energy. His research interests include photovoltaic energy conversion, fluorescent concentrators, thermal solar energy conversion, and solar systems technology. Prof. Goetzberger is a fellow of the IEEE, a member of the American and German Physical Societies, the Electrochemical Society, and many other professional organizations. In 1983 he received the J. J. Ebers Award of the IEEE-Electron Devices Society for his work on device physics. He is advisor to the Commission of the European Communities and the German Ministry of Science and Technology on photovoltaic devices and materials.

3. Static Concentrators for Photovoltaic Systems

Adolf Goetzberger

A static (non-tracking) concentrator with a concentration ratio of 8–12 has been suggested. It consists of inexpensive refractive material, coupled to high-efficiency state-of-the-art solar cells. This concept promises to yield less-expensive, high-efficiency photovoltaic modules. The technologies needed are presently used in non-solar industry and would have to be adapted. It involves automatic handling of large numbers of small solar cells. These cells can be produced using standard integrated-circuit technology.

An R&D program should be developed including the following goals:

- Optimize optical modelling of concentrators.
- Identify or develop inexpensive, stable plastic materials with a high refractive index.
- Develop the most economical assembly technology.
- Develop suitable bifacial solar cells for two-sided concentrated illumination yielding an additional factor of two in concentration.

This same principle could be useful for photochemical processes in liquids.

Some problems may be expected to arise, such as combination of microelectronics manufacturing techniques with photovoltaic module production. A detailed description of this concept can be obtained [A. Goetzberger, *Proc. IEEE PV-Specialists Conf., Las Vegas, Sept. 1988*, in press].

Long-Range Impact on National or International Global Energy Systems

These ultra-thin solar cells would primarily have an application in domestic household electricity generation. This would favor the evolution of a more decentralized power generation system integrated with central power stations. Probably, as with conventional photovoltaic systems, many of the early applications would be in the Third World. The development of these types of solar cells would have little or no contribution to the greenhouse effect; however, the nature of the materials would have to be designed carefully so as not to cause a disposal problem.

This paper is supported by: A. J. Nozik (USA), J. C. Courvoisier (CH).

Photochemistry

Mostafa A. El-Sayed*

1. Novel Directions

1.1. Solar Energy Pumped Lasers (SEPL)

It is now possible, with solar energy concentrators, to supply a solar furnace with sufficient photons to heat it up to at least 1375 °C. With this kind of photon density, it is also possible to pump lasers. The lasers can then be used in the synthesis of expensive pure material by wavelength-selective destruction of small amounts of impurities in precious solids or in surface modification of highly technical devices by controlled photochemical deposition.

It is recommended that this kind of laser pumping be incorporated as part of a solar energy chemical factory (solar furnace). In such an arrangement, the laser pumping may use a narrow frequency band of the total solar energy spectrum, leaving the (broad band) rest of the concentrated solar energy to heat up the solar furnace. It is also possible to place the laser cavity in the focus of the concentrator when needed and remove it when it is not needed.

1.2. Proton Gradients and Proton Pumps

The two photosynthetic systems in nature are chlorophyll (green plant) and bacteriorhodopsin. The first one absorbs solar energy and pumps electrons while the second system uses solar energy to pump protons across its membrane. This creates proton gradients whose electric fields are used to convert ADP into ATP (the fuel of life). Interestingly enough, even the electron pump system of chlorophyll reduces the quinone, which is used in subsequent chemical reactions, to create proton gradients used for the making of ATP. Furthermore, bioenergy conversion in biological systems frequently involves the use of proton gradients in the conversion of energy into chemicals. In spite of this, most of the theoretical and experimental research efforts in solar energy have been spent to understand or develop energy converters using electron transfer reactions and only minor effort on proton transfer reactions. Of course if electric current is what is needed, electrons are more preferable due to their high mobilities. However, if the

* Rapporteur of the group. For correspondence address, see List of Participants, p. 242.

conversion of solar energy into chemical energy is the aim, proton pumping is preferable since the proton gradients produced are stable for the sufficiently long time required for the completion of many chemical reactions.

Chemical research is needed to find the appropriate membrane across which proton gradients can be created by the absorption of solar energy. The latter should involve a reversible process to make the device renewable. We can learn a great deal from nature by understanding the interesting mechanism used by bacteriorhodopsin.

The interesting aspect of proton pumping is that the proton donor systems can pump protons upon the absorption of photons even in the infrared region of radiation.

1.3. Self-Assembled (Self-Repairing) Solar Energy Devices

*Arthur J. Nozik**

It would be beneficial if solar energy converters can be devised which are self-repairing, as. e.g., in biological systems. Such devices would have more reliability and longer lifetimes for future space exploration.

2. Solar-Chemical Industry

Mostafa A. El-Sayed

Solar energy has been used by man for a long time both as a source of energy (e.g., in burning wood) and as a source of chemicals (in food for both animals and humans). Both types make use of biomass and agricultural chemistry.

In addition agriculturally based industry has developed e.g. the dairy industry, meat industry, wine industry, etc. All these industries have made use of solar energy conversion into chemicals and not of direct conversion of solar energy to other types of energy. Of course, there is now a minor industry based on solar water heaters in developing countries and a minor photovoltaic industry in developed nations. We should thus think more in the direction of solar energy conversion into chemicals instead of trying to go for the big fight of changing the fuel used by the utilities at this time.

Due to the low solar density, concentrators are needed. Thus the volume of material produced is also reduced. For this reason, precious chemicals and materials used in high-volume or high-tech industries need to be made either by solar thermochemistry, solar linear and non-linear photochemistry, or by high-temperature linear and non-linear, high light intensity photochemistry. For the more delicate surface modification now being developed using lasers, solar pumped lasers might be used. In these industries, it is not important to run production day and night. However, the design of the solar reactor and its laser component should be such that it runs at a constant light and/or temperature. Computer control of energy and material flows can keep these parameters constant.

It is important to realize that solar energy will be used not in network form at the moment but on dispersed locations and not only as a source of energy (as in photovoltaic) but also as a source of precious chemicals.

It should also be mentioned that once the developed nations develop solar reactor technology, they can sell it to the developing countries whose solar power is much more useful. Again, the developed nations gain economic competitiveness. We might be able to sell oil-rich countries solar reactors to pay for part of the oil until we develop the solar energy technology.

This paper is supported by: A.J. McEvoy (CH), J.C. Courvoisier (CH), B. Qvale (DK), T.J. Schaafsma (NL).

Mostafa A. El-Sayed: Born 1933 in Egypt. Obtained his B.Sc. at Ein Shams University, Cairo in 1953 and his Ph. D. at Florida State University, Tallahassee in 1959. Held Research Associate (postdoctoral) positions at Harvard, Yale and California Institute of Technology. Appointed on the faculty of the Department of Chemistry and Biochemistry, University of California at Los Angeles (UCLA), from 1961. He has over 260 publications in the areas of spectroscopy, molecular dynamics, and uses of picosecond-pulsed lasers to understand energy relaxation and energy transport in molecules and solids and in solar energy storage (photosynthesis). Prof. El-Sayed received the UCLA Distinguished Teaching Award, the A.P. Sloan and the J.S. Guggenheim Fellowships, Fresenius and McCoy Awards as well as the American Chemical Society California Section Award. He was a Visiting University Professor, University of Paris; a Sherman Fairchild Distinguished Scholar at the California Institute of Technology as well as an Alexander von Humboldt Senior U.S. Scientist Awardee (West Germany). He is the Chief Editor of the Journal of Physical Chemistry (American Chemical Society publication) and the U.S. editor of the International Reviews in Physical Chemistry. He was elected to the U.S. National Academy of Sciences in 1980 and to the Third World Academy of Sciences in 1984. In 1985, he was elected to the Physical Chemistry Division of IUPAC. He was elected a Fellow of the American Academy of Arts and Sciences in 1986. In 1987, he was elected to be a Member at Large and a Vice Chairman of the U.S. National Research Council Committee for the International Union of Pure and Applied Chemistry. In 1988, he was elected to the Board of Trustees of Associated Universities, Inc. which manages Brookhaven National Laboratory as well as the National Radio Astronomy Observatory. In 1988 he was selected to be a member of the Steering Committee to establish the International Centre for Pure and Applied Chemistry in Trieste, Italy. He was the 1988 recipient of the Egyptian American Outstanding Achievement Award given by the Egyptian American Organization.

Solar Thermal Chemistry

D. K. Edwards, Carlos Gómez Camacho, Armin Reller, Herbert W. Roesky, and Wolfgang Witschel*

1. Introduction

The advantages of solar energy versus all conventional or planned energy sources are as follows: solar energy can provide a renewable supply of process heat at different temperatures ranging from room temperature up to approximately 2000 K; in addition, all atmospheric pollutions such as CO_2 (greenhouse effect), NO_x (destruction of the ozone layer), and SO_2 (acid rain) are strictly avoided and full renewability is guaranteed.

The process heat so obtained can be used as cheap and clean energy for nearly all chemical processes. It can be transported in the form of steam, and – in some cases – as molten salts or molten metals.

The following chemical reactions can be performed by using solar process heat:

1.1. Production of Light Hydrocarbons

The production of simple hydrocarbons and derivatives thereof such as methanol, ethene, ethanol, or acetylene can supply basic chemicals in organic industrial chemistry and as transportable and storable fuels. As parent carbon compound, CO_2 can be used (ideal case). This group of processes avoids the extensive and wasteful

* For correspondence address, see List of Participants, p. 242.

use of fossil resources as well as any increase of atmospheric CO_2. Their relevance for post-fossil energy scenarios is obvious.

Fundamental processes for the reduction of CO_2:

$$CO_2 \rightarrow CO + \tfrac{1}{2}O_2$$
$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$
$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$$

There are many more known catalyzed processes leading to various light hydrocarbons.

CO_2, as the parent compound, may be obtained from many different sources (cement production, metal carbonates, and fossil-fuel byproducts for example). Hydrogen, as another major parent compound, can be obtained from the solar-driven processes described below.

The theoretical and practical basis for such solar-driven CO_2 reduction processes must be further studied. Due attention has to be paid to the development of suitable reactor / converter/ transport facilities.

1.2. Production of Hydrogen

Solar process heat can be used for the splitting of water, i.e. the production of molecular hydrogen and oxygen.

Hydrogen represents an important compound as an energy storage material and fuel as well as a major chemical feedstock. The direct thermal splitting of water requires extremely high temperatures. Furthermore, the products H_2 and O_2 are formed simultaneously (requiring conventional separation and purification). Consequently the following multi-step process is preferable to direct splitting:

$$H_2O + MO \rightarrow H_2 + MO_2$$
$$H_2O + 2MO \rightarrow H_2 + M_2O_3$$
$$H_2O + 3MO \rightarrow H_2 + M_3O_4 \text{ etc.}$$

Armin Reller: Born 1952 in Winterthur, Switzerland. Received his Ph. D. in inorganic chemistry in 1981 from the Universität Zürich, where he worked in the group of Prof. H. R. Oswald. After a postdoctoral stay at the University of Cambridge in England (Department of Physical Chemistry, group of Prof. J. M. Thomas) he worked in the abovementioned group as research assistant. In 1988 he was appointed as coordinator of environmental sciences of the Universität Zürich. His main research activities are focussed on reversible heterogeneous solid state reactions of metal oxides and metal carbonates.

Water is one of the cheapest and most abundant chemicals. The solar-driven conversion into a high-value compound such as H_2 is very promising. No pollution effects result from this process. Research on appropriate metal-oxide systems for facilitating or catalyzing the splitting of water is needed. Metal oxides, which can be thermally reduced (e.g. $M_2O_3 \rightarrow 2MO + \tfrac{1}{2}O_2$) are preferable.

1.3. Reversible Redox Processes in Metal Oxides

Thermal reduction of metal oxides to metals or low-oxidation-state metal oxides can be performed using solar process heat. The products are important with respect to applications as reactants (see forgoing topic) or as battery materials, etc. The thermal reduction of metal oxides usually takes place at high temperatures (> 1200 K). It can be performed in windowless reactor systems under atmospheric conditions. In the case of reversible redox systems, such metal oxides represent catalysts (for heterogeneous reactions) and/or reactants for stochiometric conversions.

Apart from the well-known binary transition metal oxides undergoing reversible reduction-reoxidation processes at different temperature levels, ternary oxides such as spinels, perovskites, etc. are of importance. Metal oxide processes are:

$$M_3O_4 \rightleftarrows 3MO + \tfrac{1}{2}O_2 \text{ (M = Mn, Fe, Co)}$$
$$2MO \rightleftarrows M_2O + \tfrac{1}{2}O_2 \text{ (M = Cu)}$$
$$ABO_3 \rightleftarrows ABO_{3-x} + \tfrac{x}{2}O_2 \text{ (A, B = metals)}$$

The above mentioned materials and processes are well suited for future investigation of the interdependence of thermal energy Ω and chemical potential μ.

1.4. Metal Hydride Systems

Metal hydrides can be obtained by the reduction of selected metals with molecular hydrogen at low temperatures. They act as hydrogen storage systems, hydrogen purification devices, etc. The fact that metals such as magnesium react with molecular hydrogen and thermally release molecular hydrogen renders these materials important with respect to hydrogen storage as well as to chemical storage systems. Exothermal hydride formation occurs at low temperature and thermal degradation of the hydride into metal and hydrogen is solar driven at elevated temperature.

The fundamental process for the use of metal hydride chemistry is reversible:

$$M + \tfrac{x}{2}H_2 \rightleftarrows MH_x$$

The reaction is carried out in cycles using regenerative beds contained in pressure vessels.

At present, metal hydride systems are produced on a semi-commercial level (magnesium-based). Research work on the optimization of the reversibility as well as on new metal compounds should be emphasized.

1.5. Selection of Further Possible Processes

Solar process heat at different temperatures can be used for numerous reactions leading to high-value products, replacing the use of conventional (fossil) heat sources. Processes of importance:

Carbothermal reductions

$$Al_2O_3 + 3C \rightarrow 2Al + 3CO$$
$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$$

Formation of inorganic solids

$$Si + C \rightarrow SiC$$
$$M_mO_3 + M^*_nO \rightarrow M_mM^*_nO_{x+y} \text{ etc.}$$

Calcination (cement production)

$$MCO_3 \rightarrow MO + CO_2$$
$$MCO_3 \rightarrow MO_2 + CO \text{ (formal!)}$$

Formation of ammonia (multi-step process)

$$N_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_3 + \tfrac{3}{2}O_2$$

(as mediating materials: iron oxide or metallic lithium)

This selection of processes is arbitrary and can be extended almost without limits. The potential of such conversions can only be estimated by economic evaluations.

2. Solar Equipment

The equipment needed to carry out solar thermal chemistry is not fully available. Much research is needed to provide the basis for its design. There appear to be no unsolvable problems, no «show stoppers». Practical solar thermal chemical systems generally need concentrators, solar receiver-reactors, and thermal storage devices.

Research and development is required for solar energy collection primarily in the area of secondary concentrators. These devices increase the concentration that is needed for high-temperature (> 10^3 K) thermochemical processes. Since the secondary concentrator receives flux from the primary concentrator, it is itself subjected to high fluxes (1 to 10 MW/m^2) and thermal and materials problems must be investigated.

Solar receiver-reactors have attracted almost no research attention, thus many research efforts have to be initiated. The solar receiver-reactor contains the chemical reactants and, often, heat-transfer equipment. They may be classified first into direct or indirect receiver-reactor systems. A direct system receives the highly concentrated solar energy directly upon the reactants or upon a catalytic surface simultaneous with its exposure to the reactants. An indirect reactor-receiver receives the solar flux on an intermediate heat-transfer medium that subsequently transfers heat to the reactants.

The absorber can also be classified as surface or volumetric. Volumetric absorption may be enhanced by the use of partic-

ulates (perhaps catalyst particles), wires, or fabrics of ceramic fibres. To our knowledge only one volumetric receiver concept has been tested, but with promising results. Research needs to be performed to explore and develop the reactor-receiver technology. The high pressures to be sustained simultaneously with high fluxes transmitted by the window must be accommodated by design studies.

The advantages of direct absorption are obvious: no walls or windows need to be exposed to high fluxes, thermal stress problems are reduced, high absorptivities can be achieved, no temperature drop need be taken for indirect heat transfer, and loss of available energy (exergy) is avoided. Gases loaded with particulates, liquid films, and falling catalyst pellets can be used in direct absorption. The technology to be developed can be applied to photothermochemical reactions and may advance heat-transfer technology in general.

Research is needed in the absorption and scattering of radiant energy by the specific particulates to be used. Investigations on gas two-phase fluid dynamics should be carried out. Clearly materials research is needed to develop catalyst carriers and other media involved.

Not to be overlooked is the need for the development of measurement concepts and instruments based on these new concepts.

Transparent windows subject to high fluxes and several atmospheres of pressure difference are to be developed and demonstrated.

Some of the research required is not especially process specific and should be initiated at once. The process specific research should be phased in as simultaneous research on the specific chemical processes develops.

Thermal storage is almost certainly needed (even with direct reactors) to maintain process control, high overall effiency, reduction of startup-shutdown losses, and to meet peak demands. Promising new techniques involve sensible and/or latent heat storage in pebble beds or composite materials as well as chemical storage. Research specifically dedicated to high temperature levels should be promoted.

This paper is also supported by: B. Qvale (DK), H. Larsen (DK), A.J. Nozik (USA), J.C. Courvoisier (CH).

Thermo-Photochemistry

Augustin J. McEvoy, Dieter Meissner, Arthur J. Nozik, Harald Ries, and Mostafa A. El-Sayed*

Arthur J. Nozik: Born 1936 in Springfield, Massachusetts. Received his Ph.D. in physical chemistry from Yale University in 1967. He worked in the area of optical and electrical properties of semiconductors at American Cyanamid Central Research Laboratories. In 1974 he joined Allied Chemical Corporation Materials Research center and began working on photoelectrolysis. In 1978 Nozik joined the Solar Energy Research Institute where he is now a Senior Research Fellow. He has published about 80 papers, primarily in the area of semiconductor-liquid interfaces and solar photoconversion.

1. Direct Solar Photoconversion to Fuels and for Chemical Processes

Direct solar photoconversion refers to the absorption of sunlight by photoactive substances thereby inducing the direct formation of useful fuels (such as H_2, CH_4, alcohol) or chemical products (such as NH_3, vitamin D, fine chemicals, etc.). Also included among the chemical processes are the environmental benefits derived from photodestruction of toxins and pollutants (such as chlorinated hydrocarbons, dioxins, etc.). The photoactive substances can be in the form of solids (e.g. semiconductors), molecules, or biological materials; these systems can be respectively classified as photoelectrochemical, photochemical, and photobiological. Chemical reactions with positive free energy changes (uphill energy storing reactions) as well as those with negative free energy changes (downhill reactions) are included; the term photocatalysis will be applied to both types of reactions where the rate of reaction is increased in the presence of light. Also included in the term photoconversion are systems in which the photoactive substances are present in a macroscopic, two-dimensional form (e.g. an electrode) or as dispersed particles (colloids or particle suspensions in fluids).

There are many advantages of the direct photoconversion approach. First, novel chemical pathways can be achieved at illuminated semiconductor surfaces in contact with chemical reagents that cannot be achieved at metal electrodes, even at the same electrode potential; this has been demonstrated especially for organic oxidation reactions. Second, the direct photoconversion system is a one-step process with higher theoretical conversion efficiency compared to multi-step processes (such as photovoltaics plus dark electrochemistry or biomass conversion). Third, novel hybrid system can be constructed (e.g., bio/semiconductor or photo/thermal) as discussed below. Forth, novel, more simple, and potentially better reactor designs are possible with direct photoconversion systems. And fifth, novel effects (such as hot carrier conversion processes) can only be achieved through direct photoconversion.

In the current structure of most renewable energy programs in IEA Member countries, direct solar photoconversion is not included as a separate, identifiable program, unlike photovoltaics, wind, ocean, biomass, solar thermal, and geothermal. We believe it is necessary to establish direct photoconversion as an important, separate component of a viable R&D program for renewable energy.

1.1. Heterogeneous Systems and Effects of Temperature and Photon Flux

Similar to suspensions of semiconductor powders in liquids one could conceive of semiconductor powders suspended in a gas, especially for high-temperature direct absorption. In this context the question arose whether semiconductors would work at all at temperatures as high as 1000 °C because the efficiency of charge separation decreases with temperature. High band gap semiconductors may deteriorate less with increasing temperature. In any case, the need for high-temperature semiconductors is acknowledged.

For direct absorption, both homogenous and heterogenous systems are possible. For the homogenous gas-phase reactions it might be difficult to reach high enough absorptivity, though high temperature might help to increase the absorptivity of some gases. Heterogenous systems, such as e.g. powders suspended in fluids, offer advantages as direct absorbers, both because of higher optical absorption by multiple scattering and shorter absorption length and because the absorption takes place precisely at the site of the reaction, the solid/gas interface. Thus the reaction site is the hottest part of the system.

* For correspondence address, see List of Participants, p. 242.

Considerable interest is focussed on possible synergisms between high temperature and high photon flux. Conventional photochemistry is carried out at room temperature, whereas conventional thermochemistry does not exploit the photons which constitute energy quanta in the range up to 3 eV. While reactions in which the products carry little or no entropy are expected to deteriorate with increasing temperature, there might be reactions, e.g. producing gases from solids, in which the entropy of the products is less than that of the educts. Such reactions might be endothermic in the sense that they consume heat in addition to the radiant energy and/or might increase in efficiency with increasing temperature. The search for and the identification of such reactions appears a rewarding field. A better theoretical understanding of such processes is also required.

The question of optimum temperature for direct conversion is difficult. Besides, the temperature might not be an easily controlled parameter in conjunction with photon fluxes in the range of several MW/m^2. The range of temperature prevailing under these conditions is probably above 1000 K, which is roughly a factor 4 higher than the ambient temperature and at the same time a factor 4 lower than the temperature of the sun.

1.2. Solid Ionic Conductors in Solar Energy Conversion Systems

Solid ionic conductors are a class of materials in which charge transport is effected by mobile ions rather than by the electronic mechanisms found in metallic or semiconducting materials. They are also referred to as solid electrolytes. They may be organic, like the fluorinated polymer nafion™, which is a hydrogen ion («proton») conductor, or inorganic. Also the mobile species may be anionic, such as the doubly charged oxygen ion in zirconium dioxide, or cationic as in the nafion case or in B-alumina. In general for the inorganic solid ionic conductors, which are ceramic materials, sufficient ionic mobility is achieved only at elevated temperatures, typically 300 °C for B-alumina and 850 °C for stabilized zirconium dioxide.

Augustin J. McEvoy: Born 1942 in Larne, North Ireland. Studied at Queen's University, Belfast (B.Sc., 1963), St.Patrick's College, Maynooth (B.D., 1966), Catholic University of America, Washington DC, USA (M.S. 1968) and University of Ulster (Ph.D., 1972). Lectured in Physics at St.Patrick's College, Maynooth, and at the University of the West Indies, Trinidad. Research in photovoltaics and photochemistry since 1978, first within the EEC energy research program in Cork (Ireland), Ispra (Italy) and Hamburg (Germany), and currently with the Institute for Physical Chemistry, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Switzerland).

Solid ionic conductors are already established in some branches of energy technology. Energy storage in the sodium sulfur battery is through $Na^{\oplus}$ transport in a B-alumina solid electrolyte. High-temperature electrolysis of water, as in the German «Hot-Elly» project, relies on $O^{2\ominus}$ transport in a zirconia membrane. The same material is also applicable in methane fuel cells, and is used as a combustion gas analytic sensor in automotive and industrial application. Recent publications report innovative chemical reactions at solid electrolyte/gas interfaces, such as methane activation (*Steele,* Imperial College, London, UK), and selective oxidation of xylene to phthalic anhydride for example, can be proposed.

To date, however, all solid ionic devices have employed conventional thermal fuel and electrical inputs, with little attention to the solar option. It is suggested that materials research be directed to systems with direct photoactivation of ionic mobility, for example through the phonon spectrum of the solid. In materials with mixed electronic and ionic conductivity, the electric fields generated by photovoltaic structures such as Schottky junctions could result in ionic charge transport and therefore in electrochemical effects such as electrolysis or selective oxidation at the solid/gas interface. In short, mobile charge carrier concentration gradients, however induced, are equivalent to chemical activity gradients, and could be exploited.

A closely related concept to ionic conduction is intercalation in which a guest species is incorporated into a host solid lattice, at defect sites, interstitially, or at structural voids. The incorporation of ions from solution following photoinduced charge transfer at semiconductor-liquid electrolyte interfaces has been demonstrated (*Tributsch,* Hahn-Meitner-Institut, Berlin; *McEvoy,* EPF Lausanne). A solar rechargeable battery similar to the conventional lithium intercalation cell is one possible development.

It is evident that the concept of photoelectrochemistry, hitherto accepted as light-induced processes at the semiconductor/electrolyte interface, must be generalized to include mass and charge transport within solids by photoinduced ion mobility and intercalation processes.

1.3. Non-Thermalized (Hot) Carrier Photoconversion

High conversion efficiency is a critically important requirement for most solar energy conversion systems. This is because of the dilute nature of solar energy and the fact that the required large, «up-front» capital investment for solar energy conversion systems decreases approximately linearly with conversion efficiency.

With a single band gap (or energy threshold) type of absorber, the maximum attainable thermodynamic conversion efficiency is 32%. For semiconductor photoconvertors, a major energy loss factor in this analysis is the thermalization of the original energy of the photogenerated charge carriers (electrons and holes) to the energy levels of the band edges of the semiconductor. That is, it is assumed in the above thermodynamic analysis that all photogenerated electrons and holes loose their excess energy above the band gap as heat to the lattice before they are converted into other forms of chemical or electrical energy. If one would be able to utilize the photogenerated charge carriers from solar photoexcitation for energy conversion before they thermalize and equilibrate with the lattice, then the maximum attainable thermodynamic efficiency increases to 68%. Under such conditions, the electron temperature (assuming that the hot electrons are in equilibrium with each other and that all the excess photon energy goes into electrons and not holes) is about 3000 K, while the lattice temperature is 298 K. This analysis gives the same conversion efficiency attainable by a sequential series of different band-gap absorbers exactly matched to the solar spectral distribution.

The achievement of hot carrier photoconversion processes is very difficult because the charge carrier thermalization times are very fast, typically 2–10 ps for bulk semiconductors. This means that the charge-transfer times have to be even faster to successfully compete with thermalization. Ways must be found to decrease thermalization times in semiconductors or increase electron-transfer times from the semiconductor into the chemically reacting phase.

It has recently been found that thermalization times in semiconductors can be significantly increased through quantization effects in semiconductor superlattices and quantum wells; thermalization times from 50 to 300 ps have been reported. Also, evidence of hot electron transfer from illuminated semiconductors has been reported by several groups. Additional research on hot carrier photoconversion should be done to evaluate the prospects for ultimately achieving very high conversion efficiencies.

1.4. Bio/Semiconductor Hybrid Systems

It is proposed that studies be conducted on hybrid systems containing an optimum combination of biological and semiconductor components, in which the best aspects of each component are utilized. Thus, semiconductors are excellent for harvesting solar radiation and generating charge separation; biochemical enzymes are excellent for driving very specific chem-

Dieter Meissner: Born 1954 in Hamburg, Federal Republic of Germany. Received his Dr. rer. nat. from the Universität Hamburg, where he worked at the Institute for Physical Chemistry in the research group of Prof. B. Kastening and Prof. R. Memming. From 1986 to 1987 he was a visiting scientist with Dr. A. J. Nozik at the Solar Energy Research Institute in Golden, Colorado (USA). Back in Hamburg he became assistant professor at his former Institute before he joined the new Institute for Solar Energy Research in Hannover in April 1987. He is in charge of the Photoelectrochemistry and New Materials research groups.

ical reactions at high kinetic rates. This concept has already been demonstrated for p-type InP semiconductor electrodes coupled through an electron mediator (methylviologen) to formate dehydrogenase to drive the photoreduction of CO_2 to formic acid. This photo-process is difficult to achieve with semiconductors alone. Other semiconductor and enzyme combinations should be investigated to discover new efficient systems for the photoproduction of fuels and chemicals.

1.5. Use of Temperature Gradients

In every kind of absorber the light flux coming from one side only will lead to a temperature gradient between front (illuminated) and back (dark) side. This results in a gradient also in the chemical potential of species on the two sides and a flux of molecules from the hotter to the cooler side. A simple example is solar distillation, as used on a large scale already e.g. in direct solar driven desalination plants. Here the energetically uphill reaction from salt water to pure water is driven by the temperature gradient.

It should be investigated whether and how a temperature gradient could be used in a solar reactor to support a desired light-driven reaction as e.g.

- a photoelectrochemical intercalation process as a possible combination of both photoconversion and storage of solar energy, or
- the separation and/or storage of photochemically or photoelectrochemically produced chemicals or energy carriers as for example hydrogen to store in a hydride.

Also T-gradient forced concentration differences could be useful in getting a desired electrical potential difference as e.g. a pH difference between front and back surfaces of a photochemical diode. Further interest in ion concentration differences may result from the use of ionic conductors as photoelectrodes.

Direct photodriven mass transport may be possible either in ionic conductors («photoionic pumping») or in new, not yet investigated, porous conducting or semiconducting materials like special zeolites or polymers with open structures enabling mass transport (pumping) driven by electrical and/or chemical potential gradients through the material. Also photo-driven actively transporting membranes might be possible using materials with light-induced conformation changes (as known from biological systems) either for mass separation processes such as water purification, or for producing electrical or chemical potential differences.

1.6. Photodetoxification

Very high oxidation and reduction potentials are achieved on light absorbing materials such as semiconductors or dyes after electron excitation. These potentials can be used easily for oxidative or reductive destruction of nearly all organic molecules. In addition reductive deposition of metals from metal ions can occur. Both types of reactions can also occur at the same time. As has been shown experimentally already by several groups worldwide, these reactions can be used for conversion of pollutants in aqueous solutions down to very low concentrations (even to below the detection limits of ppb or ppt). Two kinds of reaction systems are possible:

- *Removal of pollutants from solutions:* Here the polluted solution passes in contact with photoactive particles in suspension or immobilized on porous membranes, or over a surface of an illuminated light-absorbing material (e.g. a semiconductor), where the organic material normally is oxidized after absorption and metals are deposited.
- *Reactions in the gas phase:* In principle the same reactions are also possible at the solid/gas interface in a gas or vapour stream passing through an illuminated powder or filter. Homogeneous gas-phase photodissociation of pollutants has also been investigated.

The possibility of photodetoxification as described above has been proven experimentally and prototypes of «solar filters» have been developed. Further research is necessary, however, to find out among others what the specificity of the reactions is for a desired reaction type:

- what kind of reactions can be driven;
- what are the reaction products for a given specific waste solution;
- how the specific reaction pathway may be tuned into a wanted direction;
- what materials can be used as light-absorbing materials besides TiO_2, up to now the most widely used substance (with other semiconductors, dyes, etc.);
- whether and how additional catalysts as e.g. noble metals can be useful.

Photodetoxification is in principle a very simple and highly efficient method, of interest already for special applications such as the cleaning of recycled water in spacecraft from low-level residual pollutants, as well as for the removal of traces of very highly toxic substances as e.g. dioxins. Therefore the price of these systems does not need to meet the goal set by fossil fuels. Special applications provide several niches for application. As an environmental protection measure it secures in addition political support.

However, the integration of photodetoxification into a direct R&D effort is necessary to open up this very promising pathway for insertion of solar driven processes into our economy.

2. Nonlinear Photochemistry at High Solar Intensities

Mostafa A. El-Sayed

The technology of solar energy concentrators is developing rapidly. At the moment it is possible to reach sufficiently high photon densities that will undoubtedly open up new photochemical channels involving nonlinear absorption processes and leading to new products or destroying more efficiently undesirable reactants. Furthermore, it will allow the use of a large portion of the solar energy spectrum in such nonlinear absorption processes.

Fig. III 3 illustrates these ideas. Suppose the photochemistry threshold is at $h\nu_1$, as determined by the free energy of the reaction. Thus photons of frequencies ν_1 or higher in the solar spectrum have to be absorbed to cause the photochemical process at low solar intensities. The photochemistry discussed here could be molecular dissociation, molecular ionization, photoelectron ejection as present in a semiconductor, or simply bimolecular photochemistry between a molecule excited to level 1 upon collision with another molecule.

If ν_1 is not absorbed by the system or is of such high value to have very low inten-

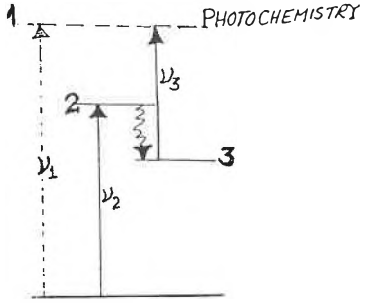


Fig. III 3. Nonlinear photochemistry could lead to new reactions or enhance existing ones by absorbing more than one photon from the different regions of the solar spectrum at high solar intensities.

Harald Ries: Born 1952 in Timişoara, Romania. Received his Ph. D. in physics in 1985 from the Ludwig-Maximilians-Universität (LMU) München working in the group of Prof. Rudolf Sizmann on the thermodynamics of light. He joined the Paul Scherrer Institut (PSI) in Villigen, Switzerland, in 1988 to work on high-temperature solar photochemistry.

sity in the solar spectrum at the earth surface, no photochemistry will be observed at low solar intensities. However, at high solar intensities, molecules reaching level 2, upon relaxation to the metastable level 3, might have strong absorption to levels at or higher than level 1. This can thus lead to observed photochemistry.

Even for molecules where photons at frequency ν_1 have high intensity and for which absorption to both states 1 and 2 is strong could benefit from the nonlinear absorption process. This is accomplished by absorbing photons of frequencies ν_1 and ν_2 followed by relaxation to level 3 and then absorbing photons of frequency ν_3 to reach levels near level 1 which could lead to an enhanced efficiency of the photochemistry. Furthermore, this will allow for the usage of a larger fraction of the solar spectrum in inducing the photochemical reaction.

This paper is supported by: B. Qvale (DK), H. Larsen (DK), J.C. Courvoisier (CH), C. Gómez Gamacho (E), T.J. Schaafsma (NL).

Wind Energy

Marc S. Chappell, Finn Ingebretsen, Hans Larsen, Joergen Loevseth, and Jorge A. Gil Saraiva*

Jorge A. Gil Saraiva: Born 1951 in Lisboa, Portugal. Received his Ph. D. in structures in 1983 from National Laboratory for Civil Engineering (LNEC) where he worked at the Applied Dynamics Division, in the field of natural actions effects on structures. He joined Renewables Energy Department of National Laboratory for Engineering and Industrial Technology (DER/LNETI) in 1987 to head the Wind Energy Program. He is Deputy Director of DER and Invited Professor of Fluid Mechanics at the College of Engineering (IST) of Lisbon University.

1. General Perspectives

In considering the question «Where should wind energy technology be in 25 years from now?» and the concomitant «What needs to be done to get there?», the group made two general observations. Firstly, in some countries wind energy could contribute 10% or more of national electricity supplies (in absolute terms a very large amount of energy indeed). Secondly, it was anticipated that although significant research and development is still needed to achieve these levels of energy contribution it will be predominantly evolutionary, rather than revolutionary in nature.

Considerable progress has already been made towards adequate understanding of the major aspects of wind energy conversion technology, viz:

- characterization and assessment of the resource;
- performance and energy conversion;
- structures and materials;
- integration and exploitation.

Indeed, two general configurations of *wind energy conversion systems* (WECS) have emerged from an almost infinite array of conceivable mechanisms: the *horizontal axis wind turbine* (HAWT) and the *vertical axis wind turbine* (VAWT). Both have similar technical potential, somewhat similar technical problems, and indeed much of the wind energy R&D done to date is equally applicable to both configurations.

In considering the overall-system aspects of wind energy conversion, the group noted that as the resource is already in the form of kinetic energy, it is inherently sensible that the conversion process(es) retain the high quality of the resource energy. Therefore, conversion of wind energy to mechanical and/or electrical energy is appropriate. Given the distributed nature of the resource, conversion to electricity has the added attraction of enabling wind energy to be integrated into existing electrical distribution networks. Moreover, techniques and equipment for further conversion of «aeroelectricity» into other energy sources are readily available, highly efficient, and cheap.

Notwithstanding the above, it is important that research and development of smaller non-electric wind energy systems be supported. Although such systems may not make significant contributions to national energy supplies, small wind energy systems (e.g. water pumps) are expected to be very important for technosociological growth in certain countries.

Wind energy conversion systems are chemically benign. They do not contribute to any form of chemical pollution, but they may have minor aesthetic, acoustic, and electromagnetic environmental impacts. A major environmental problem in the long run in some countries may be a limited number of acceptable on-shore sites for installing wind turbines.

2. Research Requirements

The basic tenets of wind energy technology and economics are understood, but substantial near- and longer-term research requirements have been identified as necessary for proper development and exploitation of this renewable energy resource.

2.1. Characterization and Assessment of the Resource

A better knowledge about the flow field is necessary for the development of better WECS, not only to improve the efficiency, but also to cope safely with extreme conditions and consequent design loads and fatigue problems. Hence, the characteristics of the Earth Boundary Layer (at the sites of installation) must be further assessed, namely the characteristics of turbulence (spectra, spatial correlations), extreme values of wind velocity, and the effects of topography. At the same time the phenomena of interference between wind and machine (machine elements) and between machines will have to be examined in much greater depth to establish adequate methodologies. In particular, research is needed to enable accurate and reliable

* For correspondence address, see List of Participants, p. 242.

hourly, day, and seasonal forcasting of wind intensity to enable production of wind power contribution as a function of time for utility system control and scheduling of generation equipment. Such forcasting capability would enable realistic capacity credits for WECS in integrated systems.

2.2. Performance and Energy Conversion

The power extraction of a wind turbine has a well-defined limit. Current (good) technology achieves about 80% of that limit, hence no real breakthrough is anticipated in this area. Energy production is equally dependent on reliability (i.e. power operating time) and availability over 95% is not unusual. However, more work is needed in order to achieve similar high values for the larger machines to be used in the future! Hence, it is observed that, though both performance and reliability will increase with time, no major gains are to be expected and no high-priority research topics were identified in this area. However, longer-term consideration should be given to co-optimal aerodynamic/structural-dynamic rotor designs and to specialized electrical conversion systems that better suit the wind turbine rotor characteristics. Such considerations might include high-torque/low-rpm generators, and power conditioning equipment to enhance compatibility whith electric utility networks.

2.3. Structures and Materials

Some of the most important subjects in relation to the future prospects for wind energy are the improvement of reliability and lifetime. At the same time, the amount of material used for the various structures is of paramount importance to the economoy of the wind turbine. This calls for long-term research and development with respect to improved materials developed for the special conditions encountered in wind turbines. The materials should be optimized with respect to weight, durability, costs, and lifetime. Among specific research areas can be mentioned:

- Better long-term fatigue data for currently used materials. Fundamental research is needed in order to understand the fatigue problems involved.
- Development of special materials for wind turbines, especially rotors.

On the basis of the research carried out concerning wind loads etc. improved design can be developed in order to optimize the entire (static and rotating) structure.

2.4. Integration and Exploitation

Wind generators are currently being coupled directly into the existing grids. Energy contributions of 5 to 10, and maybe 15% are thought to provoke relatively small problems or rather low extra cost.

International grids, effectively averaging the wind over a larger region will make integration into existing power supply systems easier. Integration into hydroelectric systems may be less problematic than other systems. If energy storage is needed, water can be pumped into existing reservoirs. The integration problem should be studied using existing programs from the utilities coupled with estimates for the available wind power at any time.

Wind/diesel systems are currently being studied for use in isolated communities. In the future, wind/biomass or wind/alcohol systems should be developed, e.g. the biomass driving a gas turbine system or steam turbine coupled to a generator.

In developing countries especially, there is a need for water pumping systems. Given a reservoir of some size, these systems will have storage capacity. Continued work on such systems should be encouraged.

Wind energy will fit nicely into a hydrogen system with some storage.

Wind energy can also be converted by using it (when available) to extract minerals using sea-water as a source, with fresh water as a valuable additional product. Special uses (on site) of the mechanical energy from the wind should be considered.

Wind energy combined with existing power sources, and future renewable energy resources, should be studied from a systems viewpoint. Larger diversity will in general increase the capacity factor.

3. Economics of Wind Energy

Wind energy conversion is economic today in certain applications, typically where wind velocities are high and conventional sources of electricity are expensive. Such circumstances are common in isolated communities, islands, etc. «Aeroelectricity» contributions into major grid networks are also now economic in premium wind areas. The value of «aeroelectricity» will increase further when forcasting techniques are developed to enable accurate prediction of wind energy contribution, thus enhancing capacity credit.

More study and effort is required to establish fair and equitable criteria for judging the economic attractiveness of grid-integrated wind systems, including true value of energy, capacity credit, etc. An essential part of this process is to develop better mutual understanding and co-operation with elecrical utility companies.

4. A Future System?

The idea for placing wind turbines in the fast jet streams (well above 1000 m) has been put forward for some years. It has not yet been pursued towards any practical solution. The critical component in such a system is the combined electrical-mechanical connection to the surface.

The development of new light-weight, high-conductivity materials can change the feasibility from idea to reality within the next 25-year period.

5. Conclusions

Wind energy can make a substantial contribution to national and global energy supplies in the long term. Most of this energy will be contributed as electricity into existing systems, but important mechanical and other special applications of wind energy must be examined and assessed. Achievement of such goals will occur primarily by evolutionary progress in areas now being explored.

Wind energy has no significant chemical impact on its environment, during construction, operation or disposal of the WECS.

Hans Larsen: Born 1945 in Denmark. M.Sc. (Elec. Eng.), Ph.D. in reactor physics (1973). From 1973 to 1976 at Dragon project, AEE Winfrith, UK. Since 1976 at Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark: Energy Technology Department 1976–1980, working with systems reliability; Head of Energy Systems Group 1980–1984, special interest: long-term prospects for new energy technologies; Head of Systems Analysis Department from 1985.

Marc S. Chappell: Born 1936 in England. Emigrated to Canada. B.A.Sc. in mechanical engineering (1958) from University of British Columbia, and M. Eng. in aeronautical engineering (1964) from Carleton University. Worked at National Research Council Canada (NRCC) on gas turbine dynamic performance, cycle analyses, and compressor design; became Manager, Canadian Wind Energy R&D Program and Assistant Director of NRCC Energy Division; served for two years as Science and Technology Counsellor at the Canadian High Commission, London; currently Co-ordinator, Transportation Technology Program, NRCC.

6. Recommendations

- Increase understanding of the resource characteristics by research on:
  - scale frequency of transients, ranging from turbulence (with significant effects on WECS) to longer-term variations (which affect energy capture and survival design criteria);
  - further develop methodologies for translation of large-area wind maps (wind atlases) into wind load data accounting for topographical influences;
  - develop windspeed forcasting methods (perhaps involving satellite data) to improve wind energy prediction and thus increase capacity credit;
  - investigate in detail the interaction mechanisms between the wind and the WECS, and between neighbouring WECS in arrays or clusters.
- Improve understanding of material and structural requirements of WECS, especially:
  - better fatigue data for currently used materials;
  - development of materials designed to WECS requirements;
  - co-optimize aerodynamic and structural-dynamic design of the entire WECS.
- Increase exploitability of WECS by devising and assessing special systems and applications well-suited to the variable, high-quality nature of wind energy.
  Applications might include:
  - material extraction (desalination) from seawater;
  - «freezing factory» with its inherent energy storage.

  Special systems might include:
  - ultralight (collapsible) constructions for very low wind requirements;
  - jet-stream WECS tethered by power-delivery cables.

  In certain circumstances, novel applications may require novel conversion mechanisms from the rotor-shaft power to end-use energy form.
- Together with proponents of other forms of renewable energy, create and develop economical forms of energy storage, with particular attention to storage of higher forms of energy such as electrical and mechanical energy.
  Furthermore, perform detailed and wide-ranging systems studies of wind energy systems combined with other renewable and conventional energy systems with the goal of establishing symbiotic combinations that are mutually beneficial, perhaps with little or no storage.
- Improve infrastructural aspects including:
  - methodologies for comparative cost/value analyses;
  - understanding/appreciation of integration difficulties;
  - knowledge of environmental impacts.

Finn Ingebretsen: Born 1937 in Oslo, Norway. Dr. philos. in nuclear physics from the University of Oslo (1973). Postdoctoral fellow at Chalk River Nuclear Laboratories, Canada. Associate professor at the University of Oslo from 1973. Main field of research: experimental nuclear physics and instrumentation, applied solar energy. Teaching physics and energy-related subjects. Member of various advisory committees on energy research policy. Head of physics department, University of Oslo.

This paper is supported by: B. Qvale (DK), A.J. Nozik (USA).

Energy from the Ocean

Even Mehlum, Björn Qvale*

1. Identification (Definition) of Topics

(1) Ocean thermal energy conversion.

(2) Electricity generated by differences in salinity.

(3) Electricity produced by wave energy.

(4) Production of raw materials and fresh water from sea water by electrolysis driven by wave energy.

2. Technical Description and Background

Wave energy represents solar energy in highly concentrated and refined form, namely as kinetic energy. Compared to other forms of energy we have:

Biomass cultivation 0.002 kW/m^2
Wind mill 0.2 kW/m^2
Wave energy 40 kW/m (10–90) of coast line.

This power is available 50 to 90 percent of the time (as compared to 20 percent for wind).

The salinity differences between fresh and salt water that occur at estuaries in the polar regions where melting ice lowers the salinity, may give rise to high osmotic pressures.

Highly valued materials are dissolved in the seawater ($MgCl_2$). Electrolysis of seawater may be used to produce Mg, H_2, Cl_2, or fresh water.

Moving seawater may be considered as a moving conductor. If this moves in a magnetic field, electric phenomena will take place that may be utilized to precipitate the aforementioned chemicals or to charge a battery.

Successful realization of topics (1) and (2) depends on the development of high-performance non-fouling heat exchangers. The development of these should/could best be left to other areas where the gains are more immediately apparent and where therefore, it could be expected that considerable effort would be invested in their development (heat recovery, heat pumps).

Björn Qvale: Born 1937 in Oslo, Norway. After receiving his B.S. and M.S. degrees (1963) and his Ph.D. (1967) from Massachusetts Institute of Technology, he taught in the School of Mechanical Engineering at Purdue University. Since 1971 Professor of Energetics at the Technical University of Denmark in Lyngby. Research mainly directed towards mathematical models of power and refrigeration machinery, energy systems and cogeneration, and seasonal thermal energy storage.

Electricity produced from wave energy (topic 3) is today close to commercial realization, and is commercial already today on selected sites.

3. Wave-Driven Electrolysis (WADE)

The production of various substances by on-site electrolysis, based on the harnessing of wave energy, is subject for further

* For correspondence address, see List of Participants, p. 242.

considerations:

Seawater is an electric conductor, but a conductor with considerable internal resistance. Therefore, the generation of electricity by using the motion of seawater in a magnetic field will be inherently inefficient. However, this low efficiency is a result of the need to make heavy ions move towards the electrodes. This, however, is the effect that is desired in electrolysis. Therefore the harnessing of the energy of the waves by the motion of seawater in a magnetic field may open the possibility of separating on site the various chemical components contained in seawater such as Mg, H_2, C_2, and fresh water.

4. Recommended R&D Action

- Institute a program to develop cheap, high-efficiency, easily-cleanable heat exchangers. This could possibly be established in co-operation with other research efforts in heat recovery, bottoming cycles, or heat pumps.
- Institute a program in order to identify, investigate, and develop various ways of converting wave motion into material separation on site by using the electric/electrolytic properties of seawater.
- Systematic scanning of the leisure or small consumer market, and organization of brain-stormings in order to identify needs or uses for various of the topics under discussion and, thereby, to establish a commercial base on which further development could be envisaged (as has been the case for photovoltaics, wind mills, and wave-driven pumps).

WADE-specific considerations:

- The combination of WADE with membrane technology and inverse osmosis may lead to wave-driven desalination.
- Many facts and elements from physics and chemistry are thrown into one basket. A small group of carefully selected persons with different kinds of knowledge must work together to find the right combination(s) of magnetic circuits, electrode materials, product mix, etc. (time frame: 2 years).
- Embark on a long-term research program based on promising combinations, but be (mentally) prepared to stop after 2 years (see above).
- The individual combination of sciences, knowledge, experience, and people increases in itself the probability of success.

This paper is supported by: A.J. McEvoy (CH), A.J. Nozik (USA), T.J. Schaafsma (NL).

Economics of Solar Energy Conversion Using a Product-Value Analysis

James R. Bolton*

James R. Bolton: Born 1937 in Saskatchewan, Canada. Received his Ph. D. in physical chemistry 1963 from the University of Cambridge. He studied with Prof. Fraenkel at Columbia University 1963–1964 and was on the faculty of the University of Minnesota 1964–1970. Since 1970 he has been Professor of Chemistry in the Photochemistry Unit, The University of Western Ontario. His research focuses on the photochemical conversion and storage of solar energy involving organic donor-acceptor dye molecules designed to mimic the primary processes of photosynthesis.

1. A Proposal

The power output of the Sun is prodigious ($3.8 \cdot 10^{26}$ W); even the power input to the Earth is enormous ($1.7 \cdot 10^{17}$ W); yet the power density at the Earth's surface is quite diffuse, varying from a maximum irradiance of about 1000 W/m² in bright sunlight to of course zero at night. The average irradiance on a horizontal surface (averaged over 24 hours and 365 days of the year) varies from about 100 W/m² in the polar regions to about 300 W/m² in the desert regions.

In considering the economics of solar energy conversion, we should first ask how much product will be produced per square meter of collector per year. Then, estimating the value of the product, we can place some limits on the justifiable capital cost. For purposes of illustration, an average annual irradiance of about 200 W/m² on a collector will be assumed. The product yield will scale almost linearly with the average annual irradiance and the efficiency assumed. Table III1 lists the product yields for three systems as well as the product value (at current market prices).

System I would be characteristic of a space-heating or water-heating solar system. These are the simplest and most developed type of solar collectors and come closest to meeting the economic criteria. Nevertheless, current collector costs are $1000 or more per m² and will have to come down significantly before solar heating can stand alone without economic incentives.

System II could be applied either to a photovoltaic array or a solar-thermal concentrator system. In the latter case the collector area should be taken as the field area occupied by the mirrors. Current capital costs are about 10 times higher than the criteria listed in Table 1 but costs are dropping rapidly. In remote areas where electricity costs are very much higher, solar-cell systems are often the system of choice. The capital cost of $175 per m² can be converted to the usual dollars per peak watt by noting that a 1 m² solar-cell array will generate 100 W at peak power at 10% conversion efficiency; thus the capital cost would then be $1.75/Wp for a 10% assumed return on investment. This is similar to the often quoted $1/Wp target for break-even with grid-connected electricity.

The hydrogen-generation solar system (System III) is the least developed of the three examples. It is clear that candidate systems for hydrogen generation from water will have to use relatively cheap components and materials to meet the stringent capital cost criteria.

Table III 1. Product-value analysis.

System	Product	Efficiency [%] (assumed)	Product Yield[a]) per m² per year	Product Price (assumed)	Product Value	Maximum Capital Cost[b]) per m²
I	heat	50	3.15 GJ	$10/GJ	$31.50	$315
II	electricity	10	175 kWh	$0.10/kWh	$17.50	$175
III	hydrogen	10	66 m³	$0.25/m³	$16.50	$165

[a]) At 200 W/m² average annual irradiance.
[b]) At 10% return on investment.

* For correspondence address, see List of Participants, p. 242.

The product values listed in Table 1 are correct only for the set of assumptions made and will alter linearly with changes in the assumptions. For example, no estimate of «external costs» such as environmental effects has been included. Consideration of these factors would raise the price of competing energy technologies and would raise the capital cost limits for solar systems.

The product-value analysis procedure described here is simple and can be applied to any local set of conditions. It is important to note that the analysis assumes zero operating costs and so the estimates of capital costs represent upper limits for the assumptions made. The utility of this procedure is that it provides a simple method for estimating approximate upper limits for capital costs of a given solar system being considered.

2. Discussion

Comment of Carl-Jochen Winter*

Usually conventional (fossil or nuclear) systems consist of three consecutive system parts:
(1) the energy raw materials;
(2) the conversion components;
(3) the residues.
In solar systems (except biomass systems) parts (1) and (3) are non-existent, since solar energy systems consist only of (2), the conversion part.

External, not fully internalized, ecological costs of conventional systems are involved in all three parts of the conventional chain (1)–(3). But external costs of solar systems are relevant only, if at all, to part (2), the conversion part of the chain.

It can well be expected that conventional systems imply large amounts of largely fuel-related external costs, whereas, although trivial to say, these must be close to zero for solar systems.

Internalizing external costs of conventional systems «helps» solar technologies because the cost gap between conventional and solar systems becomes smaller.

Whilst conventional systems contribute to the quantitative growth of a national economy (GNP) – even with ecological costs! – the solar system does not. The solar system only contributes to the qualitative growth (net welfare), because it is a non-fuel system.

The solar system adds to the GNP (almost) without raising the ecological costs. The solar system contributes to the autonomous qualitative growth without contributing to the fictitious growth, which is the difference between quantitative and qualitative growth.

Worldwide, in the Western World, the «official» economic doctrine is the quantitative growth of economies (1987 Nobel Prize to *R. M. Solow*). Seeing this, solar is not in line with the official doctrine. What is needed is a net welfare accounting of relative economics, in order to promote solar.

Comment of Jorgen Loevseth*

The heating of houses typically requires of the order of 25% of the national energy budget. Replacing this by a renewable source will therefore have a large impact on the energy budget.

Considering solar heating of a house by a dedicated system, the values of Table 1 need some qualification. Unless yearly storage is included, only part of the annual production can be used. Even with weekly storage to even out weather variations, the summer production will, in most places, not be useful.

Depending on where the house is located, and the fraction of the heating demand to be produced by the solar system, product values in the range of $5–15 per annum may therefore be more realistic. With 10% return on investment, the total capital cost can be no more than $50–150 per m^2 of collector. This price must include storage, distribution, and back-up system (if needed). Integration of the solar heating system into the house construction seems necessary to realize such a low capital cost, i.e., panels mut become part of the walls or roof; the distribution system must also be used by the back-up system.

The solution to this economic problem will require interdisciplinary R&D (solar specialists, civil engineers, architects, etc.) focusing on system yield and system construction.

This paper is supported by: C. Gómez Gamacho (E), T. J. Schaafsma (NL).

Carl-Jochen Winter: Born 1934 in Berlin. Received his Dr.-Ing. 1968 in mechanical engineering from the Technische Hochschule Darmstadt, where he worked in the Institute for Thermal Turbomachinery. After various positions in industry he joined the German Aerospace Research Establishment (DLR) in 1976, and currently heads its Research Centers in Stuttgart and Lampoldshausen, and its Departments of Energetics and Materials/Structures. He is the author of numerous articles and lectures on the subjects of solar energy utilization and hydrogen as a secondary energy carrier.

Systems for the Implementation of Renewable Energies

Peter J. Dyne*

1. General Statement of the Problem

Several of the renewable energy resources share common characteristics. They may be intermittent and, when available, are of varying and unpredictable intensity. Solar energy shows these two characteristics most strongly. Wind and wave energy are better characterized as being varying and unpredictable.

The energy systems which we have come to require either deliver energy continuously and at a constant level or provide energy on demand at a required level. There is thus an inherent mismatch between the characteristics of solar and wind energy and the requirements of current energy systems. As a consequence, the scale of future use of these renewable energy resources will depend as much on whether we find ways to resolve this system mismatch as on the technical innovations in, for example, photovoltaic technology, one of the main topics of this workshop. The mismatch problem will apply as much to any future innovational variants as it does to current technologies.

It can be addressed in terms of four almost equivalent questions:

- How can we best use the energy provided by a renewable source?
- How can that energy be matched in quality and character to the end use?
- How must we change the source or the end use to achieve optimal matching?
- Can renewable sources be linked or

* For correspondence address, see List of Participants, p. 242.

matched to conventional energy systems?

The answers to these questions would describe an energy system in which renewable energy sources are optimally matched to energy use and demand.

2. Implementation of Photovoltaic Energy

Because so much of the discussion at the Charmey workshop concentrated on developments of photovoltaic systems, the discussion on systems focused largely on this topic. There are three distinct areas of applications of photovoltaics:

- high-value special end uses (e.g., hand calculators, navigational buoys);
- successful integration of photovoltaic energy into existing systems;
- dispersed energy systems generally in remote rural areas of developing countries.

High-value special applications are being developed commercially today. Private enterprise will identify and develop other new applications. This activity will provide much of the drive and the resources for developing improved photovoltaic cells and improved special purpose systems.

Integration into existing systems: Electrical grids are the dominant system for the implementation and use of electrical energy. Every user of electrical energy is connected to a diffuse web of electrical interconnections. Power is delivered to this network by a number of central generating stations. A user can draw at will from the system. Because these systems use large central energy sources and require a centralized uniformity of standards for their effective management, they are generally described as «centralized» systems. This term is, in part, a misnomer. Any grid has many independent generating stations. If one or more of these stations is out of service, the system is designed so that the power demands on the system can be supplied by the other generating stations. In a wider sense of the word then, electrical grids are *decentralized* sources of supply since they are not dependent on one single source. This redundancy gives, in well designed systems, a high degree of security of supply. It supplies (and, indeed, requires) a high quality product – voltage stability and phase stability, freedom from harmonics, etc. The discussion group identified the «AC house» as a focus of the problems of integrating photovoltaics with the electric grid. This house is connected to the grid at 110 or 220 V AC (whatever is the local standard) and it uses appliances and lighting systems operating at this voltage. Depending on whether or not high-power appliances (stoves, clothes dryers) are operated electrically, the house has a peak load of between 1 and 10 kW. The house has a set of photovoltaic cells generating, say 24 V DC which is converted to 110/220 V AC for use in the house. When the house does not need the power it is fed back into the grid. As already noted the grid provides a high-quality product in terms of voltage and phase stability. As a consequence the «AC house» must have reliable high-performance power conditioning systems converting DC to AC which match the specifications of the grid. Without them «photovoltaic electricity» is unacceptable. Development of these conditioning devices is a major topic for research and development.

Considering the *economics of integration,* let us say the homeowner makes a capital investment in PV collectors and conditioning equipment. The return on this investment is seen by him as the electricity he does not have to buy from the utility. How much is it worth? The utility on the other hand sees a reduced load. It will reduce their fuel costs. Under certain circumstances it could also reduce the capacity the utility has to build into the system to provide peak power. Howe much is this worth to the utility?

This is the crux of the economic problem. A Canadian utility finds its peak loads on a winter evening in December. Photovoltaic supply would not reduce the capital investment required to provide that peak capacity. Utilities in the Southern USA may have however a peak load (due to air-conditioning requirements) on midsummer days. Photovoltaic supply could reduce these peak loads.

In general, then, the value of PV electricity to the utility which is largely in fuel costs, is likely to be significantly less than the cost of electricity charged to the consumer which has to include both fuel costs and the capital costs of peak capacity. This gap can be large and thus a major disincentive to the homeowner contemplating the investment.

Thus, the implementation of photovoltaic energy on a large scale (say 5 to 10% of the total utility capacity) requires both the provision of low-cost reliable conditioning equipment and also a careful re-examination of the peak-load problems of electrical utilities. Both of these should be major topics for R & D, albeit R & D of a very different type than that discussed at this workshop.

This problem has been studied in detail for wind systems. As noted by *M. S. Chappell,* the wind systems do not generally earn any capacity credit. Nevertheless, as seen in the California example, there are specific areas where, for a number of reasons (often non-technical), wind systems can be successfully integrated into a grid system.

Dispersed energy systems: The discussion group identified, as an example, the «DC house» which takes 24 V DC from the PV supply, stores direct current in a battery or some other system and uses only 24 V DC appliances and lights. It is independent of the grid. Small households in rural communities and communities in undeveloped countries, would be an example of this application.

Because it is independent of the grid the «DC house» *must have* reliable efficient high-performance storage (batteries or other storage systems). If electrical storage batteries are used they must be able to operate on deep discharge and recharge cycles. Experience has shown that while the lead-acid battery is a highly developed and reliable supply in the fully charged condition (as used in an automobile) it is often the least reliable part of the PV systems deployed in developing countries. Reliability, coupled with capital cost are thus key targets for R & D.

The «wind/diesel» hybrid is a special case. In many remote communities (Canadian Arctic communities are an excellent example), electricity is supplied to a small community by small diesel-electric sets. Diesel fuel may be flown in for distances of 1000 km or more or brought in by an annual supply boat, both at high cost. A wind generator acts as a fuel saver: energy storage is provided by the fuel storage tank. The economics for a wind system are favourable since the fuel costs for electricity are high. The system does however put a high premium on the reliability of the wind system. If the wind system fails and men or equipment have to be brought in for repair, the economics can, quickly, become disastrous. As noted by *Chappell,* reliability of wind systems is a key to their widespread adoption and a major topic for R & D.

3. Some Environmental Considerations

Many photovoltaic material includes toxic, heavy elements (e.g., gallium and arsenic). PV cells using these materials are, of

Peter J. Dyne: Born 1926 in London, England. Ph. D. in chemistry from Kings College, London (1949). After a postdoctoral fellowship at National Research Council, Ottawa, Canada, and at California Institute of Technology, USA, he joined Atomic Energy of Canada in 1953 and became Director of Chemistry and Materials Division of AECL's Whiteshell Manitoba Laboratory. In 1976 he joined the Federal Department of Energy, Mines and Resources as Director General, Office of Energy Research and Development. Chairman of the IEA's Committee on Research and Development, 1987–1989. Recently retired.

course, rigourously sealed and well protected from dispersal into the environment. A large usage of such PV cells would involve the widely dispersed disposal of a large inventory of these permanently toxic materials. There could be long-term waste management problems with old decommissioned or faulty cells. Biodegradable and/or inherently non-toxic PV materials, as discussed at the workshop, would obviate this problem.

There is a paradox here. With the grid systems environmental problems are concentrated at the central generating systems. With decentralized systems of the type envisaged above, environmental problems are diffused and decentralized. It is idle to try and argue which is worse.

4. The Need for Research

These topics for research, power conditioning, storage, and above all reliability, are neither new nor revolutionary. The problems have been described many times. Solutions must, however, be found if we want to implement renewable energy systems on a wider scale in both the near and the far future. Without solutions to these technical system problems we may *never* be able to use any of the revolutionary ideas suggested at the Charmey workshop.

Peter D. Lund: Born 1957 in Abo, Finland. Received his Ph. D. in physics 1984 from the Helsinki University of Technology (HUT). Before his present position as the Head of the Advanced Energy Systems National R & D Programme, he worked as Associate Professor in Physics Engineering at HUT.

Direct Transformation of Solar Energy into Mechanical Movement

Jean-Claude Courvoisier, Bryce Crawford Jr., and Gion Calzaferri*

This would be a long-range development, of specialized but very powerful applications (a Linear Motor).

To illustrate the concept: Molecules are known which change shape in a reversible *cis-trans* conversion when illuminated. These as monomers can produce a film polymer which would shrink powerfully under light. The identification of similar systems and their study as to polymerization and fabrication should be encouraged. The important point is not to lose sight of this interesting possibility.

Types of application include an «amplifier» whereby a weak force to open and close a shutter can control the powerful force of this polymer. Another possibility would result in small-scale, even microscopic elements, which under controlled illumination would produce a «micropump».

With proper relations between the mechanical relaxation time and the frequency of photon capture, this concept applied to an asymmetric membrane would act as a «Maxwell demon» (without, of course, being able to circumvent the second law of thermodynamics!).

References:

M.H. Scherebrin, A. Oplatka, «Contraction-Relaxation of Collagen Fibers in LiBr-Water-Acetone Solutions», *Biopolymers 6* (1968) 1169–1175.

A. Katchalsky, «Demonstration of a Mechanochemical Engine», *Proc. 4th Int. Congr. Pharmacology*, Vol. *1*, Schwabe & Co, Basel (1970), p. 245–248.

G. Smets, F. de Blauwe, «Chemical Reactions in Solid Polymeric Systems; Photomechanical Phenomena», *Pure App. Chem. 39* (1974) 225–237.

G. Smets, «New Developments in Photochromic Polymers», *J. Polym. Sci. 13* (1975) 2223–2231.

M. Edelson, A. Bree, «The Geometry of *trans*-Stilbene in the Liquid Phase», *Chem. Phys. Lett. 41* (1976) 562–564.

S. Shinkai, K. Shigematsu, Y. Kusano, O. Manabe, «Photoresponsive Crown Ethers», *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1981) 3279–3283.

L. Matejka, K. Dusek, «Photochromic Polymers: Photoinduced Conformational Changes and Effects of Polymeric Matrix on the Isomerization of Photochromes», *Macromol. Chem. 182* (1981) 3223–3236.

Y. Osada, E. Katsumura, K. Inove, «Photomechanochemical Energy Conversion in a Polyamide Containing a Stilbene Structure in the Backbone», *Macromol. Chem. Rapid Commun. 2* (1981) 411–415.

This paper is supported by: A.J. Nozik (USA), C. Gómez Camacho (E), B. Qvale (DK), H. Ries (CH).

Bryce Crawford, Jr.: Born 1914 in New Orleans, Louisiana. Received his Ph.D. from Stanford University in 1937; his thesis work in molecular spectroscopy with Prof. P.C. Cross was followed by postdoctoral work with Prof. E.B. Wilson, Jr. at Harvard, and his scientific work has continued to be focused on molecular vibrational spectra and molecular structure, with excursions into related areas. He has been at the University of Minnesota in Minneapolis since 1940. As a physical chemist he has been active in the American Chemical Society: Minnesota Award, Minnesota Section, 1969; Board of Directors 1969–1977; Editor, Journal of Physical Chemistry 1970–1980; Priestley Medal 1982. He is also a Fellow of the American Physical Society and of the Optical Society of America, As an infrared spectroscopist he is an Honorary Member of the Coblentz Society and of the Society for Applied Spectroscopy, and has received the Pittsburgh Spectroscopy Award (1977) and the Ellis Lippincott Award (1978). He has received Guggenheim Fellowships in 1950 and 1972, as well as Fulbright Professorships in 1951 (Oxford) and 1966 (Tokyo). He is a member of the American Academy of Arts and Sciences, the American Philosophical Society, and the National Academy of Sciences. Recently he has been active in the Scientific Advisory Board of the U.S. Solar Energy Research Institute.

* For correspondence address, see List of Participants, p. 242.

Use of Parametric Mechanisms for Energy Conversion

Herbert Wetzel*

Herbert Wetzel: Born 1959 in Tübingen, Federal Republic of Germany. Ph.D. in physics (Contribution to the Surface Enhanced Raman Scattering) 1981 from the Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin, group of Prof. H. Gerischer. In 1981 he joined the group of Prof. H. Tributsch at the Hahn-Meitner-Institut in Berlin, in order to work on Solar Energy Conversion.

Parametric mechanisms are already intensively used in optics and electronics, e.g. for generation of second harmonics or for parametric amplifiers. A common feature of all these processes is the periodic variation of an energy-defining parameter (it is not possible to use the variation of damping elements). In order to discuss the principle mechanism of introducing energy into an oscillating system upon illumination, we consider an oscillating electric circuit. It can be conventionally excited by an external force so that the system can then be described by an inhomogeneous differential equation, but it neither affects the capacitance nor the inductance. Thus, the energy-defining parameters of the system remain unchanged. However, it can be shown that it is also possible to excite the circuit upon periodic variation of one of these parameters if the frequency of the variation is twice the characteristic frequency. We proposed the use of a photosensitive dielectric to pump oscillating circuits by sunlight. The microscopic process in this case is the change of dipole moments upon illumination. If the dipole moment of the excited state is larger than that of the ground state the transition would do work on the electric field existing between the condenser plates. Thus, energy is added to the system. If the resonance frequency is adapted to the lifetime of the excited state, recombination takes place at lower field strenghts (in the ideal case at zero field strength when the energy of the circuit is purely electromagnetic) which draws less energy out of the circuit than was introduced. In order to compensate for the losses, the capacitance variation has to be

$$\frac{\delta C}{C} = 2R\sqrt{\frac{C}{L}}$$

For small losses ($R < 100\ \Omega$) a variation of about 5% would be sufficient.

As outlined above, each system, which is able to oscillate, can be excited by periodic variation of one of its energy-defining parameters. Such a type of excitation is much more efficient than excitation by an external force.

Hence, it follows that the proposed «micro-pumps» which work by use of «mechanically photoactive» polymers (see preceding section) should rather be excited by parametric mechanisms than in the conventional way. This means the polymers should be introduced into the system as length-controllers at a point where length is an energy-defining parameter. To give a simple example:

- variation of the length of a pendulum may lead to parametric excitation;
- moving of the suspension would only cause external excitation.

* For correspondence address, see List of Participants, p. 242.

References:

H. Wetzel, H. Tributsch, *Sol. Energy 37* (1986) 1.

R. W. Glazebrook, A. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 78* (1982) 2053.

Biomass Technologies

Mentz Indergaard, Allan Johansson, and Bryce Crawford Jr.*

Mentz Indergaard: Born 1951 in Trondheim, Norway. Received his cand. real. in 1979 from the Institute of Marine Biochemistry (former Norwegian Institute of Seaweed Research), now integrated into Division of Biotechnology at the Norwegian Institute of Technology, Trondheim. His work is concerned with research on aspects related to cultivation of seaweeds for both basic and applied purposes.

The use of various types of primary and secondary biomass materials as sources of fuels, chemical feedstocks, and fine chemicals is as a very broad and heterogeneous field. It is important to note that there is a very large variety of local opportunities and problem solutions due to varying environments.

As regards the impact of this renewable energy source it is generally recognized that the quantity of biomass potentially available is enormous; the amounts annually synthesized are equivalent of roughly 10 times the total world consumption of energy in calorific terms. However, a systems study of various opportunities in the field of biomass technologies is needed as no universal approach will apply for its utilization. The great attractions for industrial use are large quantities, flexibility of processes and end products. Bioconversion is a low-temperature process involving no hazardous chemicals, as opposed to conventional chemical industry that often employs high temperatures and dangerous chemicals. Moreover, there is negligible augmentation of the «greenhouse effect» compared to burning fossil fuels. The variety in local conditions has until now discouraged novel large-scale biomass utilization. The flexibility in choosing raw materials and processes is, however, an advantage if properly exploited.

Such a systems study should cover the following items (which are particular to the local conditions in question):

- Choice of raw material:
  - plant species;
  - plant breeding for improved species;
  - other biomass sources (manure, dairy waste, etc.).
- Plant cultivation methods.
- Long-term agricultural sustainability (need for fertilization, irrigation, possible crop rotation, multispecies cultivation).

* For correspondence address, see List of Participants, p 242.

- Raw material harvesting and gathering, transport and storage.
- Pretreatment (mechanical, chemical).
- Conversion to:
  - fuels (e.g. hydrogen, methane, methanol, ethanol);
  - chemical feedstocks (e.g. ethylene, propylene, methanol, benzene, toluene, xylene, hydrogen);
  - fine chemicals (e.g. agar, alginate, precursors, pharmaceuticals).
- Downstream processing (separation and cleaning).
- Transportation and storage.
- Long-term environmental questions.

The need for research on each of the above steps can be described by a Development Need Index (DNI) as examplified by the study of kelp provision and conversion to methane (Table III 2).

As mentioned it is unlikely that one single technical concept will prove generally useful, but rather optimal combinations of existing alternatives adapted to local conditions should be looked for. In this way, apart from systems development, many of the different elements comprising the chain of biomass utilization can be individually improved by intensified R & D efforts.

As brought up during the brainstorming sessions recent trends in high-pressure gasification and subsequent upgrading of the gas offer new possibilities of great potential. Further biochemical and biological research in the area is fundamental. The following elements which call for R & D in basic biology and are specific to biomass utilization come into prominence (in addition to the chemical and engineering aspects):

- Photosynthesis:
  - no clear correlation between photosynthetic rate and field yield;
  - need thorough understanding of photosynthetic apparatus;
  - photorespiration control;
  - hydrogenase enzymes (for H_2 production).
- Distributing the fixed energy within the plant:
  - plant yield;
  - metabolic pathways partitioning;
  - polysaccharide (e.g. cellulose) synthesis;
  - energy cost of various metabolic processes;
  - plant chemotaxonomy to choose the right plants;
  - micro-algae producing fuels.
- Environmental stress and plant productivity:
  - minimizing cost input for plant growth;
  - water use;
  - mineral requirements;
  - adaptation to highly saline conditions;
  - the role of soil micro-organisms with respect to plant nutrition and growth;
  - effects of extreme temperatures on plants (membranes);
  - pathogens and predators.
- Genetic manipulation for improving biomass productivity:
  - genetic control of development;
  - molecular biology of genetic transmission and expression;
  - plant cells expression vs. whole plant expression;
  - vectors for genetic information transfer;
  - inheritance of characters controlled by multiple genes.
- Bioconversion:
  - biodegradation by microbial enzymes;
  - microbial production of chemicals and fuels;
  - ethanol enhanced process;
  - methane;
  - solvents and acids;
  - mixed cultures;
  - process coupling;
  - microbial genetic engineering;
  - stability;
  - toxicity.

Table III 2. Development Need Index (DNI) derived from the total cost A and the degree of commercialization B of different steps in methane production from kelp.

	Seeding and Outplanting	Harvesting	Conversion	Gas Cleaning
A: % of total cost	26	44	18	12
B: % level of commercialization[a])	25	75	25	100
DNI (A/B)	1.04	0.56	0.72	0.12

[a]) 100% = commercially available; 75% = pilot scale; 50% = demonstration scale; 25% = laboratory scale; 5% = concept.

Some of these items, notably in vitro photosynthesis, have enormous scientific and commercial interest, and interface with other renewable energy projects.

The different requirements and opportunities in each local situation will be governed by the following factors:

- Area availability (both land and sea).
- Plant species and biomass byproducts.
- Climate.
- Links to locally available technologies and development prospects.
- Local economic situation.
- Industrial infrastructure.
- Local cultural and political environment.

Our specific recommandation is that IEA set up a task force to gather data and information regarding the possibilities and needs of the various biomass technologies, and then to carry out a systematic analysis leading to the identification of several promising specific research projects and the development of further strategies. In the group of about 10 persons the following fields should be represented: *biology, microbiology (e.g. fermentation), plant breeding, soil science, agricultural economics (incl. systems and analysis), chemical engineering*. Leads to forming this group can be found in the following national and international bodies:
SERI Biomass section;
COST projects (e.g. COST 48, COST 87);
Board of Agriculture, US-National Research Council;
EC Biomass projects;
EC Energy from Biomass programme;
EC Biotechnology programme;
Pulp & Paper technology associations;
FAO-CNRE (European Cooperative Networks on Rural Energy).

Allan Johansson: Born 1941 in Helsinki, Finland. Received his Dr. of Technology degree in theoretical chemistry at the Technical University of Helsinki. Assistant professor of Theoretical Chemistry at Åbo Akademi (1973–1975); Senior Process Consultant at Linotek Engineering Ltd. (1973–1978); Leader of the Process Development Section at the Battelle Research Centre in Genève (1978–1983). Since 1983 appointed Research Professor (Non-Waste Technology) at the Technical Research Centre of Finland (VTT) in Espoo.

References:

R. Rabson, P. Rogers, «The role of fundamental biological research in developing future biomass technologies», *Biomass 1* (1981) 17–37.

M. Indergaard, «The Aquatic Resource. I. The wild marine plants: a global bioresource. II. Large-scale cultivation of seaweeds: the sky's the limit?», in W. Cote (Ed.): *Biomass Utilization*, NATO – Advanced Studies' Institute, Ser. A: Life Sciences, Vol. 67, Plenum Press, London (1983), p. 137–169.

P. B. Weisz, J. F. Marshall, «High-grade fuels from biomass farming: potentials and constraints», *Science 206* (1979) 24–29.

E. S. Lipinsky, «Chemicals from biomass: petrochemical substitution options», *Science 212* (1981) 1465–1471.

Energy from Biomass and Wastes, Proceedings from Symposia I–IX arranged by the Institute of Gas Technology, IIT Center, 3424 South State Street, Chicago, ILL 60616.

Energy from Biomass, Proceedings from EC Conferences 1–4, Commission of the European Communities, Brussels.

J.E. Sanderson, D.L. Wise, D.C. Augenstein, «Organic chemicals and liquid fuels from algal biomass», *Biotechnol. Bioeng. Symp. 8* (1978) 131–151.

W.R. Barclay, R.P. McIntosh (Ed.): «Algal biomass technologies: an interdisciplinary perspective», *Nova Hedwigia Beihefte 83* (1986).

G.H. Heichel, «Agricultural production and energy resources», *Am. Sci. 64* (1976) 64–72.

This paper is supported by: B. Qvale (DK), H. Larsen (DK), A.J. Nozik (USA), J.C. Courvoisier (CH).

Solar Thermionic Energy Convertors

C. Daey Ouwens*

With thermionic convertors efficiencies of 10% have been obtained today and it is expected that an efficiency of at least 20% can be reached. The main problems with this convertor are connected to the stability of high-temperature materials.

A thermionic convertor will operate between for instance 1700 K and 1000 K. The high temperature is obtained by concentrating sunlight. The convertor generates a DC voltage. The «low» temperature (1000 K) heat can be partly used as process heat for electrolysis. In combination with the electricity generated, hydrogen can be produced in a high-temperature electrolyzer (Hot Elly). The rest of the low temperature heat can be used in a steam cycle; this way the overall efficiency can be increased to about 40 or 50%. The hydrogen can be used to produce the heat needed for the steam cycle during periods that there is no sun.

So an important advantage of this system is that it can be self-supporting, without the use of external electrical or gas supplies. Such systems are especially suited for areas with a high percentage of direct solar radiation. Research has to be done mainly in the field of high-temperature materials and high-temperature electrolyzers.

References:

R. Henne, M. von Bradke, W. Weber, «Progress in small-flame heated thermionic convertors» *Proc. 15th IECEC,* Publ. AIAA (1980), p. 2089–2094.

D. Goodale, D. Lieb, D. Neale, «Solar thermionic energy convertor experiment», *Proc. 17th IECEC.* Publ. IEEE (1982), p. 1924–1928.

F. Huffman, «Overview of terrestrial thermionics», *Proc. 18th IECEC,* Publ. AICE (1983), p. 179–176.

G.A.M. Gubbels, R. Metselaar, E. Penders, L.R. Wolff, «Combustion heated thermionic energy converter», *Proc. 21st IECEC,* Publ. ACS (1986), p. 1343–1345.

R. Harrowell, «Making heat work harder», *New Sci.,* June 16th (1988) 49–52.

L.R. Wolff, «Status report on the Dutch Thermionic Energy Conversion Research», *Proc. 23rd IECEC,* Publ. (1988), p. 613–615.

C. Daey Ouwens: Born 1936 in Haarlem, The Netherlands. After high-school and university education (Ph.D. in physics), he teached for six years in thermodynamics at Eindhoven University of Technology and has been involved in research in the field of solar cells. Later on his work has been more and more directed to the field of energy policy.

This proposal has been reviewed by Dr. L.R. Wolff (Eindhoven University of Technology, NL) who is working in the field of high-temperature materials and thermionic convertors. The paper is also supported by: A.J. McEvoy (CH), C. Gómez Camacho (E).

* For correspondence address, see List of Participants, p. 242.

Chimia 43 (1989) 233–235
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Final Report on the Charmey Workshop (Part IV):

General Results, Conclusions, and Proposals

Paul Kesselring*

The bases of this part are the final discussions, held at the workshop on September 8 and 9, 1988. Thus, it is the result of a group discussion which is presented, including the author's personal views. While a deliberate bias is easy to avoid, a personal touch may not be excluded. – The résumé begins with a commented enumeration of the major R&D areas which are considered important and including in particular elements that could turn out to be real long-term opportunities («needles in the haystack»). It continues with more general consequences with respect to R&D projects and policy in the renewable energy sector. Throughout it is important to recognize that the results are not comprehensive. By the very nature of the workshop, first priority was given to spontaneity and not systematic comprehensiveness.

Results

1. Areas, Relevant for Long-Term Energy R&D

This section more or less follows the structure of part III, Outcome of Group Discussions. It should be kept in mind that the topics mentioned under 1.1 to 1.7 by no means form a comprehensive list of important R&D topics. An example: Although not discussed at the workshop, Solar Passive Energy technology is a high-priority topic.

1.1. Photovoltaics (PV)

Concerning the first topic, photovoltaics (see p. 215), basically three ideas were forwarded:

- There should be *more theoretical work* (solid state physics), including in particular computer modeling, to identify materials with structures tailored to the requirements of «conventional» solid state solar cells.
- A *«biocompatible PV-cell»* would help to avoid environmental problems if solar cells are used in large quantities. Two particular ideas are discussed that may or may not turn out to be viable in the long run.
- The already known idea of a system consisting of *PV-cells with non-tracking concentrators* was reconsidered, suggesting the *application of advanced materials and technologies,* such as used e.g. in integrated circuit fabrication.

In addition, the problem of packaging solar cells in a cheap and durable way was confirmed to be one of the toughest and most important problems.

1.2. Solar Chemistry

One of the dominant workshop topics was *«solar chemistry» in its various forms,* namely

- Photochemistry (p. 217);
- Solar Thermal Chemistry (p. 218);
- Combination of Thermo- and Photo-Chemistry (p. 220).

The *most significant result* probably is the general consensus among the participants that *this area will be one of the very important long-term R&D fields.* Until now, it received relatively little attention, compared e.g. to photovoltaics.

The most far-reaching single idea could be – and this is a personal opinion – the suggestion to use the longer wavelength part of the solar spectrum to create proton concentration gradients (e.g. by pumping protons across membranes) instead of electron concentration gradients as e.g. in PV-cells.

There were many other – not altogether completely new – ideas that open a very vast and interesting field for further long-term research. Some of them were to study «hot-carrier photoconversion», to make use of chemical potential gradients generated by temperature gradients or to find nonlinear photochemical effects at high solar flux densities. There were also various interesting suggestions with respect to solar waste detoxification.

The many interesting applications of *highly concentrated radiation* give rise to the indirect – but nevertheless significant – result that it is important to provide optimized high flux and high flux density solar concentrator systems (e.g. dish concentrators, heliostat fields, including secondary concentrators eventually).

1.3. Wind Energy

The main result of the wind discussion (see p. 223) is that there are no new revolutionary ideas but that progress *will be rather evolutionary.* However, there are long-term R&D aspects, in particular

- Materials;
- Fatigue problems (blade ruptures);
- System optimization.

1.4. Energy from the Ocean

The basic new proposal concerning this topic (see p. 225), was to use the motion of sea water (a conductor!) directly to generate electricity by the application of an appropriate magnetic field and to use the induced currents immediately for the electrolytic production of chemicals such as Mg or H_2 from sea water. *Wave-driven electrolysis (WADE)* is a highly speculative idea which needs further investigation.

1.5. Systems Aspects

There was a group, discussing systems aspects of renewable energy, taking PV-systems as their model case (see p. 227). There were no basically new aspects. The main conclusion was that *without solving the main technical system problems* (i.e. for PV-systems power conditioning, storage, and reliability), *we might never be able to make use of renewable energies on a* worldwide *significant scale.*

The *Economics* of solar systems were discussed only marginally (see p. 226).

1.6. Biomass

The use of biomass for energy production is a vast field. It was discussed at the workshop by a small group only (see p. 230), which, however, could draw upon the results of the USA-premeeting, where

* See also p. 195 and 207.

biomass had been one of the major topics. The main result is a recommendation to the IEA to set up a task force in order to investigate in more detail possibilities for future research programs.

1.7. Other Ideas

There were other ideas, difficult to include into the systematics chosen in this report. They are collected in the following:

- *Direct Transformation of Solar Energy into Mechanical Energy* (see p. 229). There are molecules known which change their structure in a reversible way upon illumination. This might be the basis for further research, aiming ultimately at the development of micromotors, powered directly by light.
- *Use of Parametric Mechanisms for Energy Conversion* (see p. 230). The use of parametric mechanisms is not new (e.g. parametric amplifiers etc.). It was proposed to use photosensitive dielectrics to convert solar energy into AC-currents. During the workshop the idea came up to combine the above mentioned mechanical effects with parametric systems, i.e. to insert the light-sensitive mechanical subsystem into the parametric system at a point, where length is an energy-defining parameter.
- *Thermionic Convertors* (see p. 232). The high temperatures accessible with concentrated solar radiation led to the proposal of reconsidering thermionic convertors for electricity generation. They would be used as topping cycle for «conventional» solar thermal power towers. This is an analogue to the known proposals of the Israelis (Weizmann Institute) to use solar pumped lasers of some megawatt power rating as a topping cycle to such stations.

2. Strategic Aspects

The results of more general discussions at the workshop can be structured in the following way: side effects of the workshop, national and international cooperation, R&D priorities.

2.1. Side Effects of the Workshop

As already mentioned in the General Introduction to this report, the most important elements of the workshop success, as experienced subjectively by the participants were:

- meeting interesting people;
- free discussion of topics in small ad hoc groups;
- exchange of knowledge and ideas in a creative atmosphere.

This intensive interaction also led to a wide spreading of ideas that locally were already existent. As an example we mention the now general acceptance of the combination of thermo- and photochemistry as an important long-term R&D field in solar chemistry.

The workshop certainly had the effect to bring together different «faculties» in renewable energy R&D. This is important with respect to the formation of a *Renewable Energy Community*. Biomass-, wind-, solar- and other renewable energy-R&D was compared by a workshop participant to a «bowl of fruit» which should become a «fruit salad» in the future. Of course, the workshop could only be a small step in the direction of such a «community formation process».

Another remarkable result was the development of a general consensus concerning important issues. We have mentioned this fact already with respect to the significance of solar chemistry for future energy systems (section 1.2). It is worthwhile to retain another point, namely the importance attributed to *systems aspects*.

Studying whole systems was felt to be important under at least two aspects:

- To find a starting point for the early introduction and integration of renewable energy into existing energy systems. This includes the *identification of niches* in order to demonstrate the viability, reliability, and – under particularly favourable conditions – even the economic competitivity of early renewable energy applications.
- There is a need for more *«visions»*, characterizing futuristic energy systems which take full advantage of the renewable energy potential. Forgetting about todays constraints – while still remembering the limits given by nature, of course! – may be helpful to identify important long-term R&D objectives and goals.

Thus, at an early stage of development, the analysis of systems aspects is important for both, the starting of market introduction *and* the definition of long-term R&D goals aimed at reaching desirable asymptotic states of the energy stystem.

2.2. National and International Cooperation

As mentioned in the General Introduction, the workshop was considered a success by most participants. This explains the many suggestions that the workshop should be repeated regularly, i.e. every second or third year. I personally doubt whether this is a good idea. An event of this kind might be useful once or twice per decade (same topics, similar group of participants). What we need now is a *continuation of the discussion in depth*, leading finally to improved R&D programs and new projects.

A viable approach for such a continued in-depth dialogue could be a proposal also made at the workshop, namely to form *International Topical Groups*, preferably consisting of workshop participants (and other interested scientists) *from neighbouring countries*.

Other ideas for cooperation, finding broad support during general discussions, were:

- Work out criteria within the *Renewable Energy R&D Community* for judging R&D projects. Questions to be asked are in partcular
  - How to identify long-term opportunities?
  - How to review ongoing programs?
- Ten years ago the *Renewable Energy R&D Community* consisted mostly of mechanical and electrical engineers and physicists. Today chemists and chemical engineers have joined. But there is a distinct *lack of biologists and economists*. We need an effort to include these «faculties» into the community.
- It is time to start an *International Cooperation Program on Renewable Energy R&D*.

2.3. Priorities

The increased interest in renewables goes back to the acute oil shortage of 1973. Ever since, energy security has been a chronic concern. However, today's acute anxieties are connected with energy-related environmental problems (air pollution, climatic change, etc.). Correspondingly, there was a strong tendency among participants to *shift priority in energy R&D from energy security to environmental impact reduction*.

Concerning the allocation of funds to R&D projects, the following suggestions were made:

- The R&D community should take stronger influence in the determination of the governments energy R&D programs.
- A sound principle for funding is: «Fund people not paper». This means that in judging the quality of an R&D proposal, more weight should be given to the competence of the scientists involved than to a perfect presentation of the project in the application documents or to a perfect fit into an existing program or plan.

Conclusions

The main general conclusions that may be drawn from the general results in the previous chapter are:

- No obviously revolutionary, «earth shaking» idea was put forward at Charmey. However, many of the ideas summarized in section 1 – and probably others contained in part III – are very worthwhile to be discussed in more depth. One or the other may turn out to become a genuine long-range R&D opportunity.
- The side effects, as described in section

2.1, were at least as important as the direct results.

- As many letters prove, the workshop left the participants with a subjective feeling of success. This is probably due mainly to the positive side effects.
- Additional, more detailed analysis of the results is necessary. This statement implies the need to define the further procedure.
- The «facit» of the workshop can be summarized as follows:
  - There are good reasons to be optimistic with respect to the long-term future of renewable energy technologies. There are long-range R&D opportunities.
  - It would be foolish, however, to expect too much from these technologies within too short a period of time. We are still at the beginning of a long and demanding development. Raising too high hopes inevitably would be followed by frustration, leading to an unjustified underestimation of renewable energies.

Proposals

In order to take advantage of the Charmey workshop results, two lines of action are proposed: (a) the «conventional» and (b) the «Charmey-specific» procedure. These two lines of action should be followed in parallel and their results compared and consequences drawn afterwards in a further step (c).

a) The «Conventional» Procedure

This final report is given to selected commentators which are experts in the field of renewable energy R&D. They comment, add their own ideas, indicate strong and weak points, and – possibly – make proposals for new R&D projects. These comments are collected and edited as a separate publication.

Action is taken by the workshop organizing committee on behalf of the IEA Renewable Energy Working Party (REWP) to kick off this reviewing process.

b) The «Charmey-Specific» Procedure

According to section 2.2, workshop participants are ready to continue work within international topical groups from neighbouring countries. Thus, *workshop participants should take the initiative and create such groups*. The membership should not be restricted to workshop participants alone.

The groups form spontaneously and work autonomously to the goal of developing one or some of the Charmey-ideas to the point, where a draft R&D project – or program – proposal can be defined.

If the REWP members of the respective countries are given note of the formation of such a «Charmey group», they support the group within the limits of their competence and possibilities. Such support could consist e.g. of:

- Reimbursement of travel expenses (fully or partially).
- Providing help for typing and printing of reports.
- Providing funds e.g. to let small study contracts to students.
- etc.

After the REWP member(s) has (have) taken note of the formation of a group, it should be given the right to carry the label «IEA Charmey-workshop evaluation group». This could be helpful in contacts with universities and government offices.

Rainer Schneider: Born 1944 in Buxtehude, Federal Republic of Germany. Worked 1975–1981 at the Institute for Solid State Physics in the Nuclear Research Centre (KFA) Jülich on neutron scattering, type II superconductors and critical phenomena, and received his Ph. D. in 1981 from Ruhr-Universität Bochum for work on critical exponents. Joined the KFA's Energy Project Management Organization and was involved with the Federal Government's Support Programme for Hydrocarbons and Geophysical Exploration. Joined the International Energy Agency (IEA) in 1986. Responsible for the IEA's programme of R&D co-operation on Renewable Energies and other technology related issues.

c) Comparison of Results, Initiation of New Programs

After proposals and reports from both paths, (a) and (b) are available, all the «actors» involved convene in a meeting for a – friendly! – confrontation of their results. This event would be organized by the IEA-REWP and the results used to:

- Discuss and – if necessary – modify IEA R&D policy for renewables.
- Initiate an International Cooperation Program on Renewable Energy R&D.
- Initiate national projects.

A time schedule for these activities has to be worked out after discussion of this proposal. The Charmey-workshop organizing committee could be charged with this task by the IEA-REWP. The whole procedure is summarized in the flow diagram of Fig. IV 1.

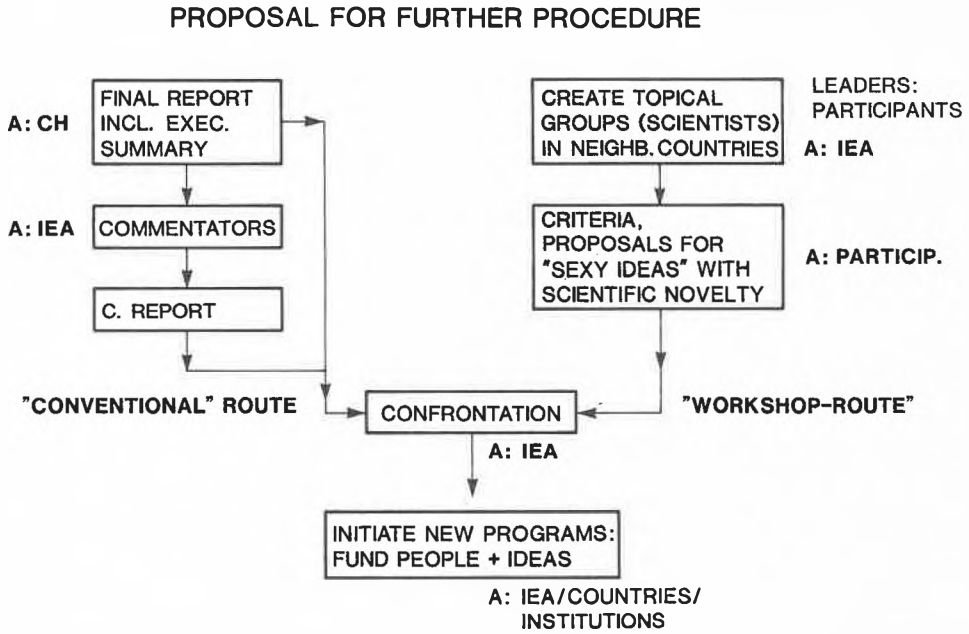


Fig. IV 1. Procedure for further action. «A» implies action items; «CH» stands for Switzerland. For detailed comments, see text.

Chimia 43 (1989) 236–242
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Final Report on the Charmey Workshop (Part V):

Appendix

From the very beginning it had been agreed that there would be no presentations of prepared papers during the workshop. Instead, the organizers offered the opportunity to include into this final report any manuscript that had been written before or after the workshop. H. Tributsch was not able to attend the meetings and provided a text concerning his ideas on Toxical Chemical Waste Processing. The text of C. Gómez Camacho, who was present at Charmey, was written after the workshop and submitted for inclusion into the proceedings.

Feasibility of Toxical Chemical Waste Processing in Large-Scale Solar Installations

Helmut Tributsch*

A new strategy for processing toxic chemical waste in large-scale solar concentration installations is discussed in which photon energy, process heat as well as solar generated hydrogen are essential elements. It includes the following steps: Instead of burning chemicals at high temperature which produces many additional toxic products, they are hydrogenated using solar hydrogen and solar process heat to yield energy-rich mineral oil and natural gas type products. Non-utilizable and toxic waste materials are conducted through a high temperature chimney of incoming concentrated, UV upgraded, solar radiation, where they are broken down to environmentally compatible products. Concepts from irreversible thermodynamics are used to underline the advantage of the proposed strategy. This Solar Chemical Recovery and Annihilation Project (SCRAP) will require long-term research and development, especially in the fields of high temperature–high photon density photochemical plasmas, of solar laser technology and frequency multiplication for UV enhancement of solar radiation as well as on hydrogenation catalysis.

Helmut Tributsch: Born 1943 in Klagenfurt, Austria. Studied physics and physical chemistry at the Technische Universität München; Master Thesis completed in 1967; Ph. D. Thesis completed in 1968 (with Prof. H. Gerischer). 1969–1971: Postdoctoral research at the University of California in Berkeley (with Prof. M. Calvin). 1972–1973: Universidad de Chile and Instituto Technologico de Chile. 1974–1977: Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft. 1978: Guest Scientist, Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan. 1979–1981: Guest Scientist (Heisenberg Fellow) at the Centre Nationale de la Recherche Scientifique in Paris (Meudon). 1985–1986: Walter Schottky Professor, Stanford University. Since 1982: Professor of physical chemistry at the Freie Universität Berlin and at Hahn-Meitner-Institut. Research on solar energy conversion with main activities in: photoelectrolysis of water and photocatalysis, new solar energy materials, photointercalation, fast interfacial and surface analytical techniques applied to energy-converting interfaces, nonlinear and cooperative mechanisms of energy conversion, solar powered chemosynthetic pathways. Approximately 130 scientific articles; in addition 5 books and various publications on subjects outside main research field.

1. Introduction

Large-scale solar thermal installations suffer, like other solar technologies, from the disadvantage of being still too expensive and not competitive with other energy systems[1]. This is unfortunately also true for solar thermal powered chemical processes such as reforming of natural gas and coal[2], which in addition does not serve the idea of environmentally clean energy systems, which solar energy promises. In these cases the main problem is that conventional energy technologies are existing which are already more elaborated and more cost-efficient and that the long-term damage they are causing on the environment is not included in their market prize. It will be necessary to improve solar energy technology until later changed economic and political conditions will favour large-scale application.

On the other hand it would be desirable to develop solar technologies now which would not only be unique in their application but would also warrant major development efforts because they are needed. A proposal in this direction is based on the following considerations: Converting quantum energy directly into heat means wasting a significant advantage of solar energy since photons are very expensive to produce technically. Special attention should therefore be paid to technological processes in which both quantum and thermal energy could be used with advantage.

A serious international problem of our days and the future is the elimination of toxic chemical waste. Most of it cannot be eliminated at all, or is burned at high temperature with non-negligible emission of pollution. The presently practized disposal of toxic chemical waste is expensive, a highly political issue, mostly only a temporary solution and frequently involves shipment of dangerous freight over long distance. Heat at elevated temperatures, which is used for burning toxic waste in presence of air, can also be produced by concentration of sunlight. But in addition solar radiation is also supplying a high flux

* *Correspondence:* Prof. Dr. H. Tributsch
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Freie Universität Berlin
Takustrasse 3
D–1000 Berlin 33

of photons, which could much more easily break chemical bonds than thermal energy. Thermal energy turnover at 1000 °C is, for example, characterized by energy quanta (kT) of approximately 0.1 eV. Solar energy, however, before being degradated to heat, involves energy quanta up to 3.5 eV with a peak near 2 eV. The scientific feasibility of a solar strategy for the recycling and disposal of chemical waste is presently investigated in our laboratory. Because of the high complexity of the problems involved and the long-term aspect of technical development it appears to be reasonable to search discussion and controversy at an early stage of work.

2. The Solar Chemical Recovery and Annihilation Project (SCRAP)

The production of high temperatures (1000 °C to 2000 °C) in a central solar receiver is not a fundamental problem since we are talking in this project of a solar installation of a 100–200 MW size, which is at the limit of technical feasibility. The advantage and need for solar concentration of this magnitude will become clear from the discussion further below. However the question arises, whether burning of chemicals at high temperatures in presence of air is an environmentally attractive strategy. It is the burning of waste materials with air which is responsible for a considerable increase of volume and for many toxic and undesirable oxidation products including nitrogen oxides. Much more attractive would be a hydrogenation of chemical waste in closed reactors with hydrogen under pressure at high temperature, using catalysts. The advantage would be the formation of energy-rich products similar as they are found in natural gas and mineral oil. Hydrogenation of coal is known to work at well-defined conditions at temperatures between 200 and 500 °C in presence of special catalysts and of hydrogen under pressure. To hydrogenate toxic waste (including large varieties of industrial products, pharmaceuticals, and chemicals of everyday life, mostly in their plastic, glass or metal containers) it will be reasonable to envisage process temperatures between 1000 and 2000 °C. In presence of high-pressure hydrogen most chemicals will be converted into products identical and similar as recovered from mineral oil or natural gas. There will be gaseous, liquid and solid product components which will have to be subject to refining and processing. The necessary technology will have to be developed. Hydrogen, of course, should be produced from water in a parallel pathway utilizing solar energy. The preferred strategy should be to produce, by solar electrolysis, hydrogen in situ under pressure to minimize technical infrastructure.

Now the second important stage of solar processing of chemical waste material will come into play, which will necessitate a complete reconstruction of central solar receiver stations (Fig. V 1). There will still be many chemical products which are either toxic or useless, but which cannot simply be discarded into the atmosphere of the environment. Examples are dioxines, nerve gases, and cancerogeneous products. Within the SCRAP concept they are transferred into a photochemical reaction chimney through which the incoming concentrated solar radiation is arriving. The chimney is constructed in such a way as to further concentrate radiation (principle of Winston collector[3]) and has also the aim of providing a temperature gradient (from the bottom to the top) within the intensive beam of photons.

The aim of conducting waste chemicals into a photochemical reaction chamber is fragmentation of molecules. Fragmentation is to be expected because of the presence of both high temperature which leads to population of higher vibronic states of the molecules and because of the high density of photons which can break chemical bonds. A simple estimation shows that the turnover to be expected may be of realistic dimensions. Taking 2 eV as the average energy of solar photons it can be estimated that a 100 MW central receiver installation will during one day collect up to $6 \cdot 10^{30}$ photons which corresponds to 10^7 einstein or mole-equivalents. Assuming that 100 photons are in the average needed to disrupt one molecule, and assuming molecular weights between 50 and 500, a maximum daily turnover between 5 and 50 tons of products could be expected only on the basis of quantum processes. The desintegration products could in part again be subject to hydrogenation. Since only a small fraction of non-utilizable toxic waste materials will have to be eliminated through the photon-chimney the total quantity of toxic chemicals processed daily through a SCRAP installation will be larger by at least one order of magnitude.

Simple thermodynamic arguments can be put forward for the advantage of photons for the degradation of toxic chemicals: The Planck formula for blackbody

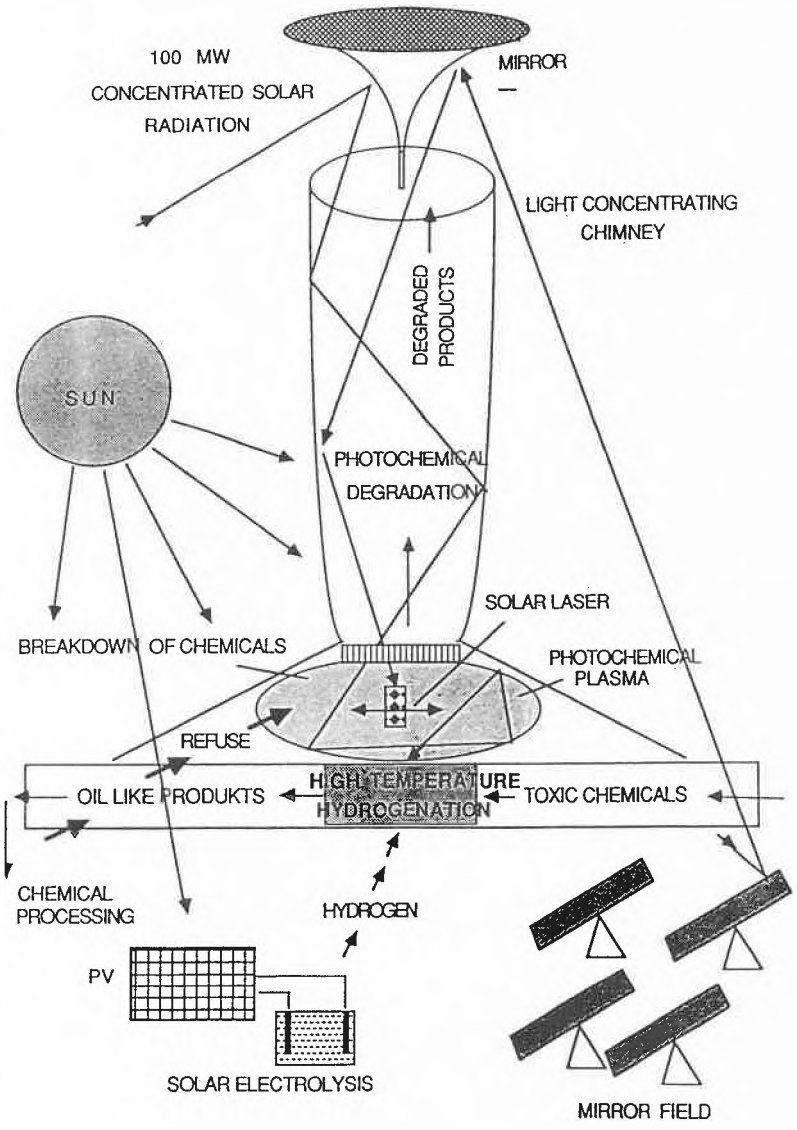


Fig. V1. Simplified scheme of large-scale solar installation for treatment of chemical waste (SCRAP).

radiation can be solved for the temperature which, using *Wien*'s approximation for simplification, yields (ν: frequency, L_ν: spectral radiance, and since $c^2L_\nu/2h\nu^3 \ll 1$)[4]:

$$T(\nu,L_\nu) = (h\nu/k)(\ln(2h\nu^3/c^2L_\nu))^{-1} = \nu/\ln L_\nu \quad (1)$$

This means that the temperature dependence is approximately linear in ν, but logarithmic in L_ν. This definition of the temperature T of radiation is thermodynamically correct in the sence that it describes the transported radiant energy δQ to the associated entropy δS for constant volume through $T = (\delta Q/\delta S)_\nu$. After being made diffuse the radiation is loosing equilibrium contact with the source and increases its entropy. With internal equilibration, in contact with a heat bath, a decreased temperature and a further increased entropy is obtained.

The radiation temperature defines the direction of net energy flow, as for normal bodies in heat contact, or the energy flow in other irreversible processes like the decomposition of molecules. The consequence of relation (1) is that for the disruption of toxic chemicals much more advantage can be gained by increasing the frequency of quanta as compared to increasing their concentration. In other words: degrading direct concentrated solar light to scattered light with a lower formal temperature and further to thermal energy means sacrificing considerable advantages of solar energy. To use a quantitative example[4], increasing the irradiance of 3 μm infrared quanta from 50 to 1000 W/m² means increasing the radiation temperature from approximately 350 to 450 K, but increasing irradiance of 0.5 μm visible quanta from 50 to 1000 W/m² means increasing it from 1500 to nearly 1800 K.

The deviation of chemical reactions from equilibrium is determined by their chemical affinity A_ρ which is proportional to the temperature and vanishing at equilibrium[5].

$$A_\rho = kT\ln(K^{eq}/\Pi_j \rho_j^{\nu_{j\rho}}) \quad (2)$$

(K^{eq}: equilibrium constant, Π_j: product over constituents j, ρ_j: concentrations of reactant j, $\nu_{j\rho}$: stoichiometric coefficient of constituent j in reaction ρ).

For a simple non-equilibrium reaction of the type

$$A \leftarrow k_2, k_1 \rightarrow B \quad (3)$$

the affinity A_ρ is, for example, described by

$$A_\rho = kT\ln(k_1A_0/k_2B_0) \quad (4)$$

and the amount of energy ΔG per unit time involved in maintaining the steady state flux of formation of product B by[5]

$$d(\Delta G)/dt = (k_1A_0 - k_2B_0)kT\ln(k_1A_0/k_2B_0) \quad (5)$$

Both quantities (4) and (5) linearly increase with the effective temperature. Because of the much higher formal temperature produced, exposing toxic chemicals to an elevated concentration of solar photons is therefore much more disruptive than exposing them to the same energy in form of thermal quanta. Radical reactions, as initiated by photochemical mechanisms, also facilitate parallel chemical reaction pathways, which in irreversible chemical mechanisms has been shown to increase energy dissipation and the rate of product formation[5]. In other words, under such conditions the system is traversed by a higher flux of matter.

A precondition for photochemical degradation is, of course, the possibility of quantum mechanical interaction. Thermally induced bond breaking in molecules will usually have the effect of shifting the absorption spectrum into the region of visible light. The consequence will be that the absorption probability for solar photons will increase, causing further disruption and degradation of the molecules. Also population of higher electronic states at elevated temperature will cause a spectral shift to lower energies. Since many small molecules permit the excitation of binding electrons (at ambient temperature) only with near-UV photons, it might be necessary to upgrade the UV portion of solar light. This is possible using a solar pumped laser with subsequent frequency multiplication. The feasibility of solar pumped leasers[6, 7] with more than 10% overall energy conversion efficiency has been experimentally demonstrated[6]. There are already design studies for solar lasers for space applications with energy outputs in the 1 MW range[8] for which the authors claim no major technical problems. 5 MW of solar light absorbed by a t-C_4F_9I lasant are expected to produce a 1 MW laser beam.

The photochemistry of plasmas under conditions of combined high temperature and high photon density is virtually unknown but it is to be expected that no chemical compound will be able to withstand. One possible problem might be the subsequent recombination of fragments to yield new toxic compounds. This problem will have to be carefully analyzed. Possibilities to control it are adiabatic expansion (of gas confined behind a photon-transparent barrier, cf. Fig. V 1) to reduce recombination, or photochemical disruption until a lower temperature is reached at the top of the reaction chimney. There are many complementary construction details imaginable to the simple photon chimney depicted in Fig. V 1 for an improved utilization of solar quanta.

3. Discussion

The proposed technology for the recycling and elimination of toxic chemical waste involves severe technical and scientific challenges. Among these the degradation behaviour of molecules in high temperature–high photon density plasmas is an unexplored research area. The integration of solar laser technology with frequency multiplication for the UV upgrading of solar light will, if this should be necessary, require additional efforts in laser technology. Further difficulties may be expected in material and process technology. However, the expected results warrant a major effort, especially since most of the solar process heat will not be consumed for hydrogenation but remain available for further energy conversion processes as they are presently practised and explored in central solar receiver systems. Conceptually, the suggested chemical waste processing technology may therefore in principle be practicable as a step preceding conventional solar thermal energy conversion.

Instead of being too much impressed by expected difficulties we should ask: What are the possible alternatives for the processing and disposal of toxic chemical waste? We know the limitations of present-day toxic chemical waste treatment, which usually involves combustion at high temperature and expensive storage. Solar energy provides the only possibility to combine process heat at elevated temperatures and high-intensity photon power to disrupt and convert molecules. What we are proposing is basically a scaled down sun into which to throw toxic waste. Solar processing of toxic waste can in addition be conceived as a non-continous process which is a definite advantage for solar installations which are only functioning at the rhythm of sunshine.

Economic considerations appear to be in favour of the proposed long-term solar project (SCRAP). The prices to be paid for the disposal of chemical waste will increase and it is to be expected that even taxes will in the future be charged for materials needing special disposal and treatment. Side products would be recycled, useful chemicals and process heat. Most important, public opinion and political reasoning will be in favour of the envisaged technology and tolerate a higher level of funding which will also stimulate other developements in the field of solar energy conversion.

[1] P. Kesselring, C.-J. Winter, in M. Becker (Ed.): *Solar Thermal Central Receiver Systems, Proc. 3rd Int. Workshop*, Vol. *1* (1986) 3.
[2] Various contributions in M. Becker (Ed.): *Solar Thermal Central Receiver Systems, Proc. 3rd Int. Workshop*, Vol. *2* (1986).
[3] R. Winston, *Sol. Energy 16* (1974) 89.
[4] H. Ries, *J. Opt. Soc. Am. 72* (1982) 380.
[5] G. Nicolis, I. Prigogine; *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*, Wiley, New York (1977) p. 34, 444, 446.
[6] M. Weksler, J. Shwartz, *Proc. SPIE – Int. Soc. Opt. Eng. 736* (1987) 84–91.
[7] B.-F. Gordiets, A. I. Gudzenko, V. Ya. Panchenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz. 43* (1979) 251–254.
[8] R. J. De Young, G. H. Walker, M. D. Williams, G. L. Schuster, E. J. Conway, *Proc. 22th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf. 1* (1987) 274–280.

CHIMIA 43 (1989) Nr. 7–8 (Juli–August)

Some Basic Reasons for Developing Renewable Energies

Carlos Gómez Camacho*

Human beings, like any other thermodynamic system that tries to have a continuous evolution, need to interchange energy and matter with their environment. Consequently, they are open systems which fully interact with the biosphere. Until now, effects of human beings on their environment have been absorbed by its autoregulation capacity mainly due to the relatively low values of demography, per capita consumption, and ecological negative impact of waste disposals. Nevertheless, increasing world population with higher requirements of both, raw materials and energy, exhausts the earth's resources and overcomes its recycling capacity. The very serious problems arising from these facts are, or should be, sufficiently well known and will not be commented here again. Instead, such problems will be considered as a hint suggesting a new way of understanding the unavoidable new management of matter and energy that humans require for their welfare, together with an environmental regeneration. – Let us consider the biosphere as a system, rather than human beings as individuals, groups, or as a whole. The biosphere is in fact a thermodynamical closed and non-isolated system. It is closed because matter interchanged with its limits, outer space on one hand and inner parts of the earth on the other, can be clearly neglected, at least under a human time scale; so, its ability to accommodate disposals is limited. It is not isolated because there is an energetic interchange through its limits; most of this interchange is radiative, and solar radiation income is by far the most significant. – The main consequence of the biosphere being a closed, non-isolated system, whose energy input is solar radiation, becomes evident: to maintain the progress of mankind we must recycle the constant amount of matter available, some nowadays as pollutants, with the inexhaustible, plentiful, clean, and highly available energy of solar radiation, avoiding pollution. All of us know that the time period in which to do that is short; a couple of human generations, about 50 years, appears to be the limit. Fortunately, this amount of time is what we foresee is needed to implement new processes that, using the finite amount of matter available, including the pollutants, and driven directly or indirectly by renewable energies, will be able to fulfil reasonable requirements of an increased population, a significant part of which is under acceptable consumption of matter and energy.

Carlos Gómez Camacho: Born 1952 in Sevilla. Aeronautical Engineer 1976, Doctor in Aeronautical Engineering 1986, both at the Universidad Politécnica de Madrid. Member of the International Test and Evaluation Team of IEA-SSPS Project in 1981. Lecturer in Thermal Machines and Engines since 1979 at Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Sevilla. Technological adviser in Renewable Energies of Expo'92. His main field of research is solar energy and its application at medium and high temperatures.

1. Objectives

The aim of this contribution is to glance over the problem arising with the thermal use of solar energy to meet the requirements of human beings, justifying its technological viability, and pointing out progress lines towards economic and social viability. To proceed, general features of solar energy should be stated: as positive characteristics inexhaustibility, plentifulness, cleanliness, and cheapness; as negative ones, those related with both space and time distributions. The spatial one is mainly related to geographical latitude; beside this, temporal distribution depends on solar declination, which is mainly a function of the day of the year. Moreover, both distributions are strongly concerned with microclimate. From another point of view, thermodynamic characteristics of radiation are to be considered: easy concentration and high exergy against practical impossibility of storage as it is electromagnetic radiation.

Once these general characteristics, well known by those people dealing with solar energy, are stated, it appears convenient to outline how energy and matter can be obtained through solar radiation. To do that, a double classification is made, based on solar input and aimed output, respectively.

Solar input can be separated in direct or indirect. The first deals with solar radiation as it is, without previous transformation to another kind of energy. The second is related to a conversion to another energy, prior to performance of a final process. This case of indirect use can be subdivided again into two: with or without storage.

Desired output is also double: matter production or energy conversion. In close agreement with thermodynamics, energy conversion can be to heat or work, the latter with multiple forms: mechanic, electric, chemical and so on.

Once these classifications are made, the question arises as to how to match solar energy with its results. Direct conversion to matter can be made through thermochemistry, photo-chemistry or photo-biology; direct conversion into heat is performed photo-thermally, whereas photovoltaic conversion is the best known example of direct conversion into work.

Indirect conversion without storage of solar energy into matter covers topics such as solar electrolysis or desalination, whereas simultaneous conversion into heat and work is performed in cogeneration plants or fuel cells. Indirect conversion with storage also deals with previous processes; other cases could be the synthesis of a given substance using raw materials of a solar origin, work and heat from solar fuels, or must use one of the existing solar thermal power plants with intermediate storage.

To preserve solar energy uses from the inconveniences of both space and time distributions, we need practical transportability, and storability of the aimed production: easy transport avoids the problems arising from space distributions; good storage capacities solve these related with time distributions. Heat as well as work are ways to interchange energy, energy transformations and, consequently, to deal with intrinsically complicated transport and storage.

Thus, to produce stable solar fuels and chemicals becomes a priori a very convenient way to use solar energy, fulfilling mankind's needs of matter and energy and compatible with easy transport and storage.

The next paragraphs will deal with acquired experience, actual status, more promising trends, and decisions to be taken in order to get technological, economical, and social viability of solar thermo-chemistry. To be coherent with most of its thermodynamical requirements, only high-temperature processes will be taken into account; so solar devices will be mainly parabolic dishes and, for higher powers, solar towers driven by heliostat fields.

* *Correspondence:* Dr. C. Gómez Camacho
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales
Avda. de Reina Mercedes s/n
E-41012 Sevilla
(España)

2. Actual Situation of High-Temperature Solar Technology

In the middle of the 1970's, projection, design, construction, tests, and operation of solar central receiver systems began. Most of these plants were planned to produce electricity. In the early 1980's, six of them were working with nominal powers ranging between 10 MWe and 0.5 MWe. Scientific, technological and international cooperation has been very extensive; therefore, wide and well verified information is available nowadays, allowing well-founded judgements concerning viability of these systems.

Summing-up in a few sentences, the results are as follows:

- Technological viability of thermal solar electricity and process heat, both of them at medium ($< 350\,^{\circ}C$) and high temperatures.
- Working characteristics of purely solar subsystems (parabolic collectors, heliostats, receivers, etc.) are very satisfactory.
- Site selection becomes even more important than thought before results.
- Concentrated solar radiation is about ten times cheaper than electricity produced.

Additional data are meaningful for a better understanding of characteristics of high-temperature solar technology. With respect to matter requirements, 1 g/m^2 of silver suffices for concentrating solar radiation to irradiances of several MW/m^2 during time periods exceeding 20 years. Regarding energy consumption, 1 year is enough to make up the energy used in a heliostat, and 2 or 3 years for the whole plant, even with a direct normal solar exposure as low as 10 MJ/m^2 day. From an economic point of view, relative total cost of solar components is decreasing substantially: heliostat fields represent nowadays $^1/_3$ of global cost, whereas it was $^2/_3$ in the early projects. The experience concerned with not purely solar subsystems («conventional») is clear: they are strongly affected by daily and seasonal cycles, as well as meteorological and operational transients; contrary to the usual procedure, a specific design to match these components with solar requirements is necessary.

3. Actual Circumstances of High-Temperature Solar Technology

Today, at the end of the 1980's, oil is becoming cheaper and the global contribution of renewable energies is far from the expectations raised ten years earlier. Does this mean that renewable energies are economically and socially unfeasible? The answer, after critical analysis is very clear: renewable energies, with special emphasis on high-temperature solar, are firm options for producing raw materials and fuels over medium and long range, even forever.

There are several guidelines for reaching this conclusion:

First, the time needed to develop a technology: as a rule, about 50 years elapse before final implantation; most of this time period is devoted to technical and commercial rounding off.

Second, there are economical conditions: the lowering of costs of high-temperature solar components in this first decade of development is drastic, even if real demand is far from potential. It is sensible to think that costs will reduce when demand increases and mass production techniques are available, competing against traditional technologies. Moreover, conventional procedures are hardly ever charged with decontamination costs, that are very often comparable to, or even exceed, production costs.

Third, in close relation to the last statement is public opinion concerning pollution, mainly in developed countries (bigger consumers of raw materials and energy). Ecological disasters such as Chernobyl, acid rain, or desertification, as well as increasing cancer mortality – closely related to industrial wastes – move social groups towards clean, non-polluting processes, even though they involve more expensive and limited production. In this respect, it is evident that renewable energies in general, and high-temperature solar ones in particular, do not have such problems.

Fourth, renewable technologies are feasible: compared to present or future technologies, they have an easier design, construction, operation, and maintenance, so that they can be exported to developing countries or installed in low technology isolated communities.

Fifth, renewable technologies are soft and peaceful ones; features that, together with feasibility, make them very convenient for promoting their use in developing countries.

And, last but not least, sixth: Regions with higher solar exposure, whose latitudes are roughly tropical ones, are also regions with lower economic and social development, as well as being more conflicting internationally; renewable energy technologies, with the leadership of high-temperature solar processes, favour efficiently North-South cooperation, because they produce stable, transportable, and storable raw materials and fuels needed by the two hemispheres, avoid environmental deterioration, and increase technical, commercial and political relations.

4. Ways to Promote High-Temperature Solar Technology

Circumstances for medium- and long-range development of high-temperature solar applications to raw materials and fuels are very promising; nevertheless, to reach this objective, continuous and progressive efforts should be performed. To do that, the best way is beginning to learn what experience has taught us, improving successes, and correcting mistakes. In a previous point of this paper, it was stated that the most critical feature in global performances of high-temperature solar systems is the behaviour of conventional parts when fitted to solar devices.

To serve as an example, let us consider the stair-step daily efficiencies diagram of the IEA-SSPS Central Receiver System. Solar components (heliostat fields, receivers), alone or together, exhibit high efficiency with good improvement potentials. Storage presents good behaviour in short time periods (hours, days), that rapidly worsen over a longer range. The power conversion system has the lowest efficiency among all parts of the plant, as can be easily foreseen regarding the Second Law of Thermodynamics applied to a cyclic thermal engine; its efficiency can be improved mainly with higher hot temperature.

A second critical question arises when considering transients, which cannot be avoided in any way in solar devices. Radiation reflected by heliostat mirrors has of course negligible response time. New technology receivers show excellent fitting to transients, the better the higher the concentration ratio; moreover, warming up can be as short as 5 minutes. However, storage and power conversion systems have bad dynamic responses to transients and need long warming-up times before reaching nominal conditions.

To draw the guidelines in respect to the more promising processes driven by high-temperature solar energy requires matching the features already stated with stable, transportable, and storable kinds of matter and energy. It is easy to understand that direct, non-cyclic production of raw materials and fuels, fulfils the whole set of conditions. As a matter of fact, from a solar technology point of view, only heliostat field or parabolic dish and receiver, acting as a reactor, are necessary, the storage function being carried out by the final product itself, and avoiding as a nonsense in this conceptual scheme, the power conversion system, or equivalent. Regarding transient response of the process itself, high kinetics and non-irreversible changes when transients occur are highly desirable. In relation to environmental cleanliness of the process, the general idea is to use pollutants as reactants and get products with low, if any, negative ecological impact. Beside that, products should have the before mentioned characteristics of stability, transportability, and storability.

Even if the panorama is promising, it would be naive to think that, because we are now on the right track, we will continue on this way forever. There are important unsolved questions that need adequate answers: First, few processes that meet all the requirements stated in the above paragraph have been described and even these have not been fully analyzed, mainly from the point of view of solar technology. Second, size, weight, and materials of receiver-reactor apart from high temperatures and

irradiances give raise to problems whose solutions are not immediate. Third, relatively short periods of direct operation with solar radiation can affect the economy of the processes if receiver-reactor costs are high; these working periods can be prolonged with an intermediate storage, so that it must not be forgotten in advance.

5. Foreseeable Chemical Processes driven by High-Temperature Solar Technologies

A short review of processes that have aroused more interest follows. They are more extensively commented in *Solar Energy for High-Temperature Technology and Applications* (1987) and in the context of the present Charmey Workshop proceedings.

- Synthesis gas production: future trends of demand go mainly towards fuels, ammonia, methanol, and hydrogen. Actual production is based on catalytic reactions where hydrogen and carbon monoxide act as reactants; methane reforming with steam has a priori excellent conditions to be solar driven.
- Production of light hydrocarbons: methanol, ethene, ethanol or acetylene can be obtained from atmospheric carbon dioxide, so greenhouse effects are decreased. Also, refined products from coal and coal gasification have been cited.
- Hydrogen production by means of electrolysis of high-temperature steam, thermo-chemical reactions like the sulfur-iodine process or water reduction in a multistep reaction using metal oxide systems, or even direct thermal splitting of water.
- Reversible redox processes in metal oxides, like binary transition ones, or spinels or perovskites, to be used as reactants, catalysts, or battery materials.
- Metal hydride systems, mainly as reversible storage of hydrogen.
- High-temperature thermal dissociation, yielding calcium oxide, or alumina.
- Carbo-thermal reduction to obtain silicon carbide or aluminium.
- Calcination of e.g. limestone to produce cement.
- Compound formation, for instance silicon carbide.

6. Technological Developments Required

Most of the processes before mentioned need specific solar components, which must be available prior to their use. These developments can be classified in relation to receivers, direct absorption, and storage.

Receivers can be divided into tubular or volumetric. Tubular receivers have working fluid inside a sort of pipe, whereas volumetric receivers are filled with a porous absorber substance, which communicates heat to the working fluid, usually air, that flows through it. In turn, tubular receivers can be external or cavity ones, in both cases with metallic or ceramic tubes. An important concept that requires further studies is an integrated receiver-reactor, because of its small thermal losses and fast dynamic response; moreover, receiver-reactors can perform at temperatures higher than 850 °C with metal tubes and 1200 °C with ceramic ones. To reach such temperatures and associated irradiances, secondary concentrators are very often necessary; in this way, research and development of these devices will be well worth rewarding.

Direct absorption is very promising because very concentrated radiation strikes directly over reactants or heat transfer media, without interposed walls. Regarding irradiated substances, liquids, solids with catalysts nuclei, or particulate suspensions can be used: as a rule, very small pieces with high surface/volume ratio are convenient. More useful applications are closely related with photo-catalysis, chemical reactions, or heat transfer. Main advantages of direct absorption deal with higher values of irradiance, several MW/m^2, and temperatures, over 2000 °C, with cheaper, lighter receivers as well as lower thermal and mechanical stresses. Further research must be carried out in fields such as particle absorption and scattering of concentrated radiation, mechanics of two moving phases, materials, measurement techniques and devices, and windows transparent to concentrated radiation. An important point is to identify processes matched well enough to direct absorption.

Storage devices must overcome inconveniences that arise with energetic and exergetic losses, and additional equipment to perform charge and discharge operation. Nevertheless, all of them can be worthwhile because of a better global performance of the system, to match supply to required demand, lessen start up and shut down losses, attenuate transient effects, keep working temperatures, and cover peak-hour demand. Classification of storages can be based on how energy is stored (sensible heat, latent heat, chemical storage ...) or how much time it is stored (transitory regime, hours, days, seasonal, and so on). Progress in this field refers to heat transfer phenomena and operation of high-temperature storage in rock beds, composite materials used with latent heat, and chemical reactions more suitable for storage and transport.

Suggested Readings

M. Becker, A. Skinrood (Ed.): *Proc. IEA-SSPS Experts Meeting on High-Temperature Technology and Applications, Atlanta (1985)*, SSPS Technical Report 1/85.

M. Becker (Ed.): *Proc. Third Int. Workshop on Solar Thermal Receiver Systems, Konstanz (1986)*, Springer-Verlag, Berlin (1986).

W. Grasse, M. Becker, B. Finnstrom: *Solar Energy for High-Temperature Technology and Applications*, DFVLR, Köln (1987).

C. Gómez Camacho: *Aplicaciones no electricas de los sistemas de receptor central; Curso sobre sistemas de receptor central; Plataforma solar de Almeria* (1988).

CHIMIA 43 (1989) Nr. 7–8 (Juli–August)

IEA-Workshop, Charmey 1988: List of Participants

Canada

Prof. J. R. Bolton
Photochemistry Unit, Department of Chemistry
University of Western Ontario
London, Ontario N6A 5B7

M. S. Chappell
Transportation Technology Programs
National Research Council Canada (NRCC)
Montreal Road
Ottawa, Ontario K1A 0R6

Dr. P. J. Dyne
Director General, Office of Energy R&D
Energy, Mines and Resources Canada
580 Booth Street
Ottawa, Ontario K1A 0E4

Denmark

Dr. H. Larsen
Head of Systems Analysis Department
Risø National Laboratory
DK–4000 Roskilde

Prof. B. Qvale
Laboratory for Energetics, Building 403
Technical University of Denmark
Lundtoftevej 100
DK–2800 Lyngby

Germany (FR)

Dr. M. Becker
Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DLR)
Postfach 90 60 58
D–5000 Köln 90

Prof. Dr. A. Götzberger
Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme
Oltmannstrasse 22
D–7800 Freiburg i. Br.

Prof. Dr.-Ing. W. Kleinkauf
Fachbereich Elektrotechnik der Gesamthochschule
Wilhelmshöhenallee 73
D–3500 Kassel

Dr. D. Meissner
Institut für Solarenergieforschung GmbH
Sokelantstrasse 5
D–3000 Hannover 1

Prof. Dr. H. W. Roesky
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstrasse 4
D–3400 Göttingen

Prof. Dr. R. Sizmann
Sektion Physik der Universität München (LMU)
Amalienstrasse 54/IV
D–8000 München 40

Dr. H. Wetzel
Bereich Strahlenchemie
Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH
Glienicker Strasse 100
D–1000 Berlin 39

Prof. Dr. C. J. Winter
Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DLR)
Pfaffenwaldring 38–40
D–7000 Stuttgart 80

Prof. Dr. W. Witschel
Abteilung Theoretische Chemie, Universität Ulm
Oberer Eselsberg
D–7900 Ulm

Finland

Prof. A. Johansson
Laboratory of Fuel Processing and Lubrication Technology
Technical Research Centre of Finland
SF–021500 Espoo

Dr. P. D. Lund
Department of Technical Physics
Helsinki University of Technology
SF–021500 Espoo

France

Prof. S. Garribba
Director, IEA Office of Research Development and Technology Applications
International Energy Agency (IEA)
2, rue André-Pascal
F–75775 Paris Cedex 16

Dr. R. Schneider
International Energy Agency (IEA)
2, rue André-Pascal
F–75775 Paris Cedex 16

Ireland

Prof. G. T. Wrixon
National Microelectronics Research Centre
University College, Lee Maltings, Prospect Row
IRL–Cork

Netherlands

Dr. C. Daey Ouwens
Provinciaal Bureau Energibesparing (PBE) Noord-Holland
Vijverweg 22
NL–2061 GX Bloemendaal

Prof. Dr. T. J. Schaafsma
Laboratorium voor Moleculaire Fysica
Landbouw Universiteit Wageningen
Dreijenlaan 3
NL–6703 HA Wageningen

Norway

Dr. M. Indergaard
Division of Biotechnology
Norwegian Institute of Technology
N–7034 Trondheim-NTH

Prof. F. Ingebretsen
Institute of Physics, University of Oslo
Box 1048
N–0316 Oslo 3

Dr. J. Loevseth
Department of Physics, University of Trondheim
N–7055 Dragvoll

Dr. E. Mehlum
Norwave A/S, P. O. Box 350 Blindern
N–0314 Oslo 3

Portugal

Prof. J. A. Gil Saraiva
Departamento de Energias Renováreis
Laboratorio Nacional de Engenharia e Technologia Industrial
P–1699 Lisboa Codex

Spain

Prof. S. Cervera-March
Departamento de Ingenieria Quimica
Universidad de Barcelona
E–08028 Barcelona

Dr. C. Gómez Camacho
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales
E–41012 Sevilla

Prof. C. Sanchez Lopez
Departamento de Fisica Aplicada
Universidad Autonoma–Canto Blanco
E–28049 Madrid

Switzerland

Prof. Dr. G. Calzaferri
Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Universität
Freiestrasse 3
CH–3012 Bern

Dr. J. C. Courvoisier
13 rue François-Jacquier
CH–1225 Chêne-Bourg

Dr. P. Kesselring
Laboratorium für Energie- und Verfahrenstechnik
Paul Scherrer Institut (PSI)
CH–5232 Villigen-PSI

Dr. E. Kowalski
Nationale Genossenschaft für die Lagerung Radioaktiver Abfälle (NAGRA)
Dynamostrasse 5
CH–5400 Baden

Dr. A. J. McEvoy
Institut de Chimie Physique II
EPFL-Ecublens
CH–1015 Lausanne

Dr. A. Reller
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
Winterthurerstrasse 190
CH–8057 Zürich

Dr. H. Ries
Laboratorium für Energie- und Verfahrenstechnik
Paul Scherrer Institut (PSI)
CH–5232 Villigen-PSI

Dr. G. Schriber
Sektion Energieforschung
Bundesamt für Energiewirtschaft (BEW)
CH–3003 Bern

USA

Prof. B. Crawford, Jr.
Department of Chemistry, University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455

Dr. C. B. Duke
Deputy Director, Battelle – Pacific Northwest Division
P.O. Box 999
Richland, WA 99352

Prof. D. K. Edwards
Associate Dean, School of Engineering
University of California
Irvine, CA 92717

Prof. M. A. El-Sayed
Department of Chemistry
University of California
Los Angeles, CA 90024

Dr. H. M. Hubbard
Director, Solar Energy Research Institute (SERI)
1617 Cole Boulevard
Golden, CO 80401

Dr. A. J. Nozik
Solar Energy Research Institute (SERI)
1617 Cole Boulevard
Golden, CO 80401

Curricula Vitae have been asked from all participants. By comparing the address list with the C.V.'s included in the proceedings, a careful reader might recognize that a few participants failed to meet the deadline.

Chimia 43 (1989) 243–245
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Reports from Conferences:

Electrochemical Energy Conversion and Storage

Electrochemical energy conversion in fuel cells was the topic of the 4th Minisymposium on Electrochemical Energy Storage, held at the Paul Scherrer Institut (PSI) in Würenlingen on May 29th, 1989. Around 60 participants, nearly half of them coming from industry, demonstrated again that electrochemical energy conversion and storage is of continuing interest to the academia and industry.

In his introduction Dr. *O. Haas,* PSI, gave a brief report on the status of the CORE electrochemistry program. Around twenty proposals, mainly in the field of redox- and conducting polymers, membranes and separators, synthesis of energy-rich chemicals, and simulation studies of electrode kinetics were presented at a meeting at the Universität Zürich on April 4th and later reviewed by experts. Work already has been started on two contracts. Some more contracts have been signed by Bundesamt für Bildung und Wissenschaft (BBW) in the meantime, the rest is currently been worked out. Proposals dealing more closely with solid state aspects of electrochemical energy research will still be welcome and may be submitted until the end of 1989.

A comprehensive «Status Report of Fuel Cell Technology in the United States of America» was given by Dr. *K. Kinoshita,* Lawrence Berkeley Laboratory, CA. Fuel cells provide a new and exciting option for the efficient conversion of fossil fuels to electricity. Development of fuel-cell technology has been underway in the United States (US) for over 20 years, with the initial focus on space applications (i.e., Gemini, Apollo). More recently, commercialization of fuel cells for utility power generation and transportation applications has received considerable attention in the US. The purpose of this paper is to summarize the status of fuel-cell technology in the US, where development of five major fuel-cell systems are underway.

Recent reviews by *Kinoshita* el al.[1] and *Stucki*[2] provide a summary of fuel-cell technology. Fuel cells are electrochemical devices that convert the chemical energy of a reaction directly into electrical energy. A variety of fuel cells have been developed, and they are usually classified according to the type of electrolyte used in the cells; these include (1) polymer electrolyte fuel cell (PEFC), (2) alkaline fuell cell (AFC), (3) phosphoric acid fuel cell (PAFC), (4) molten carbonate fuel cell (MCFC), and (5) solid oxide fuel cell (SOFC). These fuel cells are listed in the approximate order of increasing operating temperature, ranging from $\approx 80\,^{\circ}C$ for PEFC, $\approx$ 100–200 °C for AFC, $\approx 200\,^{\circ}C$ for PAFC, $\approx 650\,^{\circ}C$ for MCFC, and $\approx 1000\,^{\circ}C$ for SOFC.

The typical half-cell reactions that occur in practical fuel cells are summarized in Table 1. The overall electrochemical reactions corresponding to the individual electrode reactions are:

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$$

with H_2 and O_2 reacting in fuel cells such as PEFC, AFC, PAFC, and SOFC to produce H_2O. When a carbon-containing fuel is involved in the anode reaction, CO_2 is also produced. In the case of MCFC's, CO_2 is required in the cathode reaction to maintain an invariant carbonate concentration in the electrolyte. The overall cell reaction in MCFC's is given by:

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 + CO_2(c) \rightarrow H_2O + CO_2(a)$$

where (a) and (c) refer to the anode and cathode compartments, respectively. Besides the reaction of H_2 and O_2 to produce H_2O, CO_2 is transferred from the cathode compartment to the anode compartment, with 1 mol CO_2 transferred along with 2 F ($= A^2 \cdot s \cdot W^{-1}$) of charge. In a practical MCFC, the CO_2 generated at the anode is recycled to the cathode where it is consumed.

Fuel-cell technology in the US has evolved from small laboratory cells to fuel-cell systems that are on the verge of commercialization. From the mid 1960s to the mid 1980s an order-of-magnitude increase in the size of cell stacks and an order-of-magnitude increase in demonstrated stack durability have occured. Over the same time period, approximately one order-of-magnitude improvement in fuell-cell per-

Table 1. Typical Electrochemical Reactions in Fuel Cells.

Fuel Cell	Anode Reaction	Cathode Reaction
Proton Exchange	$H_2 \rightarrow 2H^{\oplus} + 2e^{\ominus}$	$O_2 + 4H^{\oplus} + 4e^{\ominus} \rightarrow 2H_2O$
Alkaline	$H_2 + 2OH^{\ominus} \rightarrow 2H_2O + 2e^{\ominus}$	$O_2 + 2H_2O + 4e^{\ominus} \rightarrow 4OH^{\ominus}$
Phosphoric Acid	$H_2 \rightarrow 2H^{\oplus} + 2e^{\ominus}$	$O_2 + 4H^{\oplus} + 4e^{\ominus} \rightarrow 2H_2O$
Molten Carbonate	$H_2 + CO_3^{2\ominus} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^{\ominus}$	$O_2 + 2CO_2 + 4e^{\ominus} \rightarrow 2CO_3^{2\ominus}$
Solid Oxide	$H_2 + O^{2\ominus} \rightarrow H_2O + 2e^{\ominus}$	$O_2 + 4e^{\ominus} \rightarrow 2O^{2\ominus}$

Table 2. Major Industrial Participants in United States Fuel Cell Technology.

Industrial Participant	Location	Application/Activity
Alkaline Fuel Cells		
IFC[a])	Connecticut	space, military
Polymer Electrolyte Fuel Cells		
Dow Chemical Co.	Texas	polymer electrolyte R&D
DuPont Inc.	Delaware	polymer electrolyte R&D
General Motors Corp.	Michigan	transportation
Treadwell Corp.	Connecticut	military
IFC	Connecticut	transportation
Ergenics Power Systems, Inc.	New Jersey	portable power
Phosphoric Acid Fuel Cells		
IFC	Connecticut	utility power
Westinghouse Electric Corp.	Pennsylvania	utility power
Energy Research Corp. (ERC)	Connecticut	R&D
Molten Carbonate Fuel Cells		
Energy Research Corp. (ERC)	Connecticut	internal-reforming fuel cell for utility power
M-C Power	Illinois	utility power
IFC	Connecticut	utility power
Solid Oxide Fuel Cells		
Combustion Engineering	Connecticut	monolith structure for utility power, military
Garrett/AiResearch	California	monolith structure for utility power, military
IFC	Connecticut	planar bipolar technology
Ceramatec	Utah	planar bipolar technology
Westinghouse Electric Corp.	Pennsylvania	tubular fuel cell for utility power
Ztek Corp.	Massachusetts	planar bipolar technology.

[a]) International Fuel Cells Corp., subsidiary of United Technologies Corp.

formance, as measured by the practical power density of fuel-cell stacks, has also occured. In this context the status of fuel-cell technologies and R&D issues are discussed.

Table 2 provides a brief summary of the major US industrial participants involved in fuel-cell technology. Only one company, IFC, has an active program in each of the five fuel-cell technologies. Their fuel-cell programs are directed at space, military, utility, and transportation applications. A recent entry into fuel-cell technology is General Motors Corporation, which is interested in developing PEFC's for transportation applications. Two major US chemical companies, Dow Chemical Company and E.I. Du Pont de Nemours & Company, Inc., have established a presence in PEFC technology with development of ion-exchange membranes. Several smaller companies are developing their PEFC technologies for specialty markets. Westinghouse Electric Corporation is pursuing the development of PAFC for utility applications. Their PAFC technology is partially based on R&D which was conducted at Energy Research Corporation. Westinghouse has also been actively involved in developing tubular SOFC's. More recently, Combustion Engineering and Garrett/AiResearch (Division of Allied-Signal-Aerospace Company) have entered into a program to develop monolith SOFC's (see Fig. 1), which were originally conceived at Argonne National Laboratory. Three industrial companies, with different design concepts are involved in developing MCFC's for utility power applications: Both IFC and ERC have extensive experience in MCFC technology, dating back to the early 1970s; M-C Power Corp. is a subsidiary of the Institute of Gas Technology, which has a long-standing program in MCFC technology, dating back to the 1960s. They also have a collaborative agreement with Combustion Engineering, Inc., as well as with European and Japanese companies.

Only a limited number of endurance tests of fuel-cell stacks have been conducted by US developers, and some of the major ones are listed in Table 3. The earliest demonstrations were the AFC's in the US Space Program, which were of reasonable short duration compared the projections for fuel cells in terrestrial applications. The design life of AFC's in the Space Shuttle Orbiter is about 2000 h, about 5 times longer than that for the Apollo Program. IFC has tested various sizes of PAFC's at many different sites. Their largest demonstration (4.5 MW AC) took place in Japan (Tokyo Electric Power, Inc., Goi), and operational tests started in April 1983, with rated power achieved in February 1984 on natural gas. The fuel-cell tests lasted about two years (ended December 1985), and reached a performance of 0.65 V/cell at 250 mA/cm^2 (190 °C, 0.34 MPa), which corresponds to an efficiency of 37% (HHV). Tests of small MCFC stacks (e.g.

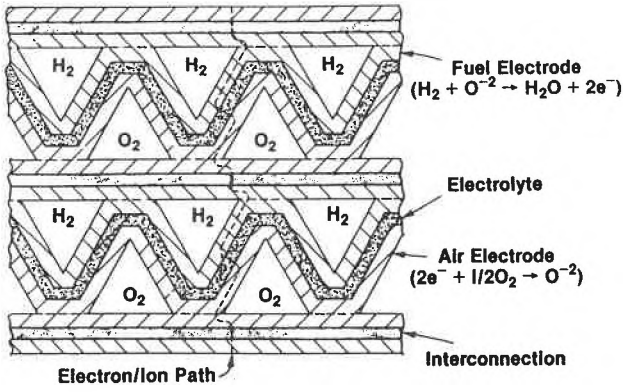


Fig. 1. Schematic representation of monolith SOFC.

7200 cm^2 electrode area, 20 cells, 20 kW stack by IFC; 3700 cm^2 electrode area, 11 cells, 5 kW stack by ERC; 1000 cm^2 electrode area, 10 cells, 1 kW stack by M-C Power) have been conducted by MCFC developers, but experience here is restricted to in-house tests of only about 2000 h. With regard to SOFC tests, a 3 kW system (144 tubular cells, 36 cm active length) consisting of tubular cells fabricated by Westinghouse was tested in Japan. By the middle of 1988, one of the 3 kW systems reached 5000 h of operation.

The characteristics of various fuel-cell systems have been evaluated and compared in numerous studies. These studies indicate that the cost of electricity (COE) will be lower with MCFC and SOFC than with PAFC. Furthermore, the system efficiency of PAFC's are reported to be about 40% while that of MCFC's and SOFC's are expected to be in the high 40% range or 50–60%. A meaningful assessment of the cost of fuel-cell systems is often difficult to obtain because many factors are used in the calculations, including the changing cost estimates associated with an improving technology as performance enhancements are realized. The PAFC system probably offers the best opportunity to assess the capital costs for a fuel-cell technology that is ready for commercialization. The 4.5 MW demonstrator built by International Fuel Cell Corp., which was originally scheduled for test in New York City, had an estimated cost of about $ 7800/kW (1978 $ US). In the early 1980s, an improved 4.5 MW PAFC plant was tested in Japan which has a capital cost of $ 5560/kW (1980 $ US). The current generation of 11 MW PAFC's offered by IFC has an estimated purchase price of about $ 3600/kW (1986 $ US) for the first three units, with the price of the next 20 units expected to be about $ 1800/kW (1986 $ US). To date, no commitment has been made by US electric utilities to purchase any of the first three 11 MW PAFC units, however one unit that is designed for Japanese codes and standards is expected to be operational at Goi, Japan, in the early 1990s. A more recent study sponsored by the Electric Power Research Institute suggests that 25 MW PAFC systems with a heat rate of 8300 BTU/kWh (HHV) should have an installed cost of about $ 1130/kW (1978 $ US). For a 100 MW PAFC plant operating at a lower heat rate (i.e., higher efficiency), 7000 BTU/kWh (HHV), its capital cost is projected to be $ 800/kW (1987 $ US).

Research and development of fuel-cell technology is progressing in the US. What is less certain is the progress in commercialization of fuel cells for terrestrial applications, particularly utility power generation. The PAFC technology is now available for purchase in 11 MW units from IFC, but as yet no firm commitments from US utilities are evident. The primary impediments to commercialization of fuel-cell technology appears to be: (i) the unwillingness of manufacturers to risk capital, (ii) the reluctance of utilities to assume risks with new technology, and (iii) the uncertainty of government and other institutions' willingness to support (subsidize) entry of new technology in the civilian market. If these issues are successfully resolved, then fuel cells have a good opportunity of becoming a viable technology for the future in the US.

Table 3. Major Fuel-Cell Stack Demonstrations by United States Developers.

Manufacturer	Size/Type	Test Site/Application
International Fuel Cells Corp.	12 kW/AFC	US Space Program
	40 kW/PAFC	36 different sites
	200 kW/PAFC	Japan
	4.5 MW/PAFC	Japan
Energy Research Corp.	5 kW/MCFC	in-house
M-C Power	1 kW/MCFC	in-house
International Fuel Cells Corp.	20 kW/MCFC	in-house
Westinghouse Electric	3 kW/SOFC	Japan

Dr. *K. Ledjeff* summarized the research activities going on at the Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, Freiburg i. Br., in the field of fuel cells, e.g. Molten Carbonate Fuel Cell and Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell[1,2]. Up to date performance data for MCFC single cells are 200 mA/cm^2 at 650 mV. For the future a progress to 250 mA/cm^2 at 800 mV is predicted. *Ledjeff* pointed out the importance of the different porous structures of the anode (3–6 μm), $LiAlO_2$ matrix (0.1–1 mm), and cathode (7–15 μm) for a good cell performance. Problems which currently are under investigation, concerned an improving stability of the cathode (dissolution of NiO) and reducing the loss of electrolyte. Electrolyte management in connection with sealing problems (wet seal) will be a major challenge for engineers in the near future.

In the field of the PEFC the methods of bonding the porous electrodes to the membrane surface were reviewed. In particular were mentioned: the method of hot pressing the catalyst powder onto the membrane surface (General Electric, USA), already performed for the Gemini fuel cells. Recently this method was improved by incorporating powder of the membrane material into the binder matrix (PTFE) of the porous electrocatalyst (Los Alamos National Laboratory). A second method has been worked out by different Japanese groups, where a reducing agent diffuses through the membrane and meets with a solution of the catalysts at the interface membrane/catalyst solution. The electrocatalyst is deposited in a thin, porous layer on top of the membrane. Metal deposition under current flow (Asea Brown Boveri) and plasma deposition was briefly reviewed. PEFC's require a careful water management to avoid the drying of the membrane. Two methods are currently under investigation at Freiburg. One is to establish a temperature difference between anode and cathode and create a partial pressure difference, an alternative uses the counter-diffusion of water from the cathode to the anode.

The technology of the Zinc/Bromine Battery from Exxon Corporation (USA) has served as the starting point for further development of Zn/Br_2 batteries in Australia, Austria, Japan, and the United States. Background information on the Exxon technology, recent progress in Zn/Br_2 battery development, and results obtained on bromine electrode kinetics and conductivity of polybromide complexes were discussed by Prof. *C. Fabjan*, Technische Universität Wien[3,4].

The Zn/Br_2 flow battery is one of the most promising new energy-storage systems for stationary (load leveling) and automative applications. In this battery, bromine is stored during charge as a water-immiscible polybromide complex which is formed with *N*-methyl(ethyl)pyrrolidinium bromide and *N*-methyl(ethyl)morpholinium bromide. Bromine storage as a polybromide complex reduces the bromine activity in the aqueous phase and lowers the self-discharge rate of the battery. Zinc is deposited on a bipolar carbon-plastic composite structure during charge. On discharge of the Zn/Br_2 battery, Zn is anodically dissolved and Br_2 is reduced to $Br^{\ominus}$ ions.

Kinetic data were obtained for the $Br_2/Br^{\ominus}$ redox couple on carbon-plastic composites and glassy carbon electrodes. *Fabjan* proposed that the reaction mechanisms involved slow charge transfer on both electrode surfaces, with two different consecutive steps on glassy carbon and one charge transfer step on carbon-plastic composites as being rate-determining steps.

Investigations of polybromide complexes showed that their ionic resistivity decreased as the bromide content increased. These polybromide complexes showed a behavior similar to that of molten salts, and the ionic conductivity is attributed to the mobility of $Br^{\ominus}$ ions by a Grotthus-type mechanism.

The Zn/Br_2 battery technology is being pursued in Austria by Studiengesellschaft für Energiespeicher und Antriebssysteme GmbH (SEA), where the current emphasis is to develop Zn/Br_2 batteries for electric vehicle applications. Small vehicles powered by Zn/Br_2 batteries have been successfully demonstrated in several tests by SEA. Recently (May 1989) a Volkswagen van powered by Zn/Br_2 batteries competed with other electric vehicles in a road rally (about 200 km) in Austria. The technology developed by SEA appears to be on verge of scale up to demonstration tests in fleet applications.

Kim Kinoshita
Günther G. Scherer

[1] K. Kinoshita, F.R. McLarnon, E.J. Cairns: *Fuel Cell Handbook*, DOE/METC-88/6096, Morgantown Energy Technology Center, U.S. Department of Energy, Morgantown, WV (1988).
[2] S. Stucki, *Chimia 42* (1988) 94.
[3] C. Fabjan, G. Hirss, *DECHEMA-Monogr. 102* (1986) 149.
[4] C. Fabjan, K. Kordesch, *DECHEMA-Monogr. 109* (1987) 355.

EPA-CH Workshop:

Photoredoxreactions – Their Importance in Solar Energy Research

Adelboden, 2–4 October 1989

Programme

Monday, October 2

11.00–11.50 Jahreshauptversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Photochemie und Photophysik

13.20–13.30 Introductory Remarks: *G. Calzaferri* (President EPA-CH)

Photoredoxreactions in Homogeneous Systems
Chairman: *A. Braun* (Institut de Chimie Physique, EPF Lausanne)

13.30–14.45 *V. Balzani* (Dipartimento di Chimica «G. Ciamician», Bologna)
«Recent Trends in the Design of Electron-Transfer Photosensitizers»

14.45–15.30 *L. Walder* (Institut für Organische Chemie, Universität Bern)
«Transformation of Light into Chemical Structure»

16.00–17.15 *A. von Zelewsky* (Institut de Chimie Inorganique, Université de Fribourg)
«Photoredoxreactions with Coordination Compounds»

17.15–18.00 *F. Barigelletti* (Istituto F.R.A.E.-C.N.R., Bologna)
«Photoinduced Intramolecular Processes in Polynuclear Complexes of Ruthenium and Osmium»

18.00–18.45 *P. Belser* (Institut de Chimie Inorganique, Université de Fribourg)
«New Ruthenium Photosensitizers»

Tuesday, October 3
Photoredoxreactions of Colloidal Systems, Zeolites, and Membranes
Chairman: *B. Kräutler* (Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich)

08.30–09.45 *A. Henglein* (Hahn-Meitner-Institut, Berlin)
«Photoredox-Chemistry of Colloidal Systems»

09.45–10.30 *B. Sulzberger* (EAWAG, Dübendorf)
«Light-Induced Reactions of Iron(III) (Hydr)oxides»

11.00–12.00 *B. Waldeck* (Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Universität Bern)
«Infrared-Spectroscopy of Silver-Zeolites»

12.00–12.30 *I. Kamber* (Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Universität Bern)
«Coupling of the Reductive and the Oxidative Parts in Carbondioxide Reduction»

15.30–16.45 *F. Wilkinson* (University of Technology, Loughborough, Leicestershire)
«Time-Resolved Diffuse Reflection Spectroscopy»

16.45–17.45 *H. Weller* (Hahn-Meitner-Institut, Berlin)
«Luminescence and Laser Photolysis on Semiconductor Colloids»

20.00–21.15 *M. Grätzel* (Institut de Chimie Physique, EPF Lausanne)
«Light-Induced Electron-Transfer on Semiconductor Colloids and Membranes»

Wednesday, October 4
Photoelectrochemistry
Chairman: *J. Augustynski* (Laboratoire d'Electrochimie, Université de Genève)

08.30–09.45 *H. von Känel* (Laboratorium für Festkörperphysik, ETH Zürich)
«Photoelectrochemistry at Bare and Coated Semiconductor Electrodes»

09.45–10.15 *H.R. Grüniger* (Technisch-chemisches Laboratorium, ETH Zürich)
«Electrochemical Preparation of Si-Foils»

10.45–11.15 *R. Reinecke* (Institut für Solarenergieforschung GmbH, Hannover)
«Application of the Quasi-Fermi-Level Concept on Photoredox-Reactions»

11.15–12.30 *R. Memming* (Institut für Solarenergieforschung GmbH, Hannover)
«Photoelectrochemical Utilization of Solar Energy»

Afternoon: Excursion to the mysterious cholera gorge

● Contact: Prof. Dr. G. Calzaferri
Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie
Universität Bern
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern
Tel.: (031) 65 42 36/26

Personalia

Geburtstage

Hedi Alther, Dr. phil., Basel, Mitglied des SChV, feiert am 20.09.89 den 75. Geburtstag.

Hans Dutler, Dr., Titularprofessor und Privatdozent für Chemie enzymatischer Reaktionen an der ETH Zürich, feiert am 06.10.89 den 60. Geburtstag.

Leopold Ettlinger, Dr., Prof. im Ruhestand, Zürich, feiert am 03.10.89 den 75. Geburtstag.

Armin Fiechter, Dr., Prof. für Biotechnologie an der ETH Zürich, feiert am 05.10.89 den 65. Geburtstag.

Hans Gubser, Dr. sc. nat., Reinach, Mitglied des SChV, feiert am 20.09.89 den 75. Geburtstag.

Bernhard Hämmerli, Chemiker HTL, Zürich, Mitglied des SChV, feiert am 12.10.89 den 65. Geburtstag.

Fritz Maritz, Dr., Vizedirektor Ciba-Geigy AG, Schweizerhalle, Mitglied des SChV, feiert am 16.09.89 den 60. Geburtstag.

René Nicolet, Dr. ès sci., Fribourg, Mitglied des SChV, feiert am 19.09.89 den 65. Geburtstag.

Ulrich Säuberli, Chemiker HTL, Thônex, Mitglied des SChV, feiert am 14.09.89 den 65. Geburtstag.

Wilhelm Simon, Dr., Prof. für Analytische Chemie an der ETH Zürich, Mitglied des SChV und des Advisory Boards der CHIMIA, feiert am 26.09.89 den 60. Geburtstag.

Werner Stumm, Dr., Prof. für Gewässerschutz an der ETH Zürich, Direktor der EAWAG, Mitglied des SChV und des Advisory Boards der CHIMIA, feiert am 08.10.89 den 65. Geburtstag.

Wolfgang von Philipsborn, Dr., Prof. für Organische Chemie an der Universität Zürich, Mitglied des SChV und des Advisory Boards der CHIMIA, feiert am 25.09.89 den 60. Geburtstag.

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

Voranzeige

Sehr geehrte Mitglieder

Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes kündigt Ihnen eine Abstimmung an.

Mit Versanddatum vom 11. September 1989 erhalten Sie eine Absichtserklärung der Vorstände des Chemiker-Verbandes und der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, mit der wir Sie um Ihre Stellungnahme zu einer geplanten Kooperation und späteren Zusammenlegung der beiden Organisationen ersuchen werden.

Wir möchten Sie bitten, zahlreich an der Abstimmung teilzunehmen und das Schlussdatum vom 30. September 1989 nicht zu verpassen.

Für den Vorstand

Dr. Walter Graf
(Präsident)

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SChV)

Neue Mitglieder

Ayer Christophe, stud. chem. (Ecole d'Ingenieur Fribourg), Rue de Corbières 6, 1630 Bulle.

Bauch Markus, cand. chem. (Universität Frankfurt am Main), Mühlstrasse 62, D–6236 Eschborn 2.

Egli Martin, Dr. sc. nat. (ETH Zürich), Neuweg 15, 8222 Beringen; zur Zeit c/o Prof. A. Rich, Dept. of Biology, M.I.T., Cambridge, MA 02139 (USA).

Ganter Camille, Dr. sc. techn., Titularprofessor und Privatdozent für Organische Chemie an der ETH Zürich, Susenbergstrasse 155, 8044 Zürich.

Vassalli Giordano, stud. chem. (Ecole d'Ingenieur Fribourg), Via Ceresio 22, 6826 Riva S. Vitale.

Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

Temperatur-Sicherheits-Wächter

Um höchstmögliche Sicherheit auch während Nacht- und Wochenendbetrieb zu gewährleisten, hat Systag für Laboratoriumsversuche den neuen *Temperatur-Sicherheits-Wächter TSW-80* entwickelt. Er überwacht Versuche mit u.a. Temperatur-Reglern, Thermostaten und heizbaren Magnetrührern jeder Marke auf Überhitzung im Störfall (z. B. defektes Gerät oder defekter Fühler) und schaltet den Versuch bei Überschreiten einer zuvor eingestellten Temperatur automatisch ab. Bei Überwachung von z. B. Temperaturregelungen arbeitet der Wächter mit einem zweiten Pt-100-Fühler, zusätzlich zum Regler-Fühler. Am TSW-80 können alle 220V-Verbraucher mit einer Last bis 10 A angeschlossen werden. Das Gerät hat kleine Abmessungen und ist mit der bewährten Regler-Reihe TCU/TMU stapelbar.

Der einfach zu bedienende *Temperatur-Regler TCI-88* wird den hohen Sicherheitsanforderungen der Basler Chemie gerecht. Im Regler ist ein unabhängiger Sicherheitskreis integriert. Er arbeitet mit einem Fühler (Pt-100), der zwei unabhängige Fühlerelemente enthält, wobei das eine der Regelung dient, das andere der Sicherheitsüberwachung. Beide Fühlerelemente werden auf Gleichlauf, Erdschluss, Unterbruch und Kurzschluss überwacht. Tritt einer dieser Fehler auf, so wird das angeschlossene Heizelement automatisch abgeschaltet. Eine Sicherheitsabschaltung erfolgt auch, sobald der Fühler den eingestellten Regler-Sollwert um mehr als 20 °C überschreitet. Weitere Merkmale des TCI-88: akustisches und optisches Alarmsignal, externer Sollwerteingang für Regler 10 mV/°C, digitale An-

zeige für Ist- und Sollwert, Messung und Registrierung von −50 bis +500 °C, Sollwertbereich Regler von 0 bis + 250 °C.

► Systag, System Verkauf AG, Böhnirainstrasse 12, CH–8800 Thalwil, Tel.: (01) 720 51 50, Telefax: (01) 721 13 06.

Leserdienst 51

Datenerfassung in der Umweltanalytik: PCATS

Neues Messdatenerfassungs-, Steuerungs-, Übertragungs- und Auswertesystem für vielfältige Anwendungen in der Umweltmesstechnik: ADAM-3 LC/TM ist eine neue Generation von 19″-Geräten mit Flüssigkristallanzeigefeld (8 Zeilen zu 30/40 Zeichen) oder einem 12″-Farbgraphik-Bildschirm (EGA). Wegen des modularen Hardwareaufbaus kann praktisch jedes Anwenderproblem gelöst werden. Es stehen zwischen 5 und 8 freie Steckplätze zur Verfügung, z.B. für Modemkarten, serielle Schnittstellenmultiplexer etc. Die Grundkonfiguration besteht, je nach Modell, aus 5¼″- oder 3½″-Floppydisk-Laufwerk (1.2 bzw. 1.49 MB), CPU 80286 12 MHz (BIOS, MS-DOS kompatibel), 1 MB RAM, 2 seriellen Schnittstellen, RS 232 Burr-Brown-Trägerkarten mit 64 digitalen Ein-/Ausgängen und 16 Analogeingängen (12 bit Auflösung) und einer 3½″-Harddisk mit 20 MB.

Die Software ist auf dem PCATS (Professional Computer Aided Testing System) aufgebaut und besteht aus zwei Paketen:

– PCATS Toolkit, Entwicklungssystem, das mit dem Betriebssystem MS-DOS lauffähig ist. Es ist in drei Teile gegliedert: Anwenderprogramm Generator, Anwender-Dateiverwaltung, Runtime-System.

– PCATS Anwendung, kann individuell auf die jeweilige Applikation programmiert werden (menugesteuerte Software). Die Programmsteuerung wird durch ein Echtzeitbetriebssystem realisiert, das an die Hardware ADAM-3 LC/TM angepasst ist. Im Fall eines Systemfehlers sorgt eine «Watch-dog»-Schaltung automatisch für das Wiederaufstarten des Systems. Für die Programmentwicklung ist ein PC-AT oder ein mit 640 KB RAM kompatibler Arbeitsspeicher und eine Harddisk mit 20 MB erforderlich.

► ATS, Alcyon Tecan Systems S.A., Zürcherstrasse 85, CH–5400 Baden, Tel.: (056) 22 67 33, Telefax: (056) 22 43 88.

Leserdienst 52

Kapillar-Chromatographie: Präparative Kapillar-Segmentsäulen für 40 µm-Silicagel (BAKERBOND) und gebundene Phasen

Die neue Methode

J.T. Baker stellt hiermit die Kapillar-Chromatographie mit der neuen Segmentsäulen-Technik vor. Damit kann man im Scale-up, von der Dünnschicht-Chromatographie bis zur semipräparativen Säulenchromatographie, Proben von Mikrogramm- bis Gramm-Mengen reproduzierbar trennen. Das Besondere dabei ist, dass die Probenbanden aus den einzelnen Segmenten einfach zurückgewonnen und verlustfrei eluiert werden können.

Kapillarwirkung

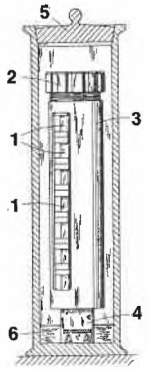
Das Prinzip beruht auf der Kapillarwirkung von Silicagel auf Flüssigkeiten, wie diese in der Dünnschicht-Chromatographie seit *Egon Stahl* genutzt wird. Die flüssige Phase durchläuft das Säulenbett von unten nach oben.

Die Segmentsäule

Die Segmentsäule, kurz PHS*-Säule genannt, besteht aus Glas- oder Quarzsegmenten (1), die durch einen verschraubbaren (2) Edestahlmantel (3) zusammengehalten werden. Die Segmente sind an beiden Seiten plangeschliffen. Dazu gibt es Segmente mit unterschiedlicher Höhe und Breite. So ist das System sehr variabel und genügt den unterschiedlichsten Anforderungen.

Methodenentwicklung

Zur Methodenentwicklung lassen sich viele Parameter von der Dünnschicht-Chromatographie übertragen. Einen Probelauf kann man in einer unten durch Watte verschlossenen Pasteur-Pipette durchführen, die analog zur Säule gefüllt wird. So erhält man in kurzer Zeit und ohne grosse Mühe ein genaues Bild von der Lage und Trennschärfe der Banden. Diese chromatographische Trennung ist in ihrem Ergebnis direkt auf die Segmentsäule übertragbar. Noch einfacher geht es mit einer Mini-Quarzsäule mit Glasfritte und UV-Detektion.



Pat. Nr. 04.551/87-1

Die Probenaufgabe und Füllung

Das unterste Segment der Säule ist mit einem Ansaugrohr versehen. In diesem befindet sich eine Glasfritte, die die Probe aufnimmt. Bevor ca. 200 µg der Probe in das Frittensegment überführt werden, wird diese mit einer Segmentfüllung des vorgesehenen Sorbens vermischt und getrocknet. Die Kapillar-Segmentsäulen werden trocken, über den offenen Säulenkopf, mit Hilfe von Vakuum und leichtem Klopfen an die Segmentsäulen-Hülse gefüllt. Dies sollte aus Gründen der Sicherheit im Abzug oder mit Maske geschehen. Silicagel Art.-Nr. 7024 und andere analytische BAKERBOND-Phasen mit 40 µm durchschnittlicher Korngrösse sind für Arbeiten mit der PHS-Säule bestens geeignet. Zumischungen von bis zu 20% Kieselgur Art.-Nr. 0116 beschleunigen den Trennvorgang.

Die Trennung

Zum Entwickeln werden die Säulen in ein Entwicklergefäss (5) gestellt, das bis zum unteren Stahlmantelrand der Säule mit Fliessmittel (6) aufgefüllt wird. Nach beendeter Entwicklungszeit wird die Säule in ihre einzelnen Segmente zerlegt. Mit Hilfe des vorher erstellten Test-Chromatogramms lassen sich leicht die interessierenden Segmente bestimmen und zur weiteren Behandlung aussondern. Die stationäre Phase kann gereinigt und regeneriert werden und steht so für mehrfache Trennungen, zumindest der gleichen Proben, zur Verfügung.

Das Besondere

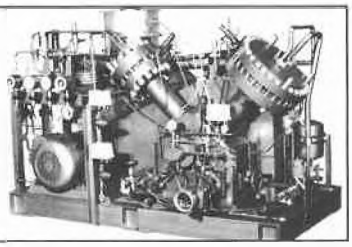
Der Vorteil liegt in der einfachen Methodenentwicklung, der praktischen Handhabe der Säule und der wirtschaftlichen Arbeitsweise mit nur geringen Mengen an Lösemitteln bei ausserordentlich hoher Trennleistung.

► P.H. Stehelin & Cie. AG, Postfach, CH–4003 Basel, Tel.: (061) 23 39 24, Telex: 962 317.

Leserdienst 53

* PHS = Preparative High-resolution Segment.

Burton Corblin MEMBRANKOMPRESSOREN
verdichten hermetisch alle Gase bis 2500 bar und halten Umwelt und Gase rein. In vielen Bauarten und Leistungsgrößen, auch als Trockenläufer mit Membranendstufe. Antriebsleistungen bis 100 kW.
HERBERT OTT AG CH-4003 Basel
Missionsstr. 22, Pf. · Tel. 0 61/25 98 00 · Tx. 964 562 (hoc)
Fragen Sie bitte an, wir beraten Sie fachgerecht.



Leserdienst 54

Chimia 43 (1989) 248–256
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

In-Situ X-Ray Absorption Spectroscopic Studies of Ions at Oxide-Water Interfaces

Gordon E. Brown Jr.*, George A. Parks, and Catherine J. Chisholm-Brause

Instructive insight is gained from a novel application of synchrotron-based EXAFS spectroscopy to the study of metal complexes sorbed at oxide/water interfaces. Fluorescence-yield X-ray absorption measurements were made on high surface area, wet oxide samples with less than monolayer sorbate coverages using high intensity synchrotron radiation. The samples studied included $Co^{2\oplus}(aq)$ on γ-Al_2O_3 and TiO_2 (rutile), $Pb^{2\oplus}(aq)$ on γ-Al_2O_3, and aqueous selenate and selenite ions on α-FeOOH (goethite). Direct, in-situ measurements of the average distances, numbers, and identities of first- and second-neighbors surrounding the sorbed atoms in these samples were derived from the experimental data. – The results for $Co^{2\oplus}$ on γ-Al_2O_3 and TiO_2, at pH 6.8, indicate that $Co^{2\oplus}$ forms inner-sphere complexes, that it does not sorb as a three-dimensional precipitate or diffuse into the oxide, and that it forms multi-nuclear complexes on γ-Al_2O_3 but smaller polymers or monomeric complexes on TiO_2. – Results for $Co^{2\oplus}$ on γ-Al_2O_3 provide the first, direct structural evidence for multi-nuclear metal sorption complexes on an oxide surface. These results also indicate that the nature of the oxide surface influences the type of adsorption complex formed. – The sorption complexes formed by $Pb^{2\oplus}$ on γ-Al_2O_3 at pH 6.0 are similar; $Pb^{2\oplus}$ probably forms dimeric or a combination of monomeric and small multi-nuclear complexes. – Selenate is sorbed as an outer-sphere complex (pH 3.5) and selenite is sorbed as an inner-sphere, bi-dentate complex (pH 5.6) on α-FeOOH. These structural results provide the first molecular-level explanation for the weak binding of selenate and the strong binding of selenite at the goethite/water interface.

1. Introduction

Reactions of aqueous solutes with the surfaces of solid oxides play major roles in a wide variety of contexts such as partitioning of contaminants in natural waters and in soils, dissolution/precipitation of minerals, corrosion, and electrochemical processing. Because of their importance, a great deal of effort has been devoted to characterizing such reactions; however, they remain poorly understood at the molecular level. A knowledge of surface complexes at this level is essential for quantitative thermodynamic and kinetic description of interfacial processes [1–3].

In an effort to relate macroscopic (thermodynamic and kinetic) and microscopic (structural) information on sorption processes, a few investigators have studied them using both solution chemistry and spectroscopic methods with impressive results. The spectroscopic methods employed, however, yield largely indirect and often qualitative structural information. Furthermore, not all of these methods can be applied *in-situ*, i.e., with the sorbent still in contact with the aqueous phase. To provide more quantitative structural and compositional information about sorption complexes *in-situ*, our group has initiated a series of synchrotron-based X-ray absorption spectroscopic studies of metal ions sorbed onto wet oxide surfaces. The resulting information from this novel application of X-ray absorption spectroscopy permits more definitive discrimination among alternative types of surface accumulation of sorbed ions.

The term *sorption* is used when the exact mechanism of accumulation or attachment of a surface complex is not known; the

* *Correspondence:* Prof. Dr. G. E. Brown, Jr.
Aqueous and Surface Geochemistry Group
School of Earth Sciences, Stanford University
Stanford, CA 94305-2115 (USA)

Gordon E. Brown, Jr.: Born 1943 in San Diego, California, USA. Majored in chemistry and geology at Millsaps College, Jackson, Mississippi, where he obtained B.S. degrees in 1965. Studied crystallography, mineralogy, and inorganic chemistry at the Pennsylvania State University and the Virginia Polytechnic Institute and State University, receiving M.S. and Ph.D. degrees in 1968 and 1970, respectively. Post-doctoral fellow in crystallography at the State University of New York in Stony Brook from 1970 to 1971. Assistant Professor of Crystallography and Mineralogy at Princeton University from 1971 to 1973. Has been at Stanford University since 1973 where he is Professor and currently Chairman of the Department of Geology and Co-Director of the Stanford Center for Materials Research. Was Visiting Professor in the Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory in 1972, in the High Temperature Chemistry and Ceramics Division, Sandia National Laboratory, Albuquerque, New Mexico, in 1983, and in the Laboratoire de Mineralogie-Cristallographie, Universités Paris 6 et 7, in 1984. – Research fields: X-ray and neutron scattering studies of crystalline and amorphous oxides, spectroscopic studies of earth materials with emphasis on understanding structure-property relationships of silicate glasses and melts, applications of synchrotron radiation to geochemical and mineralogical problems, structure and properties of oxide and sulfide surfaces, sorption reactions at solid-water interfaces.

George A. Parks: Born 1931 in Oakland, California. Studied extractive metallurgy at the University of California in Berkeley, receiving the B.S. and M.S. degrees in 1953 and 1954, respectively. Studied extractive metallurgy, surface chemistry, and thermodynamics at the Massachusetts Institute of Technology, receiving the Ph.D. degree in 1959. Joined Stanford University faculty in 1959, where he is Donald and Donald M. Steele Professor of Earth Sciences, Professor of Geology, Professor of Civil Engineering, and currently Associate Chairman of the Department of Applied Earth Sciences. Was visiting scientist at the Swiss Federal Institute for Water Resources and Water Pollution Control (EAWAG) in 1976. – Research fields: surface chemistry and low-temperature thermodynamics of minerals in aqueous systems with emphasis on characterization of mineral surfaces and partitioning reactions.

Catherine J. Chisholm-Brause: Born 1959 in Rochester, Minnesota, USA. Studied geosciences at Harvard University, receiving the A.B. degree in 1981. Was employed by the Cities Service Company, as Geologist, from 1981 to 1983. Received the M.S. degree at Stanford University in 1988 and is currently a candidate for the Ph.D. degree at Stanford, studying low-temperature aqueous and surface geochemistry. – Research interests: surface analytical methods and X-ray absorption spectroscopy in the characterization of reactions between minerals and aqueous solutions.

process may be true *ad*sorption, *ab*sorption, or precipitation on the adsorbent surface. Much of the past work on sorption processes is based on classical solution chemistry methods and is discussed and referenced in recent overviews by *Stumm*[4], *Davis* and *Hayes*[5], and *Sposito*[2]. A distinction is made between *outer-sphere* adsorption complexes, in which the adsorbing ion remains hydrated, and *inner-sphere* complexes, in which it loses at least one water of hydration and bonds directly to the solid surface. Sorption of hydrolyzable cations is typically weak at low pH and increases rapidly at a threshold pH, pH_{ads}[6,7]. Sorption of anions is typically weak at high pH, but increases rapidly at a similar pH_{ads}, and is strong at low pH[8–10]. This general behaviour has been described in detail by *Schindler* and *Stumm*[11], *Parks*[12], and *Benjamin* and *Leckie*[13] and is illustrated (Fig. 1) by the sorption of $Pb^{2\oplus}$, $SeO_3^{2\ominus}$, and $SeO_4^{2\ominus}$ on α-FeOOH. Cations may precipitate as hydroxides or oxides at high pH, often not far above pH_{ads}. Precipitation may mimic true adsorption if the precipitate is nucleated on the surface of the host solid. Some investigators have suggested that the solubility product governing precipitation may be perturbed near surfaces, allowing precipitation under conditions apparently undersaturated by normal thermodynamic criteria[5,14]. Others have suggested that material dissolved from the host solid may resorb simultaneously with sorption of a foreign solute, yielding mixed precipitates or a solid solution on the surface[15]. *Davis* et al.[16] suggested that $Cd^{2\oplus}$ sorbing onto calcite ($CaCO_3$) diffuses into a hydrated surface layer, forming a Ca-Cd carbonate hydrate solid solution. These interpretations are supported only indirectly; they have rarely been tested by direct observation at the molecular level.

Sposito[17] and *Motschi*[18] discussed various means of characterizing surface complexes and of distinguishing among *ad*sorption, *ab*sorption, and surface precipitation. They concluded that classical solution chemical approaches are inadequate unless complemented by spectroscopic methods capable of providing more direct structural information. XPS, EPR, and ENDOR spectroscopies have proven valuable for this purpose, and some useful information also has come from vibrational spectroscopy. The types of structural information provided by these methods for sorption complexes are illustrated by several representative studies.

McBride and co-workers[19–26] used a combination of common solution chemical methods and in-situ EPR spectroscopy at room temperature in a series of investigations characterizing sorption complexes of $Cu^{2\oplus}$, $Co^{2\oplus}$, $Mn^{2\oplus}$, and $VO^{2\oplus}$ on several aluminium oxides and clays. They inferred oxidation state, coordination number, hydrolysis, and orientation of the sorbing ion. In addition, they attempted to detect multiple sorption sites and to distinguish among mono-nuclear, multi-nuclear (i.e., containing more than one sorbate ion), and precipitated species. Similar in-situ studies of $Cu^{2\oplus}$ sorbed on hydrous δ-Al_2O_3 have been performed by *Motschi* and co-workers[27,28] using EPR and ENDOR spectroscopies. The EPR results are consistent with a pseudo-square planar coordination geometry for the adsorbed copper ion, and the ENDOR results indicate the presence of protons of both axially and equatorially coordinated water bonded to the adion. Estimates of the Cu–H and Cu–O(H_2O) distances were made from proton hyperfine couplings using the dipolar approximation. *Ichikawa* et al.[29] obtained similar information using electron spin echo spectroscopy on $Cu^{2\oplus}$ sorbed on silica.

Dillard and co-workers used a combination of solution chemistry, electrokinetic measurements, XPS, and SIMS in an extensive series of sorption studies of transition metal ions onto metal oxides, oxide-hydroxides, and clays[30–33]. They found evidence suggesting that Co^{II} sorbed on α-FeOOH is covalently bonded, thus presumably is sorbed as an inner-sphere complex at low pH. At higher pH (7–7.5) they concluded that «surface induced precipitation of $Co(OH)_2$ occurred on the goethite surface». They also found that cobalt is partially oxidized when sorbed on α-FeOOH and manganese oxides.

Tejedor-Tejedor and *Anderson*[34] used in-situ attenuated total reflection FTIR spectrophotometry to show that phosphate adsorbs onto α-FeOOH by ligand exchange, replacing surface hydroxide groups to form an inner-sphere sorption complex. *Sposito* et al.[35] interpreted changes in structural hydroxide bending modes observed in IR and near-IR spectra as evidence that exchangeable $Na^{\oplus}$ in a montmorillonite «loses solvation water and settles into the ditrigonal cavities on the clay surface» as water is removed from the clay by drying.

Most of the common spectroscopic methods employed in the study of sorption complexes have certain weaknesses. Both EPR and ENDOR methods are restricted to paramagnetic ions. EPR results rely on qualitative comparison of spectra from sorption samples and model compounds, thus provide indirect measures of coordination number and interatomic distances, and only inferential discrimination among *ad*sorption, *ab*sorption, and precipitation. ENDOR spectroscopy can provide more direct structural information, but is commonly used at temperatures so low (10–20 K) that results for the frozen solution may not be applicable at room temperature. XPS methods are useful for compositional and oxidation state analyses of sorbates, but, since samples must be dried and examined in a high-vacuum environment, the structures and compositions of surface complexes and precipitates may be altered. Vibrational spectroscopy methods can be used for in-situ, room temperature studies of sorption but are neither element specific nor easily quantified.

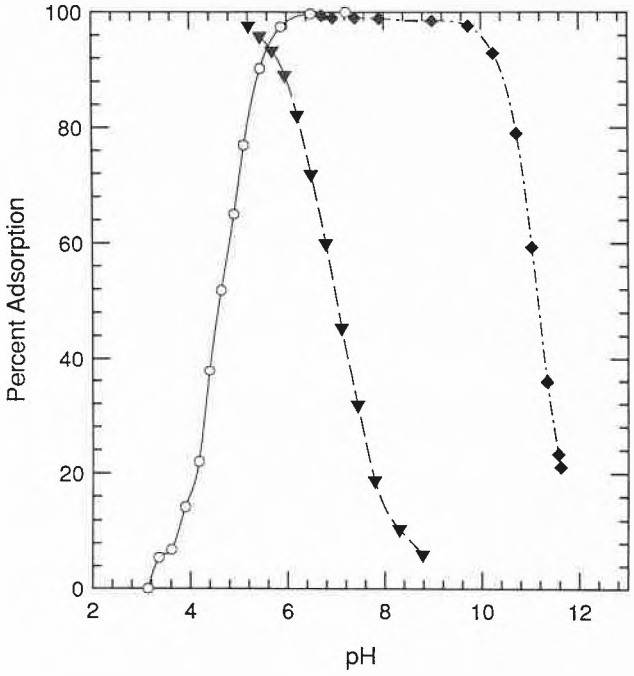


Fig. 1. Metal ion uptake on α-FeOOH (goethite) as a function of pH for initial solutions of 0.002 M *$Pb^{2\oplus}$* (○), *0.0001* M *$SeO_3^{2\ominus}$* (▼), *and 0.0001* M *$SeO_4^{2\ominus}$* (◆). *Ionic strenght for these experiments was 0.1* M *with a solid/solution ratio of 30 g/L. Sorption of cations such as $Pb^{2\oplus}$ increases with increasing pH at the "adsorption edge", which is consistent with more negative surface charge of amphoteric solids with increasing pH. Conversely, sorption for anions increases with decreasing pH, which is consistent with less negative surface charge with decreasing pH. These data are from Ref.*[58].

X-ray absorption spectroscopic methods (EXAFS and XANES) employing high-intensity X-ray sources eliminate some of these weaknesses. Like EPR, ENDOR, and XPS, X-ray absorption spectroscopy (XAS) is element specific and sensitive to low element concentrations (equivalent to > 0.1 mM); however it is applicable to a much wider range of sorbing elements and sorbents than the magnetic resonance methods. XAS, unlike XPS, does not require drying of samples or vacuum conditions and can be used at room temperature. Most importantly, XAS can provide direct measures of average interatomic distances between the sorbed ion and its first and second neighbors and average coordination number and atomic identities in each of these shells. This information can be used to discriminate among various types of sorption complexes at solid/water interfaces.

2. X-Ray Adsorption Spectroscopy

A number of detailed discussions of synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy (XAS) are available in the literature[36–40]. The XAS methods known as EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) spectroscopy and XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) spectroscopy are particularly valuable for structural characterization of surface complexes because of the following features:

(1) EXAFS and XANES spectroscopies are element specific, bulk methods, giving information about the local average structural environment of the absorbing atom. They can be used to study compositionally complex materials.
(2) Synchrotron-based XAS can be used to study most elements in different states of matter (solid, liquid, gas) at concentration levels of ppm to high weight percentages.
(3) XAS is a local structural probe which «sees» only the two or three closest shells of neighbors around an absorbing atom (≤ 5–7 Å).
(4) The time required for photon absorption is $\approx 10^{-16}$ seconds, compared to $\approx 10^{-12}$ seconds for interatomic vibrations. Thus EXAFS spectroscopy averages over all local distances around an absorbing atom.
(5) For many systems, EXAFS analysis is capable of yielding average distances accurate to $\pm$ 0.02 Å and average coordination numbers to $\pm$ 20%, assuming that systematic errors have been minimized in the experiment and data analysis and that static and thermal disorder is small.
(6) Although presently qualitative relative to EXAFS analysis, XANES spectroscopy can provide complementary information about the oxidation state of the sorbed atom and the symmetry and bonding of its local environment. By comparison of the XANES spectra of unknown and model compounds, the similarity of an atom's local environment in the two compounds can be tested.

The steps in EXAFS data analysis necessary to extract accurate interatomic distances, number, and identities of first- and second-neighbor shells around an absorber are presented briefly as part of the discussion of Co sorption on γ-Al_2O_3 and TiO_2 (rutile) below. A more extensive discussion of the theory and analysis of EXAFS spectra, with particular reference to the characterization of sorbed aqueous metal complexes, is presented elsewhere[41].

3. Experimental Strategy and Procedure

Fluorescence-yield EXAFS spectroscopy is one of the few methods capable of providing direct structural information on dilute species sorbed on wet surfaces at room temperature[40,42]. Fluorescence X-ray emission arises from de-excitation of the 1s core hole generated by absorption of an incident X-ray photon. Fluorescent yield, I_f, is directly proportional to the number of absorption events for dilute samples, and I_f/I_0 is proportional to μ, the absorption coefficient of the sample. This method minimizes matrix absorption effects and makes use of large solid angle detection to maximize signal-to-noise ratio (S/N); it permits the use of filters to selectively absorb unwanted fluorescence as well as Compton and elastic scattering from the sample, which also enhances S/N. Key requirements for these measurements are (1) sufficient sorbate concentration to produce measurable X-ray fluorescence, (2) very low concentration of the element of interest in the bulk oxide or solution phase to maximize the contribution of the surface species to the total fluorescence signal, (3) an X-ray excitation energy high enough to minimize the effects of matrix and water absorption of the fluorescent X-rays, and (4) sufficient differences between the backscattering amplitudes and phases of the sorbing element (A) and elements in the adsorbent (B) to permit discrimination between A and B among second neighbors. This last requirement is needed to permit discrimination between mono-nuclear and multi-nuclear sorption species, if present. This requirement constrains the types of sorption systems that can be studied by EXAFS spectroscopy. For example, it precludes study of Co sorbed on iron oxides due to the similarity of backscattering amplitudes and phase shifts for Co and Fe, which would make these atoms indistinguishable by EXAFS. High surface area solids must be used to provide detectable concentrations of the sorbing element, currently the atomic equivalent of ≥ 0.1 millimolar in the excited sample volume.

3.1. Sample Preparation

In general, sorption samples were prepared by equilibrating the sorbent with appropriate solutions containing the sorbate element at concentrations and pH values selected to avoid precipitation and to achieve maximum uptake from solution consistent with a desired surface coverage. The surface coverages and metal uptake achieved for each system studied are listed in Table 1. After equilibration for a minimum of 16 hours, the samples were centrifuged to remove as much liquid as possible, typically between 80 and 90%. The remaining wet suspensions or pastes were mounted in Teflon cells with thin Mylar windows. In some cases, a portion of the removed supernatant was saved for later EXAFS spectroscopic examination to verify that the remaining sorbate concentration was low. When at low concentration, the remaining solute in the wet sample should make no significant contribution to the EXAFS spectra from sorbed species.

3.2. Data Collection and Analysis

All EXAFS data were collected at the Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL) on wiggler-magnet beam lines during dedicated running conditions (3.0 GeV and 40–90 mA beam current). In each experiment, fluorescence-yield data were collected using a Stern-Heald type detector[43]. These experiments would not have been possible without the use of wiggler beam lines, dedicated running conditions, and fluorescent-yield detection because of the low element concentrations in our samples and the consequent need for very high incident beam intensities and high efficiency detectors. EXAFS data were analyzed in the manner described below and were fit using Fourier-transform least-squares fitting methods and the plane-wave formalism[36,37]. EXAFS spectra were also collected from aqueous solutions of appropriate salts to provide model spectra representative of the simple metal aqua complex. The crystalline model compounds used for the system selenium on α-FeOOH were $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2SeO_4$, and $[Co(NH_3)_5OSeO_2](ClO_4) \cdot H_2O$; the model compound for the systems cobalt on γ-Al_2O_3 and on TiO_2 (rutile) was $Co(OH)_2$; those for the system lead on γ-Al_2O_3 were PbO(orthorhombic) and β-$Pb_6O(OH)_6(ClO_4)_4 \cdot H_2O$.

4. Results and Discussion

4.1. Cobalt on γ-Al_2O_3 and TiO_2

The sorption of $Co^{2\oplus}$ at the Al_2O_3/water and TiO_2(rutile)/water interfaces has been studied using conventional surface chemistry methods[44,45], XPS[46,47], and most recently by our group using XAS[48]. *James* and *Healy*[44] were able to simulate extensive sorption density data with a model

that assumes sorbed $Co^{2\oplus}$ retains its inner hydration shell. They observed an unusually rapid increase in sorption density with pH when the solution phase approached saturation with respect to $Co(OH)_2$ and suggested surface-induced precipitation as a possible explanation. *Tewari* and coworkers[46,47] interpreted similarity in the Co $2p_{3/2}$ binding energies of $Co(OH)_2$ and Co^{II} sorbed at high surface coverage on Al_2O_3 at 30 °C as evidence for surface-induced precipitation of $Co(OH)_2$ in agreement with *James* and *Healy*. This interpretation of the XPS data has been challenged[49] with the argument that the effect of Co spin states must be accounted for before the spectral similarity between a model compound and an unknown can be used to identify the unknown.

In our XAS work, comparison of Co K-edge XANES spectra for $Co^{2\oplus}$ on γ-Al_2O_3, $Co^{2\oplus}$ on TiO_2, crystalline $Co(OH)_2$, and aqueous $Co(NO_3)_2$ solution (Fig. 2) shows that the local environments of $Co^{2\oplus}$ sorbed on γ-Al_2O_3 and TiO_2 are significantly different from each other, indicating different local environments for $Co^{2\oplus}$ on the two surfaces. Furthermore, the spectra for these sorption samples are different from that of $Co(OH)_2$ and the aqua complex of $Co^{2\oplus}$ in the solution. This observation suggests that Co in our sorption samples has a local structural environment distinctly different from that in $Co(OH)_2$. If crystalline $Co(OH)_2$ is a reasonable structural model for a surface precipitate of Co hydroxide, then surface precipitation can be ruled out as the mode of accumulation for $Co^{2\oplus}$ sorbed on γ-Al_2O_3 or TiO_2 (rutile) under our experimental conditions. The lack of similarity of the XANES spectra for our sorption samples relative to that of $Co^{2\oplus}$(aq) is strong evidence that Co does not form an outer-sphere complex at either oxide/water interface. Moreover, the broader main absorption edges for the two sorption samples could be due to a broader distribution of distances around Co relative to the $Co^{2\oplus}$(aq) complex, which would be expected to have a shell of six water molecules with a single Co–O distance. Finally, none of these four spectra displays a significant 1s to 3d pre-edge feature, indicating that $Co^{2\oplus}$ in each of these samples is in a fairly regular, near-centosymmetric local coordination environment, such as a slightly distorted octahedron.

The background-subtracted EXAFS data for (a) solid $Co(OH)_2$, (b) $Co^{2\oplus}$ on γ-Al_2O_3, (c) $Co^{2\oplus}$ on TiO_2, and (d) 12 mM $Co(NO_3)_2$ solution are shown in Fig. 3. In order to extract quantitative estimates of the distance, number, and types of nearest neighbors surrounding sorbed Co ions, we must begin data analysis by Fourier transforming the EXAFS functions (Fig. 4). This transformation produces a radial structure function (rsf), which is similar to a radial distribution function but contains only pair correlations involving the absorber. It must be corrected for phase shifts caused by interaction of the outgoing and backscattered photoelectron waves with the potentials of the atoms[36]. The real part of the Fourier transform consists of a sum of radial peaks located at R_i, the distance between the absorber and neighboring atomic shells uncorrected for phase shift. The peak areas in the rsf contain information about the number and type of nearest neighbors around the absorber.

The relationships between frequency and distance and among amplitude, coordination number, and atom type must be calibrated before accurate distances, coordination numbers, and atomic identities of atoms around the absorber can be derived for the sorption complex. This step is accomplished either theoretically or by extraction of these relationships from EXAFS spectra of the same element in model compounds. Model compounds must have well-known structures and contain atom pairs and coordination environments similar to those expected in the sorption complexes. The EXAFS data, collected as absorbance versus energy, are first converted to k-space ($|\boldsymbol{k}| = \{2m(E - E_0)h^2\}^{1/2}$), where m is the reduced mass of the electron, h is Planck constant, E is the energy of the incident X-ray beam, and E_0 is the threshold energy of the atom, which in theory is the energy above which the electron is no longer bound to its parent atom. The data are then Fourier transformed and each major peak in the transform is back-

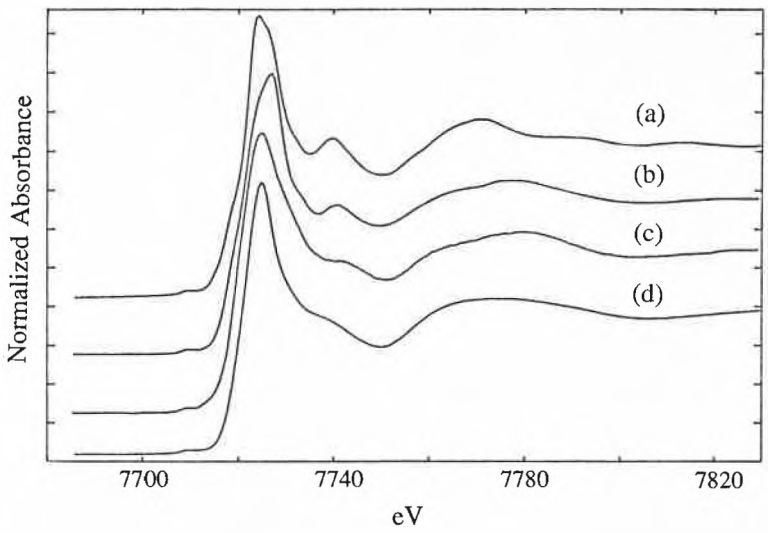


Fig. 2. Co K-XANES spectra for (a) $Co(OH)_2$, (b) $Co^{2\oplus}$ sorbed on Al_2O_3, (c) $Co^{2\oplus}$ sorbed on TiO_2, and (d) 12 mM $Co(NO_3)_2$ aqueous solution. The marked differences in the edge region (7715–7735 eV) reflect different structural environments for Co in each of these samples. The small amplitude of the pre-edge feature at about 7709 eV is permissive evidence that Co is located in a slightly distorted octahedron for all samples.

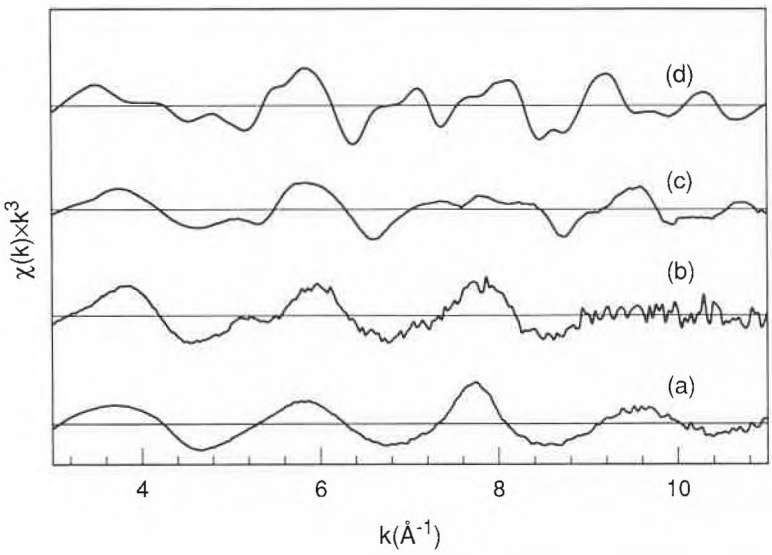


Fig. 3. Background-subtracted, k^3-weighted EXAFS functions for (a) $Co(OH)_2$, (b) $Co^{2\oplus}$ sorbed on Al_2O_3, (c) $Co^{2\oplus}$ sorbed on TiO_2, and (d) 12 mM $Co(NO_3)_2$ aqueous solution. These data are Fourier transformed to yield radial structure functions (shown in Fig. 4), which are analyzed to determine bond distances and coordination numbers.

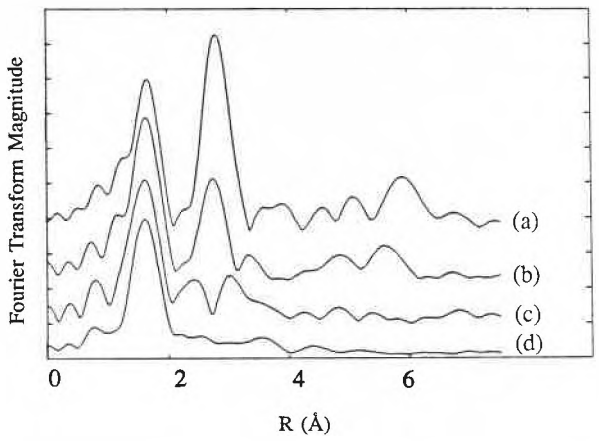


Fig. 4. Radial structure functions (rsf's) for (a) $Co(OH)_2$, (b) $Co^{2\oplus}$ sorbed on Al_2O_3, (c) $Co^{2\oplus}$ sorbed on TiO_2, and (d) 12 mM $Co(NO_3)_2$ aqueous solution. The first peak is attributed to first-neighbor oxygen atoms, and its amplitude reflects the number of first-shell oxygens surrounding Co. The second peak in (a), (b), and (c) is due to second-shell atoms surrounding Co. Note the lower amplitude of this peak in (b) and (c) relative to (a) and the absence of this peak in (d). A peak at about 6 Å due to fourth-shell Co atoms is present in (a) and, with lower amplitude, in (b). The fourth-shell peak is absent in (c) and (d).

transformed separately to yield contributions to the total EXAFS function expected from individual shells of neighbors. The background-subtracted EXAFS function can be related to distance, number, and disorder of each shell of neighbors surrounding the absorber and to functions describing the k-dependence of backscattering amplitude and phase shift using an appropriate theoretical EXAFS equation[36,37]. The amplitude and phase-shift functions are estimated by least-squares fitting of this equation to the back-transformed EXAFS function of the model compound, after fixing the distances, coordination numbers, and disorder parameters at the known values of the model compound. EXAFS spectra from sorption samples are analyzed in similar fashion, except that backscattering amplitude and phase-shift functions are fixed at values refined from the model compound, and distance, coordination, and disorder parameters are determined by fitting.

When appropriate model compounds are not available, theoretical estimates of phase-shift and backscattering amplitude functions may be used[50], though at the possible cost of reduced accuracy. In our work, model compounds were used to provide parameters for the Co–O, Co–Co, Pb–O, and Se–O atom pairs. Parameters for the Se–Co pair were approximated by parameters for the Se–Fe pair, which were derived from model compound data. Theoretical parameters were used for the Co–Al, Co–Ti, Pb–Al, and Pb–Pb atom pairs. The identities of atoms in the first and second shells around an absorber are determined by repeating the fitting process for various possible combinations of backscattering atoms. The atomic identities that yield the best fit are assumed correct. This procedure is possible because of the significant differences in backscattering amplitudes and phase shifts of different atom pairs[50].

Least-squares fitting of the back-transforms of the first peak in the radial structure function (rsf) from the Co sorption data yielded six nearest-neighbor oxygens at 2.08 Å for each case. Fitting the second major peak in the rsf of (b) (Fig. 5a, b) resulted in four Co atoms at 3.12 Å and about one Al at 3.20 Å. A third major peak in the rsf at about 5.7 Å was fit to about one Co at 6.1 Å. These Co–Co distances are 0.05 to 0.25 Å shorter and the number of second-neighbor Co atoms are smaller than those in $Co(OH)_2$. We infer that the one Co neighbor at 6.1 Å in (b) is co-linear with the Co(1)–Co(2) bond, by analogy with the strong Co feature at 6.35 Å in $Co(OH)_2$. In the latter compound, the 6 fourth-neighbor Co atoms are co-linear with the Co(1)–Co(2) bond, whereas the 18 third-neighbor Co atoms are not and do not contribute significant amplitude to the $Co(OH)_2$ rsf in the 5.5 Å region. For $Co^{2\oplus}$ on TiO_2, fitting the second feature in the rsf centered at ≈ 3 Å resulted in 1.4 Co atoms at 3.36 Å and about one Ti atom at 3.31 Å (Fig. 5c, d). Unlike samples (a) or (b), no strong fourth-shell Co peak is present in the case of sorption sample (c).

Inclusion of metal ions of the oxide (Al or Ti) in the second shell around the sorbed Co, together with second-neighbor Co, produced significantly better fits than only second-neighbor Co atoms (Fig. 5b, d). This observation leads to the conclusion that Co is bonded directly to the oxide surface in cases (b) and (c). The presence of second-neighbor Co around the sorbed Co indicates the presence of multi-nuclear sorption complexes. To the best of our knowledge, this is the first direct structural evidence for multi-nuclear metal sorption complexes on oxide surfaces[51]. Comparison of the radial structure functions (rsf) and the fits from the two sorption samples (b and c) with that of solid $Co(OH)_2$ suggests that Co is present as a true adsorption complex and not as a precipitate. Furthermore, comparison of the rsf's and fits of (b) and (c) with that of the hexaaqua Co^{II} in the nitrate solution (d) indicates that the sorption complex is the inner-sphere type because of the presence and absence, respectively, of second-neighbor Al atoms in the sorption sample and aqueous $Co^{2\oplus}$ solution. The small number of Al or Ti nearest neighbors in the sorption complexes (b or c) is strong evidence against significant diffusion (absorption) of Co into the oxides.

Several observations suggest that the properties of the solid/water interface influence the adsorption complex. For example, $Co^{2\oplus}$ adsorbs more strongly and in a different pH range on TiO_2 (rutile) than on α-SiO_2[44]. In addition, $Ni^{2\oplus}$ precipitates as an amorphous «active» hydroxide in the presence of α-SiO_2 surfaces whereas in the presence of α-Al_2O_3, it nucleates as more ordered «inactive» $Ni(OH)_2$[52]. In our study, the large number of second-neighbor Co atoms in the sorption complexes of $Co^{2\oplus}$ on γ-Al_2O_3 indicates a multi-nuclear complex containing an average of 6 cobalt atoms. In contrast, the small number of second-neighbor Co atoms in the sorption complex of $Co^{2\oplus}$ on TiO_2 indicates a much smaller species, containing an average of only 2–3 cobalt atoms. The surface coverages were roughly the same in both cases (Table 1).

In summary, these results support the general idea that the nature of the oxide surface influences the characteristics of the sorption complex formed.

Table 1. Characteristics of Sorption Samples.

Sorbate	Sorbent	A_s[(1)]	C_i[(2)]	pH	Uptake (%)	Γ[(3)]
$SeO_3^{2\ominus}$	α-FeOOH	52	5	2.5	> 90	3.20
$SeO_4^{2\ominus}$	α-FeOOH	52	2	3.5	> 90	1.22
$Co^{2\oplus}$	γ-Al_2O_3	117	18	6.8	96	1.23
$Co^{2\oplus}$	TiO_2	23	1.7	6.7	95	1.29
$Pb^{2\oplus}$	γ-Al_2O_3	117	15	6.0	> 95	1.22

(1) A_s = specific surface area of the sorbent in m^2/g.
(2) C_i = initial sorbate concentration, millimolar.
(3) Γ = calculated adsorption density, $\mu mol/m^2$.

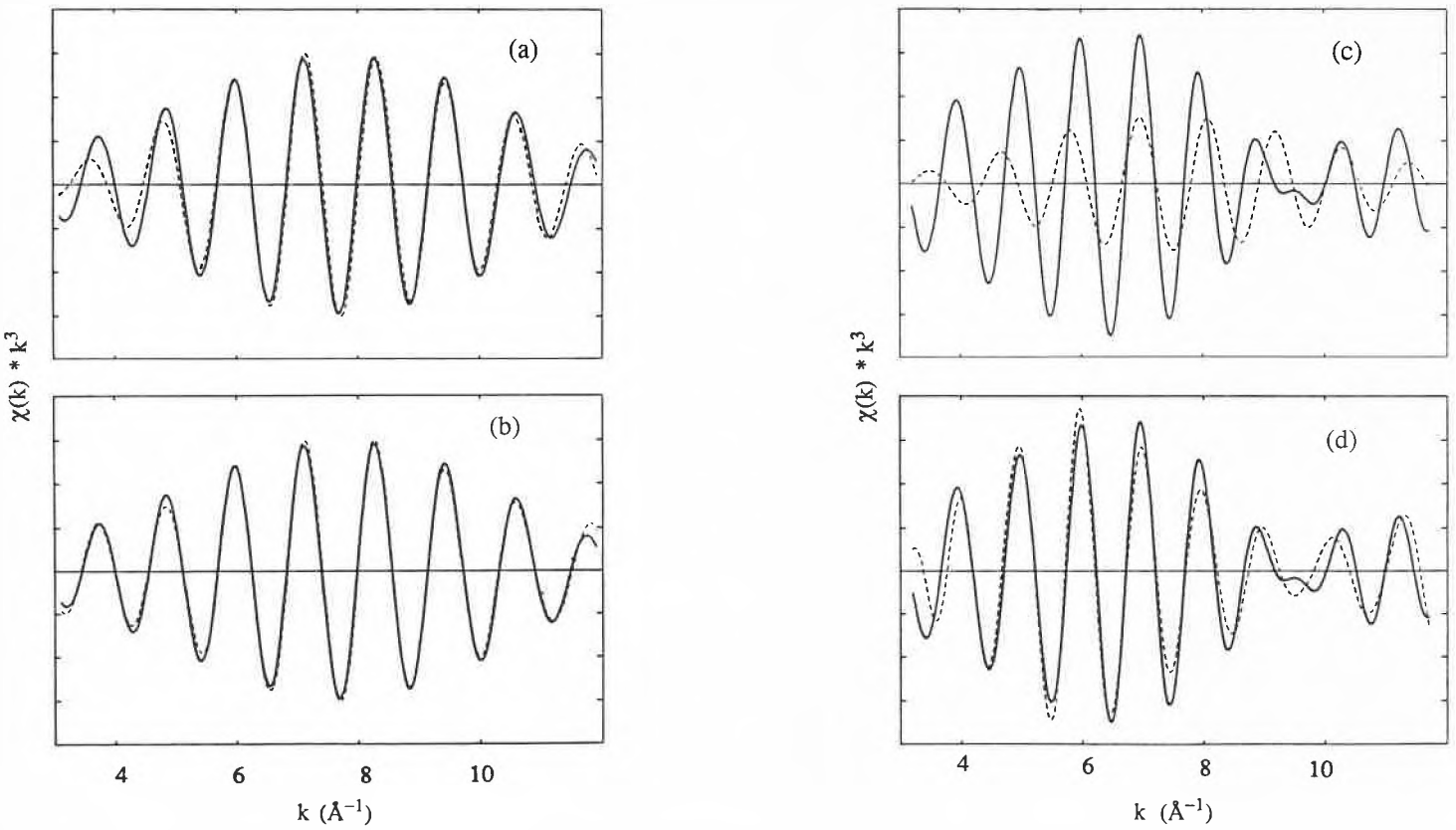


Fig. 5. (a) and (b) are comparisons of the EXAFS function generated by Fourier backtransforming the second radial structure function peak for $Co^{2\oplus}$ sorbed on Al_2O_3 (solid line) with a least-squares fit theoretical EXAFS function (dashed line) assuming (a) only Co atoms in the second shell and (b) Co and Al atoms in the second shell around the central Co atom. – (c) and (d) are comparisons of the EXAFS function generated by Fourier backtransforming the second rsf peak for $Co^{2\oplus}$ sorbed on TiO_2 (solid line) with a least-squares fit theoretical EXAFS function (dashed line) assuming (c) only Co atoms and (d) Co and Ti atoms in the second shell around the central Co atom. – For both sorption sample spectra, significantly better fits were achieved by assuming that both Co and metal ions of the oxide (Al or Ti) were present in the second coordination shell.

4.2. Lead on γ-Al_2O_3

The sorption of $Pb^{2\oplus}$ on γ-Al_2O_3 has been studied by *Hohl* and *Stumm* [53] who found it necessary to assume two types of adsorption complex, one involving a uni-dentate site and the other a bi-dentate site, in order to simulate experimental sorption data with a constant capacitance adsorption model. *Davis* and *Leckie* [54], using an electrical triple-layer adsorption model to interpret the same experimental data, concluded that two uni-dentate type complexes were needed and that the bi-dentate type complex was unnecessary. The figures used by both groups to illustrate the sorption reactions imply inner-sphere complexes. *Hayes* and *Leckie* [55] later emphasized the necessity of distinguishing between inner- and outer-sphere complexes explicitly.

Most recently, our group used XAS [56, 57] to address these questions. XANES spectra are shown in Fig. 6. The presence of a small shoulder at about 13050 eV in the derivative spectra of the sorption samples at the same energy as a major feature in the Pb model compounds (Fig. 7) suggests the presence of Pb among second-neighbor atoms in the 15 mM sorption sample. This feature is absent in the $Pb^{2\oplus}$(aq) sample as it should be. Fourier transforms of the

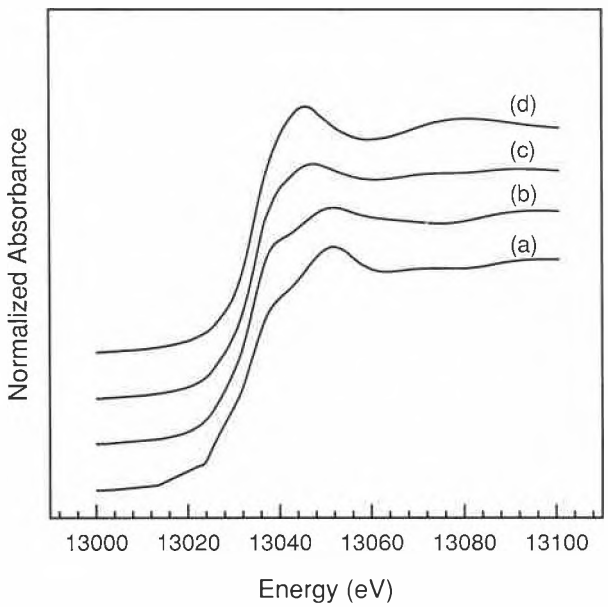


Fig. 6. Pb L_{III}-XANES spectra for (a) PbO (orthorhombic), (b) β-$Pb_6O(OH)_6(ClO_4)_4 \cdot H_2O$, (c) 15 mM $Pb^{2\oplus}$ sorbed on Al_2O_3, and (d) 15 mM $Pb(NO_3)_2$ aqueous solution. The presence of two shoulders on the absorption edge for sample (a) reflects the presence of second-shell metal atoms. The marked differences between the spectra for the sorption sample (c) and those of the model compounds (a, b, and d) indicate that the local structural environments of Pb in these samples are different. The presence of two peaks in the region 13060–13100 eV of the spectra for samples (a), (b), and (c) indicates the presence of second-shell metal atom(s).

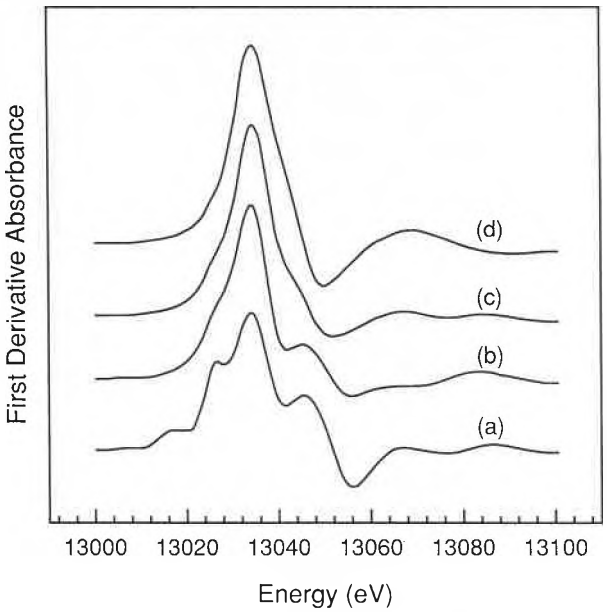


Fig. 7. First derivatives of the Pb L_{III}-XANES spectra shown in Fig. 6: (a) PbO (orthorhombic), (b) β-$Pb_6O(OH)_6(ClO_4)_4 \cdot H_2O$, (c) 15 mM $Pb^{2\oplus}$ sorbed on Al_2O_3, and (d) 15 mM $Pb(NO_3)_2$ aqueous solution. The shoulders in the normalized edge spectra (Fig. 6) due to second-shell metal atoms are indicated by small peaks in the derivative spectra at ≈ 13027 and 13045 eV. The two peaks in the 13060–13100 eV region of the normalized edge spectra for (a), (b), and (c) resulting from the first and second coordination shells around the central Pb absorber atom are clearly visible in the first derivative spectra of (a), (b), and (c).

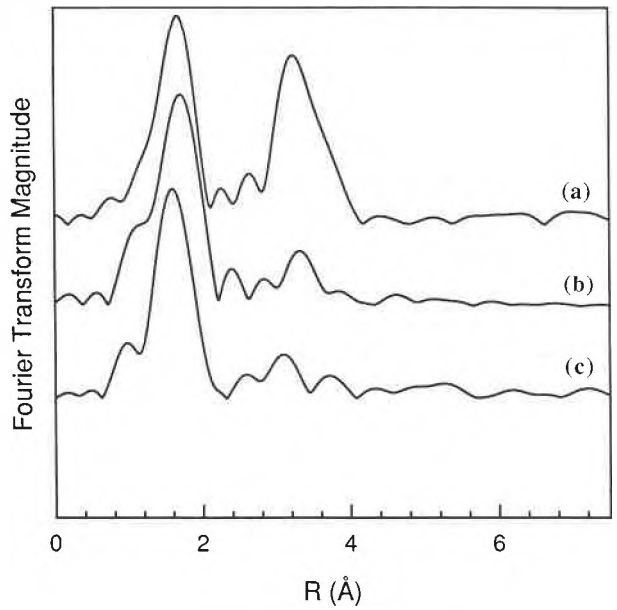


Fig. 8. Radial structure functions for (a) PbO (orthorhombic), (b) β-$Pb_6O(OH)_6(ClO_4)_4 \cdot H_2O$, and (c) 15 mM $Pb^{2\oplus}$ sorbed on Al_2O_3. A small peak at about 3 Å in (b) indicates the presence of second-shell metal atoms. Fits of Fourier backtransform of this peak (Fig. 9) yielded a mixed shell of Pb and Al atoms.

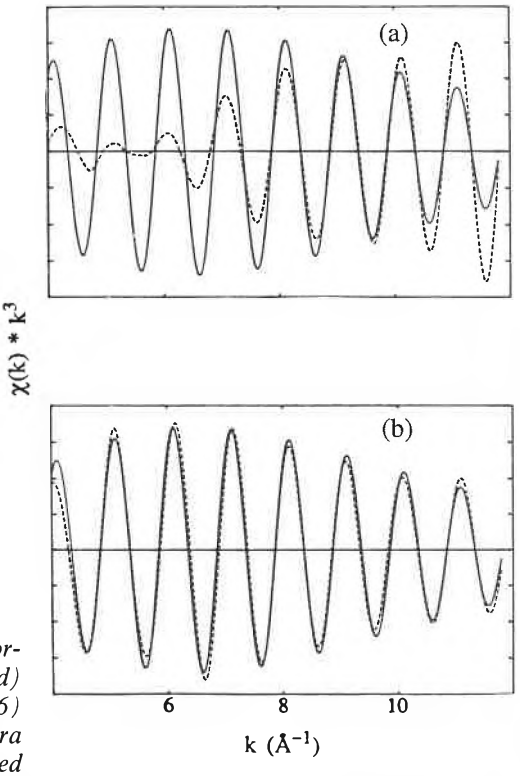


Fig. 9. Comparison of the EXAFS function generated by Fourier back-transforming the second radial structure function peak for 15 mM $Pb^{2\oplus}$ sorbed on Al_2O_3 (solid line) with a least-squares fit theoretical EXAFS function (dashed line) assuming (a) only Pb atoms in the second shell and (b) Pb and Al atoms in the second shell around the central Pb atom.

EXAFS functions (Fig. 8) clearly show the presence of a second shell around $Pb^{2\oplus}$ on γ-Al_2O_3. Fits of the back-transform of the first rsf peak yield one oxygen at 2.23 Å and two oxygens at 2.46 Å. Fits of back-transforms of the second rsf peak (Fig. 9) yield a second-neighbor Pb atom at 3.55 Å and an average of about one Al atom at 3.77 Å, indicating inner-sphere bonding. The presence of only about one second-neighbor Pb atom indicates either dimeric complexes or a mixture of monomeric and a small fraction of multi-nuclear complexes. This and the presence of an Al in the second-neighbor shell indicate that the sorbed species is not a surface precipitate. The observed Pb–O and Pb–Al distances are consistent with a uni-dentate site in the sense that each Pb in the complex is bonded to a single surface oxygen site; bi-dentate and ter-dentate arrangements have much shorter Pb–Al distances than observed.

In summary, these results provide direct molecular-level evidence that $Pb^{2\oplus}$ forms inner-sphere complexes on γ-Al_2O_3, probably both uni- and multi-nuclear, involving an average of one surface site per Pb atom.

4.3. Selenium Oxo-Anions on α-FeOOH

Another XAS study of sorption mechanisms focused on selenium oxo-anions on the common ferric iron oxide-hydroxide mineral, goethite (α-FeOOH)[42]. Fig. 10 illustrates several of the possible geometric arrangements of selenite ions at the goethite/water interface. Conventional surface chemistry studies have shown that selenite is sorbed more strongly than selenate on goethite, suggesting that the two ions are bonded differently[58]. *In-situ* Se K-edge fluorescence-yield EXAFS spectra of selenate and selenite sorption complexes are shown in Fig. 11. The spectrum of selenate shows a single, damped sinusoidal wave typical of a single shell of four oxygen

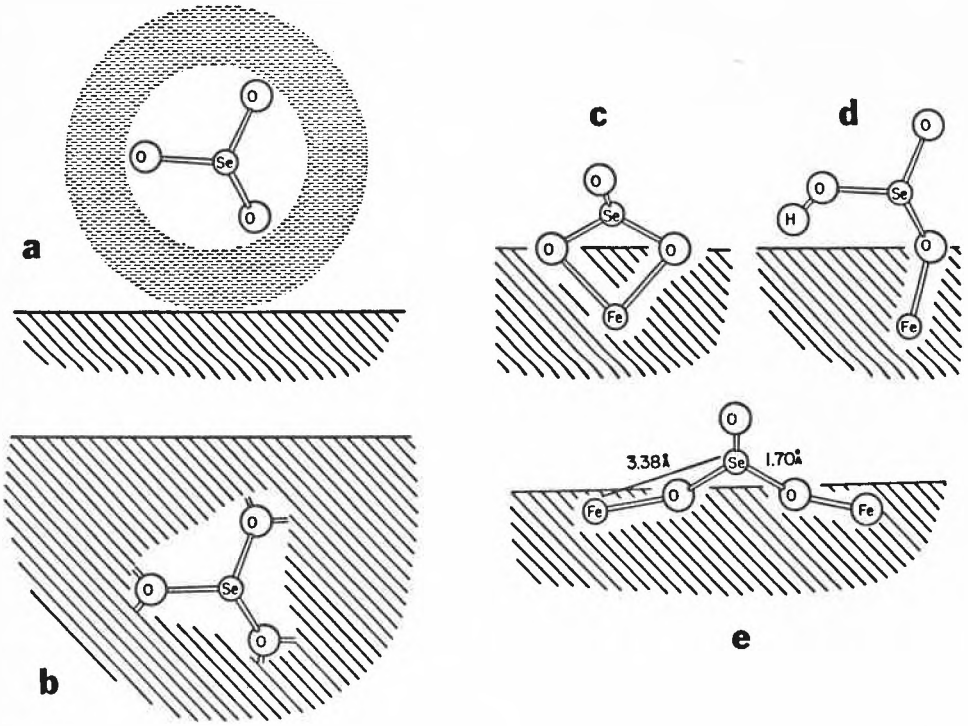


Fig. 10. Schematic drawings of several of the possible geometric arrangements of selenite ions at the α-FeOOH (goethite)/water interface. The solid is indicated by the lined area, and the area above each surface is water. Model (e) is the one most consistent with the fit of the selenite on goethite EXAFS data.

backscatterers, whereas the spectrum of selenite shows a distinctive «beat pattern» characteristic of more than one shell of backscatterers at different distances. Fourier transforms of these spectra (Fig. 12a) show a clear second-shell contribution in the case of selenite but none in the case of selenate. Fitting of the back-transformed spectra using one shell of four oxygens for selenate and two shells for selenite (one shell of three oxygens and one shell of two irons) gave good fits to the experimental EXAFS data (Fig. 12b). The best-fit models are three oxygens at 1.70 Å and two irons at 3.38 Å around selenium in selenite ions at the goethite/water interface and four oxygens at 1.65 Å around selenium in selenate ions at this interface. These results indicate that selenate is sorbed as an outer-sphere complex and that selenite is sorbed as an inner-sphere complex in a bi-dentate fashion (Fig. 10e).

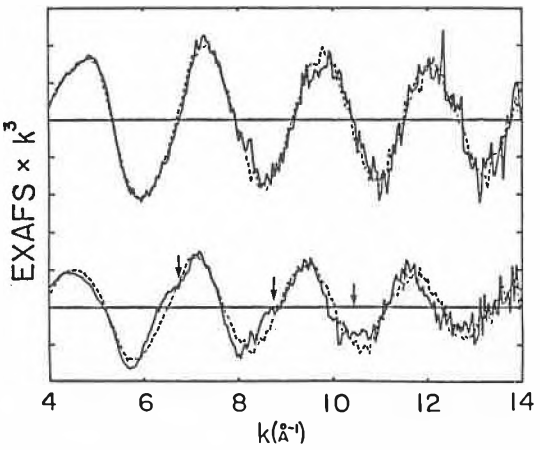


Fig. 11. Background-subtracted, k^3-weighted Se K-EXAFS spectra for selenate sorbed on goethite (a) and selenite sorbed on goethite (b). Experimental data are shown as solid curves and fits of these data assuming a single shell of four and three oxygen atoms, respectively, for selenate and selenite on goethite are shown as dashed curves. The arrows on spectrum (b) from selenite on goethite indicate features produced by a second shell of metal atoms surrounding Se. Spectrum (a) from selenate on goethite is fit well by a model assuming a single shell of four oxygen atoms around Se.

These structural results provide the first molecular-level explanation for the weak binding of selenate and the strong binding of selenite at the goethite/water interface.

5. Conclusions and Outlook

The distances, number, and identities of first- and second-neighbor atoms around a central atom sorbed on a wet oxide can be determined to a reasonable degree of accuracy by least-squares fitting of Fourier back-transformed peaks in the radial structure functions derived from background-subtracted EXAFS data.

Our study of aqueous $Co^{2\oplus}$ sorbed on γ-Al_2O_3 and TiO_2(rutile) at about 10% monolayer coverages (pH ≈ 6.8) indicates that Co forms inner-sphere complexes. The presence of second-neighbor Co atoms around $Co^{2\oplus}$ sorbed on these wet oxides indicates the presence of multi-nuclear complexes. This is the first direct structural evidence we are aware of for multi-nuclear metal sorption complexes on oxide surfaces. Aqueous $Pb^{2\oplus}$ sorbed on γ-Al_2O_3 at 10% monolayer coverage (pH ≈ 6.0) occurs as small (dimeric or a mixture of monomeric and small multi-nuclear), inner-sphere complexes bonded to an average of one surface oxygen site per sorbed Pb atom. These results for sorbed cobalt and lead indicate inner-sphere complexes which are, or include, multi-nuclear species in all cases. On average, each sorbed ion is probably associated with a single surface site.

The observed sizes and local structures of these complexes are influenced by the nature of the solid substrate as well as by the sorbing ion. Inner-sphere complexes are consistent with XPS results suggesting covalent bonding, but the surface precipitation suggested by some XPS work is incompatible with XANES and EXAFS data.

Aqueous selenate (pH 3.5, 5 mM) and selenite (pH 5.6, 2 mM) sorb on α-FeOOH as outer- and inner-sphere complexes, respectively, with selenite bonding to the goethite surface in a bi-dentate fashion. The approximate surface coverages of selenate and selenite were 25% and 10%, respectively.

Finally, the XAS results preclude formation of mixed surface precipitates and diffusion of the sorbate ion into the bulk oxide in all systems studied.

This work demonstrates the utility of synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy in providing valuable and, in certain cases, unique structural and compositional information on sorption complexes at solid/water interfaces. Similar applications of fluorescence-yield X-ray absorption spectroscopy to other systems could yield insights into reaction mechanisms in areas such as electrochemistry; colloid chemistry; corrosion of metals, minerals, and building stone; and heterogeneous

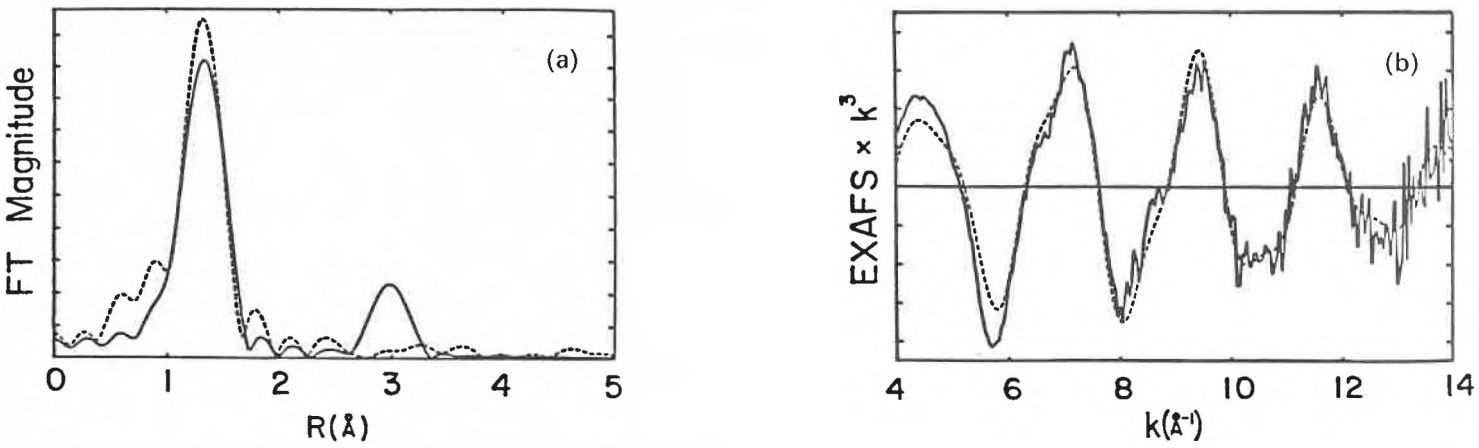


Fig. 12. (a) Radial structure functions for selenite (solid curve) and selenate (dashed curve) sorbed on goethite. (b) Comparison of the EXAFS function generated by Fourier back-transforming the first and second radial structure function peaks for 5 mM selenite sorbed on goethite (solid line) with a least-squares fit theoretical EXAFS function (dashed line) assuming three oxygen atoms at 1.70 Å and two iron atoms at 3.38 Å around selenium.

catalysis. When higher intensity, third generation synchrotron radiation sources are completed in Europe (European Synchrotron Radiation Facility at Grenoble) and the USA (the Advanced Photon Source at Argonne National Laboratory and the Advanced Light Source at Lawrence Berkeley Laboratory) in the mid-1990's, new classes of X-ray absorption spectroscopy experiments will be possible. These include XAS studies of elements at extreme dilution in materials of all types and real time studies of transient phenomena such as photo oxidation-reduction reactions at surfaces.

Acknowledgements: G.E.B. is grateful to Professor Werner Stumm (EAWAG) for providing the opportunity to present these results at a symposium, «Inorganic and Coordination Chemistry: Role of Surfaces», within the Fall Meeting of the Swiss Chemical Society in Berne, October 21, 1988, and to J.O. Leckie for suggesting this opportunity. We thank K.F. Hayes, A.L. Roe, K.O. Hodgson, and J.O. Leckie for fruitful collaborations in the original studies. Garrison Sposito (University of California, Berkeley), Werner Stumm (EAWAG), and Peggy A. O'Day (Stanford University) reviewed the manuscript and provided helpful suggestions. We wish to thank the U.S. National Science Foundation for financial support of this work (Grants EAR-8513488 and EAR-8805440). This work was carried out at the Stanford Synchrotron Radiation Laboratory which is supported by DOE and NIH.

Received: February 1, 1989 [FR 66]

[1] G.A. Parks, *Chem. Aust. 49* (1982) 389.
[2] G. Sposito: *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, Oxford (1984); cf. also G. Sposito, *Chimia 43* (1989) 169.
[3] W. Stumm, G. Furrer, B. Kunz, *Croat. Chem. Acta 58* (1983) 593.
[4] W. Stumm (Ed.): *Aquatic Surface Chemistry*, Wiley-Interscience, New York (1987).
[5] J.A. Davis, K.F. Hayes, in J.A. Davis, K.F. Hayes (Ed.): *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, ACS Symp. Ser. 323, American Chemical Society, Washington, DC (1986), p. 2.
[6] R.O. James, T.W. Healy, *J. Colloid Interface Sci. 40* (1972) 42.
[7] W. Stumm, H. Hohl, F. Dalang, *Croat. Chem. Acta 4* (1976) 491.
[8] W. Stumm, R. Kummert, L. Sigg, *Croat. Chem. Acta 53* (1980) 291.
[9] J.A. Davis, J.O. Leckie, *Environ. Sci. Technol. 12* (1978) 1309.
[10] L. Sigg, W. Stumm, *Colloids Surfaces 2* (1981) 101.
[11] P.W. Schindler, W. Stumm, in W. Stumm (Ed.): *Aquatic Surface Chemistry*, Wiley-Interscience, New York (1987), p. 83.
[12] G.A. Parks, in J.P. Riley, G. Skirrow (Ed.): *Marine Geochemistry, 2nd Ed., Vol. 1*, Academic Press, New York (1975), p. 241.
[13] M.M. Benjamin, J.O. Leckie, *Environ. Sci. Technol. 15* (1981) 1050.
[14] H.A. Elliott, C.P. Huang, *J. Colloid Interface Sci. 70* (1979) 29.
[15] K.J. Farley, D.A. Dzombak, F.M.M. Morel, *J. Colloid Interface Sci. 106* (1985) 226.
[16] J.A. Davis, C.C. Fuller, A.D. Cook, *Geochim. Cosmochim. Acta 51* (1987) 1477.
[17] G. Sposito, in J.A. Davis, K.F. Hayes (Ed.): *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, ACS Symp. Ser. 323, American Chemical Society, Washington, DC (1986), p. 217.
[18] H. Motschi, in W. Stumm (Ed.): *Aquatic Surface Chemistry*, Wiley-Interscience, New York (1987), p. 111.
[19] M.B. McBride, *Clays Clay Miner. 24* (1976) 88.
[20] M.B. McBride, *Clays Clay Miner. 26* (1978) 101.
[21] M.B. McBride, *Clays Clay Miner. 30* (1982) 21.
[22] M.B. McBride, *Clays Clay Miner. 30* (1982) 200.
[23] M.B. McBride, A.R. Fraser, W.J. McHardy, *Clays Clay Miner. 32* (1984) 12.
[24] M.B. McBride, in J.A. Davis, K.F. Hayes (Ed.): *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, ACS Symp. Ser. 323, American Chemical Society, Washington, DC (1986), p. 362.
[25] J.B. Harsh, H.E. Doner, M.B. McBride, *Clays Clay Miner. 32* (1984) 300.
[26] C.J. Clark, M.B. McBride, *Clays Clay Miner. 32* (1984) 407.
[27] H. Motschi, *Naturwissenschaften 70* (1983) 519.
[28] M. Rudin, H. Motschi, *J. Colloid Interface Sci. 98* (1984) 385.
[29] T. Ichikawa, H. Yoshido, L. Kevan, *J. Chem. Phys. 75* (1981) 2485.
[30] M.H. Koppelman, J.G. Dillard, *J. Colloid Interface Sci.* 62 (1978) 345.
[31] C.V. Schenk, J.G. Dillard, J.W. Murray, *J. Colloid Interface Sci. 95* (1983) 398.
[32] J.G. Dillard, M.H. Koppelman, *J. Colloid Interface Sci. 87* (1982) 46.
[33] J.G. Dillard, C.V. Schenk, in J.A. Davis, K.F. Hayes (Ed.): *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, ACS Symp. Ser. 323, American Chemical Society, Washington, DC (1986), p. 503.
[34] M.I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, *Langmuir 2* (1986) 203.
[35] G. Sposito, R. Prost, J.-P. Gaultier, *Clays Clay Miner. 33* (1985) 9.
[36] B.K. Teo, D.C. Joy (Ed.): *EXAFS Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1981).
[37] T.M. Hayes, J.B. Boyce, *Solid State Phys. 37* (1982) 173.
[38] B.K. Teo: *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Inorg. Chem. Concepts 9, Springer, Berlin (1986).
[39] J. Wong, *Mater. Sci. Eng. 80* (1986) 107.
[40] G.E. Brown Jr., G. Calas, G.A. Waychunas, J. Petiau, in F. Hawthorne (Ed.): *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*, Rev. Mineral. 18 (1988) 431.
[41] G.E. Brown Jr., G.A. Parks, *Rev. Geophys.* (1989), in press.
[42] K.F. Hayes, A.L. Roe, G.E. Brown Jr., K.O. Hodgson, J.O. Leckie, G.A. Parks, *Science 238* (1987) 783.
[43] F. Lytle, D.R. Sandstrom, E.C. Marques, J. Wong, C.L. Spiro, G.P. Huffman, F.E. Huggins, *Nucl. Instrum. Methods 226* (1984) 542.
[44] R.O. James, T.W. Healy, *J. Colloid Interface Sci. 40* (1971) 42.
[45] P.H. Tewari, A.B. Campbell, W. Lee, *Can. J. Chem. 50* (1972) 1642.
[46] P.H. Tewari, N.S. McIntyre, *AIChE Symp. Ser. 71 (150)* (1974) 134.
[47] P.H. Tewari, W. Lee, *J. Colloid Interface Sci. 52* (1975) 77.
[48] C.J. Chisholm-Brause, G.E. Brown Jr., G.A. Parks, *Physica B 158* (1989) 646.
[49] D. Briggs, Y.M. Bosworth, *J. Colloid Interface Sci. 59* (1977) 194.
[50] B.K. Teo, P.A. Lee, *J. Am. Chem. Soc. 101* (1979) 2815.
[51] C.J. Chisholm-Brause, P.A. O'Day, G.E. Brown Jr., G.A. Parks, *Nature (London)*, submitted (1989).
[52] A. Ahmed, Ph. D. Dissertation, Stanford University (1971).
[53] H. Hohl, W. Stumm, *J. Colloid Interface Sci. 55* (1976) 281.
[54] J.A. Davis, J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci. 67* (1978) 3.
[55] K.F. Hayes, J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci. 115* (1987) 564.
[56] C.J. Chisholm-Brause, A.L. Roe, F.K. Hayes, G.E. Brown Jr., G.A. Parks, J.O. Leckie, *Physica B 158* (1989) 674.
[57] C.J. Chisholm-Brause, G.E. Brown Jr., G.A. Parks, *Geochim. Cosmochim. Acta*, submitted (1989).
[58] K.F. Hayes, Ph. D. Dissertation, Stanford University (1987).

Chimia 43 (1989) 257–261
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Anion-Selective Optical Sensors Based on a Coextraction of Anion-Proton Pairs into a Solvent-Polymeric Membrane**

Susie S. S. Tan, Peter C. Hauser, Nikolas A. Chaniotakis, Gabriela Suter, and Wilhelm Simon*

Abstract: The design of optical sensing devices for anions based on the coextraction of anions and protons into a PVC membrane is described. The extraction is controlled by the lipophilicity of the anions, while the coextracted protons in conjunction with a hydrogen ion selective chromoionophore provide the optical signal transduction. The absorbance of the membrane at a fixed pH of the aqueous sample solution and at constant anion concentrations is related to the hydration energy (Hofmeister series) of the anions. Calibration curves, response times, and reproducibilities of such sensor systems are presented. Membranes for optodes are at hand for an analytically relevant assay of lipophilic anions such as nitrate.

Because of the linear relationship between absorbance and concentration as well as the simplicity to measure light intensities accurately at different levels, UV/VIS spectrophotometry is a widely used quantitative analytical method. The assay of many ions, including biologically important cations, is thus routinely performed by forming coloured complexes between specific reagents and the analytes[1]. Typically a given amount of liquid reagent or a test device with an immobilized reagent is consumed, however, for each determination. Repeatedly usable optical measuring systems (optodes), that enjoy the advantages of UV/VIS spectroscopy, can be obtained if a reversible reagent phase can be immobilized on a support which is in contact with the test solution. Such a system would require little or no sample pretreatment, while the amount of consumable reagents is therefore limited. These methods are thus of considerable importance and indeed have become of great interest recently[2–10].

The signal generation in such chemical sensors usually relies on the detection of a change in absorbance or fluorescence and sometimes in other optical properties of the immobilized reagent phase. Special methods, such as Attenuated Total Reflectance (ATR)[10] and Surface Plasmon Resonance (SPR)[11] techniques have to be used when very thin reagent layers are to be probed. Optical waveguides in the form of fibres are often employed to efficiently transmit light to and from a small sensing area, but this is no prerequisite for the design of an optode. In most instances, chromophoric reagents have been immobilized on the sensor surface by covalent binding, adsorption, or entrapment (in hydrophilic or Langmuir-Blodgett[12] films), where the reagent is in direct contact with the aqueous test solution.

Chromoionophores which upon selective complexation with cations loose a proton are employed in some recently described sensors[13–16]. This deprotonation not only causes a colour change of the molecule, which is utilized for transduction, but also ensures charge neutrality[13–16]. It was found, however, that it is not necessary to have both the ion-sensing (ion recognition) and colour-change functions in the same molecule when solvent-polymeric membranes are used to contain the sensing species[17–21]. Such systems are based on a two-phase extraction where the lipophilic membrane acts as the organic phase. An ion-exchange principle has been used in the determination of cations by reflection on one-way test strips combining an electrically neutral ionophore with a lipophilic pH indicator in a polymeric matrix[17,18]. The indicator used is electrically neutral in its protonated form, therefore becomes negatively charged on deprotonation and thus the positive charge of the cation/neutral ionophore complex is balanced. The method allows existing highly selective ionophores, which are usually employed in ion-selective electrodes, to be used in optical detection. *Morf* et al. have recently suggested a series of ion exchange and coextraction devices and established theoretical principles for such systems[19–21]. The same authors have proven experimentally that reversible optical systems sensitive to cations can indeed be produced in such a manner[19–21]. They employed lipophilized pH indicators that are positively charged in the protonated form in conjunction with another neutral carrier and with non-selective negatively charged sites to ensure the electroneutrality condition[19–21].

In order to indirectly determine anions using the colour changes of a pH indicator, it is not possible to use the above described ion-exchange principle. To assure charge neutrality it is necessary that anions and protons are concurrently extracted into or released from the membrane phase. *Morf* et al. have also shown that it is possible to use such a coextraction system for an optical sensor by using two neutral carriers, one selective for a cation ($NH_4^{\oplus}$), the other selective for an anion ($CO_3^{2\ominus}$)[19]. Such a sensor responds to the activity product $a_{CO_3^{2\ominus}} \cdot a^2_{NH_4^{\oplus}}$. The distribution of anions between an aqueous and an organic phase, i.e. their lipophilicity, depends on the hydration energy of the anion[22] and follows the Hofmeister series[23]. An anion/proton coextraction sensor should therefore respond to the activity of anions at constant sample pH. Here we report on the design of an anion optode that exhibits a selectivity pattern which is derived from the lipophilicity of the anions.

Two schemes can potentially be employed for the design of an anion optode relying on the coextraction of anions and protons:

– Firstly, a lipophilized pH indicator (IND) that is electrically neutral in its non-protonated form is introduced into the membrane and used to coextract proton/anion pairs:

$$IND_{mem} + H^{\oplus}_{aq} + X^{\ominus}_{aq} \rightleftharpoons INDH^{\oplus}_{mem} + X^{\ominus}_{mem} \quad (1)$$

– Secondly, coextraction is facilitated by two charged species, a pH indicator ($IND^{\ominus}$) that is negatively charged in its non-protonated form and positively charged anion exchange sites ($R^{\oplus}$):

$$IND^{\ominus}_{mem} + R^{\oplus}_{mem} + H^{\oplus}_{aq} + X^{\ominus}_{aq} \rightleftharpoons INDH_{mem} + R^{\oplus}_{mem} + X^{\ominus}_{mem} \quad (2)$$

From the mass action law it follows that in such systems the absorbance of the pH indicator should ideally be proportional to the multiple of the activities of anions ($a_{X^{\ominus}_{aq}}$)

* *Correspondence:* Prof. Dr. W. Simon
Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16
CH–8092 Zürich

** *Acknowledgement:* This work was partly supported by the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung.

and protons ($a_{H^{\oplus}_{aq}}$) in the sample solution. It should thus indeed be possible to determine the anion activity ($a_{X^{\ominus}_{aq}}$) in pH-buffered solutions. In addition, it can be expected that the equilibrium is controlled by the lipophilicity of the anion $X^{\ominus}_{aq}$. A differentiation of anions should therefore be feasible.

Experimental:

Synthesis of 1-octadecanoyloxy-4-(p-nitrophenylazo)-resorcinol (ETH 2412):

5 g (19.3 mmol) of 2,4-dihydroxy-4'-nitro-azobenzene (Fluka, p.A.) and 1.95 g (19.3 mmol) of triethylamine (Fluka, puriss. p.A.) were dissolved in 400 cm^3 tetrahydrofuran (Fluka, puriss. p.A.) and cooled with ice to about 5 °C. 5.84 g (19.3 mmol) of freshly distilled stearoyl chloride (Fluka, pract.) dissolved in 100 cm^3 of tetrahydrofuran were then added with a dropping funnel. The mixture was stirred for 2 h at room temperature and then filtrated. The solvent was evaporated and the crude product purified by double recrystallization from ethyl acetate. The pure product (4.13 g, 40.7% yield) had a melting point of 94–95 °C.

The constitution of ETH 2412 was confirmed by ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$), IR (KBr), and FAB-MS. The purity was tested by elemental analysis (calculated for $C_{30}H_{43}N_3O_5$: C 68.54%, H 8.24%, N 7.99%; found: C 68.67%, H 8.33%, N 7.89%).

Preparation of Membranes:

Membrane mixtures containing either lipophilized Nile Blue (ETH 5294[24], 6 mg) or lipophilized Azo Violet (ETH 2412, 6 mg) and tridodecylmethylammonium chloride (TDDMACl, Polysciences Inc. Warrington PA USA, 14.4 mg) as the active constituents and 160 mg of either bis(2-ethylhexyl)sebacate (DOS) or *ortho*-nitrophenyl octyl ether (*o*-NPOE) as plasticizer and 80 mg of poly(vinyl chloride) (PVC, high molecular, Fluka) or vinyl chloride-vinyl alcohol copolymer (OH-PVC)[25] were dissolved in 1.5 cm^3 of distilled tetrahydrofuran (Fluka). Nile Blue and Azo Violet have aqueous pH transition regions of pH 10.1 to 11.1 and pH 10.1 to 12.0, respectively, in their non-lipophilized form[26]. The actual pK's of the lipophilized forms in the membrane phase are not known. Membranes of approximately 4 μm thickness were cast from these solutions onto 35 mm diameter plates (Herasil quartz glass, W. Möller AG, Zürich) using a special spinning device.

Measurements:

The plates carrying the membranes were mounted in a cell and placed in a UV/VIS spectrometer (UVIKON Model 810, Kontron AG, Zürich). Standards were made up from analytical reagent grade KCl, KNO_3, KSCN, and $NaClO_4$. All solutions contained a universal buffer mixture at a 200fold dilution except those at pH 7.5 which contained TRIS (tris(hydroxymethyl)aminomethane) at a concentration of 10^{-2} M. The stock of the universal buffer mixture consisted of 10 mM NaH_2PO_4, 6.6 mM citric acid, and 21.5 mM $Na_2B_4O_7$[27]. Where indicated, solutions also contained 0.1 M of potassium acetate as an ionic strength adjustment buffer. All solutions were adjusted to the desired pH with either analytical grade sulfuric acid or sodium hydroxide solutions.

Results and Discussion:

The feasibility of a system based on a neutral pH indicator (Scheme (1)) was tested first. Lipophilized Nile Blue (ETH 5294)[24] was chosen for these experiments because it was expected to facilitate the extraction of anion/proton pairs due to its high basicity.

Initial experimental results indicated that ETH 5294 can indeed be protonated in PVC-based membranes, using either DOS or *o*-NPOE as plasticizer, but it was found to leach out of the membrane quite fast once protonated. This is due to the reduced lipophilicity of the molecule when charged. However, it was also found that the rate of leaching is strongly dependent on the counter-anion employed. For the four anions tested, the rate of leaching was found to decrease with increasing lipophilicity, i.e.: chloride < nitrate < thiocyanate < perchlorate[23]. In ion-exchange systems where the highly lipophilic tetraphenylborate is also present in the membrane phase, no rapid leaching of the protonated indicator was observed[24].

We found that the leaching problem of the Scheme (1) optode system can be overcome by employing a membrane phase with relatively high dielectric constant. This was achieved by using a vinyl chloride-vinyl alcohol copolymer (OH-PVC) together with *o*-NPOE. Leaching of the protonated form of the indicator ETH 5294 could not be detected when this membrane composition was used. This improvement is thought to be due to two reasons: (a) an increase in the dielectric constant will change the partitioning of the charged chromophore in favour of the membrane phase and (b) a probable stabilization of the chromoionophore in the membrane phase might result from a chemical interaction between the hydroxy groups of the OH-PVC and ETH 5294.

The extent of protonation of the lipophilized form of ETH 5294 in this membrane matrix at different pH and for a constant concentration (0.1 M) of four anions is shown in Fig. 1. Here the absorbance values at the maximum absorption of the protonated form (665 nm) are

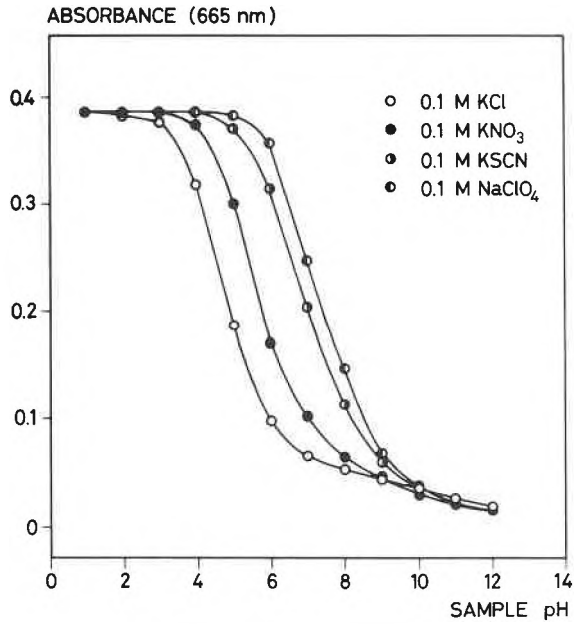


Fig. 1. Absorbances of ETH 5294 at $\lambda = 665$ nm at different pH for solutions containing a concentration of 0.1 M in either of four anions. Membrane composition: ETH 5294, o-NPOE, and OH-PVC.

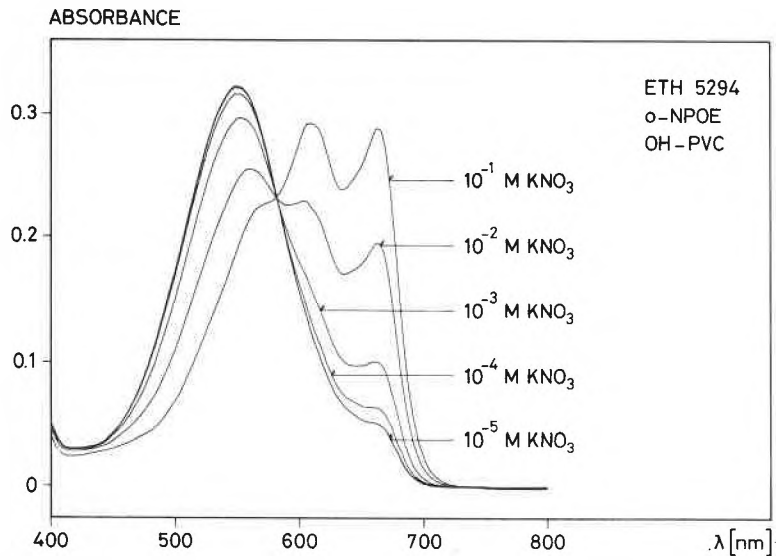


Fig. 2. Spectra for ETH 5294 for potassium nitrate solutions of different concentration at pH 5.0. Membrane composition as for Fig. 1.

plotted against the pH of the test solution. It can be seen that the pH range at which the pH indicator is in its protonated form depends on the anion used. The more lipophilic the anion is, the further this range extends into the alkaline region. Fig. 1 also indicates, that at pH 5.0 and a concentration of 0.1 M, all anions except chloride cause a nearly complete protonation of the indicator. This pH value was thus chosen as a suitable compromise for the determination of anion concentrations below 0.1 M.

In Fig. 2 the absorbance spectra of membranes containing ETH 5294 exposed to nitrate solutions between 10^{-6} and 10^{-1} M and at pH of 5.0 are shown. The absorbance band at about $\lambda = 665$ nm corresponds to the protonated form of the indicator and can be directly related to the nitrate concentrations. The larger the nitrate concentration, the larger is the protonated fraction of the indicator (Scheme (1)). The calibration curves for this anion as well as for chloride, thiocyanate, and perchlorate are given in Fig. 3. A relative selectivity of this system can be obtained from the plot. Test solutions buffered at pH lower than 5.0 might enable the determination of chloride at lower concentrations (lower than about 10^{-3} M).

Fig. 4 shows the response time and reproducibility of this system obtained when repeatedly changing between two different $NO_3^{\ominus}$ concentrations (10^{-3} and 10^{-2} M). The response time of the present assembly, as indicated by the chart recordings presented in Fig. 4, is in the order of a few minutes. The response of the membranes alone is expected to be in the order of seconds but the overall response is relatively slow because the present cell configuration does not allow stirring, and diffusion through the non-stirred layer on the optode membrane surface is expected to be rate determining[21]. The standard deviation of the absorbance values given in the graph and taken immediately before changing the solutions was 0.0005 for both concentrations. This corresponds to a precision of about ± 1% in concentration.

In practical applications it may be desirable to determine anion concentrations in solutions at a pH higher than 5.0. With the present system this is only possible for high concentrations of the more lipophilic anions such as thiocyanate and perchlorate. An even more basic neutral pH carrier might show a stronger tendency to extract anion/proton pairs and thus alleviate the problem. However, it is unlikely that such an indicator can be found, with the possible exception of guanidine derivatives. As an alternative route, the combination of charged carriers, corresponding to Scheme (2) as introduced above, was investigated.

In Fig. 5 the absorbances at $\lambda = 540$ nm of a membrane containing a lipophilized pH indicator (ETH 2412) and tridodecylmethylammonium chloride (TDDMACl), according to Scheme (2), are plotted. The

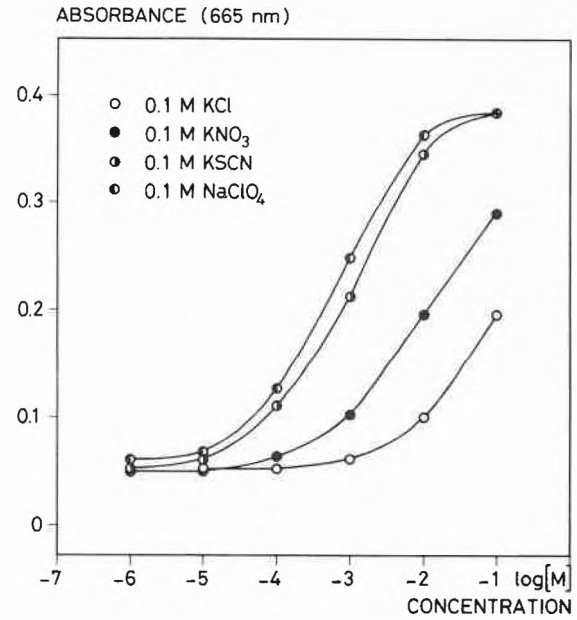


Fig. 3. Calibration curves for 4 anions at pH 5.0 obtained by measuring the absorbance at $\lambda = 665$ nm with membranes containing ETH 5294. Membrane composition as for Fig. 1.

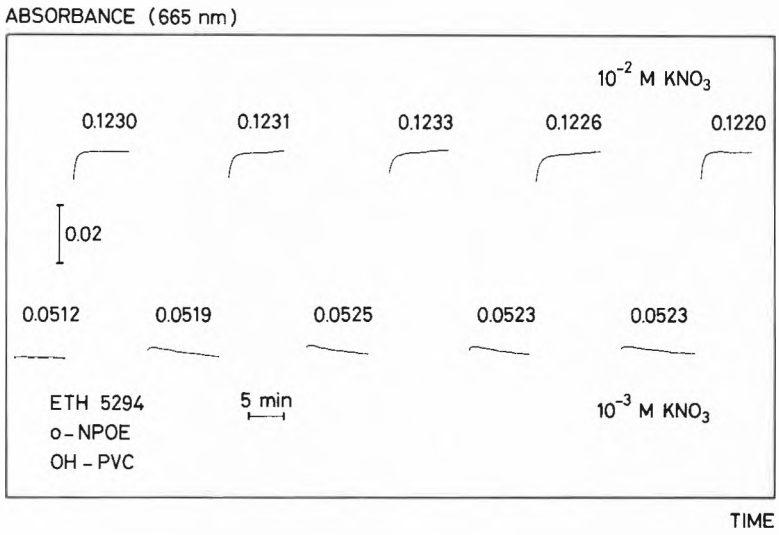


Fig. 4. Recorder traces for ETH 5294 obtained by changing solutions repeatedly between 10^{-2} M and 10^{-3} M KNO_3 at pH 5.0. Membrane composition as for Fig. 1.

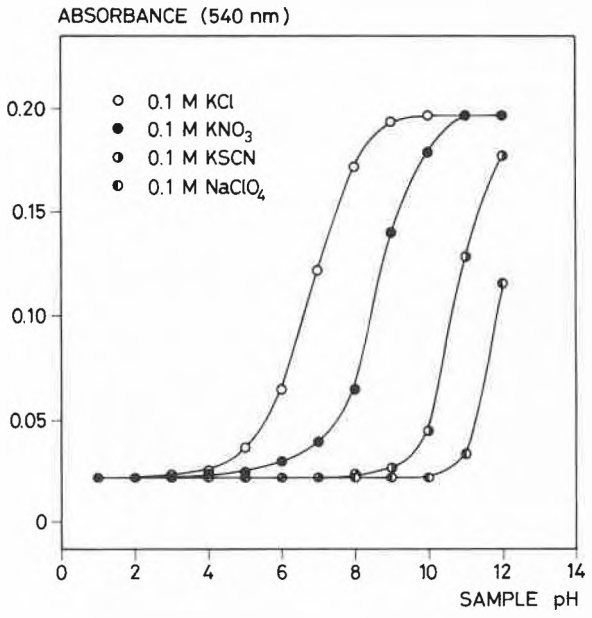


Fig. 5. Absorbances of ETH 2412 at $\lambda = 540$ nm at different pH for solutions containing a concentration of 0.1 M in either of four anions. Membrane composition: ETH 2412, TDDMACl, DOS, and PVC.

membrane was again exposed to solutions of constant anion concentration (0.1 M) and varying pH. High absorbance values are obtained at this wavelength for the deprotonated form of the indicator. Again, the pH range at which the indicator exists in its protonated form is dependent on the lipophilicity of the counter-anion. The plot is similar to the one obtained for the neutral indicator ETH 5294, but the transition regions are shifted towards the alkaline pH range. In contrast to ETH 5294, no leaching of the pH indicator in its charged form was encountered with ETH 2412 even in membranes employing PVC as matrix. This may be explained by the fact that in this case the problematic charged form of the pH carrier is countered by the strongly lipophilic quaternary ammonium ion.

In Fig. 6 the pH values at the middle of the transition regions are plotted against the hydration enthalpies of the anions used[28]. A good correlation is found for both systems and for all anions tested, except for thiocyanate. Here an irregularity is also encountered when the potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes based on quaternary ammonium ions are compared with the hydration energies[29].

Absorbance spectra for the system with the charged carrier ETH 2412 and TDDMACl at varying nitrate concentrations and a pH of 7.5 are given in Fig. 7. The dynamic range extends over about 2½ decades of nitrate concentration. Calibration curves for $Cl^{\ominus}$, $NO_3^{\ominus}$, $SCN^{\ominus}$, and $ClO_4^{\ominus}$ obtained by monitoring the absorbance at $\lambda = 540$ nm are given in Fig. 8. It should be noted that for concentrations lower than about 10^{-4} M it was necessary to repeatedly flush the measuring cell, if a response to that solution was found, in order to obtain equilibrium readings. This was due to the total amount of analyte in one cell volume being too little to satisfy the capacity of the membrane. The experimentally found lowest concentration that can satisfy the extraction capacity of the membrane of about 10^{-4} M corresponds to the theoretically expected value. The problem could be overcome by changing the design of the flow cell such that the ratio of cell volume to total membrane volume was more favourable and/or by using the cell in a continuous flow mode.

Response times and reproducibilities of the ETH 2412-based system are presented in Fig. 9. Potassium nitrate solutions 10^{-2} and 10^{-3} molar in concentration were measured repeatedly. The response time was found to be comparable to the membranes based on ETH 5294 and stable readings could be obtained within about 2 min. The standard deviations of the absorbance readings given in the plot were determined to be 0.0014 and 0.0002 absorbance units for the lower and higher concentration, respectively, which corresponds to a precision in concentration of about ± 4 and ± 0.5%, respectively.

Received: August 28, 1989 [FC 169]

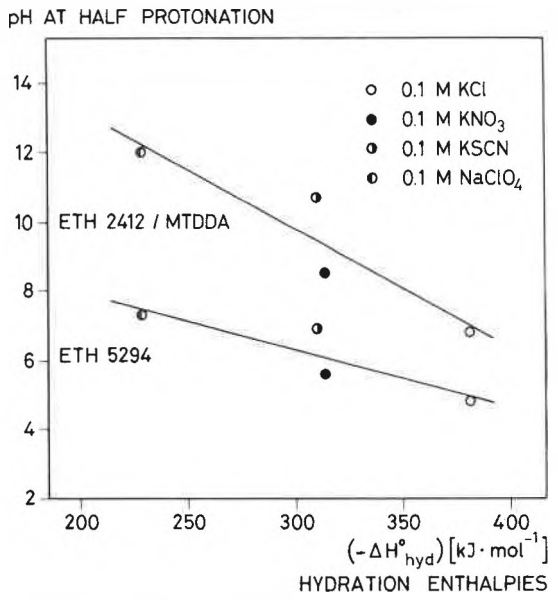


Fig. 6. Plot of hydration enthalpies ($-\Delta H^0_{hyd}$) of the four anions vs. the pH values at which half of the carrier is protonated with 0.1 M solutions of the respective anion.

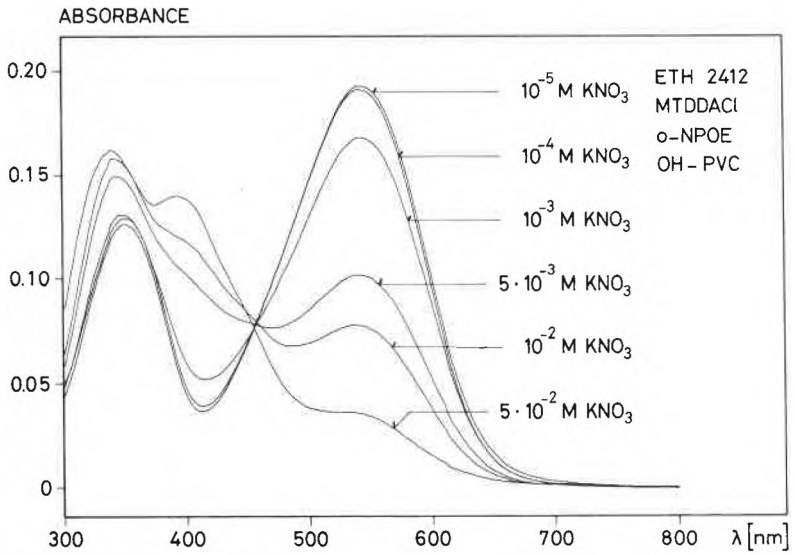


Fig. 7. Spectra for ETH 2412 for potassium nitrate solutions of different concentration at pH 7.5. Membrane composition: ETH 2412, TDDMACl, o-NPOE, and OH-PVC.

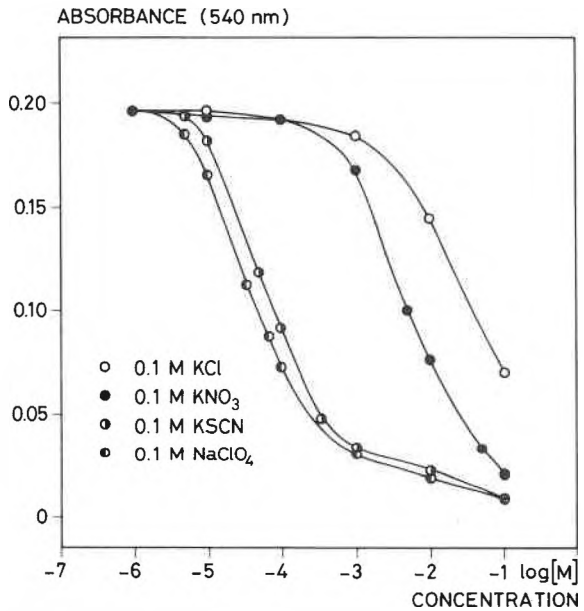


Fig. 8. Calibration curves for 4 anions at pH 7.5 obtained by measuring the absorbance at $\lambda = 540$ nm with membranes containing ETH 2412. Membrane composition as for Fig. 7.

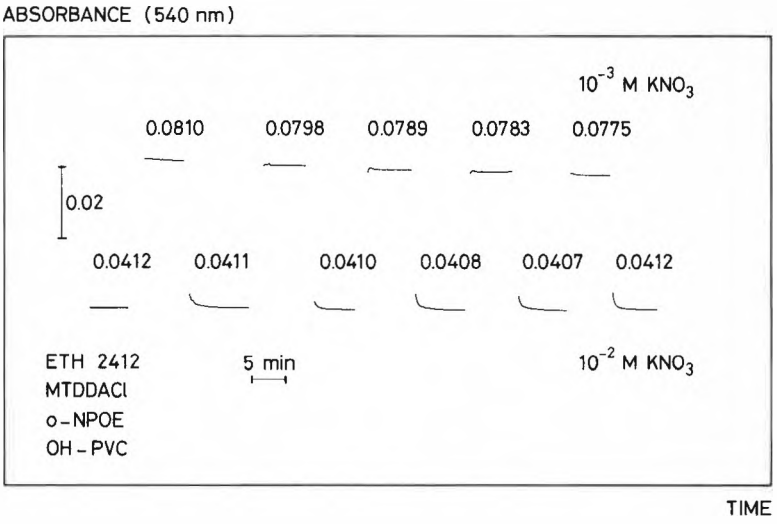


Fig. 9. Recorder traces for ETH 2412 obtained by changing solutions repeatedly between 10^{-2} M and 10^{-3} M KNO_3 at pH 7.5. Membrane composition as for Fig. 7. Solutions were buffered in ionic strength by adding 0.1 M potassium acetate.

[1] H.-H. Perkampus: *UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, Springer, Berlin (1986).
[2] D.W. Lübbers, N. Opitz, *Sens. Actuat. 4* (1984) 641.
[3] J.I. Peterson, G.G. Vurek, *Science 224* (1984) 123.
[4] T. Hirschfeld, J.B. Callis, B.R. Kowalski, *Science 226* (1984) 312.
[5] W.R. Seitz, *Anal. Chem. 56* (1984) 16A.
[6] T. Hirschfeld, T. Deaton, F. Milanovich, S. Klainer, *Opt. Eng. 22* (1986) 527.
[7] O.S. Wolfbeis, *Fresenius Z. Anal. Chem. 325* (1986) 387.
[8] O.S. Wolfbeis, *Pure Appl. Chem. 59* (1987) 663.
[9] L.A. Saari, *Trends Anal. Chem. 6* (1987) 85.
[10] M.J. Sepaniak, B.J. Tromberg, T. Vo-Dinh, *Prog. Anal. Spectrosc. 11* (1988) 481.
[11] K. Nishizawa, in T. Seiyama (Ed.): *Chemical Sensor Technology, Vol. 1*, Kodansha, Tokyo and Elsevier, Amsterdam (1988).
[12] B.P.H. Schaffar, O.S. Wolfbeis, A. Leitner, *Analyst 113* (1988) 693.
[13] J.F. Alder, D.C. Ashworth, R. Narayanaswamy, R.E. Moss, I.O. Sutherland, *Analyst 112* (1987) 1191.
[14] D.C. Ashworth, H.P. Huang, R. Narayanaswamy, *Anal. Chim. Acta 213* (1988) 251.
[15] K. Suzuki, K. Tohda, Y. Tanda, H. Ohzora, S. Nishihama, H. Inoue, T. Shirai, *Anal. Chem. 61* (1989) 382.
[16] J. van Gent, P.V. Lambeck, H.J.M. Kreuwel, G.J. Gerritsma, E.J.R. Sudhölter, D.N. Reinhoudt, T.J.A. Popma, *Sens. Actuat. 17* (1989) 297.
[17] M.L. Gantzer, P.R. Hemmes Jr., D. Wong, *U.S. Pat. Appl.* 583 127 (1984).
[18] M.L. Gantzer, P.R. Hemmes Jr., D. Wong, *Eur. Pat. Appl.* 85101412.6 (1985).
[19] W.E. Morf, K. Seiler, B. Lehmann, C. Behringer, S. Tan, K. Hartman, P. Sörensen, W. Simon, paper presented at the 5th Symposium for Ion-Selective Electrodes in Matrafüred, Hungary (1988).
[20] W.E. Morf, K. Seiler, P. Sörensen, W. Simon, paper presented at the 5th Symposium for Ion-Selective Electrodes in Matrafüred, Hungary (1988).
[21] W.E. Morf, K. Seiler, B. Lehmann, C. Behringer, K. Hartman, W. Simon, *Pure Appl. Chem. 61* (1989) 1613.
[22] J. Rais, *Collect. Czech. Chem. Commun. 36* (1971) 3080.
[23] F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmakol. 24* (1888) 247.
[24] W.E. Morf, K. Seiler, B. Rusterholz, W. Simon, submitted to *Anal. Sci.*
[25] L.F.J. Dürselen, D. Wegmann, K. May, U. Oesch, W. Simon, *Anal. Chem. 60* (1988) 1455.
[26] I.M. Kolthoff, V.A. Stenger: *Volumetric Analysis, Vol. I*, 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York (1942).
[27] T. Teorell, E. Stenhagen, *Biochem. Z. 299* (1936) 416.
[28] D.W. Smith, *J. Chem. Educ. 54* (1977) 540.
[29] W.E. Morf, E. Pretsch, U. Wuthier, H.V. Pham, R. Zünd, R.J.J. Funck, K. Hartman, K. Sugahara, D. Ammann, W. Simon, in M. Kessler et al. (Ed.): *Ion Measurements in Physiology and Medicine*, Springer, Berlin (1985).

Chimia 43 (1989) 261–262
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Synthese von Bis(sulfinylamido)tellur OSN-Te-NSO

Alois Haas* und Rüdiger Pohl

Abstract: $Te(NSO)_2$ is formed in good yields from $[t\text{-}C_4H_9(CH_3)_2Si]_2Te$ and ClNSO dissolved in dichloromethane. Structural, spektroscopic, and physical data for the new tellurium «parahalide» are presented. It is isomorphous with $Se(NSO)_2$.

Die Reaktionsmöglichkeiten der elektronenreichen Hauptgruppenelementverbindungen Bis(sulfinylamido)schwefel[1–6] und Bis(sulfinylamido)selen[7] waren ein Anreiz, auch die homologe Tellurverbindung herzustellen.

$Te(NSO)_2$ konnte aber nicht auf einem analogen[1–8] Syntheseweg erhalten werden, sondern entsteht neben t-$BuMe_2SiCl$, elementarem Tellur und $S(NSO)_2$ bei der Umsetzung von $(t\text{-}BuMe_2Si)_2Te$[9] mit ClNSO[10] in Dichlormethan in guter Ausbeute. Durch fraktionierende Sublimation lässt es sich von den anderen Reaktionsprodukten trennen und reinigen.

$Te(NSO)_2$ ist ein roter, kristalliner Feststoff, der bei 50 °C/10^{-3} Torr sublimiert und sich bei 132 °C zersetzt (dabei entsteht ein schwarz-grauer Feststoff, der bei weiterem Erhitzen heftig explodiert). An Luft zerfällt die neue Verbindung spontan unter Tellurabscheidung. Unzersetzt lässt sie sich im Vakuum in gut ausgeheizten Glasgefässen aufbewahren. Aus reinem Dichlormethan kann die Verbindung umkristallisiert werden.

Die Röntgen-Strukturanalyse von $Te(NSO)_2$ ergab eine zu $Se(NSO)_2$[8] isomorphe Struktur mit den Molekülparametern: d(Te-N) = 2.039(7) Å, d(N-S) = 1.492(7) Å, d(S-O) = 1.460(7) Å, ∢(N-Te-N) = 87.3(3)° und ∢(N-S-O) = 116.6(4)°[11].

Sämtliche spektroskopische Daten lassen sich mit einem planaren Kettenmolekül, analog der Schwefel-[12] und Selenverbindung[8], vereinbaren.

Experimentelles

Zur Lösung von 5.31 g (14.8 mmol) Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)tellur in 20–30 mL CH_2Cl_2 (100mL-Cariusrohr mit Teflonventil) werden 2.89 g (29.6 mmol) ClNSO kondensiert. Das Gemisch wird bei 22 °C (48 h) gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und des entstandenen t-$BuMe_2SiCl$ wird der Rückstand zunächst bei 22 °C/10^{-3} Torr sublimiert, um das Nebenprodukt $S(NSO)_2$ abzutrennen. Danach kann $Te(NSO)_2$ bei 50 °C/10^{-3} Torr sublimiert werden; Aus-

* *Korrespondenz:* Prof. Dr. A. Haas
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
Ruhr-Universität Bochum
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1
(Bundesrepublik Deutschland)

beute: 1.34 g (36%). Die Schwefel- und Stickstoffanalysen ergaben korrekte Werte. IR(KBr-Pressling): 1180 (vs), 1039 (s), 595 (s), 413 (s) cm^{-1}; ^{125}Te-NMR: $\delta = 1273$ (s); ^{17}O-NMR: $\delta = 461$ (s); MS: neben dem M^+-Peak beobachtet man im wesentlichen die Fragmente OSNTe (100%) und NTe (43%).

^{125}Te- und ^{17}O-NMR-Spektren: Bruker AM 400 PFT; Ph_2Te_2 in $CDCl_3$ und D_2O als externer Standard, Lösungsmittel: $CDCl_3$. IR-Spektrum: Bruker FT-Spektrometer IFS 85. Massenspektrum: Varian MAT CH 5 (70eV); alle tellurhaltigen Fragmente zeigen die theoretische Isotopenverteilung. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Ruhr-Universität Bochum.

Eingegangen am 31. Juli 1989 [FC 168]

[1] M. Becke-Goehring, J. Heinke, *Z. Anorg. Allg. Chem. 272* (1953) 297.
[2] M. Becke-Goehring, H. Hohenschutz, J. Ebert, *Z. Anorg. Allg. Chem. 276* (1954) 47.
[3] M. Becke-Goehring, G. Magin, *Z. Anorg. Allg. Chem. 340* (1965) 126.
[4] D. Schläfer, M. Becke-Goehring, *Z. Anorg. Allg. Chem. 362* (1968) 1.
[5] H.W. Roesky, *Angew. Chem. 84* (1972) 685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11* (1972) 642.
[6] H.W. Roesky, J. Anhaus, W.S. Sheldrick, *Inorg. Chem. 23* (1984) 75.
[7] A. Haas, J. Kasprowski, *Chimia 42* (1988) 343.
[8] A. Haas, J. Kasprowski, *Chimia 41* (1987) 340.
[9] M.R. Detty, M.D. Seidler, *J. Org. Chem. 47* (1982) 1354.
[10] E. Nachbaur, W. Kosmus, H.J. Krannich, W. Sundermeyer, *Monatsh. Chem. 109* (1978) 1211.
[11] C. Krüger, unveröffentlichte Ergebnisse.
[12] R. Steudel, J. Steidel, N. Rautenberg, *Z. Naturforsch. B35* (1980) 792.

Chimia 43 (1989) 262–268
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Experimental Investigation of Cold Fusion Phenomena in Palladium

Jean-Pierre Blaser, Otto Haas, Claude Petitjean*, Cesar Barbero, Willy Bertl, Kegang Lou, and Marc Mathias (Paul Scherrer Institut, CH–5232 Villigen PSI); Peter Baumann, Herbert Daniel, Joachim Hartmann, and Erich Hechtl (Technische Universität München, D–8046 Garching); Peter Ackerbauer, Peter Kammel, Armin Scrinzi, and Hannes Zmeskal (Österreichische Akademie der Wissenschaften, A–1090 Wien); Taddec Kozlowski (ETH Zürich, Institut für Mittelenergiephysik, c/o CH–5232 Villigen PSI); Rolf Kipfer, Heinrich Baur, Peter Signer, and Rainer Wieler (ETH Zürich, Institut für Kristallo- und Petrographie, CH–8092 Zürich)

Abstract: We conducted at the Paul Scherrer Institute a series of Pd-D_2O electrolysis experiments to investigate the existence of the «cold fusion» phenomenon. In a D_2O-test cell and a H_2O-reference cell, a search for excess heat was made, using a closed-circuit calorimetry set-up, and running currents onto 1 mm and 2 mm palladium cathode wires from 120 to 545 mA/cm^2. Simultaneously, with a NE213 neutron and a BGO gamma detector, we searched for the occurrence of excess neutrons or gammas that might arise from nuclear fusion processes. Our results are negative, i.e. we detected no excess heat within less than 0.1 watt (expectation of *Pons* and *Fleischmann* 1 watt) and we found no nuclear radiation in excess to the background (level of neutron sensitivity < 0.14 n/s or $< 10^{-13}$ W and 5.5 MeV-γ sensitivity < 0.1 γ/s). Mass spectrometric analysis of ^{3}He and ^{4}He in the Pd wire showed no ^{3}He in excess to the background expected from the decay of tritium impurities, contained in the D_2O already prior to our runs. Upper limits of ^{4}He are more than 6 orders of magnitude lower than expected for a neutron free fusion rate as reported by *Fleischmann* and *Pons*.

1. Introduction

Cold fusion of hydrogen isotopes is a fascinating alternative to hot fusion, since the high temperatures (on the order of 100 million degrees) needed for plasma ignition would be avoided. The principle of cold fusion is to overcome the Coulomb potential barrier by shielding the positive charges of protons with negative particles, so that hydrogen nuclei can approach each other close enough for fusion to occur via tunneling. Indeed, cold fusion works very well with negative muons, known as «Muon Catalyzed Fusion» (μCF)[1]. This type of cold fusion was originally suggested in 1947 by *Frank*[2] and discovered in 1956 by *Alvarez* et al.[3]. In the last decade, extensive μCF research has been carried out especially at the Paul Scherrer Institute (PSI) and at Los Alamos[1]. In deuterium/tritium mixtures fusion yields exceeding 100 per muon were observed[4]. This achievement allows already to consider hybrid systems using μCF for energy production[5], however, the present yields are still about one order of magnitude too low for a direct μCF energy cycle[6].

For ordinary electronic deuterium or tritium molecules, it is well known that fusion does *not* occur at an observable rate, since the nuclear distance of ≈ 0.74 Å is too large. Already in 1960, *Zeldovich* and *Gerstein* pointed out in a review paper[7], that reducing that distance by a factor of 5 to 10 would be sufficient to find a significant fusion rate. They also noted that this cannot be achieved in chemical compounds. The shielding provided by a particle with mass five times the mass of an electron increases the charge density at the hydrogen nucleus by a factor of approximately 100. Clearly, such a condition would have to be met, if ever electrochemical cold fusion could become energy productive. Alternative ways, as hypothetical acceleration mechanisms, may also lead to observable fusion processes (neutron bursts?), but these rather belong to «hot accelerator fusion», having an efficiency of $\lesssim 10^{-5}$[8].

Recently, there has been substantial research activity involving heavy water electrolysis at palladium cathodes. Interest in this area was generated by *Fleischmann* and *Pons*[9], who reported that they were able to detect the process of nuclear d + d fusion calorimetrically (several watts of heat), and *Jones* et al.[10], who reported that they detected this fusion reaction by recording neutron spectra. A number of laboratories attempted to duplicate these results; most of their reports could not confirm the initial findings[11]. Some early investigations did report the existence of «excess» heat[12], while other groups indicated that they were able to detect extra neutrons[13–15], though – in terms of energy release – at many orders of magnitude lower levels. A number of theories were proposed to explain the increased probability of cold fusion in palladium or titanium[11]. In a former Chimia edition[16] *Augustynski* discussed some of the difficulties that might arise if these experiments were duplicated, and *Jørgensen* discussed some theoretical aspects. It should also be mentioned, that already in 1926 there was a claim (later retracted) by *Paneth* et al.[17] of detecting helium products from d + d fusion with D_2O electrolysis on palladium electrodes.

At Paul Scherrer Institute (PSI) active research programs in electrochemical en-

* *Correspondence:* Dr. C. Petitjean
Forschungsbereich F1: Kern- und Teilchenphysik
Paul Scherrer Institut
CH–5232 Villigen PSI

ergy storage and μCF are carried out. An interdisciplinary program was therefore initiated in order to verify the cold fusion results with palladium electrodes in heavy water. A D_2O cell and an identical H_2O cell, for reference, were studied with closed-circuit calorimetry. Simultaneously, well-shielded neutron and gamma counters were positioned near the cells to detect any nuclear radiation from cold fusion. After the runs the electrodes were analyzed for the presence of helium and tritium fusion products.

1.1. Unusual Properties of Palladium

In 1869 *Graham* [18] found that palladium could be reversibly hydrided at room temperature. Palladium is an exceptional hydrogen storage medium; as a hydrogen electrode in a rechargeable battery, it has a theoretical energy density of 250 Ah/kg. Unfortunately, the price of palladium makes palladium hydride batteries uneconomical.

The mobility of hydrogen and deuterium incorporated in palladium is unusually high. The diffusion coefficient for hydrogen und deuterium is about $1–5 \times 10^{-7}$ cm^2/s at room temperature and increases by a factor of 200 at 400°C. These diffusivities are 5 orders of magnitude larger than those observed in other metals such as Ni. Palladium and Pd/Ag alloys are used as hydrogen diffusion membranes that are utilized in the separation of hydrogen from other gases.

Superconductivity of palladium hydrides was first reported by *Skoskiewicz* et al. [19] for H/Pd > 0.8 with $T_c = 8.8$ K and 10.7 K (D/Pd), respectively. The high ratios H/Pd and D/Pd (close to 1) were achieved by electrolysis at 193 K [20] or with high pressure (4–5 kbar) at 77 K [16a,21].

Hydrogen acts as an electron donor in palladium, filling first the Pd 4d band. At H/Pd > 0.6 the 5s band is filled, which is accompanied by an increase of the Fermi energy level [22]. Not much is known about deuterium interactions in the palladium lattice. Some theories [23] show that the lattice could enhance fusion rates, but the small enhancements are not detectable with standard methods.

Hydrides formed with the elements Ti, Nb, Fe, Ni, etc. [24] are also of some interest in connection with cold fusion. Some important properties of H, D, Li, and Ag alloys of palladium were already discussed by *Jørgensen* recently [16b].

1.2. Cold Fusion Reactions of Interest and their Detection

Table 1 shows the most probable fusion scenarios that «might» be occurring in palladium.

There were some speculations about a strongly enhanced d + d fusion reaction leading to $^4He + \gamma$(24 MeV) and some suggested that instead of the energy being radiated as a gamma ray it is released directly to the surrounding lattice as heat. However, there are no theoretical or experimental grounds why the regular d + d fusion channels should be suppressed fully and how such a big electromagnetic energy transfer of 24 MeV to the lattice might occur.

Table 1. List of possible fusion reactions that might arise in Pd electrolysis experiments involving hydrogen isotopes.

p + d	→ $^3He + \gamma$(5.50 MeV)	
d + d	→ ^3He(0.82 MeV) + n(2.45 MeV)	≈ 50%
	↘ t(1.01 MeV) + p(3.02 MeV)	≈ 50%
	↘ $^4He + \gamma$(24 MeV)	≈ 10^{-4}%
d + t	→ ^4He(3.50 MeV) + n(14.1 MeV)	
p + t	→ $^4He + \gamma$(19.8 MeV)	
t + t	→ ^4He + 2 n(11.3 MeV)	
p + p	→ (only weak interaction) d + e + $\bar{\nu}_e$	
d + ^6Li	→ $^4He + ^4He$ + 22.4 MeV	
	↘ n + Be + 3.4 MeV	
	↘ (additional channels)	

From the nuclear physics point of view the general statement can be made that there must always be nuclear neutron or γ radiation and that the ^3He and ^4He end products are always present in nuclear fusion processes as shown in Table 1. Unless these reaction products can be detected there is no sufficient proof for the existence of cold fusion.

Table 1 also provides information about the energies released from the fusion reactions. Neutrons and gammas will not be contained in the cell and should be detectable outside the cell. The charged reaction products (p, t, ^3He, ^4He, and Be) will cause local heating to the palladium and adjacent electrolyte which can be detected by in situ calorimetry. The helium products can be identified by analysis of the palladium cathode with mass spectrometry since they will mostly remain inside the electrode.

1.3. Electrochemical Considerations

Fleischmann and *Pons* [9] measured the largest «excess heat» with the largest volume sample, suggesting that the fusion reactions occur in the bulk palladium. *Jones* et al. [10] indicated that high surface area palladium or titanium are required for the fusion process, as expected for a surface reaction. An increase in the hydrogen concentration in the lattice would have the greatest effect on bulk reactions. Electrolyte additives or palladium surface treatments can be used to increase the overpotential of the electrode and thereby increase the bulk concentration of hydrogen. High palladium overpotentials can cause lithium alloys to form on the electrode surface [16a], but these films should not interfere with bulk processes as long as diffusion in the lattice is not prevented.

2. Experimental Arrangement

2.1. Cell Materials and Design

The schematic arrangement of the electrolysis experiment and calorimetric measurement is shown in Fig. 1. The cell interior consisted of a cylindrical container of machined Teflon (inner diameter 64 mm, height 70 mm) with an electrolyte volume and head space of approximately 150 and 75 mL, respectively. The anode and cathode were positioned concentrically in this container as described below and they were held in place by vertical Teflon rods supported at the top and bottom of the cell.

Table 2 summarizes the electrode configurations and operating conditions for the runs that were conducted. Two different cathode geometries were used. For the

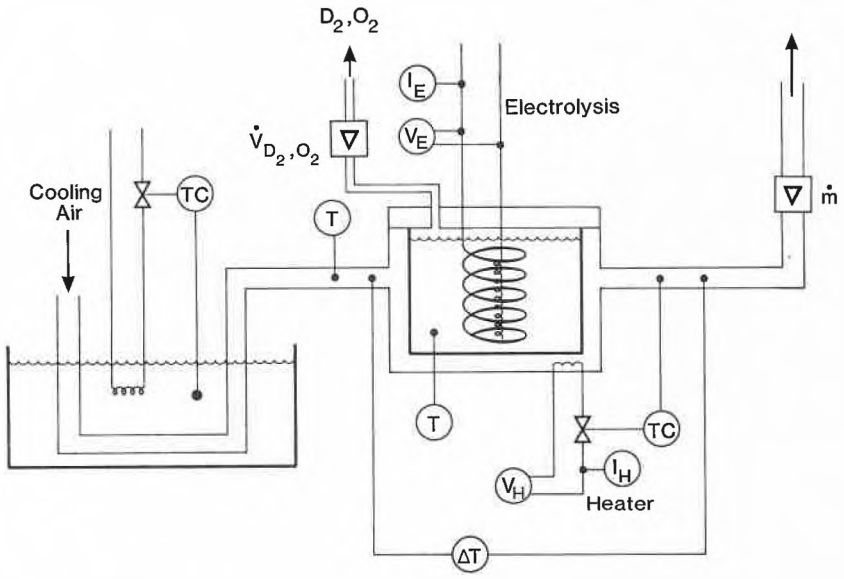


Fig. 1. Equipment arrangement and instrumentation for calorimetry. Two identical cells were used with the same cooling gas stream connected in series. Symbols see text. TC: temperature regulation; I_E, V_E: electrolysis power measurement; I_H, V_H: heating power measurement; $\dot{m}$: cooling gas flow measurement; $\dot{V}_{D_2,O_2}$: electrolysis gas flow measurement; T: temperature sensor; ΔT: NCT differential temperature sensor.

Table 2. Summary of conditions for the cold fusion verification attempts.

Run	Dates (1989)	Cathode Length, Diameter	Anode Length, Diameter	Cathodic Current Density [mA/cm^2]	Electrolyte
A	April 23–May 8	Pd drawn wire 40 cm, 1 mm Pd	Pd drawn wire 80 cm, 1 mm Pd	120–135	Ref.: 0.1 M LiOH Test: 0.16 M LiOD
B	May 8–May 12	Pd drawn wire 40 cm, 1 mm Pd	Pt drawn wire 80 cm, 1 mm Pt	120	Ref.: 0.1 M LiOH Test: 95% (vol.) 0.16 M LiOD 5% (vol.) 0.1 M LiOH
C	May 12–June 5	Pd drawn wire 35 mm, 2 mm Pd	Pt drawn wire 80 cm, 1 mm Pt	545	Ref.: 0.1 M LiOH Test: 0.16 M LiOD
D	June 13–June 29	Pd cast bar 35 × 2 × 2 mm Pd	Pt drawn wire 80 cm, 1 mm Pt	500	Ref.: 0.1 M LiOH Test: 0.16 M LiOD

experiments of runs A and B, 40 cm of 1 mm diameter Pd wire was wrapped around a central Teflon post with a diameter of 5 mm. In experiments C and D, 3.5 cm lengths of a 2 mm diameter Pd rod and a 2 mm square Pd cast bar, respectively, were positioned vertically in the center of the cell. The anode was an 80 cm long piece of 1 mm diameter Pt wire (Pd in experiments A, B) which was spiraled and positioned around the central cathode. The helix diameter was 25 mm. The platinum (99.95%) and 2 mm palladium (99.95%) were obtained from Metaux Precieux, and the 1 mm palladium (99.95%) from Balzers. For experiment D, the cathode was cut by electro-erosion from a Pd ingot which was cast in a arc furnace under argon from 1 mm palladium wire from Brandenberger (99.95%).

Two cells with identical geometry were run simultaneously, a reference (control) cell with H_2O and a test cell with the D_2O based electrolyte. Electrolytes of 0.10 M LiOH (reference) and 0.16 M LiOD (test) were chosen in order to match the electrolyte conductivities at 17 mΩ/cm. The D_2O and H_2O electrolytes were made from 99.7% D_2O and twice distilled water, respectively, and Li was added as a metal powder (99.95%, Strem Chemicals) to the desired concentrations. The potential difference between the cathode and anode was in the range of 8–12 V. From the cell geometry, the conductivity of the electrolyte, and from a measurement with a reference electrode, we conclude that at a current of 1.4 A we had a voltage drop in the bulk electrolyte of about 6 V, whereas the overpotentials at the cathode were 1 V, at the anode 2.5 V. Analysis by thermal ionization mass spectrometry showed that ^{6}Li and ^{7}Li were present in approximately their natural abundance.

The cell container served as the insulating liner in a stainless steel cylindrical container. The cell was made air-tight by means of an O-ring with a stainless steel flange fitted with isolated tabs for external electrical connection and openings for electrolyte insertion and electrolysis gas exit.

2.2. *Calorimetry*

Instrumentation: The calorimetry system was designed so as to achieve a steady-state measurement of the heat produced within the cell. A gas stream flowing through a cooling jacket on each cell was used for heat removal, and the heat produced was determined by the gas temperature difference across the jacket. This arrangement eliminated the need for efficient stirring of the electrolyte.

The two cells were instrumented as shown in Fig. 1. Compressed air, used as the cooling medium, was passed through copper coils in a constant temperature bath (about 17°C) before reaching the cooling jacket on the cell. The outlet temperature of the cooling gas was maintained constant (about 25°C) by adjusting the electrical input to a 5 W heater that was wrapped around the outside of the stainless steel can containing the Teflon cell. This heater allowed operation with a constant cooling load and provided an easy means for calibrations when electrolysis was shut off. Calibrations with a heater inside the cell were also accomplished.

The reference and test cells were run in series with respect to the cooling gas flow. Specifically, the cooling gas was first run through the 17°C thermostat, then through the reference cell, back through another set of copper coils in the thermostat, then through the test cell, and finally to a precision rotameter for the flow measurement. This series arrangement allowed compensation for uncertainty in the gas flow by subtracting the calculated excess heat production of the test cell from that of the reference cell.

Energy balance calculations: The joule heating rate, $\dot{Q}_j$ (W), is the part of the electrolysis power that heats the cell contents. It is given by

$$\dot{Q}_j = I_E \left(V_E - (1 - f_R) \frac{\Delta H}{nF} \right) \quad (1)$$

where I_E and V_E are the electrolysis current and voltage, respectively, f_R is the fraction of the products that are recombined back to water within the cell, and $\Delta H/nF$ is the thermoneutral potential of the water splitting reaction (1.527 V, D_2O; 1.481 V, H_2O at 25°C). The latter value has a very weak dependence on temperature only (about 0.2 mV/K) so no correction for variation in electrolysis temperature from 25°C was necessary. This also implies that a large temperature difference between the electrolyte and the electrolysis gas exit could be tolerated without introducing significant error into the heat balance calculation. In practice, the electrolyte temperature was between 30 and 40°C, depending on the current, and the gas outlet temperature was likely within 5°C of this. The value of f_R was determined by measurement of the electrolysis gas flow rate, $\dot{v}$, and was given by

$$f_R = 1 - \frac{p\dot{v}/RT}{3I_E/4F} \quad (2)$$

where p and T are the pressure and the absolute temperature at the flowmeter, and F and R are Faraday constant and the gas constant, respectively. The measured volumetric flow rate was adjusted assuming that the gas was saturated with water. The effect of the associated heat of evaporation on the heat balance was negligible. The rate of heat input from the external heater, $\dot{Q}_H$, is simply given by

$$\dot{Q}_H = I_H V_H \quad (3)$$

where I_H and V_H are the current and the voltage of the heater, respectively.

The rate of heat removal by the compressed air, $\dot{Q}_c$, is given by

$$-\dot{Q}_c = \dot{m}\, C_p\, \Delta T \quad (4)$$

where $\dot{m}$ is the mass flow rate of the air, C_p is the heat capacity of the air (1.0061 J/g K), and ΔT is the temperature increase across the cooling jacket. Because the gas was dried in the compressor, there was negligible error in the C_p value due to water vapor being present.

The excess heat removal rate, $\dot{Q}_{Ex}$, is then given by

$$\dot{Q}_{Ex} = \dot{Q}_c - (\dot{Q}_H + \dot{Q}_j) \quad (5)$$

The excess observed on the test side, $\dot{Q}_{Ex,T}$, was subtracted from that observed in the reference cell, $\dot{Q}_{Ex,R}$, to give the normalized excess heat, $\dot{Q}_{Ex,N}$.

$$\dot{Q}_{Ex,N} = \dot{Q}_{Ex,T} - \dot{Q}_{Ex,R} \quad (6)$$

The data was logged continuously, at least every five minutes, and then read into spreadsheet for the heat balance calculations.

The only departure from strict steady-state operation was the slow diminution of the electrolyte volume. Water was added periodically to the test (D_2O) and reference (H_2O) cells in order to maintain the electrolyte level approximately constant. At the currents used (about 1 A), this amounted to about 10 mL per day.

To avoid heat losses to the atmosphere, the cells were insulated with at least 10 cm of polystyrene on every side. The largest error in the absolute measurement of excess heat rate for each cell was the rotameter calibration which was accurate only to ± 2%. This, however, was compensated by normalizing the excess heat as shown in Equation (6). Other sources of error were error in the thermocouples for the measurement of ΔT, and a ± 2% error in the soap bubble meter measurement of the electrolysis gas flow rate. The room temperature control of the experiment trailer

in which runs A, B, and C were conducted was also oscillating by ± 2 °C and this introduced noise into the system through heat transfer into the cooling gas loop. We estimate the sensitivity of the calorimetry to be ±100 mW for the normalized excess heat.

3. Neutron and γ Measurements

During the electrolysis runs A, B and C, a NE213 liquid scintillation detector with dimensions diameter 12.5 cm × thickness 10 cm was positioned with its face 15 cm (A,B) and 10 cm (C) from the center of the D_2O cell, giving a sensitivity for detecting 2.5 MeV neutrons from the cell, $\varepsilon_n = 1.4\%$ and 2.6%, respectively (gamma energy threshold 0.2 MeV). The detector signals were electronically analyzed using the pulse shape discrimination method, such that signals from minimum ionizing particles (γ's, cosmic muons, etc.) were eliminated. In this way a sixty fold reduction of the background was achieved.

A BGO γ detector was mounted on the opposite side of the D_2O cell to identify γ-rays from p + d fusion or other reaction channels. The detector, with dimensions diameter 7.62 cm × thickness 7.62 cm was placed 15.6 cm from the cell, with an overall γ efficiency $\varepsilon_\gamma = 0.5\%$ for 5.5 MeVγ's (full energy peak).

The whole set-up was embedded in about 40 cm of boron-polyethylene and boron-paraffin. This shielding strongly reduced neutron background originating from outside the cells to a residual rate below 0.04 s^{-1}.

The neutron and gamma spectra were recorded in event mode on tape during 5 weeks of data taking using a CAMAC-μVAX computer system.

The energy calibrations were made with radioactive sources ^{22}Na, ^{137}Cs and ^{60}Co, while a ^{252}Cf spontaneous fission source allowed the tuning of the pulse shaping electronics. In Fig. 2 a typical proton recoil spectrum is shown, together with the corresponding pulse shape information (insert).

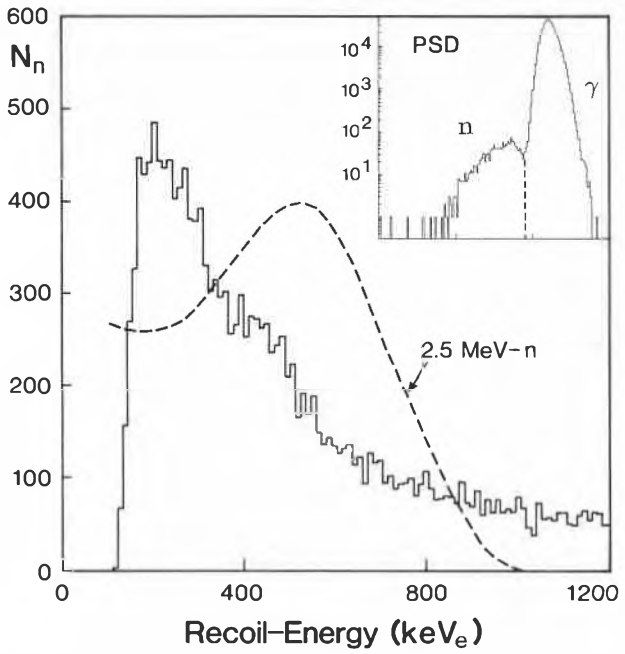


Fig. 2. Neutron recoil spectrum measured with the NE213 liquid scintillation detector (V = 1.2 L). The dashed line indicates the shape that would be expected from proton recoils of monoenergetic 2.5 MeV neutrons (shape Monte Carlo generated, as measured in previous d,d fusion runs with the same detector). – Insert: n/γ pulse shape discrimination spectrum. The small peak to the left is due to proton recoils from energetic neutrons.

4. Helium and Tritium Analyses

In addition to the on-line measurements of n/γ nuclear radiation, the fusion process could be identified by the presence of helium (He) or tritium (T) fusion products.

The detection of excess T is limited. The available D_2O contains trace amounts of T ($\approx 10^{-9}$ mol/L) which get enriched during electrolysis due to isotope separation effects. We concentrated our attention on the detection of excess helium accumulated in the palladium, and to measurements of tritium enrichments in the electrolyte during electrolysis. Standard liquid scintillation techniques were used to measure the tritium concentration via its beta-decay.

Helium analyses were carried out at ETH Zürich, using a mass spectrometer capable to resolve ^3He from HD. With this instrument, extraction blanks of ^3He and ^4He as low as $3 \cdot 10^4$ and $1.5 \cdot 10^9$ atoms, respectively, can be achieved. Hence helium is basically a rather sensitive indicator for fusion reactions. This is particularly due to the low abundance of helium on earth and because helium from fusion can be accumulated in long-term experiments.

We extracted ^3He and ^4He by fusing the Pd-wire in an UHV furnace at 1850°C for 15 min. The purified noble gases were admitted to a statically operated, single focusing magnetic mass spectrometer designed for high sensitivity and pressure linearity. The magnetic sector field is 90° with a radius of the ion trajectory of 21 cm. To prevent scattered ^4He ions to reach the secondary electron multiplier used to count the ^3He ions, the analyzer tube is Y-shaped with an appendix for the detection of ^4He in a Faraday collector. This geometry allows to record both He isotopes simultaneously. To resolve ^3He ions from HD ions the exit-slit on the mass 3 collector is set to a mass resolution of 1000. Sample gas amounts were calibrated by admitting amounts of atmospheric He known to be about 1%, immediately before and after the sample analysis.

Some 50 mg of the Pd-wire used in experimental run A and three additional Pd-wires, as received from the manufacturers, were analyzed. Their ^3He and ^4He contents were essentially not distinguishable from the signals observed in blank extractions. The same is true for a run A type wire exposed to an electrolysis experiment using H_2O. A sample of the wire exposed in run A (Table 3) was subjected to a stepwise

Table 3. Summary of the helium mass spectrometric analysis. A 38.88 mg sample of Pd wire from experiment A was investigated. (*) = no analysis possible due to very high HD and D_2 amounts. ^4He values in parentheses are upper limits, due to interfering D_2.

Date of Extraction	Extraction Temperature [°C]	^3He [10^5/g]	^4He [10^{10}/g]
30.05.89	20	120	(5)
		16	(9)
30.05.89	50	900	(67)
		350	(15)
30.05.89	100	140	(42)
		120	(19)
31.05.89	200	*	(*)
31.05.89	600	310	(99)
		270	(11)
31.05.89	1000	310	(13)
		100	(12)
31.05.89	1850	1800	16
		260	9
Total		3580	(243)
		540	(27)

extraction at different temperatures to separate residual D and T from helium. Deuterium is degassed well below 1000°C up to which temperature little helium is lost.

5. Results and Discussion

5.1. Calorimetry

Throughout two months of operation, no evidence of excess heat was observed. The recombination rate was consistently less than 3 percent, so the Joule heating rate approached its lower bound. The following are some representative results.

In run A, the 1 mm wire cathode was operated at 1.5 A (120 mA/cm^2) for 14 days. Just prior to the end of the run the current was turned up to 1.7 A (135 mA/cm^2).

In an attempt to see if H-D fusion could be detected, run B, a 4-day experiment was conducted. Fresh electrodes were installed and a mixture of 95% (vol.) 0.16 M LiOD and 5% (vol.) 0.1 M LiOH were inserted in the test cell. A current of 1.5 A (120 mA/cm^2) was used and no excessive heat or evidence of fusion products were observed.

In run C, the electrolysis current was kept constant at 1.2 A (545 mA/cm^2) for 18 days, and Fig. 3a–3d show some of the results from this time period for the reference and test cells. The cooling load varied somewhat due to variations in the cooling gas inlet temperature, caused by a small amount of heat transfer with the room. Fig. 3c shows the normalized excess heat for this period; the average is −65.4 mW and the standard deviation is 103 mW. Based on Ref. [9], a fusion signal of 1 W was expected. Clearly, the calorimetry was sufficiently sensitive to detect such a signal, and it was not observed.

Run D was performed in a laboratory with improved calorimetric stability conditions, but without n/γ detectors. Also no excess heat was observed throughout this run.

5.2. Gravimetric and Surface Analytical Measurements

Gravimetric H and D loading measurements in Pd were made after each of the runs described above. Values of 0.85 to 0.95 for H/Pd and D/Pd were found, in good agreement with other studies[25]. Surface analytical XPS investigations of the electrodes showed that the Pd electrodes were covered by some monolayers of Pb, and minor contaminations of Zn and Hg were also registered. Similar results were obtained at the ABB Laboratory[26]. Small impurities in the D_2O and H_2O could account for this deposition[27]. However, the gravimetric investigation proves that this surface layer did not prevent the incorporation of hydrogen and deuterium.

5.3. n/γ Results

The measurement of n/γ spectra during the calorimetry runs A, B, and C, with

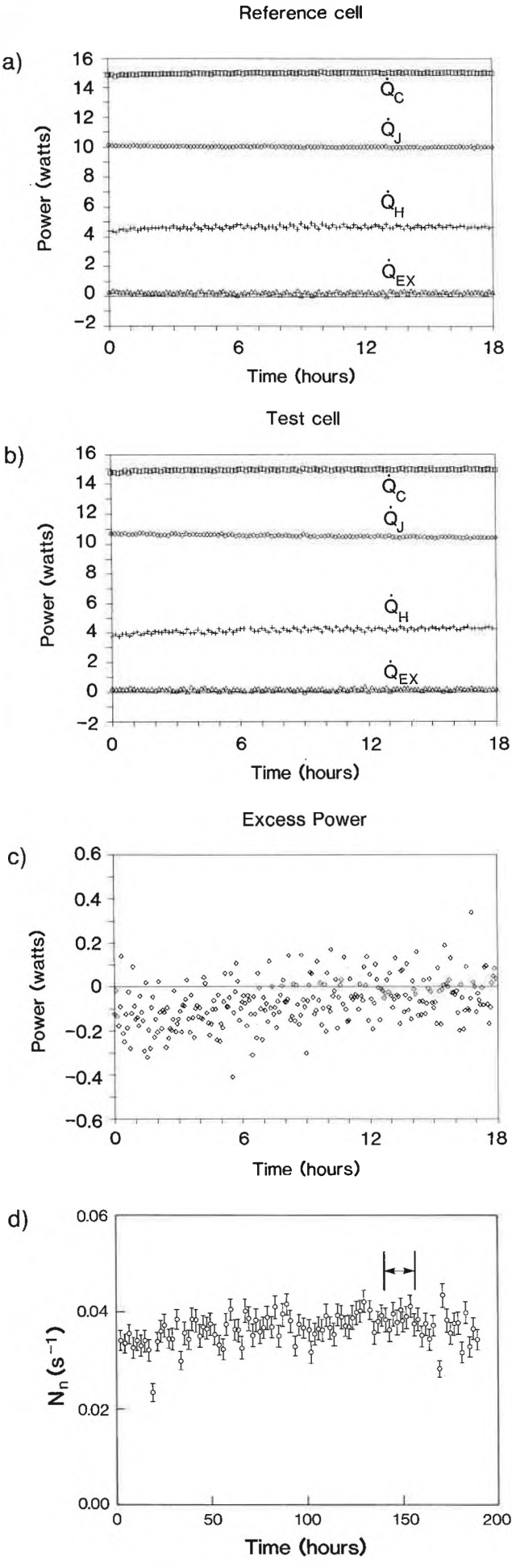


Fig. 3. Representative results for run C (18 hour period ending 14:00 on June 3). Calorimetry results from a) reference and b) test cells, c) the normalized excess power, and d) neutron counting results (8 days; the arrow shows the period of displayed calorimetric data).

intermittent electrolysis running at various currents, showed no correlations and in fact no excess of neutrons nor gammas. The n/γ spectra (for neutrons see Fig. 2) clearly show no evidence of monochromatic neutrons or gammas as would be expected from fusion reactions. The neutron rates are shown per 2 h time bin in Fig. 3d. They were quite stable, never showing significant excursions. Taking into account all possible sources of systematical errors (shifts, gain drifts, etc.) we can exclude with these data any excess neutrons above 10% of the residual rate in the sensitive region. Thus we get as upper limits the following n/γ rates (assuming its origin in the center of the cell):

2.5 MeV-n	I_n^{excess}	< 0.26 n/s	run A, B
	or	< 0.06 n/g·s	run A, B
		< 0.14 n/s	run C
	or	< 0.10 n/g·s	run C
5.5 MeV-γ	I_γ^{excess}	< 0.10 γ/s	run B
	or	< 0.02 γ/g·s	run B

The latter numbers are normalized to 1 g of the Pd cathode material used for electrolysis. These upper limits reflect essentially systematical uncertainties, while the statistical accuracy over a whole run period was about one order of magnitude smaller. Since our n/γ measurements were subdivided in runs of 20 min, we also can exclude any neutron bursts, exceeding 1000 neutrons per 20 minutes.

Any neutron or γ excess rate of the magnitude given here would have nothing to do with the heat reported by *Fleischmann* and *Pons*, as discussed below. Our conservatively chosen upper limits are clearly below the positive observations reported by *Jones* et al.[10] (e.g. 0.4 n/s from 3 g of titanium), although a direct comparison is difficult due to different experimental arrangements and choice of materials.

5.4. Helium Results

From the concentration of ^{3}He in the Pd-wire used in run A (Table 3) and from the duration of this experiment of 15 days (Table 2) we deduce a production rate of ^{3}He of

$$P3 = (280 \pm 40)\ ^3\text{He/g·s} \quad (7)$$

Unfortunately, the tritium concentration of the heavy water used in run A ($180 \cdot 10^{-6}$ curie/L or $56 \cdot 10^6$ TU or T/D $= 5.6 \cdot 10^{-11}$ in 1980) is relatively high. Furthermore, neither the mean T/D ratio in the electrode nor its temporal change during the experiment are known. By simply assuming the T/D ratio in the Pd electrode to be the same as in the heavy water and a D/Pd ratio of about 0.9, we deduce a production rate of ^{3}He from the beta-decay of tritium to be about:

$$P3' = 310\ ^3\text{He/g·s} \quad (8)$$

This is remarkably close to the measured ^{3}He production rate, suggesting that, within error, all ^{3}He detected is due to the tritium initially present in the heavy water. If fusion reactions on the level reported by *Jones* et al.[10] are to be confirmed by ^{3}He as a fusion product, the T/D ratio in the heavy water should be considerably less than 10^{-14} and the heavy water must be free of atmospheric helium.

The determinations of ^{4}He are hampered by the substantially larger extraction blanks and by interfering D_2. Nevertheless, the 1850 °C extraction step of the run A sample yields an upper limit for the production of ^{4}He by fusion of about

$$P4 = 4 \cdot 10^5\ ^4\text{He/g·s} \quad (9)$$

Even though this limit may be much too high because of the D_2 contribution, it clearly precludes a fusion rate of 10^{12} reactions per second as reported by *Fleischmann* and *Pons*[9] by more than 6 orders of magnitude.

5.5. Tritium Enrichment in the Electrolyte

The D_2O electrolyte solution was not completely free of tritium. A significant increase of the tritium concentration during the electrolysis was noticed. This is expected due to the isotope separation effects between liquid and gaseous phase during electrolysis. In run D we measured the increase of tritium in the electrolyte of the test cell. Taking into account all D_2O refills and the initial and final electrolyte volumes, the observed enrichment of tritium during electrolysis can be explained with an isotopic separation factor of about 2 (N.B. approximately 10 mL D_2O were electrolyzed per day and had to be replaced periodically). Isotope separation is due primarily to different desorption activation energies of tritium and deuterium at the palladium electrode. An isotope separation factor between deuterium and tritium of 2 is considered reasonable and is in good agreement with the results obtained by *Comninellis* and *Friedli*[28].

6. Conclusions

The reports of evidence for cold fusion observations initiated by *Fleischmann* and *Pons*[9] and *Jones* et al.[10], have to be grouped into two categories[8]:

(a) Excess heat generated in D_2O electrolysis on Pd electrodes.

(b) Neutrons or neutron bursts produced in or on deuterium-loaded metals (Pd, Ti, etc.) exposed to stresses like pressure, thermal cycling, phase change, high-current electrolysis.

The two categories are to be considered as separate since they differ with each other by 9 to 13 orders of magnitude in the energy scale!

Category (a) – reported by Ref.[9] and in part also by Ref.[12] is at odds with present knowledge of physics:

(a1) No explanation has been suggested for how the necessary shielding of hydrogen nuclei can be accomplished with electrons[23].

(a2) No way exists, according to all knowledge of nuclear physics to exclude the $d + d \rightarrow n + {}^3He$ channel, nor the $d + d \rightarrow p + t$ channel (see Table 1).

(a3) There is no mechanism known which could enhance the $d + d \rightarrow {}^4He + \gamma$ channel over the regular channels (a2) by many orders of magnitude.

(a4) There is also no mechanism conceivable that could transfer a 24 MeV electromagnetic quantum to the lattice (assuming the $d + d \rightarrow {}^4He + \gamma$ reaction to occur).

It is thus not surprising that the worldwide attempts to reproduce *Pons & Fleischmann's* announcement failed, including this and many other groups reporting[26,27,29].

Our calorimetric method allowed continuous power measurements by measuring the temperature difference of the cooling media before and after the cell at fixed flow rate. Inhomogeneous electrolyte temperatures inside the cell did not affect the measurements. We determined the recombination rate by measuring the rate of gas evolution periodically. We thus excluded the two main criticisms of the experiments carried out by *Fleischmann* and *Pons*. They had no control over the recombination rate and they measured heat production by following the temperature rise inside the cell, where the only mixing was due to gas evolution. In such an experiment inhomogeneous temperature in the electrolyte could easily lead to wrong calorimetric results. The tritium enrichment in the electrolyte can be explained with a reasonable isotope separation factor.

The second category (b) of possible neutron observations has not yet come to a clear conclusion. At the rates reported we cannot exclude some acceleration mechanism which in certain cases may yield «hot fusion» neutrons[8]. Again we would like to point out that such processes cannot lead to energy production.

The existence of category (b) fusion is, however, not established, since most reports are based either on insufficient statistics or irreproducible conditions.

With the «Pons-Fleischmann» set-up, as reported in this paper, we can exclude from our n/γ observations any continuous fusion rate above the 10^{-13} W level, which is below the effect reported by *Jones* et al.[10].

Acknowledgement: The authors wish to thank Frank Günter for experimental support; Peter Rasmussen and Hans Oschwald for building the electronic equipment and the electrochemical cells, respectively; Prof. Louis Schlapbach (Université de Fribourg) for some surface analytical XPS investigations of the Pd-electrodes; Dr. Paul Kesselring for some advice on calorimetry; Dr. Werner Goerlich and Christian Wernli for

the tritium measurements in the electrolyte; Dr. Felix Oberli and Dr. Martin Meier for determinations of the Li isotopic abundances.

Received: September 1, 1989 [FC 170]

[1] For up-to-date scientific coverage see e.g. *Muon Catalyzed Fusion* (abbr.: *MCF*), Vol. *1–4* (1987–1989), J. C. Baltzer, Basel (editors L. I. Ponomarev and C. Petitjean).
[2] F. C. Frank, *Nature (London) 160* (1947) 525.
[3] L. Alvarez et al., *Phys. Rev. 105* (1957) 1127.
[4] S. E. Jones et al., *Phys. Rev. Lett. 51* (1986) 588; W. Breunlich et al., *ibid. 58* (1987) 329; C. Petitjean et al., *MCF 2* (1988) 37.
[5] Yu. V. Petrov, *Nature (London) 285* (1980) 466; *MCF 1* (1987) 351; *MCF 3* (1988) 525.
[6] W. Kies, C. Petitjean, *MCF 4* (1989) 129.
[7] Y. B. Zeldovich, S. S. Gerstein, *Sov. Phys. Usp. 3* (1961) 593.
[8] S. S. Gerstein, L. I. Ponomarev, *Proc. Workshop «Cold Fusion»*, Erice (April 1989).
[9] M. Fleischmann, S. Pons, M. Hawkins, *J. Electroanal. Chem. 261* (1989) 301 and an appended erratum *263* (1989) 187.
[10] S. E. Jones et al., *Nature (London) 338* (1989) 737.
[11] See e.g. *Proc. Workshop on Cold Fusion Phenomena*, Santa Fe, NM (May 1989).
[12] A. J. Appleby et al., in Ref[11]; K. L. Wolf et al., *ibid.*; R. Huggins et al., *ibid.*
[13] A. De Ninno et al., in Ref.[11] and paper submitted to *Europhys. Lett.*
[14] A. Bertin et al., in Ref.[11] and paper submitted to *Nuovo Cimento*.
[15] H. O. Menlove et al., in Ref.[11] and paper submitted to *Nature (London)*.
[16] a) J. Augustynski, *Chimia 43* (1989) 99; b) C. K. Jørgensen, *ibid. 43* (1989) 142.
[17] F. Paneth, K. Peters, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59* (1926) 2039; F. Paneth, K. Peters, P. Günther, *ibid. 60* (1927) 808.
[18] T. Graham, *Philos. Trans. R. Soc, London 156* (1869) 415.
[19] T. Skoskiewicz et al., *J. Phys. C 7* (1974) 2670.
[20] J. M. E. Harper, *Phys. Lett. A 47* (1974) 3818.
[21] J. N. Schirber et al., *Phys. Rev. B10* (1974) 3818; H. Brodowsky, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76* (1972) 740.
[22] H. Brodowsky, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 44* (1965) 129.
[23] B. Delley, «Effect of Electronic Screening on Cold Nuclear Fusion Rates», submitted to *Europhys. Lett.* (May 1989) and references cited therein.
[24] a) Hydrogen in Metals I: Basic properties, G. Alefeld, J. Völkl (Ed.), *Top. Appl. Phys., 28* (1973); Hydrogen in Metals II: Application oriented properties, G. Alefeld, J. Völkl (Ed.), *Top. Appl. Phys. 29* (1978); b) Hydrogen in Intermetallic Compounds I: Electronic, thermodynamic, and crystallographic properties, preparation, L. Schlapbach (Ed.), *Top. Appl. Phys. 63* (1988); c) T. Skoskiewicz, *Phys. Status Solidi A11* (1972) K123.
[25] N. S. Lewis et al., Special Session of Electrochemically Induced Cold Fusion, Spring Meeting, Electrochemical Society, Los Angeles, CA (May 1989).
[26] R. Kötz, B. Carcer, «Electrochemical Cold Fusion in Palladium», ABB report CRB 89-021 C (July 1989).
[27] A. Fischer, T. Greber, L. Schlapbach, «Heavy metal deposits on electrodes, a clearly positive result from cold fusion experiments», submitted to *Nature* (August 1989).
[28] C. Comninellis, C. Friedli, Rep. int. nr. 103, Departement de Chimie, EPF Lausanne (1989).
[29] N. S. Lewis et al., *Nature (London) 340* (1989) 525; J. F. Ziegler et al., *Phys. Rev. Lett. 62* (1989) 2929; P. B. Price et al., «Search for Energetic Charged Particle Emission from Deuterated Ti and Pd Foils» and J. D. Porter et al., «Limits on Electromagnetic and Particle Emission from Palladium-D_2O Electrolytic Cells», LBL-preprint, Berkeley, CA (1989), submitted to *Phys. Rev. Lett.*; V. Brudanin et al., «Does Cold Fusion Exist?», Dubna preprints D15-89-314/-347 (1989), submitted to *Phys. Lett. A*.

COLUMNA ANALYTICA

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.

Chimia 43 (1989) 268–277
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Neochromatographic Technologies: 2. Ion Mobility Spectrometry

Some eighty years ago the French physicist *Paul Langevin* (1872–1946) was interested in the mobility of ions in the gas phase. He became noted for his work on the properties of ions in gases and the kinetic theory of gases. *Langevin*'s theory on ion mobility has been reviewed and revised by *H. R. Hassé* in 1926.

The concept of separating ions as they move through an inert gas under the influence of an electric field was subject of research conducted over fifty years ago by *Earle H. Kennard,* Cornell University in Ithaca, New York, and *A. M. Tyndall,* University of Bristol, England. These early experimentalists measured ion diffusion and mobility by observing the time it takes for an ion to drift a specified length in the applied electric field of an atmospheric pressure *time-of-flight drift tube*. Eventually, this led to a technique for separation of different molecular ions according to their drift velocities, and collection of *drift spectra*. This technique is nowadays called *ion mobility spectrometry* (IMS). The output of an ion mobility spectrometer is thus ion current versus time, and resembles a chromatogram on a millisecond time scale. The drift spectrum can be used in much the same way as a *chromatogram* to detect and «fingerprint» molecules within a sample matrix.

It is evident that IMS is closely related to *electrophoretic separations*. In these techniques ions are accelerated in one direction by an electric field, the attraction of the electric field is dependent on the charge of the ions. A retarding force in the opposite direction impedes the progress of the sample ions. In the case of IMS, the retarding force is the deceleration of the ions due to binary inelastic collisions between the ions and the neutral drift gas molecules. As in electrophoresis the magnitude of the retarding force is dependent on the mass and size of the analyte ion. Furthermore, IMS is related to *gas chromatography* (GC), whereas *electrophoresis* and *capillary electrophoresis* (CE) are related to *thin layer* (TLC) and *liquid chromatography* (LC, HPLC), respectively, as has been outlined in a previous column article (see *Chimia 43* (1989) 134).

The theory of gaseous electrophoresis is well developed and can be carried beyond the empirical stage because the gaseous systems used are much simpler than the liquid and solid phases encountered in conventional electrophoresis and LC.

In the early days IMS was referred to as

plasma chromatography (PC), because the ion separation was characterized in chromatographic terms. In 1965, Franklin GNO Corporation (West Palm Beach, Florida) introduced a family of plasma chromatographs designed to sort negative ions produced from specific compounds in air under atmospheric pressure. It was soon realized that the instrumentation based on PC could be used for a variety of chemical analysis. The instruments were described in 1968 by *M.J. Cohen, D.I. Carroll, R.F. Wernlund, and W.D. Kilpatrick* (Franklin GNO, West Palm Beach, FA) in a U.S. patent which was issued in 1972. The abstract of this patent reads as follows: «Apparatus and methods for sorting and detecting trace gases which undergo ion-molecule reactions. Positive or negative ions of the trace gas are formed by ion-molecule reactions between the molecules of the trace gas and primary ions from another source. Ions are classified by selective ion gating according to their velocity in an electric/drift field». Later a series of patents followed describing instrumental improvements around gas flow arrangements, coupled methods, such as PC in combination with mass spectrometry (MS) and PC combined with GC.

In 1975 Franklin GNO Corporation discontinued its operation, and a new company PCP Incorporated (West Palm Beach, Florida), continued the technology under a patent license from Franklin GNO. At about this time the term plasma chromatography was replaced by the more generic *ion mobility spectrometry*, although plasma chromatography is still used in some literature, and remains a registered trademark of Franklin GNO Corporation.

At the same time commercial instruments were developed, articles appeared in the open literature which introduced PC to the scientific community. Starting in the early 1970's, the pioneering work of *Francis W. Karasek* and his coworkers at the University of Waterloo in Ontario, Canada, demonstrated the potential of IMS. Early applications included detection and identification of broad classes of compounds such as *n*-alkyl alcohols (*Karasek, Cohen* and *Carroll*, 1971; *Karasek* and *D.M. Kane*, 1972), oxygenated organic compounds (*Karasek, Kilpatrick* and *Cohen*, 1971; *O.S. Tatone*, 1973), substituted aromatic compounds (*Karasek* and *Tatone*, 1972; *Karasek, Tatone* and *Kane*, 1973; *Karasek* and *Kane*, 1974), *n*-alkanes (*Karasek, D.W. Denney* and *E.H. De Decker*, 1974), alkyl halides (*Karasek, Tatone* and *Denney*, 1973), nitrotoluenes (*Karasek* and *Denney*, 1974), polychlorinated biphenyls (*Karasek*, 1971), aliphatic nitrosamines (*Karasek* and *Denney*, 1974), pesticides (*Karasek* and *Denney*, 1973), and drugs (*Karasek, H.H. Hill*, and *S.H. Kim*, 1976). Particularly spectacular were the ambient air monitoring of dimethyl sulfoxide (DMSO) levels with a lower detection limit of 280 parts per trillion (ppt, 10^{-12} g/g) and the detection of musk ambrette after GC (*Karasek*, 1970, and *Karasek* and *R.A. Keller*, 1972, respectively).

In 1970 *Karasek* described the operation of PC this way: «A sample/gas containing organic compounds is contacted with ions to convert each organic molecule to a very stable ion-molecule. These ion-molecules are then separated by a process of injection into a tube filled with nonreactive gas through which they are drifted by a strong electric field. The ion-molecules arrive at the collector as ion peaks at times characteristic of their structure. – This entire separation process can be thought of in GC terms. The drift time of different ion-molecules after sample injection is the result of their interaction with the gas and electric field through which they move, much as the retention time of molecules in GC is a result of their behavior as they move through a gas under the influence of the partitioning effect. The plasmagram resulting from a recording of detector output versus time resembles a chromatogram with a millisecond time scale. And, like a chromatogram, the peaks can be used in a qualitative and quantitative manner».

A schematic of an ion mobility drift tube is shown in Fig. 1. The component parts of the detector include a *high-voltage repeller*, an *ionization source*, a series of stacked *guard rings*, an *entrance gate* (also called a *shutter grid*), and a *passive gate/collector* assembly. Some instruments have a second gate, an *exit gate*, between the entrance gate and the collector. The high voltage at the repeller is dropped to ground along a series of resistors. The guard rings tap into the resistor chain at the appropriate voltage to establish a uniform electric field in the drift tube. The ion gates consist of a planar arrangement of fine wires trapped in an insulator. The wires are divided into two sets. Every other wire belongs to a common set. The passive gate, sometimes called an aperture grid, is a planar arrangement of fine wires, all common, very close to the collector. The collector is a Faraday cage that collects ions where they may be detected as a current. A drift gas countercurrent to the electric field sweeps the drift tube at all times. Additional equipment includes an *oven* and *temperature controller*,

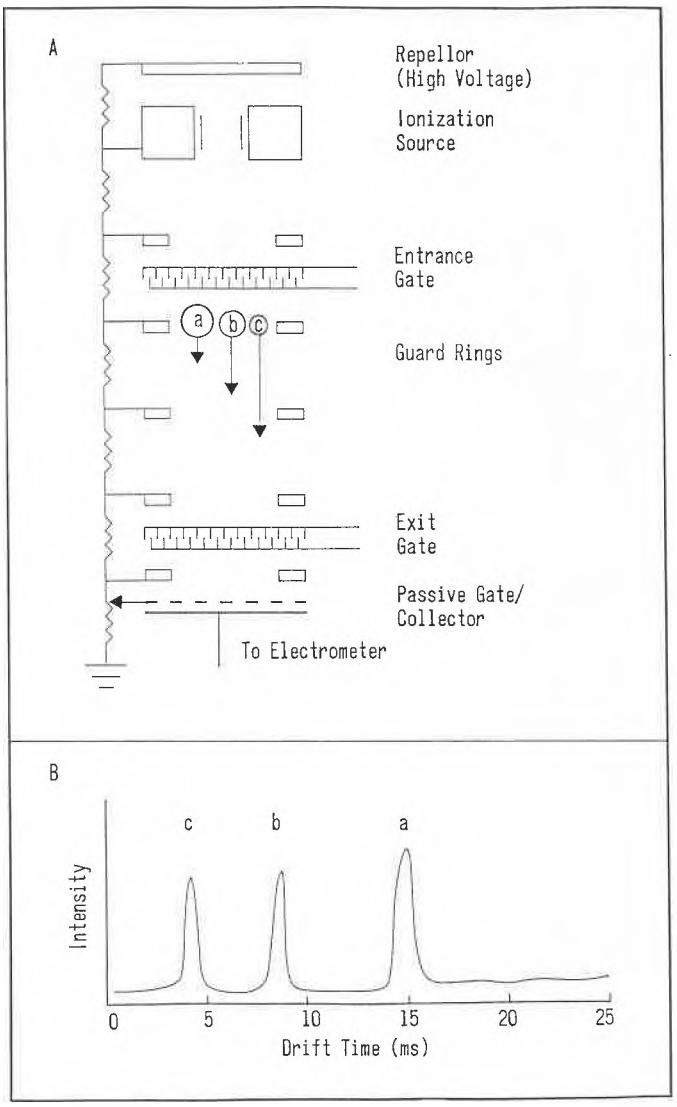


Fig. 1. a) Schematic diagram of an ion mobility drift tube: A, B, and C represent ions (relative size) in the drift region. – b) Representative ion mobility spectrum of the separation of A, B, C.

a *high-voltage power supply, gate controller,* clean *gas supplies,* and a *data collection system.* Typical operating parameters are given in Table 1.

Table 1. Detector conditions.

Drift Gas	high-purity air or nitrogen
Drift Gas Flow	400–800 mL/min
Make-up Gas	100 mL/min
Temperature	150 °C
Electric Field	+250 V/cm
Ion Drift Length	7.5 cm
Ambient Pressure	≈ 1 bar

The drift tube consists of three distinct regions:
- an ionization region;
- a drift region;
- a collector region.

In the *ionization region* neutral molecules that make up the sample are ionized by either primary or secondary reaction mechanisms. Contaminants and components of the sample which do not ionize are rapidly removed from the spectrometer by the drift gas. The sample ions drift down the tube, following the field lines, as a broad homogeneous ion cloud. Due to collisions with the drift gas the ions rapidly reach a constant velocity. At the entrance gate a small discrete portion of the cloud is allowed to enter the *drift region.* When the entrance gate is closed there is a high electric field between the alternate wires of the gate. The ions follow the electric field lines to the gate wires and are neutralized. If the gate is opened briefly, i.e. all wires of the gate are at the same potential, a plug of ions is allowed to pass the shutter grid and enter the *drift region.* Typically, the open time is approximately 0.2 ms. As this plug of ions moves toward the collector individual species are separated in time and space according to their mobilities. The collection of the ions creates an arrival time spectrum such as the one shown in Fig. 1b.

Several types of ionization sources have been used for the formation of ions in IMS, including *laser ionization, selective surface ionization, photoionization,* and *electrospray.* The most common ionization source has been a radioactive foil, in particular ^{63}Ni, which is also used in the *electron capture detector* (ECD). ^{63}Ni has the advantage of high temperature stability (up to 400 °C).

^{63}Ni emits β-particles of energies forming a continuous spectrum from 0 to 67 keV. In the IMS, β-particles are reduced to thermal electrons by collisions with the drift gas. Ionization of nitrogen in the drift gas occurs as long as the energy of the β-particles remains above the ionization potential of N_2, i.e. 15.58 eV. The process is summarized in Equation (1):

$$N_2 + \beta^{\ominus} \rightarrow N_2^{\oplus} + \beta^{*\ominus} + e^{\ominus} \quad (1)$$

$\beta^{*\ominus}$ represents a β-particle of reduced energy and $e^{\ominus}$ is the electron produced by the ionization of N_2.

Through a series of collision reactions the charge of the nitrogen ion is transferred to the molecules most commonly seen in the drift tube. These have been identified as $(H_2O)_nNH_4^{\oplus}$, $(H_2O)_nNO^{\oplus}$, and $(H_2O)_nH^{\oplus}$. As the concentration of water in the drift tube is increased to approximately 10 parts per million (ppm, 10^{-6} g/g), the $(H_2O)_nH^{\oplus}$ ion becomes the most abundant species. The formation of $(H_2O)_nH^{\oplus}$, where n = 2, 3, 4, is shown by reactions (2)–(7).

$$N_2^{\oplus} + 2\,N_2 \rightarrow N_4^{\oplus} + N_2 \quad (2)$$

$$N_4^{\oplus} + H_2O \rightarrow 2\,N_2 + H_2O^{\oplus} \quad (3)$$

$$H_2O^{\oplus} + H_2O \rightarrow H_3O^{\oplus} + OH \quad (4)$$

$$H_3O^{\oplus} + H_2O + N_2 \rightarrow (H_2O)_2H^{\oplus} + N_2 \quad (5)$$

$$(H_2O)_2H^{\oplus} + H_2O + N_2 \rightarrow (H_2O)_3H^{\oplus} + N_2 \quad (6)$$

$$(H_2O)_3H^{\oplus} + H_2O + N_2 \rightarrow (H_2O)_4H^{\oplus} + N_2 \quad (7)$$

The degree of hydration is affected by the concentration of water in the drift gas and the temperature of the system.

The hypothesis for the formation of the nitrosyl (nitrosium) ion is based on reactions known to occur in the upper atmosphere, as described in 1970 and 1972 by *Volker A. Mohnen* (State University of New York at Albany). The hydroxyl radical produced in reaction (4) initiates the reactions leading to the formation of the nitrosyl ion:

$$N_2^{\oplus} + OH \rightarrow OH^{\oplus} + N_2 \quad (8)$$

$$OH^{\oplus} + H_2O \rightarrow H_3O^{\oplus} + O \quad (9)$$

$$N_2^{\oplus} + O \rightarrow NO^{\oplus} + N \quad (10)$$

$$NO^{\oplus} + n\,H_2O + N_2 \rightarrow (H_2O)_nNO^{\oplus} + N_2 \quad (11)$$

where n = 1 or 2.

The ammonium ion is believed to originate from a small amount of outside air that may contaminate the drift tube. These background ions formed in the nitrogen drift gas are referred to as *reactant ions.* They are always present in the spectrometer and their function is similar to the reactant gas in *chemical ionization mass spectrometry* (CI-MS). A typical ion mobility spectrum containing the three reactant ions is shown in Fig. 2.

If a neutral analyte, B, entering the ion source has a greater gas-phase basicity than water, the analyte will become protonated through an ion-molecule reaction:

$$(H_2O)_nH^{\oplus} + B \rightarrow BH^{\oplus} + n\,H_2O \quad (12)$$

The analyte ion is referred to as a *product ion.* Most organic functional groups – including alkenes, alcohols, ketones, carboxylic acids, esters, thiols, sulfides, nitriles, and amines – will be protonated in the presence of the oxonium (hydronium) ion. Tables of gas-phase basicities are available which can be used to predict the relative sensitivity of the spectrometer to a certain compound. A compilation published 1977 by *Paul Kebarle* (University of Alberta in Edmonton, Canada) is especially recommended.

In addition to the hydronium ion, the other reactant ions also undergo ion-molecule reactions. The nitrosium ion undergoes electrophilic addition to form pos-

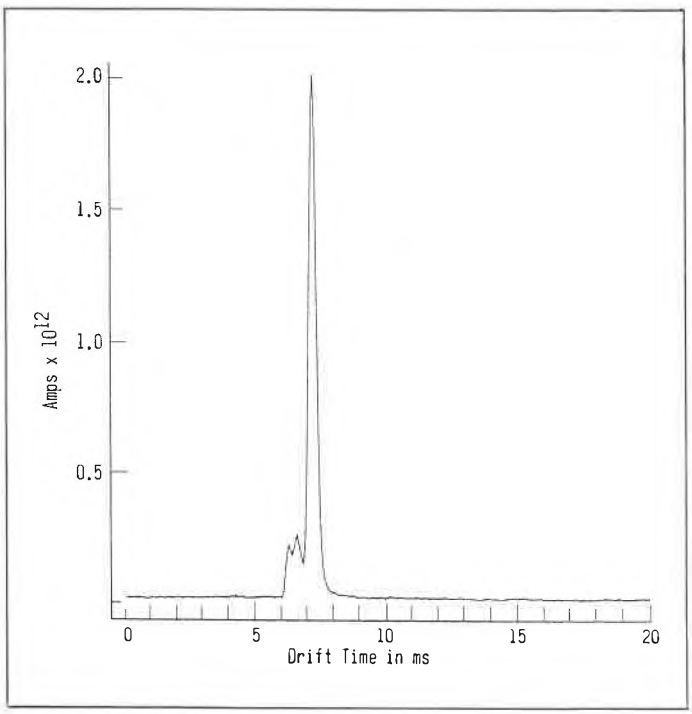


Fig. 2. Ion mobility spectrum of reactant ions. The ions were formed by a ^{63}Ni ionization source in nitrogen drift gas. The identities of A, B, and C are $(H_2O)_xNH_4^{\oplus}$, $(H_2O)_yNO^{\oplus}$, and $(H_2O)_zH^{\oplus}$, respectively, where x, y, and z = 0, 1, 2, 3. The degree of hydration depends on the temperature of the drift tube (with permission from M. A. Baim, R. L. Eatherton, H. H. Hill Jr., Anal. Chem. 55 (1983) 1761).

itively charged adducts. The ammonium ion reacts with compounds with similar or greater basicities than ammonia by a mechanism shown in Equation (13).

$$(H_2O)_nNH_4^{\oplus} + A \rightarrow AH^{\ominus} + NH_3 + n\,H_2O \quad (13)$$

In this mode, with a nitrogen drift gas and positive electric field to extract positively charged ions, the response of the IMS is nearly universal for organic compounds.

When the polarity of the drift tube is reversed, positive ions are neutralized at the repeller and negative ions are extractred into the drift region. In high-purity nitrogen the primary negative charge carriers are the thermal electrons from the ^{63}Ni source. The thermal electrons react only with compounds that have a high electron affinity, such as halogenated or highly oxygenated compounds. The selective response of the negative mode of IMS is therefore similar to an ECD. Product ions of analytes may be formed either by an associative electron capture or a dissociative electron capture. The reactions are shown respectively in Equations (14) and (15).

$$e^{\ominus} + AB \rightarrow AB^{\ominus} \quad (14)$$

$$e^{\ominus} + AB \rightarrow A + B^{\ominus} \quad (15)$$

If air is substituted as the drift gas, a reactant ion, $(H_2O)_nO_2^{\ominus}$, is formed by ion-molecule reactions between the thermal electrons and the oxygen in the drift gas. In general, $n = 0, 1, 2, 3$. At temperatures above 200 °C, n assumes a value of zero. Analyte compounds undergo the same associative and dissociative electron capture reactions with this reactant ion as shown for the thermal electron.

The choice of drift gas can be used to alter the ion chemistry so that the detector is more sensitive or selective for certain types of compounds. Adding a small amount of ammonia to the drift gas will make the positive mode selective for nitrogen-containing compounds, such as amines, diamines, pyridines, and anilines. *C.J. Proctor* and *J.F.J. Todd* (University of Kent in Canterbury, UK) and *G.E. Spangler, D.N. Campbell,* and *J.P. Carrico* (Army Mobile Equipment Research and Development Center in Fort Belvoir, Virginia) added chloride and acetone, respectively, to enhance the detection of negative ions.

A fairly typical calibration curve, in this case for the methyl ester derivative of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is shown in Fig. 3. The most important characteristics of the curve are the low detection limit, the narrow linear range, and the decrease of the response as the amount injected is increased. In this case the detection limit is approximately 6 pg. The linear range of the curve is approximately two orders of magnitude. As the amount of sample is increased to about 600 pg the response decreases dramatically. This is because there are fewer reactant ions available. At high sample concentrations the reactant ions are depleted, and there is, essentially, no increased response to increased sample amounts. This type of calibration curve is typical of secondary ionization mechanism detectors such as ECD and IMS.

A second type of ionization source which has been successfully used with IMS is photoionization. When a compound is irradiated with UV light, ionization occurs if the ionization potential of the compound is less than or equal to the photon energy.

$$R + h\nu \rightarrow R^{\oplus} + e^{\ominus} \quad (16)$$

Response characteristics of the photoionization detector (PID) used in GC for selective detection or aromatics and other unsaturated organics have been reviewed by several authors, such as *J. Sevcik* and *S. Krysl*, Charles University in Prague, Csechoslovakia (1973), *A.N. Freedman*, Central Electricity Research Laboratories in Leatherhead, Surrey, UK (1980), and *G.I. Senum*, Brookhaven National Laboratory in Upton, New York (1981). The same general process occurs in photoionization-IMS, except, the positive ions are directed into the IMS to be separated prior to detection. This type of ionization process has two advantages. First, it is a primary ionization process, therefore its linear range is not limited by reactant ion concentration. Linearity over five orders of magnitude has been demonstrated 1987 by *R.L. Eatherton* (Washington State University in Pullman). Second, ion mobility spectra created via photoionization contain no reactant ions. This is shown in Fig. 4. The entire mobility spectrum from 0 to 25 ms can be used for monitoring product ions. Fig. 4 also compares ion mobility spectra after ionization by ^{63}Ni and photoionization. In this case the photoionization resulted in a much simpler spectrum, containing only one product ion. The disadvantage is that this ionization process is highly specific for aromatic and unsaturated hydrocarbons.

Lasers have also been used as an ionization source for IMS. Selective ionization is sometimes possible using a tunable Nd:YAG pumped laser system, as demonstrated by *D.M. Lubman* and *M.N. Kronick* (Quanta Ray Inc., Mountain View, California, now University of Michigan in Ann Arbor). Fig. 5 illustrates the selective ionization of *p*-xylene and *N*-methylaniline. If a laser source is tuned to an excited electronic energy state of an analyte molecule a multiphoton ionization process occurs. An ArF excimer laser operating at $\lambda = 194$ nm was used by the same researchers as a general ionization source, capable of ionizing the vast majority of organic compounds. At the power levels required to ionize the organic molecules, stable atmospheric gases such as O_2, N_2, and CO_2 were not ionized.

The theory of ion mobilities has been presented in a book by *Earle W. McDaniel* and *Edward A. Mason* (Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, and Brown University in Providence, Rhode Island, respectively) in 1973 and reviewed with emphasis on IMS by *Henry E. Revercomb* and *Edward A. Mason* (Brown University) in 1975, as well as *Timothy W. Carr* (Rensselaer Polytechnic Institute in Troy, New Jersey) in 1982. As ions drift down the tube they are constantly accelerated by the electric field and decelerated by collisions with the drift gas. After the first few collisions a steady state is reached, and there is no net

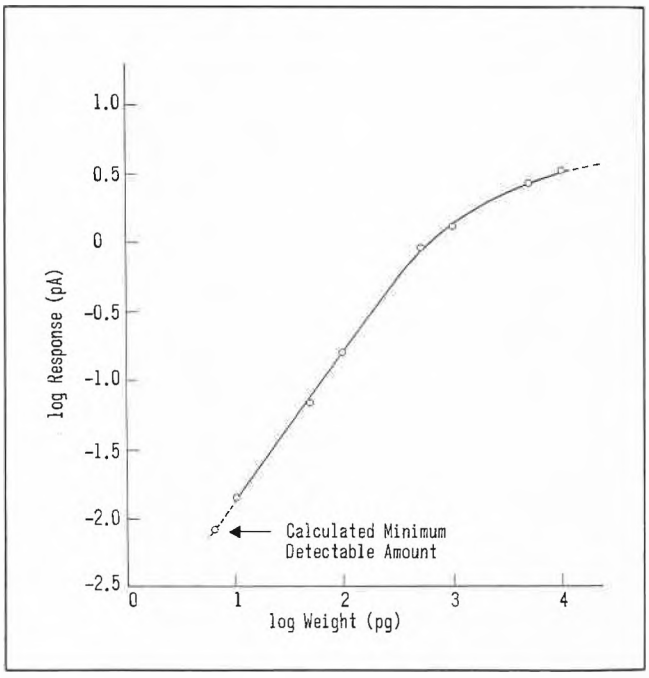


Fig. 3. Calibration curve for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid methyl ester (2,4-D methyl ester). ^{63}Ni ionization source; the sample was introduced by GC (with permission from M.A. Baim, H.H. Hill Jr., J. Chromatogr. 279 (1983) 631).

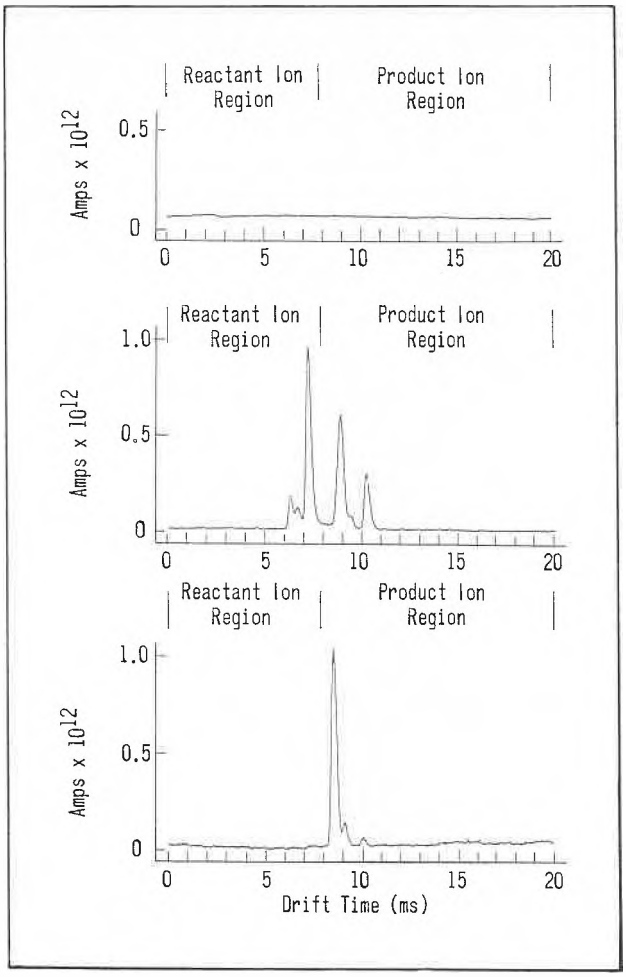


Fig. 4. Comparison of ion mobility spectra using ^{63}Ni and photo-ionization: a) Photoionization with no organic sample present in the detector; b) drift spectrum for naphthalene, ^{63}Ni ionization; c) drift spectrum for naphthalene, photoionization (with permission from M. A. Baim, R. L. Eatherton, H. H. Hill Jr., Anal. Chem. 55 (1983) 1761).

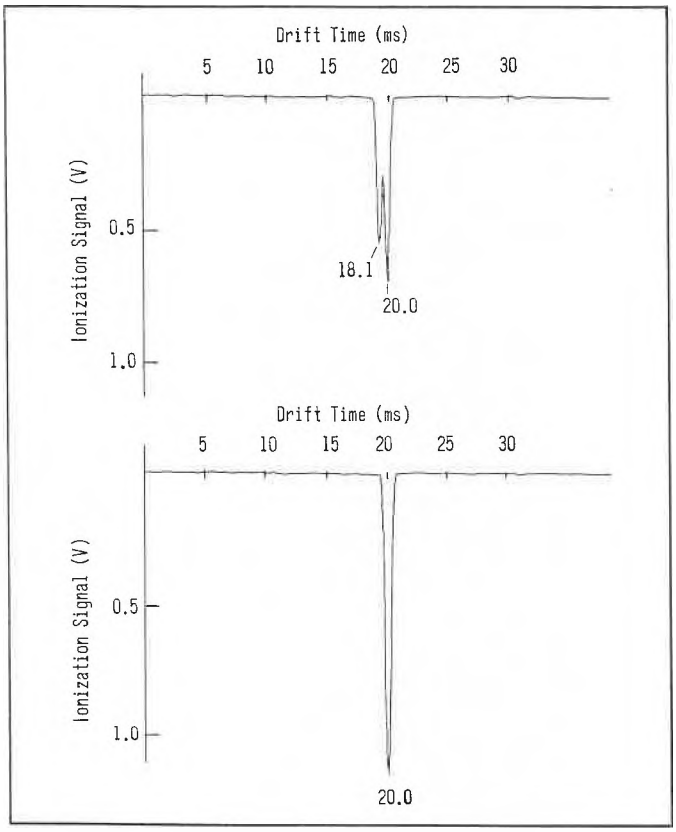


Fig. 5. Ion mobility spectrometry of a mixture of p-xylene and N-methylaniline with a laser ionization source: a) Ionization wavelength: 266 nm, product ions are seen for both compounds; b) ionization wavelength: 310 nm, the ionization process is selective for N-methylaniline (with permission from D. M. Lubman, M. N. Kronick, Anal. Chem. 55 (1983) 867).

acceleration of the ions. The ions drift at a constant average velocity. This average velocity, v_d (cm/s), is proportional to the electric field, E (V/cm):

$$v_d = K \cdot E \tag{17}$$

The term v_d may be calculated by measuring an ion drift time, t_d (s), over a known distance, d (cm):

$$v_d = d/t_d \tag{18}$$

The mobility of an ion, i.e. its ability to drift in an electric field, may be calculated from

$$K = d/(t_d \cdot E) \tag{19}$$

Under conditions of low field ($E < 500$ V/cm) this value remains constant, K is independent of the electric field. Under conditions of high field the ion is not completely decelerated by collisions with the drift gas and K is no longer independent of the field.

The mobility of an ion is dependent on the charge, reduced mass of the ion, and the collisional cross section of the ion. This dependence is included in the fundamental equation of *Edward A. Mason* and *Homer W. Schamp, Jr.* (Brown University) for ion mobility:

$$K = \left(\frac{3 \cdot q}{16 \cdot N}\right)\left(\frac{2 \cdot \pi}{k \cdot T}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{m+M}{m \cdot M}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1+\alpha}{\Omega_0}\right) \tag{20}$$

Equation (20) gives the dependence of the mobility on

1) the number density of the drift gas in molecules per cm^3 (N);
2) the masses of the ion and the neutral drift gas in grams per mol (m and M, respectively);
3) the temperature (T);
4) the diffusion collision cross section (Ω_0).

In the equation k represents the Boltzmann constant in cgs units and q represents the fundamental unit of charge. For large ions ($1/M \gg 1/m$) the reduced mass term goes to $1/M$, which is a constant. For these ions mobility is primarily dependent on charge, q, and shape, Ω_0.

While the mass, charge, and size of the ion are intrinsic properties of the product ion, the number density of the drift gas is dependent on conditions in the drift tube. To compare ion mobilities under equivalent conditions of number density, the mobility must be corrected for temperature and pressure differences. A value known as the reduced mobility, K_0, is calculated from Equation (21).

$$K_0 = (d/t_d \cdot E) \cdot (273.16/T) \cdot (P/760) \tag{21}$$

where T is the temperature of the drift tube in Kelvin, and P is the pressure inside the drift tube in mmHg. This mobility value may now be compared under differing con-

ditions of electric field, temperature, and pressure of the drift tube. In 1986, *Chris S. Shumate, Robert H. St. Louis* and *Herbert H. Hill, Jr.* (Washington State University in Pullman) listed the mobility values for over a hundred compounds.

The width of the ion cloud as it moves through the drift region, and the resolution of the instrument, is a function of four factors:

1) the initial width of the ion pulse;
2) the diffusion of the ions in the drift gas;
3) the mutual repulsion of ions;
4) the reactions of the ions in the drift tube.

The last two factors make only a minor contribution so a resolution equation may be expressed as:

$$W^2 = W_0^2 + W_d^2 \quad (22)$$

where W is the width of the ion pulse, W_0 is the initial pulse width due to the entrance gate pulse, and W_d is the contribution of diffusional broadening. The diffusional broadening may be expressed theoretically so that the resolution of an ion mobility spectrum may be calculated from the substitution of Equation (23) into Equation (24):

$$W_d = (44.2 \cdot k \cdot T/q \cdot E \cdot L)^{1/2} \cdot t \quad (23)$$

$$R = t/2(W_0^2 + 44.2 \cdot k \cdot T \cdot t^2/q \cdot E \cdot L)^{1/2} \quad (24)$$

where k is the Boltzmann constant, T is the absolute temperature, t is the drift time of the ion, q is the fundamental unit of charge, E is the electric field gradient, L is the length of the drift tube, and R is the resolution of the mobility spectrometer.

If the contribution of the entrance gate pulse is much greater than the contribution due to diffusional broadening ($W_O \gg W_d$), then the resolution may be expressed as:

$$R = (q \cdot E \cdot L/44 \cdot k \cdot T)^{1/2} \quad (25)$$

In practice, the resolution is calculated from the ion mobility spectrum. The resolution of an ion mobility spectrum may be calculated from Equation (26):

$$R = t_d/2 \cdot W_{1/2} \quad (26)$$

where t_d is the drift time of the ion in seconds and $W_{1/2}$ is the width of the peak at one-half its height. Calculated resolution values for ion mobility spectrometry are usually in the range of 5 to 20.

There are at least three distinct methods of collecting ion mobility spectra:
- signal averaging,
- scanning second gate method,
- ion mobility interferometry.

The principles of the three methods are briefly presented in this overview, but the theory, practice, relative merits of these methods are covered in much greater detail in a number of excellent reviews, e.g. by *F. W. Karasek* (1974) and *G. E. Spangler* and *M. J. Cohen* (1984). In Table 2 the techniques are compared in respect to sensitivity, response time, and scan time.

Signal averaging (SA) is the simplest in concept. In this method the entrance gate is opened, the ions separate in the drift region, and are collected as an arrival time spectrum. While the operation of the gate is easy, the collection of the spectra places strict requirements on the equipment used. Collection of real time spectra of the ions requires a fast electrometer and a digital storage oscilloscope. If only a single spectrum is collected, it may be impossible to distinguish small ion peaks from the background noise. To improve the signal to noise ratio (S/N) it is necessary to average several scans. The improvement of S/N is proportional to the square root of the number of scans averaged. The use of microcomputers that can simulate a digital storage oscilloscope and manipulate the data has made this type of equipment relatively inexpensive and easy to use. The signal averaging method also requires a passive gate assembly to capacitatively decouple the collector from the ion clouds. Without this electrostatic screen the approach of the ion cloud causes a Coulombic interaction in the collector which in turn creates a small current and increases the width of the ion peaks. The resolution of the IMS is dependent on the quality of the passive gate, and the assembly of the passive gate/collector can be difficult. The biggest advantage of this method is that a spectrum may be collected in as fast 20 ms. Because the data can be collected so rapidly, repetitive scans can be monitored by computer software to monitor the intensity of certain windows in the drift spectrum.

In the *scanning second gate* method (SSG) a second gate, the exit gate, is placed between the entrance gate and the collector. In this case, the distance from the entrance to the exit gate becomes the drift length. As before the entrance gate is pulsed open for a brief period of time, 0.2 ms for example, to allow a plug of ions into the drift region where they are separated. After a suitable delay, 20 ms for example, the exit gate is pulsed open to sample a small interval of the drift spectrum. Only ions with drift times that correspond to the delay between the opening of the two gates will pass through the exit gate and cause a signal at the collector. This process is repeated for several openings of the entrance gate, then the delay time is incremented and a longer drift time is sampled. By scanning the delay between the opening of the entrance gate and the opening of the exit gate from a short drift time to the full range the operator desires it is possible to create an ion mobility spectrum. The total time necessary for the scan determines the signal to noise ratio. The longer the scan time the higher is the S/N. Scans may take up to several minutes to collect. This method does not require a fast electrometer or a passive gate. Data from the scans may be collected on a chart recorder or with a boxcar integrator.

Ion mobility interferometry (IMI) is also a two-gate method, but rather than delay the exit gate relative to the entrance gate, both gates are opened and closed simultaneously. The frequency of the opening and closing of the gate, ν, is swept through a given range. As the frequency range is scanned an interference pattern is created at the collector. Only those ions whose drift times correspond to 0, $1/\nu$, $2/\nu$, $3/\nu$, etc. create maxima at the collector. Only ions whose drift times correspond to $1/2\nu$, $3/2\nu$, $5/2\nu$, etc. create minima at the collector. The addition of the interference patterns of all the ions creates a mobility interferogram. The ion mobility spectrum may then be recovered by a fast Fourier transform (FT) algorithm. The gate correlation functions and the equations for the FT were described by *F. J. Knorr, R. L. Eatherton, W. F. Siems, and H. H. Hill, Jr.* (Washington State University in Pullman). An example of ion mobility interferometry is shown in Fig. 6. In Fig. 6a the ion mobility interferogram has been collected by scanning the frequency of the gate pulses from 20 Hz to 20.020 kHz. The spectrum recovered from this scan is shown in Fig. 6b.

After the theoretical and instrumental aspects we turn to the more practical side of IMS. A growing awareness of the risks of exposure to airborne chemicals has created a need for analytical systems which continuously *monitor* the air quality of potentially dangerous environments. Ideally, such a system should identify harmful chemicals, determine their levels, and signal the presence of these chemicals. Because ambient air is a complex sample medium and the behavior of hazardous chemicals varies greatly, no single system is suitable for all applications. Instead, each

Table 2. Comparison of techniques in IMS (taken from Ph.D. thesis R. L. Eatherton (1984), Washington State University in Pullman).

Scanning Technique	Amplifier Sensitivity[1])	Amplifier Response Time[2])	Minimum Scan Time[5])
Signal Averaging	1×10^{-10}	0.1 ms	10 s[3])
Scanning Second Gate	1×10^{-12}	100 ms	2 min
Mobility Interferometry	3×10^{-10}	100 ms	4 s[4])

[1]) In V/A.
[2]) Time for electrometer to swing from 10% to 90% of its full scale output.
[3]) Fifty 20 ms spectra averaged together.
[4]) Time to collect the interferogram only.
[5]) 20 ms spectrum.

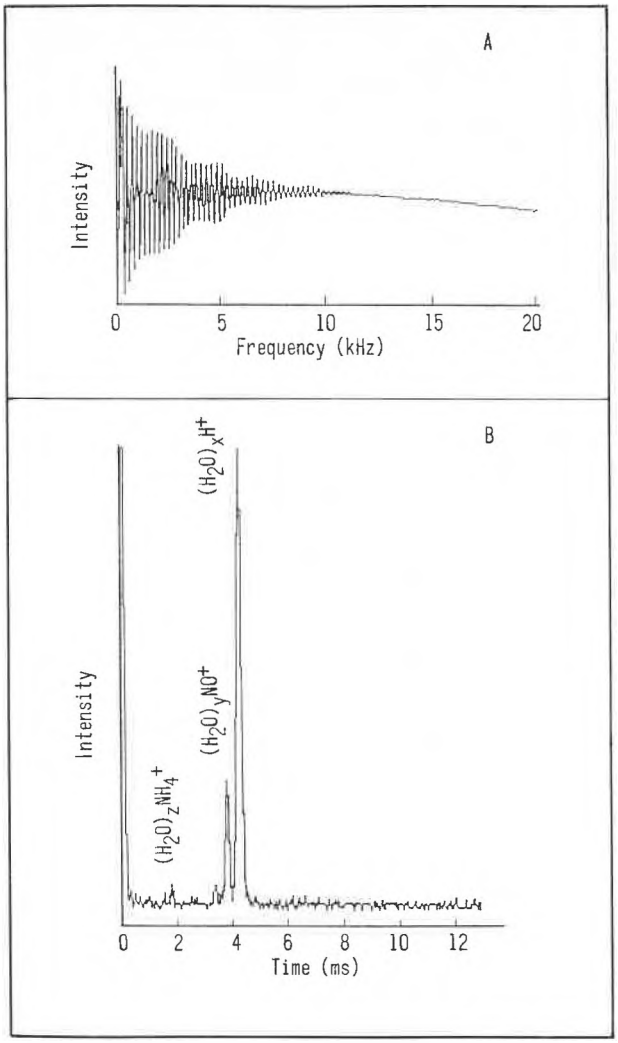


Fig. 6. Fourier transform ion mobility spectrometry (FT-IMS): a) ion mobility interferogram of captured ions; b) drift spectrum of reactant ions, recovered from Fig. 6a via a fast Fourier transform (with permission from R. H. St. Louis, W. F. Siems, H. H. Hill Jr., LC-GC 6 (1988) 810).

individual problem must be evaluated case-by-case, and an analytical method chosen on the basis of suitability to the particular problem. Methods, such as MS, GC, and infra-red (IR) spectroscopy have been successfully adapted to air-monitoring applications.

The sensitivity, selectivity, and flexibility of IMS make it a system worth considering for many air-monitoring applications. Because of its high sensitivity, there is no need for a long sampling period. Air quality may be monitored continuously, which allows for real-time alarm capability. The IMS possesses a high degree of selectivity. The mode of operation, ionization chemistry, and selective monitoring of portions of the drift spectrum may all be used to increase selectivity for a particular compound or class of compounds. The resolution of the IMS is adequate, in a monitoring situation, to eliminate potential interferences. Monitor systems based on IMS have been used for the detection of explosives, chemical warfare agents, drugs of abuse, and environmental toxins and carcinogens.

The disadvantages of IMS are the nonlinearity of response and the variation of response with background gas composition. The latter disadvantage is particularly important in ambient air monitoring where the background gas composition is rarely stable.

DuPont Corporation, Wilmington, Delaware, has developed an integrated air-monitoring system featuring IMS. The system includes remote sampling capability of up to 12 different locations, detection and quantitation of several compounds of interest by IMS, and computer control. The variation of response with background composition is compensated by calibrating the instrument before each determination. In practice each IMS measurement is accompanied by a second measurement of the sample which includes a small amount of a calibrant gas. The concentration of analyte in a sample, $C(\mathrm{A})$, may be calculated from the sample response, $I(\mathrm{A})$, the amount of calibrant, $\mathrm{d}C(\mathrm{A})$, and the change in response with the addition of the calibrant, $\mathrm{d}I(\mathrm{A})$.

$$C(\mathrm{A}) = [I(\mathrm{A})/\mathrm{d}I(\mathrm{A})] \cdot [\mathrm{d}C(\mathrm{A})] \qquad (27)$$

This method is referred to as *trace-addition* and is similar to the concept of *standard addition*. A major advantage of this method is that it does not require specific knowledge of the background composition and reaction kinetics. A second advantage is that the trace-addition method eliminates the need for relying on a single drift time or mobility value to identify a given ion in the drift time spectrum. Examination of a difference spectrum for the sample and the sample-plus-calibrant gas provides an accurate means of determine the drift time of the ion of interest in any background gas.

Another interesting application of IMS is the development of small hand-held detectors for hazardous airborne chemicals. A good example is the *Airborne Vapor Monitor* (AVM) available from Graseby Ionics (Waterford Hertshire, England). These monitors are completely self-contained, feature a ^{63}Ni ionization source, a recirculating drift gas supply, and a membrane inlet system. In general, they are programmed by the manufacturer for the detection of a specific chemical. A schematic of the system is shown in Fig. 7. A *membrane inlet system*, which is a semipermeable membrane, usually dimethylsilicone, allows selective permeation of organic species, and prevents contaminants, such as water vapor and ammonia, from interfering with the ionization chemistry. While the membrane inlet system does eliminate contaminants, it can increase detection limits. A detection limit of approximately 500 ppt in ambient air has been reported by *G. E. Spangler, J. P. Carrico,* and *D. N. Campbell* in 1984 for 2,4,6-trinitrotoluene using IMS with a membrane inlet system.

The IMS may also be used as an *analytical spectrometer*, the drift time data and mobility data are used as parameters for identification. The advantages of IMS for this type of work are sensitivity, speed, and relative ease of sample preparation. The chief disadvantage, however, is the low resolution of IMS which makes it unsuitable as an identification method. In certain applications, however, where speed is essential and sample preparation must be kept to a minimum the ion mobility spectrometer can provide adequate resolution for a preliminary identification. One such application is rapid screening emergency room patients suspected to drug overdose. An example from the work of *Andre A. Lawrence* (National Aeronautic Establishment, National Research Council in Ottawa, Ontario, Canada) is shown in Fig. 8. It demonstrates the detection and identification of doxepin, a tricyclic antidepressant. The sample was taken from a skin swab of the hand of a semi-consious patient known to be suffering from a doxepin overdose. The presence of the drug on the patients hand was rapidly determined using IMS. A serum screen was positive for doxepin. Similar research is currently underway to test the applicability of this method for other drugs of abuse such as benzodiazepinones and opiates. This example demonstrates that for certain, well-

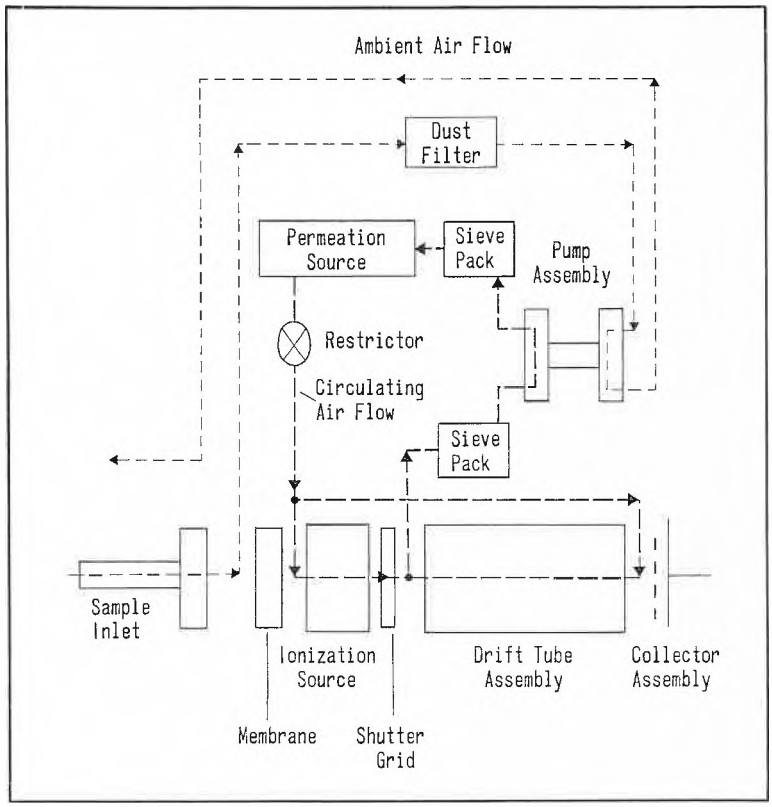


Fig. 7. Schematic diagram of a membrane inlet system for ambient air sampling. The lighter dashed line shows the flow pattern for clean air used as the drift gas. This drawing is based on the system used by Graseby Analytics.

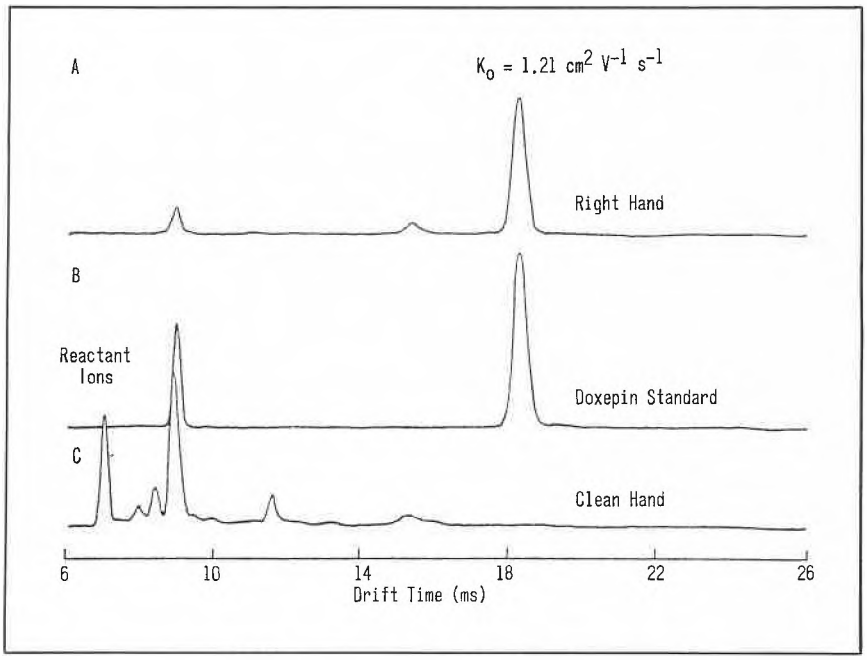


Fig. 8. IMS of doxepin, taken from a skin swab of the hand of a patient suffering from a doxepin overdose.

defined applications the IMS can be used for compound identification. However, in most cases the complexity of the sample will require prior separation steps and additional information.

The high sensitivity of IMS made interface to GC a natural extension of the technique. Several researchers attempted *ion mobility detection* (IMD) after GC with limited success. The sensitivity of the method is so great that residual solvent, unseparated components, and column bleed may complicate or eliminate response. In addition, the ionization cell volumes of the early instruments were so large that diffusion and adsorption effects caused serious loss of sensitivity and chromatographic resolution.

Changes in the design of the IMD 1984 introduced by *Michael A. Baim* and *Herbert H. Hill, Jr.* (Washington State University in Pullman) led to the concept of unidirectional flow and reduced the size of the ionization region. The result of these changes was the elimination of excessive tailing and complex spectra often seen in previous designs. A schematic of an ion mobility spectrometer designed for use as a chromatographic detector is shown in Fig. 9. This particular design includes an exit gate. Spectra are collected by Fourier transform IMS (FT-IMS), and chromatographic detection is accomplished by using the second gate to select drift time windows. The use of capillary columns for GC has eliminated the problems associated with column bleed and solvent overload. In recent years, IMD has also been applied to supercritical fluid chromatography (SFC) and liquid chromatography (LC).

Chromatographic detection is possible by rapidly repeating individual scans. Although the scans actually represent individual data points captured several times a second, if the electrometer used is slow, the information will appear to be a continuous current. This method of detection is referred to as *continuous mobility monitoring* (CMM). It is analoguous to *selected ion monitoring* (SIM) by MS. It is possible to monitor only selected parts of the spectra, either by monitoring in the software in single-gate instruments or by selective gating in dual-gate instruments, to tune the selectivity of the detector. In theory, the selectivity may range from nearly universal to specific for a single compound. One additional method of non-selective detection that should be pointed out is known as *reactant ion depletion*. In this method a narrow window including the reactant ions is monitored. Whenever an analyte enters the detector reactant ions are depleted and a decrease in current is seen within the selective window. This accounts for the characteristic inverted appearance of the chromatograms.

The selective detection capabilities of the instrument are demonstrated in Fig. 10 and 11. Fig. 10 is a GC separation of a sample of unleaded gasoline. In this case the detector was programmed to monitor drift times between 5 and 25 ms. Fig. 11 shows selective detection of the sample. In Fig. 11a the detector has been tuned to monitor drift times between 6.15 and 6.55 ms, which includes the product ion or naphthalene. In Fig. 11b the detector has been tuned to monitor drift times between 6.55 and 6.90 ms, a drift window which includes the product ions of 1-methylnaphthalene and 2-methylnaphthalene.

A second example is shown in Fig. 12. The different chromatograms demonstrate the selective detection of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). An extracted soil sample was separated by GC with flame ionization detection (FID), ECD, and IMD. In the first chromatogram it is difficult to identify the FID peak corresponding to the 2,4-D methyl ester. In the second chromatogram the 2,4-D methyl ester is well separated from all the other peaks, but several other compounds

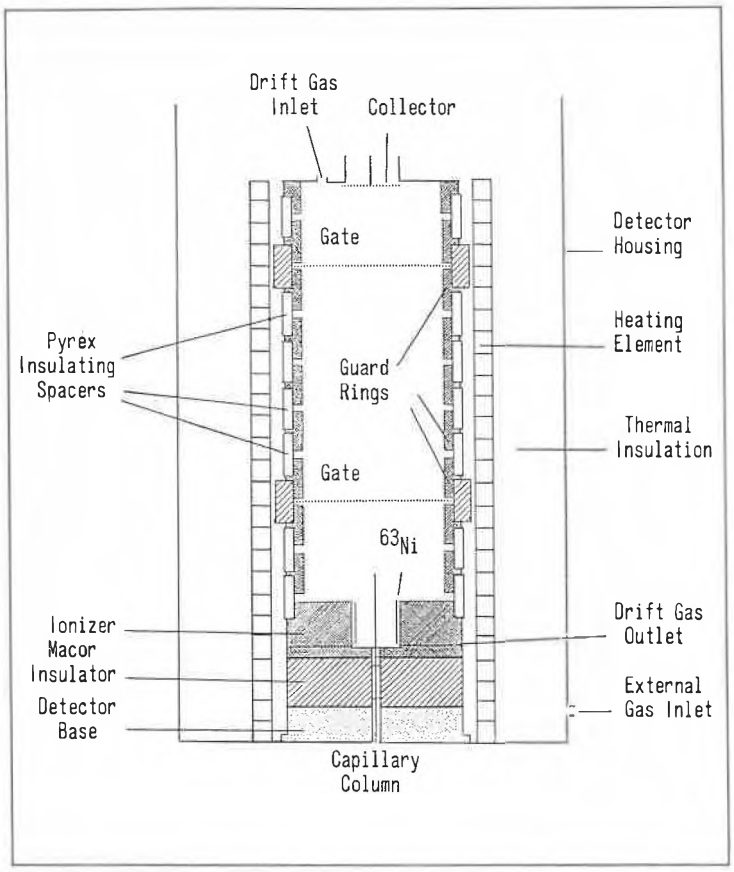


Fig. 9. Ion mobility detection for capillary GC. A: detector base; B: macor insulator; C: drift gas outlet; D: high voltage; E: ^{63}Ni foil; F: capillary column; G: entrance gate; H: exit gate; I: collector; K: drift gas inlet (with permission from R. H. St. Louis, W. F. Siems, H. H. Hill Jr., LC-GC 6 (1988) 810).

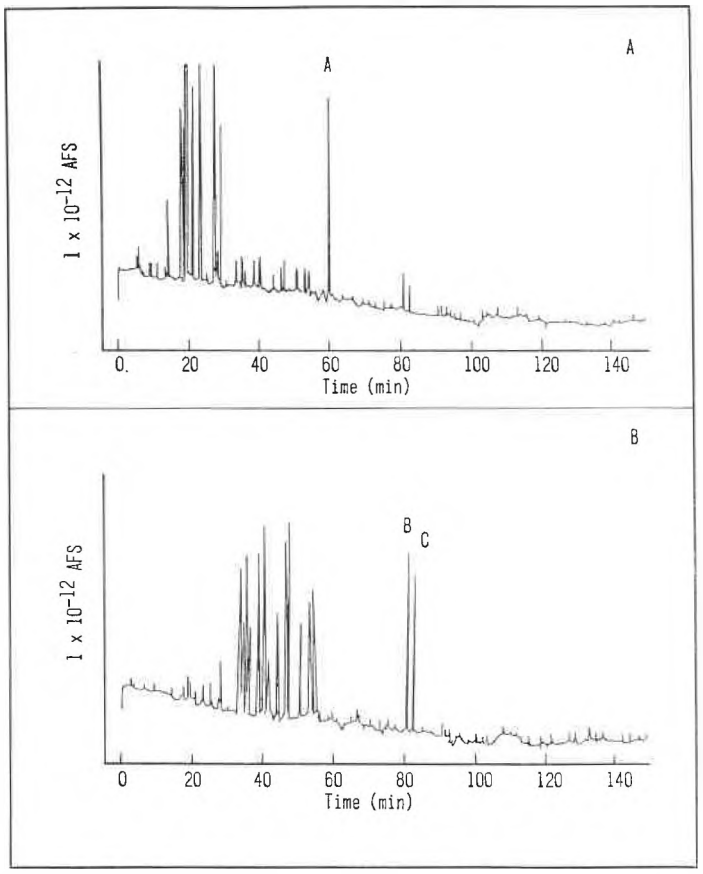


Fig. 11. Gas chromatogram of super unleaded gasoline. Ion mobility detection, selective positive-ion mode. The detector was tuned to monitor drift times (a) between 6.15 and 6.50 ms, (b) between 6.55 and 6.90 ms. Peaks: A: naphthalene; B: 2-methylnaphthalene; C: 1-methylnaphthalene (with permission from R. H. St. Louis, W. F. Siems, H. H. Hill Jr., LC-GC 6 (1988) 810).

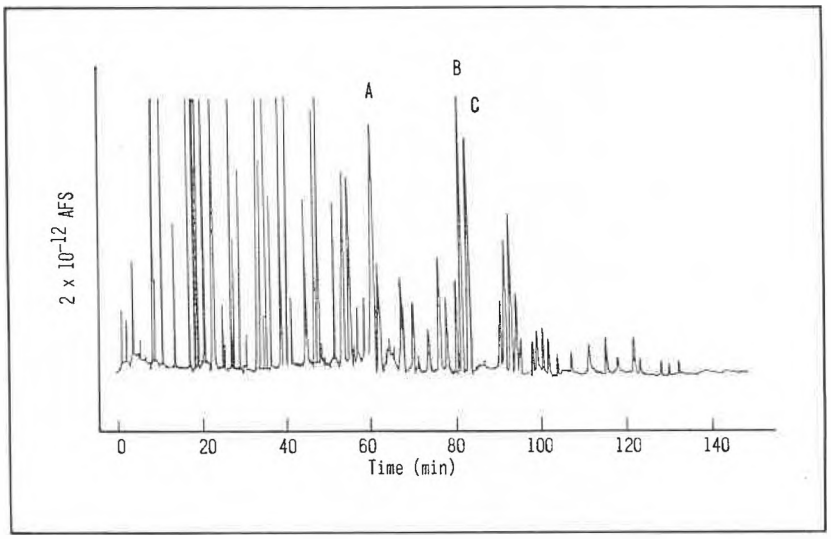


Fig. 10. Gas chromatogram of super unleaded gasoline. Ion mobility detection, non-selective positive-ion mode. The detector was tuned to monitor drift times between 5.40 and 24.6 ms. Peaks: A: naphthalene; B: 2-methylnaphthalene; C: 1-methylnaphthalene (with permission from R. H. St. Louis, W. F. Siems, H. H. Hill Jr., LC-GC 6 (1988) 810).

are also detected by the ECD. If the sample matrix had been much more complex, it might have been difficult to identify and quantify the peak corresponding to the 2,4-D methyl ester. The third chromatogram demonstrates selective detection using IMD. Only the peak corresponding to the 2,4-D methyl ester is detected.

The IMD can also be used as a drift spectrometer. Spectra can be captured during a chromatographic run. Both the signal averaging method and FT-IMS are rapid enough to capture a complete drift spectrum from a chromatographic peak. The drift times and reduced mobilities of the analytes can be used as an aid in identification. Although the resolution of the instrument is too low to permit compound identification based on mobility alone, the combination of mobility data and retention time data can be used to provide additional assurance. Fig. 13 shows product ion spectra for selected oligomers of a Triton X-100 polymer mixture. These spectra were captured on-the-fly during chromatography of the polymer mixture. While SCF peaks are generally broader than GC peaks allowing more time for the capture of spectra the same capability has been demonstrated for GC by *Randy L. Eatherton* in his Ph. D. thesis.

Although IMS would seem inherently limited to gas phase samples an *electrospray interface* recently developed by *Chris B. Shumate* and *Herbert H. Hill, Jr.* (Washington State University in Pullman) showed promise for the introduction of analytes dissolved in a liquid. In this new system IMS was proceeded by a high-resolution separation so that only a single species was present in the detector at one time. The liquid stream passed through an electrospray interface using a needle which nebulized the liquid and ionized both the carrier and the analyte. Since the electrospray needle was operated above the breakdown potential a corona discharge was observed and the process was termed *coronaspray*. Fig. 14 shows the IMS captured from this system for a liquid carrier (methanol/water) containing methyl

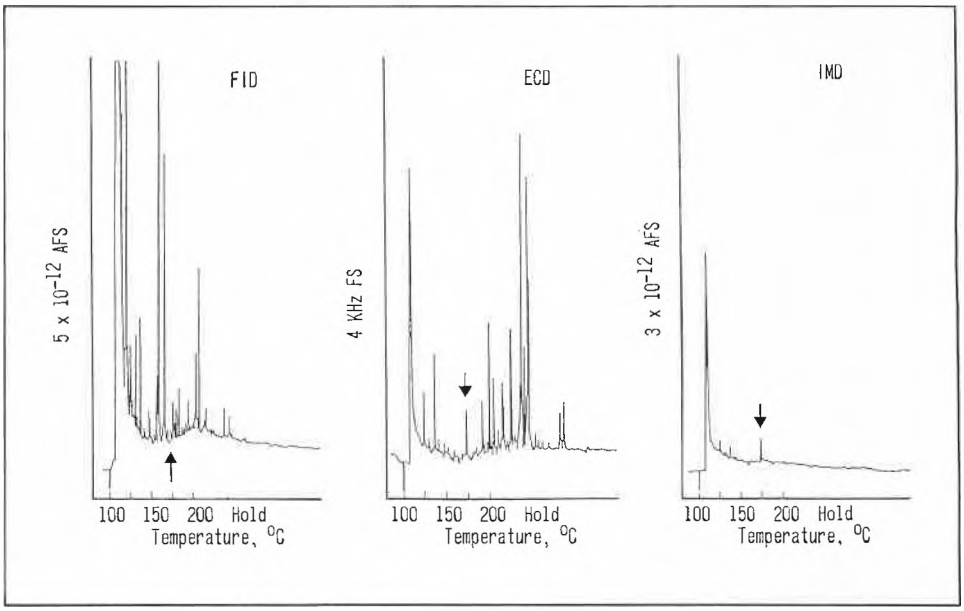


Fig. 12. Comparison of flame ionization detector (FID), electron capture detector (ECD), and ion mobility detector (IMD) response to a typical soil sample collected at Walla Walla, Washington. The arrow denotes the retention time of 2,4-D methyl ester; concentration of 2,4-D in the original soil: 235 ppb (with permission from M. A. Baim, H. H. Hill Jr., J. Chromatogr. 279 (1983) 631).

paraben, butyl paraben, and a mixture of the two. Spectra have also been captured for erythromycin.

In conclusion, IMS is a simple, sensitive instrumental technique for the detection of organic trace compounds. Although IMS is not well known by analysts, it continues to attract interest because it has several advantages. Among them are the sensitivity, allowing detection of certain compounds in the trace and ultratrace, i.e. ppm and ppb range, respectively, and its extraordinary speed, simplicity, and flexibility. A complete spectrum may be gathered in as little as 20 ms and there is no vacuum required, so that the instrument may be designed in a package suitable for field analysis and military applications. The sensitivity and selectivity of an IMS instrument may be altered by changing its operational parameters.

Mark A. Morrissey
H. Michael Widmer

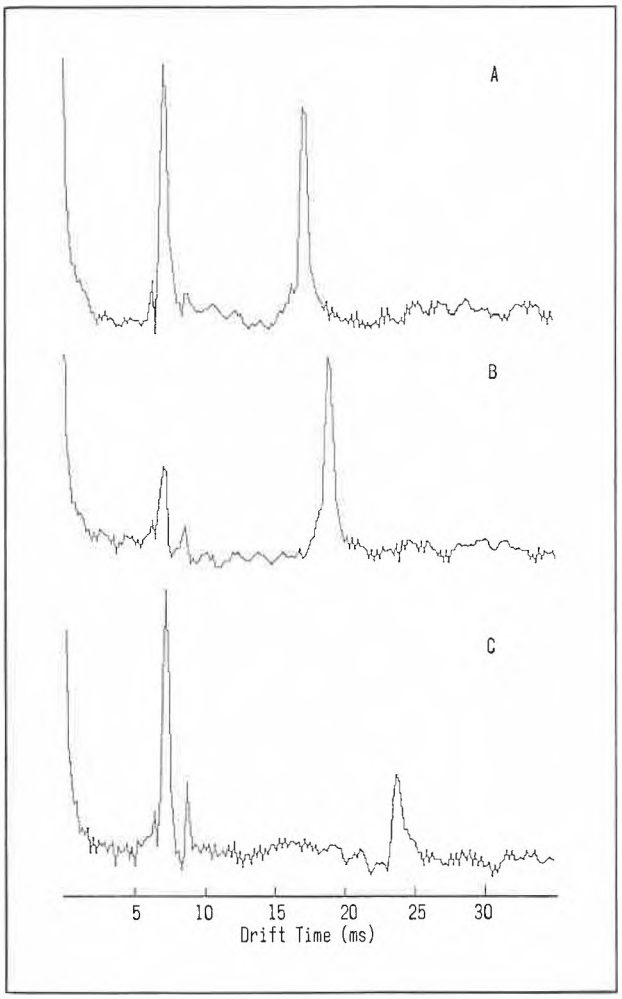


Fig. 13. Ion mobility spectra of individual Triton X-100 oligomers captured during the separation of a Triton X-100 mixture. The peak intensities of the product ions correspond to 24.0, 19.2, and 17.4 ms for C, B, A, respectively (with permission from R. L. Eatherton, M. A. Morrissey, W. F. Siems, H. H. Hill Jr., J. High Resolut. Chromatogr., Chromatogr. Commun. 9 (1986) 154).

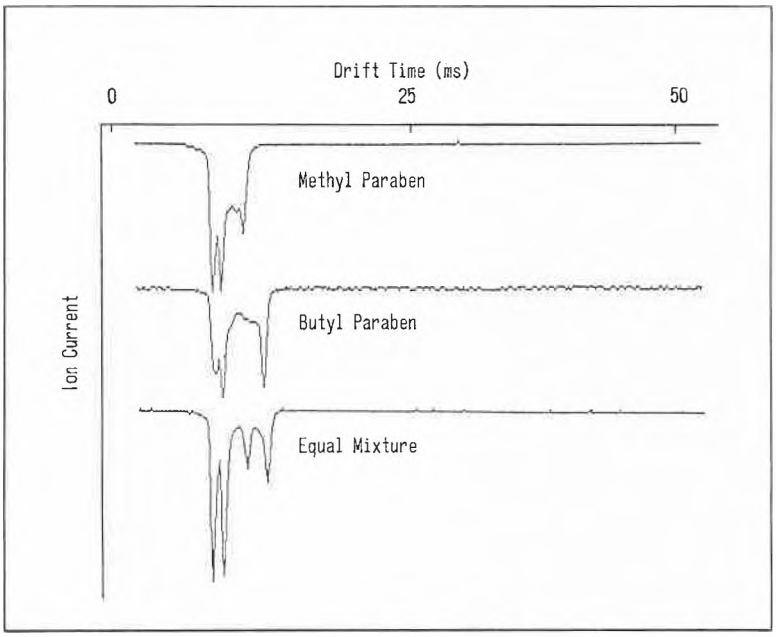


Fig. 14. Signal averaged spectra of methyl and butyl paraben (4-hydroxybenzoic acid methyl and butyl ester) (with permission from C. B. Shumate, H. H. Hill Jr., Anal. Chem. 61 (1989) 601).

Mark Morrissey is presently a postdoctoral fellow at Ciba-Geigy AG in Basel, where he is engaged in research focussed on supercritical fluid chromatography with ion mobility detection. He received his Ph. D. from Washington State Unviersity in Pullman in 1988, where he studied with Professor Herbert H. Hill, Jr. During his graduate years he received the C. Glenn King Award (1982) and the Chemistry Department's Excellence in Teaching Award (1983).

Chimia 43 (1989) 278–279
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Reports from Conferences:

5th International Seminar on Modern Synthetic Methods

Since 1976 the Swiss Association of Chemists (SChV) arranges triennial meetings with seminars held by leading experts on selected fields of synthetic methods. The general theme of the fifth such meeting, which took place in Interlaken on April 27/28, 1989, was *catalysis*, giving therefore emphasis to the economical and ecological aspect of new methods in organic synthesis. The merit for gaining the interest of worldwide accepted authorities in three rather different disciplines goes to Prof. *Rolf Scheffold,* Universität Bern, who was again the skillful initiator, organizer, and chairman of this conference.

The first topic was *Aluminosilicate Catalysts in Organic Synthesis,* a field where the knowledge of most organic chemists is limited to the use of molecular sieves. The structural principles of zeolites and clay-minerals with «MO_4»-tetrahedrons and «MO_6»-octahedrons as the smallest common building units was elicited enthusiastically by Prof. *John M. Thomas* from the Royal Institution of Great Britain. It was a real pleasure to learn, inter alia from coloured computer-graphics, how these highly crystalline inorganic polymers are constructed, with five- to eleven-membered rings of such polyhedra forming aesthetically appealing frameworks like the sodalite-cage, and how the clays can be reinforced by supporting the silicate-sheets with pillars. It became also clear from the excellent presentation of *Thomas,* that, besides the expertise needed to prepare catalytically active silicates, the structural analysis is an extremely demanding task, asking for the most sophisticated physical techniques, as simple X-ray diffraction is often thwarted by micro-crystallinity or phase intergrowths.

Prof. *Thomas* and later on Prof. *Charis R. Theocharis,* Brunel University, explained next, how these basic structures can be modified for selected purposes, e.g. by diminishing the hydrophilicity, by introduction of acidic sites, or simply by incorporation of «reagents» like transition metals in the cage-structures. Unfortunately most of this knowledge is buried in the intractable patent literature. Also these catalysts are so far almost exclusively used for the production of basic chemicals in bulk quantities. Convincing examples of applications in organic synthesis are therefore comparatively rare. Nevertheless one was left with the impression, that this field still has a high potential of development and growth. As an example Prof. *Thomas* and later also Prof. *Noyori* expressed their suspicion that the beneficial effect of molecular sieves on some transition metal catalyzed reactions reaches beyond the adsorption of water. «Optical Resolution and Asymmetric Synthesis by Use of Adsorption on Clay-Minerals» is another promising development which has been reviewed by *Akihiko Yamagishi* (*J. Coord. Chem. 16* (1987) 131).

After dealing with inorganic catalysts, the conference continued with the other extreme of catalysis, *Biotransformations in Organic Synthesis,* a topic which has already been reviewed several times in the past few years. The aim of the presentation by Prof. *David H.G. Crout* from the University of Warwick, England, was therefore not to exhaustively review all published applications, but rather to concentrate on the most widely used and established methods. Emphasis was put on the application of esterolytic enzymes, comprising stereoselective ester-hydrolysis, esterification and transesterification reactions. Peptide and oligosaccharide synthesis were discussed in this context as well. The use of dehydrogenase reactions, mainly stereoselective transformations with baker's yeast, was treated in detail. In the final part some examples of biotransformations involving C,C-bond formation and cleavage were presented. Especially fruitful as a practical guideline for the organic chemist with little or no experience in this field is the comprehensive literature survey of the chapter in the proceedings («Modern Synthetic Methods», Vol. 5) written by Prof. *Crout* and Dr. *Markus Christen.*

The seminar's second day was opened by Prof. *Ryoji Noyori,* Nagoya University, Japan, with a very accurate although not comprehensive overview of the field of *Enantioselective Catalysis by Metal Complexes. Noyori*'s profound knowledge especially in recent developments of this rapidly expanding area is reflected both by the excellent review paper and by the thorough preparation of his talk – work published as recently as March 1989 was taken into consideration. The presentation was organized according to the type of transformations, starting with hydrogenation and continuing with hydrosilylation, reduction, oxidation, and finally with C,C-bond forming reactions. In the opinion of the reporter a not always concise discussion of mechanistic questions was slightly overemphasized at the expense of a critical analysis in terms of applicability, availabilty of the chiral ligands, and of scope and limitations of each method, a point of interest for the preparatively oriented part of the audience.

The following presentation of *Noyori*'s own contributions to this field was centered on the enantioselective alkylation of carbonyl compounds with dimethyl- and diethyl-zinc using 1,2-aminoalcohol-ligands as chiral catalysts and on his new generation of hydrogenation catalysts, the Ru^{II}-BINAP complexes that already have set new standards in asymmetric catalysis. The 1989 Fluka Price for the «reagent of the year» has been awarded to *Ryoji Noyori* and *Hidemasa Takaya* for the development of these catalysts. It is quite informative to note, that those leading discoveries by *Noyori* and coworkers constitute only part of the recent and significant developments in asymmetric catalysis disclosed by Japanese researchers. This is reflected by the number of Japanese references (roughly one half) which *Noyori* quotes at the end of his overview without any danger of being suspected of chauvinism.

The last session of the meeting was held by PD Dr. *Andreas Pfaltz*, ETH Zürich, on *Enantioselective Catalysis by Semicorrin Metal Complexes.* He was presenting design, development, and use of this new type of chiral ligands with C_2-symmetry, belonging to the up to now rather neglected class of chelating nitrogen ligands. Although high asymmetric induction in the copper(I)-catalyzed cyclopropanation of olefins can in some cases only be achieved by resorting to the trick of double stereodifferentiation on chiral derivatives, his approach constitutes a very original and outstanding contribution to this field. The more recent cobalt(I)-catalyzed reduction of α,β-usaturated esters with $NaBH_4$, in particular, can compete with, and is in some cases superior to any known established access to the type of compounds thus obtained. *Pfaltz*'s research deserves much attention and the necessary resources for further exploitation and development.

According to our impression and judging by the number of participants – roughly 250, more than half from industry, a quarter from abroad (mostly Europe) – these Interlaken meetings are very well received. In contrast to other conferences the presentation of rather different fields furthers the interdisciplinar awareness of organic chemists. In addition to the seminars the oral contributions are published in a book, which is handed out at the beginning of the meeting. *Volume 5* of *Modern Synthetic Methods* (Springer Verlag, Berlin, 1989) is again a most useful guide and ref-

erence to the topics of this conference. After the official part of the meeting, an attempt to conclude the sessions with an *Informal Round Table Discussion* was made. Under very special rather ill-defined conditions such an interchange of ideas can be very fruitful. This time, however, the discussion between speakers and participants didn't go «off-ground» before some of the speakers had to leave. Nevertheless the authors of this report would assent, if this experiment is repeated, and they would appreciate as well, if the notorious latecomers would be less noisy in the future.

Rudolf O. Duthaler
Gerardo Ramos Tombo
Antonio Togni

Chimia 43 (1989) 279–283
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Reports from Conferences:

25th EUCHEM Conference on Stereochemistry Bürgenstock

This year, the Bürgenstock Conference on Stereochemistry celebrated its 25th anniversary. As for the past 24 conferences, the Bürgenstock estate, with its spectacular location high above the lake, the beautiful surroundings, and the traditional elegance of the hotels, provided the perfect setting for this event. The number of participants who had been admitted to this special anniversary conference was considerably larger than usual. More than 170 chemists from 24 countries gathered at the Bürgenstock, among them the guest of honour, *Vlado Prelog*, the initiator and first president of the Bürgenstock Conferences, *André Dreiding*, and almost all of the former Bürgenstock presidents. An important group of participants was formed by the Bürgenstock habitués; quite a few of them had already attended the first conference in 1965. There were also many Bürgenstock novices who, however, were by no means discriminated (in line with one of the rules of the Bürgenstock Conference granting equal rights to all participants, whether – as stated by *Rolf Scheffold* – «they are president or 'academic blackboard-cleaners', scientific debutants or Nobel laureates»).

There is another rule, according to which the scientific program is kept secret until the opening day. So everyone was eager to have a first glimpse at the list of speakers and lecture titles handed out upon registration. The program which had been worked out by this year's president, *Rolf Scheffold*, together with former Bürgenstock presidents, clearly reflected the philosophy of the Bürgenstock Conferences, to cover a wide range of topics from the entire spectrum of chemistry, with special emphasis on interdisciplinary research. As in previous years, quite a few of the thirteen lectures centered on problems in the realm of biology and biochemistry. Catalysis and supramolecular chemistry were other common themes which were addressed by several speakers from different points of view.

The scientific program was opened with a lecture by *Vincenzo Balzani* (Università di Bologna; moderator: *Jean-Marie Lehn*). *Balzani* talked about the photochemistry of polynuclear metal complexes, containing aromatic nitrogen ligands and several metal centers such as ruthenium and osmium. The ultimate goal of these studies is the construction of «Photochemical Molecular Devices» (PMD's) which allow vectorial control of energy or electron transport. PMD's could be used, e.g., as antennas, as photochemical switches for electrical signals, or for the conversion of light into chemical or electrical energy. There is still much to be learned about the structural, thermodynamic, and kinetic properties of the complex photochemical systems described by *Balzani*. Nevertheless, the lecture as well as the lively discussion afterwards pointed to many fascinating opportunities for future research in this direction.

The next speaker, *André Collet* (Ecole Normale Supérieure de Lyon), addressed the «Homochiral versus Heterochiral Packing Dilemma». When does a mixture of enantiomers crystallize as a racemate, when as a conglomerate, and what are the factors that favor the former or the latter form? The question is not only of academic interest but also of great importance for the industrial production of enantiomerically pure compounds. Although *Collet* did not give any definite answers, his talk provided a stimulus for an extensive discussion, which was moderated by *Jean Jacques*.

There were also poster sessions on Monday, Tuesday, and Thursday afternoon. In these so-called «Cocktail Communications», each poster was briefly introduced in a two minutes talk. The number of posters was limited, so there was enough time for fruitful discussions in a relaxed atmosphere. In line with the Bürgenstock philosophy, each session offered a rich selection of topics from all areas of chemistry.

On Monday evening, there was a special program devoted to the history of the Bürgenstock conferences. *André Dreiding* told the story, how his idea, to establish a European counterpart of the Gordon Research Conferences, originated in Strasbourg in 1962 during a ride in *Guy Ourisson*'s Deux-Chevaux, and eventually evolved into the first Bürgenstock Conference on Stereochemistry. The reason for selecting «Stereochemistry» as the general theme was a pragmatic one; almost all areas of chemistry involve stereochemical aspects and therefore, the choice of possible lecture topics is essentially unlimited. In addition, as outlined by *Prelog*, stereochemistry has a long tradition in Switzerland, dating back to *Johannes Wislicenus*, *Victor Meyer* (who actually coined the term 'stereochemistry'), *Arthur Hantzsch*, and in particular, *Alfred Werner*. *André Dreiding*, *Vlado Prelog*, and *Duilio Arigoni*

then presented a very personal, nostalgic review with stories, anecdotes, pictures, and documents, reviving the unique spirit and atmosphere of the first Bürgenstock conferences. At the end of this memorable evening, everyone received as a present a very nice little book, put together by *Monica* and *Rolf Scheffold*. The book contains 12 contributions by *Vlado Prelog*, *André Dreiding*, *Jean Jacques*, *Jean-Marie Lehn*, *Kurt Mislow*, *Jack Dunitz*, *Alan Battersby*, *Norma Dreiding*, *Günther Snatzke*, *Klaus Müller*, *Rolf Scheffold*, and *Fritz Frey*, the owner of the Bürgenstock hotels, as well as many illustrations, photographs, and documents which all reflect in a lively way the history and development of the Bürgenstock Conferences over the past 25 years.*)

The Tuesday morning session was concerned with natural products chemistry. It started with a historical note on the chemistry of anthocyanins by *David Ollis*. Many prominent chemists, among them *Willstätter*, *Karrer*, and *Robinson*, have investigated the structure of these pigments which give rise to the rich variety of red, blue, and violet colors of flowers and fruits. After this introduction, which was almost a lecture in itself, *Toshio Goto* (Nagoya University) gave a fascinating account on the structure elucidation of metallo-anthocyanins which proved to be amazingly complex assemblies, consisting of metal ions, such as $Mg^{2\oplus}$, anthocyanins (**A**), and flavone type co-pigments (**F**). Commelinin, e.g., a pigment isolated from the deep blue petals of *Commelina communis*, was found to be composed of two MgA_3F_3 subunits (cf. Figure 1) which form a dimer due to π-stacking and hydrophobic interactions. Each of the anthocyanin ligands in the two octahedral magnesium complexes associates with a flavone molecule via π-stacking interactions.

Beat Ernst (Central Research, Ciba-Geigy AG, Basel; moderator: *Léon Ghosez*) presented a nice example of interdisciplinary reasearch. In a joint effort, chemists and biologists at the Swiss Federal Research Station for Fruit-Growing, Viticulture, and Horticulture, at the ETH Zürich, and at Ciba-Geigy AG isolated the oviposition-deterring pheromone of the European cherry fruit fly and determined its structure **1** by a combination of spectroscopic methods and synthesis. The pheromone is used by the female fly to mark a cherry after oviposition in order to discourage other females from laying their

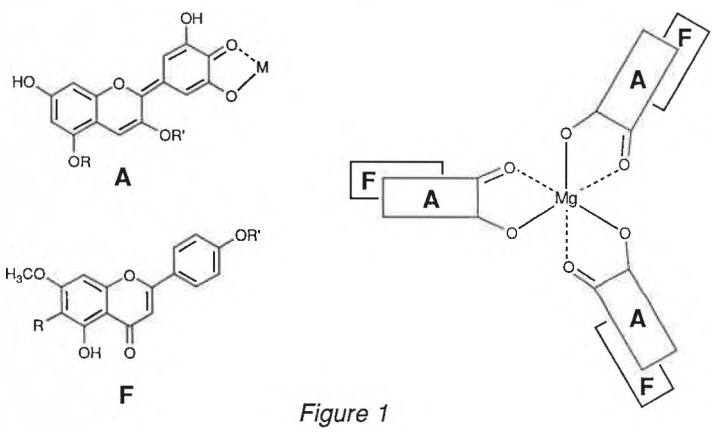
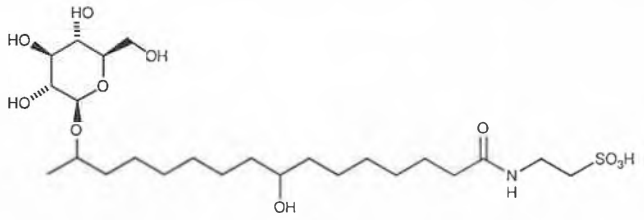


Figure 1

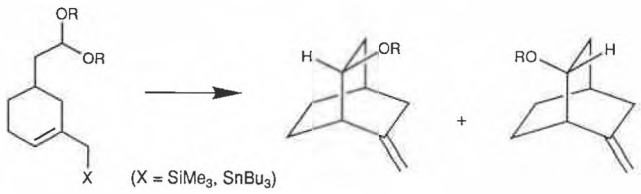
*) *Euchem Conference on Stereochemistry Bürgenstock/Switzerland 1965–1989*, Salle + Sauerländer, Frankfurt am Main and Aarau (1989).



1

eggs into the same fruit. This explains why, in general, a cherry is infected only by one single egg. Field tests will show whether the pheromone can be used for crop-protection.

In his evening lecture, *Scott E. Denmark* (University of Illinois, Urbana; moderator: *Sir Derek Barton*) took the audience on a mechanistic after dinner tour, covering his studies of Lewis-acid-catalyzed (C–C)-bond formation between acetals and allyl-silanes and -stannanes (cf. Scheme 1). The stereoselectivity of these reactions was found to be critically dependent on the nature of the Lewis acid and the acetal structure. The results were rationalized by two competing pathways, a S_N1-type reaction via an oxonium ion and a S_N2-type process. An important part of *Denmark*'s investigations involved NMR studies of the complexation of acetals and aldehydes with Lewis acids, aiming at a better understanding of the relationship between the structure of the Lewis acid complexes and the stereoselectivity of their reactions.



Scheme 1

Different aspects of heterogeneous catalysis were covered in the two lectures on Wednesday morning. *Gabor A. Somorjai* (University of California, Berkeley; moderator: *Jack Dunitz*) gave a vivid and very concise overview on the structure of organic monolayers on metal surfaces and their role in catalysis, a fascinating area which – despite the importance of heterogeneous metal catalysts in organic synthesis – is still considered foreign territory by most organic chemists. However, some of the phenomena and concepts discussed by *Somorjai*, such as the restructuring of metal surfaces upon adsorption of organic molecules, or the creation of 'active sites' by organic species coordinated to the metal catalyst, were very appealing to the organic chemist and provided a strong stimulus for further thinking in this direction.

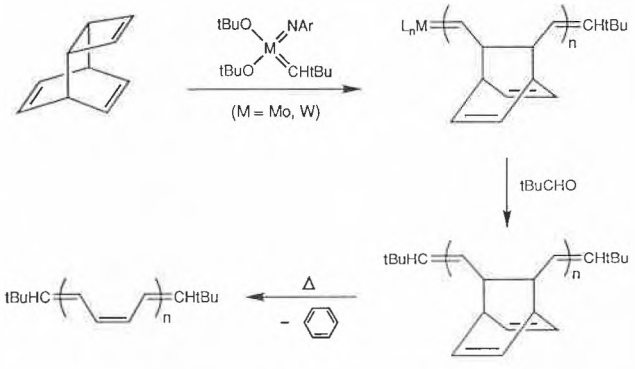
While *Somorjai*'s lecture was primarily concerned with structural and mechanistic principles as a basis for understanding catalytic processes on metal surfaces, *Pierre Laszlo* (Ecole Polytechnique, Palaiseau; moderator: *Johannes Dale*) laid emphasis on more practical aspects of heterogeneous catalysis, discussing various applications of clays and related inorganic solids in organic synthesis. Montmorillonite doped with ferric nitrate, e.g., proved to be an excellent Lewis acid catalyst for the nitration of phenols, Friedel-Crafts, and Diels-Alder reactions. Base-catalyzed reactions, on the other hand, can be brought about by KO*t*Bu incorporated into xonotlite, an inexpensive fibrous calcium silicate which has found widespread use as a substitute for asbestos.

For the free Wednesday afternoon, the president suggested a hike down to the lake. From a thermodynamic point of view, it was an easy trip. However, due to the rather steep path through the woods, quite a few participants noticed some distinct kinetic effects on their knees. After a relaxing ride in the cable car back to the Bürgenstock, everyone got ready for the conference dinner which was followed by the traditional midweek concert. The delightful evening of chamber music, performed by the Bernise ensemble «Woodwind Quintett 83», had a most appropriate finale with music by *Alexander Borodin*, the eminent Russian chemist and composer.

The next morning, the scientific program resumed with a lecture by *Richard R. Schrock* (MIT, Cambridge MA; moderator: *Piero Pino*) on «Well-Defined Alkylidene Complexes and their Applications as Catalysts for Controlled Ring-Opening Metathesis Polymerization». *Schrock* described the preparation and properties of a series of molybdenum and tungsten alkylidene complexes containting N-aryl and alkoxide ligands (cf. Scheme 2). These complexes were found to be promising catalysts for the polymerization of cyclic alkenes. A remarkable example is the preparation of conjugated polyenes via a polymerization retro-Diels-Alder sequence (cf. Scheme 2).

The regio- and stereoselectivity of radical reactions was the central theme of a stimulating and entertaining presentation by *A. L. J. Beckwith* (Australian National University, Canberra; moderator: *Marc Julia*). *Beckwith* discussed mechanistic aspects as well as synthetic applications of various types of radical processes, such as hydrogen abstraction, homolytic substitution at sulfur centers, and radical cyclizations. Some of the reactions, in particular the cyclization of alkenyl radicals to give five- and six-membered rings, were analyzed in detail by kinetic measurements, molecular orbital and force field calculations.

«Why not Hexosenucleic Acids?» was the somewhat provocative title of the after dinner lecture given by *Albert Eschenmoser* (ETH Zürich; moderator: *Alan R. Battersby*). The question arose from earlier studies of potentially prebiotic chemical pathways to biomolecules which indicated that from a chemical point of view, hexoses might be more readily accessible than pentoses. Why then, had nature selected ribose rather than a hexose as building block for nucleic acids? And what would be the properties of a hexose analogue of DNA? In the first part of his talk, *Eschenmoser* presented a detailed conformational analysis of the sugar backbones of DNA and a corresponding hexose analogue ('homo-DNA') which suggested an almost linear structure for homo-DNA, in contrast to the familiar helical structure of natural



Scheme 2

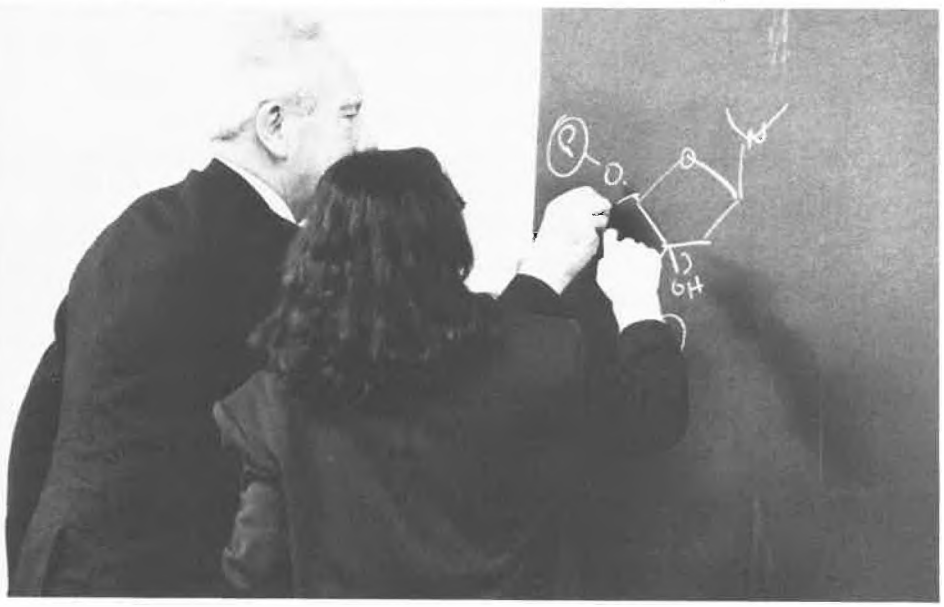
DNA. In the second part, he discussed the synthesis and properties of hexose-oligonucleotides. Although their three-dimensional structure has not been determined yet, the experimental data obtained so far (e.g. melting curves) point to distinct structural differences between natural DNA and homo-DNA.

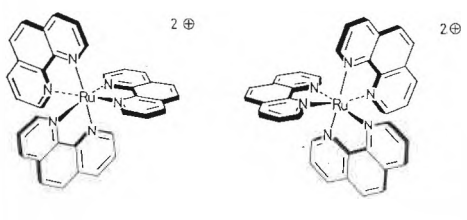
The last conference day was devoted to biochemistry and molecular biology. *Ulf Lindahl* (The Biomedical Center, Uppsala; moderator: *Ekkehard Winterfeldt*) talked about the structure and biosynthesis of heparin, a complex proteoglycan which plays a fundamental role in the regulation of blood-clotting. It consists of ten or more polysaccharide chains, attached to a peptide backbone of alternating serine and glycine residues. Biologically active heparin is synthesized from an inactive precursor by a series of structural modifications at some of the sugar moieties. *Lindahl* proposed an interesting model for this process, according to which the heparin precursor is transported along a sequential assembly of different enzymes, like in an industrial conveyor belt production unit.

Jacqueline K. Barton (Columbia University, New York; moderator: *Duilio Arigoni*) impressed the audience with a fascinating presentation of her work on the interaction of metal complexes with DNA. Metal complexes, such as tris(phenanthroline)ruthenium(II) (cf. Figure 2), can bind to DNA by intercalation of one of the ligands between the base pairs, or via electrostatic and hydrophobic interactions with the surface of the DNA double helix. A number of complexes were found which discriminate between different conformations of DNA and selectively bind to specific sites along the DNA strand. The Δ-enantiomer of **2**, e.g., properly fits into the major groove of B-DNA, whereas binding of the Λ-enantiomer leads to unfavorable steric interactions, due to a mismatch between its propeller-like structure and the DNA helix. This type of discrimination which is based on matching the shape of the metal complex to that of the DNA groove, can be exploited for distinguishing B- and Z-DNA which adopt conformations of opposite helicity. Cobalt, rhodium and ruthenium complexes have also been used to induce photochemical cleavage of DNA. The cleavage patterns reveal remarkable preferences for specific sites along the DNA strand, reminiscent of restriction enzymes. In her talk, *Jacqueline Barton* convincingly demonstrated that structurally quite simple, but properly designed metal complexes can serve as powerful probes for investigating the complex interrelations between a particular base sequence, the resulting conformation of DNA, and the mechanism by which small molecules or proteins can recognize specific sites in nucleic acids.

Finally, *Ernst-Ludwig Winnacker* (Universität München; moderator: *Dieter Seebach*) addressed the question «Why Does a Mouse Look Like a Mouse?». The title made many people think that this was going to be the traditional Friday evening joke lecture. However, *Winnacker* gave a serious and very informative review of molecular genetics and the problems of cell differentiation, although presented in a very entertaining way. The control of gene expression, e.g., was explained by means of the Swiss Federal Railway System as a model, which similar to the genome of a living organism, consists of a complex hierarchy of main lines, less important ones, and lines that are temporarily or permanently out of use. The lecture presented an excellent opportunity for the non-specialist, to keep up with some of the more recent developments in the field. *Winnacker* concluded his talk with a hilarious illustration of the hierarchy of genes and regulatory enzymes, using the Bürgenstock conference as a model, with the Bürgenstock president representing the master gene which ultimately controls everything.

The subsequent discussion, among other things, also brought up the controversial issue of sequencing the entire human genome and the unsolved question of how to cope with the unimaginable flood of data resulting from such a mammoth project. In this context, *Klaus Müller* commented on some problems concerning chemical data banks in general. From the CSDB (*C*ambridge *S*tructural *D*ata *B*ase) and other well-known data bases, he turned to the sometimes very tricky aspects of QSR (*q*uick *s*earch and *r*etrival) in lesser known data files, such as the OLDB (*o*rigin of *l*ife DB/*old b*ible) which con-





(Λ)-**2** (Δ)-**2**

Figure 2

tains bibleographic information on the christalline state, stereogenesis, osmoses, the homo sapiens, and homo-DNA. At a breathtaking pace, he outlined the peculiarities of the recently established CATCH (*cat*alytic *ch*emicals), RARE (*ra*dical *re*actions), and NEIN (*new in*struments) data bases. The NEIN data base lists all kinds of fancy spectroscopic techniques, some of which had already been described by *Somorjai* in his lecture. Probably the most interesting one is the so-called FRIEND spectroscopy (*f*ast *r*ecoil by *i*n-*e*lastic *n*uclear *d*isplacement) which in France is known as AMIE (spectroscopie *a*tomique par *m*ouvement *i*n-*e*lastique) and in Germany as SCHATZ (*S*pektroskopie mittels *ch*emischer *A*nregung und *t*otaler *Z*errüttung). There is also a less expensive (*li*ght) version of SCHATZ, termed SCHÄTZ-LI.

With *Klaus Müller*'s exhilarating contribution, the conference finally came to an end. It had been a memorable week, filled with exciting lectures and stimulating discussions. Everything was perfect – the atmosphere among the participants, the beautiful spring weather, the courtesy and quiet efficiency of the hotel staff, the quality of the Bürgenstock cuisine, as well as the careful planning and competent organization by *Rolf Scheffold* and his wife *Monica*, and the other members of the organizing committee, *Klaus Müller, Manfred Schlosser*, and *Hans-Hermann Westen*.

Due to major reconstruction, the Bürgenstock hotels will be closed next year. Everyone who has ever attended a Bürgenstock conference, will probably agree that a transfer to some other location would certainly change the distinct spirit and atmosphere which make this conference so unique. Therefore, *Helmut Ringsdorf*, the next Bürgenstock president, together with the organizing committee decided to postpone the 26th Bürgenstock conference to 1991.

Andreas Pfaltz
(Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich)

DECHEMA-Weiterbildungskurs:

Formulierungstechnik

IBB Muttenz,
31. Oktober–3. November 1989

In einem viertägigen Kurs sollen die wissenschaftlich/technischen Grundlagen der Formulierungstechnik in einer allgemeinen, ganzheitlichen Sicht dargestellt werden. Diese Grundlagen entstammen vor allem der Kolloid- und Grenzflächenchemie und der Verfahrenstechnik. Sie erlauben die Darstellung der Formulierungstechnik, losgelöst von der stofflichen Seite, sowohl für Agrochemikalien, Farben, Lebensmittel, Waschmittel, Kosmetika, Feinchemikalien, Mineralien usw. Neben der eigentlichen Formulierung der betreffenden Stoffe mit den erforderlichen Zusatz- und Hilfsstoffen werden auch die technischen Einrichtungen zu ihrer Herstellung und Messmethoden zu ihrer physikalischen Charakterisierung behandelt.

Die Formulierung von chemischen Stoffen aller Art zu optimalen Handelsprodukten erfordert vielfältige Kenntnisse über die relevanten kolloidalen Systeme und die benötigten Hilfsmittel (z. B. Netzmittel, Dispergiermittel, allgemeine Tenside, Verdickungsmittel usw.) sowie über die technischen und apparativen Voraussetzungen ihrer Herstellung. Ohne diese Kenntnisse wird sich die Formulierungstechnik auf eine rein empirische und weniger effiziente Bearbeitung reduzieren. Das für den Formulierungschemiker wesentliche Grundwissen, insbesondere der Kolloid- und Grenzflächenwissenschaft, ist in der Literatur breit verstreut und oft nur schwer zugänglich. Mit Ausnahme der Galenik wurde bisher das Gebiet der Formulierungstechnik nicht in einer ganzheitlichen Betrachtung dargestellt. Diese Aufgabe wird mit diesem Kurs angestrebt und das Grundwissen dem Praktiker in anwendungsbezogener Form vermittelt. Dabei liegen die Schwerpunkte beispielsweise auf: Dispergierung, Emulgierung, Solubilisation, Koazervation, Flockung, Agglomeration, Instantisierung. Ferner werden die entsprechenden Methoden der Teilchencharakterisierung behandelt.

Die einzelnen Sachgebiete werden von Fachleuten aus Industrie und Hochschule präsentiert. Übungen und Demonstrationen sowie eine Exkursion ergänzen das Programm.

Der Kurs wendet sich an Chemiker, Chemie-Ingenieure und Verfahrenstechniker in Produktion, Forschung und Entwicklung, die sich mit Formulierungsaufgaben beschäftigen müssen.

● Information: Dr. H. Mollet/Dr. F. Siegfried
Ingenieurschule beider Basel (HTL)
CH-4132 Muttenz
Tel.: (061) 61 42 42

Personalia

Geburtstage

Ernst Beriger, Dr.Ing.Chem., Allschwil, Mitglied des SChV, feiert am 26.10.89 den 65. Geburtstag.

Klaus J. Bischoff, Dr.sc.techn., Kirchdorf, Mitglied des SChV, feiert am 11.11.89 den 60. Geburtstag.

Erich Brandenberger, Chemiker HTL, Gümligen, Mitglied des SChV, feiert am 25.10.89 den 65. Geburtstag.

Hans Häuptli, Dr.sc.techn., Direktor Schweizerische Sprengstoff-Fabrik, Dottikon, Mitglied des SChV, feiert am 12.11.89 den 60. Geburtstag.

Eric Plattner, Dr., Prof. génie chimique, EPF Lausanne et Ciba-Geigy AG, feiert am 11.10.89 den 60. Geburtstag.

Professor Wilhelm Simon zum 60. Geburtstag

Die Persönlichkeit:
«Ich glaube an eine langfristige Gerechtigkeit»

Prof. Dr. *Willi Simon* ist keiner, der zu den grauen Männern gehört! Er wurde am 26. September 1929 in Fahrwangen, Kanton Bern, geboren. Wer sein Büro betritt, spürt, dass er auf Schweizer Boden steht. Soviele Fäden hier auch zusammenlaufen und die ETH Zürich mit der Welt verbinden, so herrscht hier Ordnung und bescheidene Eleganz. Wenn er den Blick aus seiner Wohnung in die Alpen beschreibt, spürt man die Begeisterung, mit der er bei aller Realistik seine Heimat betrachtet und liebt. Eine Heimat, eine Welt, von der er nicht, wie viele andere in seiner Lage, Besitz ergreift. Er kämpft für seine Überzeugung und für die Anliegen, die ihm vorgebracht werden, und nicht, um sich zu bereichern.

Seine Dynamik sorgt dafür, dass Ruhe und Ordnung nicht in Bequemlichkeit oder Frustration ausarten. Sein Informationsbedürfnis, seine Innovationskraft, Weltoffenheit und geistige Beweglichkeit bewirken eine dauernde Auseinandersetzung mit neuen Entwicklungen, mit den politischen Tendenzen, insbesondere der Bildungspolitik der Hochschule und der weltweiten wirtschaftlichen Entwicklung. Er scheut keinen Einsatz zum Widerstand, wo er es für richtig und nötig hält. Das endlose Suchen und Fragen prägt letztlich auch sein Privatleben, beispielsweise wenn es die Namen der Berggipfel unseres Landes, die Geographie Südafrikas oder die Erkennung von Vogelstimmen betrifft. Das Training der körperlichen Beweglichkeit und Sportlichkeit andererseits zeugt wohl eher von menschlicher Vernunft und Selbstdisziplin als von Begeisterung.

Professor Willi Simon als Lehrer:
«Wir wollen nicht Velofahrer, sondern Rennfahrer ausbilden»

Lehre und Forschung an der Hochschule sind von so zentraler Bedeutung für ihn, dass er verschiedentlich Angebote ausgeschlagen hat, die ihm eine lukrativere und sozial bedeutsamere Stellung eingetragen hätten. Er ist durch und durch ein analytischer Chemiker. Seine Professur liess er von «Professor für Chemie» auf «Professor für analytische Chemie» umbenennen. Er hat unermüdlich dafür gekämpft, dass die analytische Chemie den ihrer Wichtigkeit entsprechenden Platz in der Ausbildung an der ETH bekommt. Dieses Ziel ist mit der letzten Studienplanreform vor einigen Jahren erreicht worden. Eine Lehre hoher Qualität hat für ihn die höchste Priorität. Es wird sorgfältig abgewogen, wie weit man ins Detail gehen kann und muss. In seinem Unterricht vermittelt er das, was auch seine Forschung charakterisiert: Bodenständigkeit und Breite. Den Strategieübungen innerhalb der analytischen Chemie wird dementsprechend viel Platz eingeräumt. Den Studenten soll das Beste geboten werden. Wenn nötig, werden dazu Spezialisten von auswärts eingeladen. Aus dem gleichen Grund wird das analytisch-chemische Praktikum an modernsten Instrumenten durchgeführt und nicht etwa an veralteten, ausgedienten Geräten, die für die Forschung nicht mehr gut genug sind.

97 Chemikerinnen und Chemiker haben bis heute bei Professor *Simon* ihr Doktorat abgeschlossen, und mehr als 20 weitere arbeiten in seinem Laboratorium an ihrer Dissertation. Seine Art, Doktoranden zu betreuen, ist durch Grosszügigkeit und durch Offenheit für neue Ideen gekennzeichnet. Er hat nie irgendeinen Versuch abgelehnt, den jemand ausführen wollte, selbst dann nicht, wenn er nicht davon überzeugt war, dass er sinnvoll sei. Mit seinem Optimismus und seinem Realismus konnte er immer auch in aussichtslos erscheinenden Situationen weiterhelfen.

Hinter aller Aktivität, der Forderung von Leistung und Ideen, steckt doch sehr viel menschliche Biegsamkeit, Einfühlungsvermögen und Anerkennung der Persönlichkeit sowie der Leistungsfähigkeit des Einzelnen. Die Anerkennung für das, was ein junger Akademiker aufrichtig zu leisten vermag, auch wenn es nicht das objektiv Beste ist, wird mit dem Lob «that's not so bad» ausgesprochen. Dazugefügt wird dann: «You know the day has 24 hours». Beginnt jedoch der junge Akademiker Forderungen zu stellen, wird seine Leistung mit einem anderen Maßstab gemessen, und zwar mit dem Maßstab, den *Willi Simon* bei sich selbst anlegt: immer Optimales zu leisten und immer zugunsten von Zielen, welche den eigenen Interessen übergeordnet sind. Er fordert von seinen Mitarbeitern eine klare Denkweise und präzise Formulierungen. Vermag ein junger Forscher die geforderte Leistung nicht zu erbringen, heisst es plötzlich: «Der Alte soll immer ..., sehen Sie, ich kann auch nicht ...» und «vom Alten verlangt man» oder «aber nit mir mir!». Unvermittelt wird die grosse Müdigkeit spürbar und die Enttäuschung im Ausspruch: «ausser Spesen nichts gewesen».

Professor Willi Simon als Wissenschaftler und Forscher:
«Tun Sie die Flinte nicht zu früh ins Korn werfen, auf alle Fälle nicht, bevor Sie beim Feld angelangt sind»

Wenn man *Willi Simons* wissenschaftliche Arbeit mit wenigen Stichworten charakterisieren will, dann sind dies vor allem die Breite, der Realitätssinn und die Fähigkeit, immer vorwärts zu drängen und mit richtigem Instinkt das Abgeschlossene zu verlassen. Fast noch beeindruckender aber ist, wie er mit einem sechsten Sinn das wahrzunehmen vermag, was Zukunft hat und wo sich Arbeit zu investieren lohnt. Er hat es immer vermieden, der Spezialist einer einzelnen Methodik zu werden. So konnte es geschehen, dass erstmals von ihm eingeführte neue Techniken, wie zum Beispiel die Kombination von Curie-Punkt-Pyrolyse mit Gaschromatographie und Massenspektrometrie (1965), von anderen «wiederentdeckt» wurden. Auch bei der Einführung der heute für die Routineanalytik so wichtig gewordenen Kombination von Gaschromatographie und Massenspektrometrie gehörte er zu den Pionieren. In seiner Gruppe entwickelte Prototypen von Geräten wie der CHN-Elementaranalysator und ein Dampfdruckosmometer für Molmassenbestimmungen sind wichtige Industrieprodukte geworden, die zum Teil jahrzehntelang den Markt beherrschten. Seit den Anfängen seiner selbständigen wissenschaftlichen Tätigkeit hat er mit Potentiometrie zu tun gehabt, angefangen mit der von ihm eingeführten Mikrotitration für pK-Bestimmungen über die Entwicklung von verschiedenen Glaselektroden bis zum grossen Gebiet der ionenselektiven Elektroden. Nach seiner grundlegenden Erkenntnis, dass Antibiotika, die in biologischen Systemen eine ionenselektive Wirkungsweise zeigen, selektive Komplexbildner für diese Ionen sind und ihre Ionenselektivität auch in vitro beibehalten (1966), war der Weg für die Entwicklung zahlreicher ionenselektiver Flüssigmembranelektroden offen. Neben ionenselektiven Naturstoffen wurden mehr und mehr synthetische Ionophore eingesetzt, von denen viele in seinem Laboratorium entworfen und hergestellt wurden. Manche dieser Sensoren werden in Tausenden von klinischen Analysatoren weltweit in der täglichen Routine gebraucht. Für physiologische Messungen von Ionenaktivitäten in lebenden Zellen wurde eine grosse Anzahl von analogen Mikroelektroden (mit einem Spitzendurchmesser um 1 µm) entwickelt. Ungeachtet seines Alters und der ungeheuren Belastung durch zahlreiche andere Verpflichtungen gehen diese Forschungsarbeiten unter wenn möglich noch grösserem Einsatz weiter. Zu den aktuellen Bereichen gehören neben Mikrokapillar-Hochdruckflüssigchromatographie vor allem Teilbereiche der Sensorik. Nach grundlegenden Überlegungen zu den Bedingungen für die Herstellung von reversiblen optischen Sensoren werden zur Zeit eine ganze Reihe von derartigen Systemen entwickelt. Alle diese Arbeiten sind in etwa 400 wissenschaftlichen Veröffentlichungen dokumentiert worden.

Die Begeisterung für die Chemie wurde durch Persönlichkeiten wie die Professoren *Vladimir Prelog* und *Edgar Heilbronner*, unter deren Führung er 1956 den Doktortitel erwarb, gefördert. Seine hohe Achtung für seine Lehrer und seine Wertschätzung gründen nicht zuletzt darauf, dass er bei ihnen lernte, dass geistige Grösse mit menschlichen Qualitäten und anteilnehmender Kollegialität verbunden sein können. 1960 folgte die Habilitation. 1965, mit 36 Jahren, wurde er Assistenzprofessor für Instrumentalanalyse organischer Verbindungen an der ETH Zürich und gleichzeitig Gastdozent an der Technischen Universität Berlin. 1970 wurde er vom Bundesrat zum ordentlichen Professor für Chemie an der ETH Zürich gewählt. Die Begeisterung für sein Fachgebiet, die Chemie, und die Energie, die sein Tun prägen, machen ihn zu einem gesuchten Forscher, Lehrer, Kollegen und «Doktorvater». Die Liste der akademischen Gäste, Gastprofessoren und Postdoktoranden zählt zur Zeit 64 Namen.

Manche fühlen sich der Gruppe Simon wissenschaftlich und menschlich sehr verbunden. Solche Gäste entlässt er mit dem Wunsch «take care». Aussprüche wie dieser werden nicht wahllos verteilt, sie zeugen von Wertschätzung.

Wen wundert es da, wenn am Montagmorgen plötzlich ein unbekannter schwarzhäutiger und kraushaariger Kollege mit einem grossen Überseekoffer vor der Türe steht, auf jemanden wartet, der sich um ihn kümmert, und sich vorstellt: «My name is Raffi Kurkjian. Professor Khuri sends me». Das «Nirwana» ist das bestimmt nicht; es zeigt aber, dass keinerlei Mühe gescheut wird, seine Mitarbeit zu ermöglichen, auch wenn eine Patenschaft die Ultima Ratio darstellt.

Professor *Simon* ist ein begehrter Redner. Seinen ersten Vortrag an einer internationalen Tagung hielt er mit 27 Jahren an einer IUPAC-Konferenz in Lissabon. Bis heute folgten über 450 weitere Vorträge und Kurse. Seine Fähigkeit vorzutragen wird durch die Bemerkung eines Spektroskopikers charakterisiert: «Es ist so spannend, ihn anzuhören, dass ich seine Vorträge immer besuche. Sogar dann, wenn er aus meinem Gebiet vorträgt, auf dem er kein Spezialist ist und mir kaum was Neues sagen kann». Sein «Geheimnis» ist einfach: Jeden Vortrag und auch jede Vorlesung nimmt er sehr ernst und bereitet sie mit viel Arbeit akribisch vor.

Administration und Verwaltung:
«Leute mit Mut und Charakter sind anderen Leuten immer sehr unheimlich» (Hermann Hesse)

«Chemiker ist man nicht, Chemiker hält man sich». Diesen Ausspruch wagte ein Industrievertreter. *Willi Simon* kann darüber lachen, obwohl er dem keineswegs zustimmt. Die Teilnahme in 18 Berufsverbänden auf nationaler und internationaler Ebene, in 26 Scientific Committees und Advisory Boards seit 1966 bis heute und zur Zeit in 11 Editorial Boards (in der Vergangenheit waren es noch 7 mehr) lässt das Gewicht und die Tragweite seines Engagements erahnen. Sie trugen ihm bisher 5 Ehrenmitgliedschaften und Preise sowie die Promotion zum Ehrendoktor der Technischen Universität Budapest ein. Bezeichnenderweise setzte sich seine Meinung, dass gerade der Osten der Zusammenarbeit würdig sei, gegen kurzsichtigen Opportunismus durch. Dass er auch in Japan als Vertrauensmann geachtet wird, muss ebenfalls als Auszeichnung betrachtet werden. Neben seiner fachlichen Kompetenz ist dies mitunter darauf zurückzuführen, dass er sich mit den Feinheiten der japanischen Umgangsformen vertraut machte und auch die japanische Sprache lernte.

Als zuverlässiger Informant und Berater der schweizerischen chemischen Industrieunternehmen ist er mit dem Geschehen in unserer vom Wirtschaftsliberalismus geprägten Politik sehr vertraut. Er scheut es nicht, sich als Vertreter der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) den Nationalräten am Parlamentariertreffen in Bern zu stellen und sich die Parlamentarier vorzunehmen. Die geistig lebendigsten Parlamentarier schätzt er als Gesprächspartner, mögen sie progressiv, sozialistisch oder konservativ argumentieren.

Das Netzwerk aller Beziehungen speist letztendlich wieder seine Forschung und gibt jungen Akademikern die Chance, im Laboratorium für Organische Chemie wirken zu können. Dies mag ein Grund dafür sein, dass solche «Übungen» immer wieder durchgezogen werden, wenn sie auch oft eine spürbare zusätzliche Belastung bringen.

Ob *Willi Simons* energischer Einsatz innerhalb der Schule, für die Schule, für die Chemie und den Nachwuchs an Chemikern nicht für Schulleitung und Verwaltung oft unheimlich wird? Als Institutsvorsteher setzte er sich insgesamt während 5 Jahren für das Laboratorium für Organische Chemie ein. Er wirkte bei der Planung des Neubaus mit, in dem heute sein Laboratorium untergebracht ist, und betreute auch einen Teil der baulichen Ausführung. Zur Zeit ist er als Vorsteher der Abteilung für Chemie für die ETH-internen Angelegenheiten verantwortlich. Genüsslich formulierte er in dieser Funktion seine Anliegen für die Chemie-Abteilung zuhanden der Studierenden und Dozenten: «Mein zentrales Anliegen ist, der globalen Verunglimpfung und Verteufelung der Chemie, wie sie vor allem von unseren Massenmedien virtuos beherrscht wird, entgegenzutreten». Spielen da nicht noch Erinnerungen an die Dioxin-Affäre mit?

Einmal mehr verlangen die besonderen ETH-internen Umstände eine erhöhte Einsatzbereitschaft für gemeinsame Anliegen und ein geschärftes Pflichtbewusstsein. Die Umstrukturierung mit der Bildung von Departementen, die wachsenden Verwaltungsaufgaben bei gleichzeitiger Personalplafonierung sowie der Kampf gegen ein «kleinkariertes», bürokratisches Beamtendenken, welches nicht mit dem Hochschulbetrieb vereinbar ist, verlangen überdurchschnittlichen persönlichen Einsatz. Wenn *Willi Simon* auch Freude an der Auseinandersetzung hat, fragt er sich bei solch aufreibenden «Übungen», die ihm letztlich ein «pain in the neck» sind, doch: «was bringt's?» und atmet auf, wenn ein Streitgespräch versöhnlich endet.

Der würdige Anlass gibt uns Gelegenheit, ihm zu versichern, dass ihn alle, die mit ihm gearbeitet haben oder zur Zeit mit ihm arbeiten, und alle, die seine menschlichen Qualitäten kennenlernen durften, hoch achten. Wir sind sicher, dass wir im Namen der ganzen Abteilung für Chemie, der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich und weit über die Landesgrenzen hinaus im Namen einer grossen Zahl von Kollegen und Freunden sprechen, wenn wir ihm für alles danken, was er geleistet hat und noch leistet. Wir wünschen ihm, dass er noch viele Jahre seine Schaffenskraft und geistige Beweglichkeit behalten möge.

Ursula Spichiger-Keller, Werner E. Morf, Ernö Pretsch

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SChV)

Protokoll der 70. Generalversammlung des SChV

Freitag, den 14. April 1989, bei Sika AG, Zürich.

Vorsitz: Dr. *Walter Graf*, geschäftsführender Vizepräsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Der Vorsitzende begrüsst die versammelten Mitglieder des SChV. Die fristgerecht zugestellte Traktandenliste wird ohne Änderungen genehmigt.

1. Das Protokoll der 69. Generalversammlung vom 25. März 1988 (vgl. CHIMIA *42*, 1988, Seite 275) wird genehmigt.

2. Der Jahresbericht des geschäftsführenden Vizepräsidenten (vgl. CHIMIA *43*, 1989, Seite 70) wird diskussionslos genehmigt. Schwerpunkte in der Arbeit waren vor allem die Einleitung der Kooperationsgespräche des Schweizerischen Chemiker-Verbandes mit der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und die Neuorganisation der Mitgliedschaftsverwaltung. Für letztere wird Frau *Veronika Humbel*, der zuständigen Ressortleiterin, herzlich gedankt. Des weiteren geht der Dank an die Firma Sandoz, Basel, die den Druck des neu erstellten Mitgliederverzeichnisses übernommen hat. Zudem haben die verschiedenen Ressorts eine aktivere Kompetenz übernommen und operieren in sehr selbständiger Weise.

3. Der von Herrn *U. Girard* verlesene Revisorenbericht der Revisoren *Gut* und *Kamber* wird einstimmig genehmigt.

4. Dem Vorstand sowie Herrn *P. Kurz* wird einstimmig Décharge erteilt.

5. Nachdem Prof. *Hanspeter Pfander* im vergangenen Jahr aus persönlichen Gründen aus dem Vorstand ausgeschieden ist, hat Dr. *Walter Graf* die Geschäftsführung des Verbandes übernommen. Prof. *Josef Portmann* schlägt der Generalversammlung die Wahl Dr. *Grafs* zum Präsidenten vor. Die Wahl Dr. *Grafs* zum Präsidenten des SChV wird durch Akklamation bestätigt. Ebenfalls durch Akklamation bestätigt wird der weitere Vorstand, bestehend aus den Herren *Urs Girard*, Dr. *Bernhard Glutz*, Dr. *Georges Haas*, Frau *Veronika Humbel*, Dr. *Hans Georg Leuenberger*, Dr. *Erwin Marti*, Prof. *Paul Müller*, Prof. *Josef Portmann*, Prof. *Werner Richarz*, Prof. *Dieter Seebach*, Dr. *Luzius Senti* und *Benno Zigerlig*.

6. Die Generalversammlung schliesst sich dem Vorschlag des Vorstandes an, die Mitgliederbeiträge nicht zu erhöhen und setzt die Beiträge auch für 1988 wie folgt fest:

Ordentliche Mitglieder	Fr. 80.–
Studentenmitglieder	Fr. 25.–
Firmenmitglieder	Fr. 200.–
Seniorenmitglieder	Fr. 35.–
Seniorenmitglieder (ohne CHIMIA)	Fr. 20.–

7. Das Budget 1989 wird einstimmig genehmigt.

8. Das wissenschaftliche Programm sieht für die nächsten drei Jahre folgende Symposien vor:

1989: 27./28. April
Modern Synthetic Methods, Interlaken
1990: 29./30. März
Technisches Weiterbildungsseminar «Marketing – Forschung – Produktion», Fribourg
20./21. September
Makromolekulares Symposium, Interlaken
1991: 3.–7. Juni
HPLC-Symposium
22.–26. September
Farbensymposium, Montreux

Des weiteren ist eine Neuauflage des letztjährigen Bioorganischen Symposiums, eventuell wieder mit Prof. *S. A. Benner*, geplant.

9. Ausgangspunkt der Kooperationsgespräche mit der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft war die Überlegung, die sich überlappenden, bisher aber getrennt verlaufenden Aktivitäten und Interessen des Verbandes und der Gesellschaft zugunsten der schweizerischen Chemie zusammenzulegen. Bei Gelingen der Gespräche wird ein gegenseitiger Kooperationsvertrag ausgearbeitet, der den Mitgliedern des Verbandes an der GV 1990 vorgelegt wird.

10. Für den Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes wurde dieses Jahr kein Preisträger nominiert. Mit dem Max-Lüthi-Preis ehrt der Schweizerische Chemiker-Verband hervorragende praktische Diplomarbeiten aus Chemieabteilungen der Ingenieurschulen. Wiederum konnten zwei Kandidaten ausgezeichnet werden:
Roger E. Marti, Technikum Winterthur, für seine Arbeit «Ascorbinsäure als chiraler Synthesebaustein; Herstellung von (*S*)-2,3-Cyclohexyliden-glycerin»;
Olivier Naef, Ingenieurschule Fribourg, für seine Arbeit «La Spectroscopie Photoacoustique».
Herr *U. Girard* überreicht die Preise und gratuliert den Preisträgern.

11. Verschiedenes: Der geschäftsführende Vizepräsident dankt Frau *B. Köchli* für die Führung des Sekretariats des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Die Generalversammlung schliesst um 12.35 Uhr.

Protokollantin: *Ursula Port Beeler*

Die ordentliche Generalversammlung fand auch in diesem Jahr im Rahmen der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes statt. Das Tagesthema war der modernen Baustoffchemie einschliesslich Bautenschutz sowie Fuge- und Fügetechnik gewidmet. Drei Vorträge informierten über Forschung und Entwicklung der auf dem riesigen Markt des Bauwesens ungemein erfolgreich tätigen Sika AG (vgl. CHIMIA *43*, 1989, Seiten 118–133).

Nach dem gemeinsamen Mittagessen nutzten viele Tagungsteilnehmer die Gelegenheit zu einer Fabrikbesichtigung der gastgebenden Sika AG, wobei Demonstrationen der Klebetechnik wohl besonders «haften» geblieben sind.

Mitteilungen der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (SCG)

Herbstversammlung 1989 in Bern

Am Freitag, den 20. 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 1989, PD Dr. *A. Pfaltz* (ETH Zürich): «Von Corrin- und Hydrocorphin-Metallkomplexen zu massgeschneiderten Katalysatoren für die asymmetrische Synthese»

09.00–17.00: Vorträge der Sektion für Medizinische Chemie

09.00–13.00: Symposium «Inorganic and Coordination Chemistry: New Materials»

14.30–16.30: Postersession der Sektion für Anorganische und Koordinationschemie

09.40–16.30: Software-Präsentation der «Study Group on Computer Assisted Teaching»

09.40–18.00: Kurzvorträge der Sektion für Organische Chemie

09.40–11.40: Kurzvorträge der Sektion für Physikalische Chemie

14.00–16.20: Kurzvorträge der Sektion für Radiochemie

14.00–15.20: Minisymposium «Computational Chemistry»

● Information/Kontakt: Dr. *E. Zass*, Sekretär SCG ETH Zürich, Universitätstrasse 16 CH-8092 Zürich

Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

Elektroviskose Flüssigkeiten: Konstruieren mit «intelligenten Ölen»

Der Effekt ist erstaunlich: Eine dünnflüssige, milchige Flüssigkeit wird innerhalb von Sekundenbruchteilen zu einem dicken Brei, wenn man eine elektrische Spannung anlegt, und wird sofort wieder dünnflüssig, wenn der Strom ausgeschaltet wird. Durch diese Eigenschaft ergeben sich für die «elektroviskosen Flüssigkeiten» (EVF) vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in Industrie und Technik, und zwar insbesondere dort, wo mechanische Kräfte hydraulisch übertragen und von elektronischen Schaltungen geringer elektrischer Leistung gesteuert werden sollen.

Die Bayer AG hat auf der Basis von Siliconölen elektroviskose Flüssigkeiten entwickelt, die eine Suspension fester, nichtmetallischer hydrophiler Teilchen mit einem geringen Anteil an adsorbiertem Wasser enthalten. Diese Suspensionen zeigen die bemerkenswerte Eigenschaft, quasi auf Knopfdruck innerhalb von Millisekunden ihre Viskosität zu ändern. Je nach der Stärke des angelegten elektrischen Feldes kann die Viskosität zwischen leicht fliessend und einem erstarrten plastischen Zustand reguliert werden (Abb. 1). Um eine EVF erstarren zu lassen, werden zwar verhältnismässig hohe Feldstärken von einigen kV/mm benötigt, aber die Ströme sind sehr gering, so dass man meist mit der elektrischen Leistung – einige Watt – eines handelsüblichen Hochspannungsmoduls auskommt.

Zur Erklärung des elektroviskosen Effektes kann man sich vorstellen, dass die suspendierten Teilchen elektrisch geladen und von einer diffusen Wolke aus Gegenionen umgeben sind (Abb. 2, linke Seite). Durch Anlegen eines elektrischen Feldes werden die Ionenwolken so stark verzerrt, dass sie sich überlagern. Dabei behindern sich die Teilchen in ihrer Bewegung gegenseitig, was sich in einem Anstieg der Viskosität äussert. Der Effekt lässt sich aber auch durch Annahme einer geordneten Aneinanderlagerung der Feststoffteilchen im elektrischen Feld (Abb. 2, rechte Seite) deuten.

Es gibt bisher noch keine marktreifen Anwendungen der EVF, aber die Bayer-Anwendungstechnik arbeitet mit mehreren Kundenfirmen an vielversprechenden Projekten. So lassen sich z. B. «intelligente» Stossdämpfer bauen, die sich innerhalb von Millisekunden an die Strassenverhältnisse anpassen können und so das Fahrverhalten optimieren. Weitere Möglichkeiten im Fahrzeugbereich sieht Bayer in Motorlagern oder Kupplungen für Allrad-Antrieb oder für Klimaanlagen. Im Maschinenbau denkt man an schnellschaltende hydraulische Ventile ohne bewegte Teile, Dämpfungselemente oder an Einrichtungen zum Positionieren von Werkstücken bei der Bearbeitung. Zusätzlich wurde eine einfache Möglichkeit zur selbsttätigen Steuerung der EVF entwickelt und patentiert, die darauf beruht, dass in der EVF unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes ein elektrischer Strom fliesst, der proportional zur Strömungsgeschwindigkeit der EVF ist. Diese Tatsache lässt sich zum Bau eines «Bewegungs-Sensors» ausnutzen.

Die bei Bayer entwickelten EVF zeichnen sich dadurch aus, dass sie besonders gut mit elastomeren Werkstoffen verträglich und absetzstabil sind, einen hohen Flammpunkt (> 250 °C, DIN 51376) aufweisen, physiologisch unbedenklich und umweltverträglich sind. Ausserdem sind sie innerhalb eines weiten Temperaturbereichs wärme- und kältebeständig und weisen eine nur verhältnismässig geringe Temperaturabhängigkeit des elektroviskosen Effekts auf.

Abb. 1: Viskosität einer EVF in Abhängigkeit von der elektirschen Feldstärke

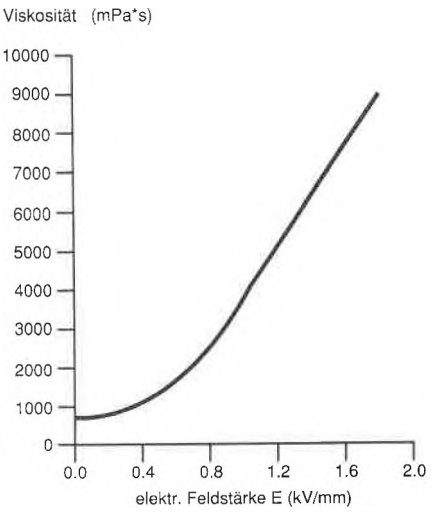
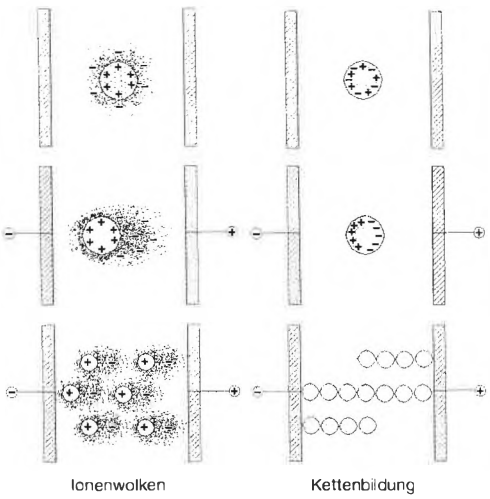


Abb. 2 Mechanismen der EVF



► Bayer (Schweiz) AG, Grubenstrasse 6, Postfach, CH-8045 Zürich.

Leserdienst 51

Neues FT-IR-Spektrometer und eine neue GC/FT-IR-Kopplung für den pg-Bereich

Die Digilab Division der Firma Bio-Rad Laboratories stellt mit dem neuen FT-IR-Spektrometer FTS 7 R ein Routinegerät zu einem erstaunlich niedrigen Preis vor. Das FTS 7 R besitzt die gleiche optische Bank wie das FTS 7 und bietet damit die gleiche hohe Empfindlichkeit.

Die Datenstation SPC 3200 basiert auf modernster 32-bit-Technologie. Durch die neue Software «Easy-IR» in Deutsch oder Englisch wird der Einstieg in die FT-IR-Technik leicht gemacht. Das FTS 7 R kann nach dem Baukastenprinzip zum FTS 7 aufgerüstet werden.

Neuartig ist die sogenannte Tracer GC/FT-IR-Kopplung. Während mit der Light-Pipe-Technik noch Nachweisgrenzen am untersten Ende der ng-Skala erreicht wurden, führt diese neue Technik in den pg-Bereich und ist daher die ideale Kombination zur GC/MS-Kopplung. Speziell bei hochsiedenden Substanzen – die Light-Pipe-Technik zeigt hier Beschränkungen – ist ein weites Feld für Applikationen.

Bei der Tracer GC/FT-IR-Kopplung werden die Fraktionen auf einem IR-transparenten Fenster eingefroren und mit einer Mikro-Optik in Transmission vermessen. Da Festphasenspektren gemessen werden, steht für eine Bibliothekssuche die gesamte BIO-RAD Solid Phase Biblitohek zur Verfügung (mehr als 100000 Spektren).

► Bio-Rad Laboratories GmbH, Digilab Division, Technisches Büro, Kaiserswerther Strasse 207, D–4000 Düsseldorf 30, Tel.: (0211) 434774, Telefax: (0211) 4370586.

Leserdienst 52

Mit dem Rechner Dosierpumpenfunktionen abrufen und steuern

Mit der direkten Anbindung einer Dosierpumpe an Rechner werden prozesstechnische Dosieranwendungen kostengünstig und mit höchstem Sicherheitsstandard realisierbar. Bisher waren hierzu aufwendige Apparaturen erforderlich. Die *gamma/4*-Dosierpumpen, die über eine RS-Schnittstelle verfügen, sind fernsteuerbar. Ein Rechner kann im System die Arbeitsweise automatisch dem Prozessablauf, unter Berücksichtigung aller eingehenden Prozessdaten, anpassen. Ob Programm- oder Prozeßsteuerung, die Arbeitsweise der Computerdosierpumpe bleibt davon unberührt. Ein weiterer Vorteil dieser Pumpe: In Verbindung mit dem Rechner (auch PC) ist die Möglichkeit der Fernabfrage über Telefonleitung gegeben. Rückmeldungen der Pumpe über z. B. Arbeitsweise, Chemikalienvorrat etc. erscheinen im Klartext auf dem Bildschirm.

Dieses System ist universell einsetzbar: Ob im Laboratorium für Versuchsanlagen oder in der Miniplan-Technologie, in der breiten Palette industrieller Anwendungen von der Lebensmittel- bis hin zur chemischen Industrie, überall, wo heute Prozesse über Rechner gesteuert und überwacht werden und die genaue Fluiddosierung mit höchstem Sicherheitsstandard gefordert ist.

Auch im Bereich der Wasser-/Abwasseraufbereitung ist ein weites Anwendungsfeld. Das Beispiel der Cyanid-/Chromat-Entgiftung mit anschliessender Neutralisation verdeutlicht dies: War bisher ein grosser Aufwand – 3 pH-Meßsonden, 3 pH-Messgeräte und Relais für die unterschiedlichen pH-Werte (pH 11: Cyanid-Entgiftung, pH 2: Chromat-Reduktion, pH 7: Neutralisation) – notwendig, kann jetzt mit einem Messwertaufnehmer der gesamte Ablauf über Rechner oder PC gesteuert werden. Resümee: Kosten- und Materialersparnis.

Einfacher noch ist die Rechnerarbeit bei einer Programmsteuerung: Hier fährt der PC das gewählte Programm ab und kontrolliert den Arbeitsablauf. Rückmeldungen, Fernabfrage oder manueller Eingriff in den Steuerungsprozess sind dabei ebenso gegeben wie bei einer Prozeßsteuerung.

► ProMinent Dosiertechnik AG (Schweiz), Trockenloostrasse 85, CH–8105 Regensdorf, Tel.: (01) 840 53 80, Telefax: (01) 841 09 73.

Leserdienst 53

Versuchssender für praxisnahe Förderversuche

Die Vorteile der pneumatischen Förderung, insbesondere der sogenannten Langsam-Fördersysteme führen dazu, dass man bestrebt ist, auch schwierige Schüttgüter damit zu fördern. Als schwierig gelten allgemein nicht oder schlecht rieselfähige bzw. fliessfähige Produkte wie feuchte, kohäsive, plastische, formbare, aber auch hygroskopische, abrasive sowie bruch- und abriebempfindliche.

Wenn man nicht genügend Erfahrung mit derartigen Produkten hat, sind für die sichere Dimensionierung und Auslegung eines pneumatischen Langsam-Fördersystems Versuche erforderlich. Wirklich praxisnahe Versuche mit Originalmaterial können oft nur beim Anwender durchgeführt werden. Das gilt insbesondere für Produkte, die sich beim Handling verändern und dadurch nicht mehr repräsentativ sind. Ein weiterer Grund können Dauertests sein, wenn das Langzeitverhalten festgestellt werden muss, z. B. wegen der Gefahr von Krustenbildung. Aus diesen Gründen hat die WISAG AG als Spezialist für schwierige Schüttgüter einen Versuchssender vorbereitet, der so ausgerüstet ist, dass alle nachstehend beschriebenen Förderverfahren durchgeführt werden können:

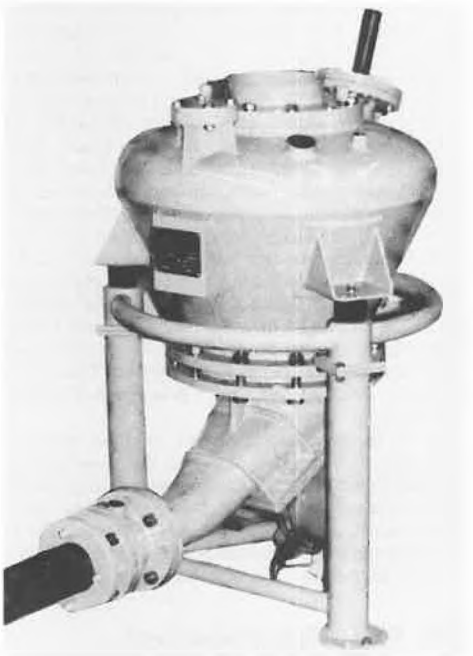
Dichtstrom-Förderverfahren für die energiesparende Förderungen von fluidisierbaren, pulverförmigen Schüttgütern;

Schub-Förderverfahren für die langsame und schonende Förderung körniger oder granulierter Schüttgüter;

Schub-Impuls-Förderverfahren für die entmischungsfreie Förderung von Korngemischen und aufbereitetem Gemenge auch in Pulverform;

Puls-Pneu-Förderverfahren für die besonders langsame und schonende Förderung extrem empfindlicher oder schleissender Produkte;

Vibro-Puls-Pneu-Förderverfahren für die sichere pneumatische Förderung von schlecht oder nicht fliessfähigem Material, wie z. B. feuchten, nassen, stückigen oder klebrigen Produkten.



Der Versuchssender wird interessierten Anwendern auf Mietbasis zur Verfügung gestellt.

► WISAG, Wissenschaftliche Apparaturen und Industrieanlagen, Oerlikonerstrasse 88, CH–8057 Zürich, Tel.: (01) 311 40 40, Telefax: (01) 311 56 36.

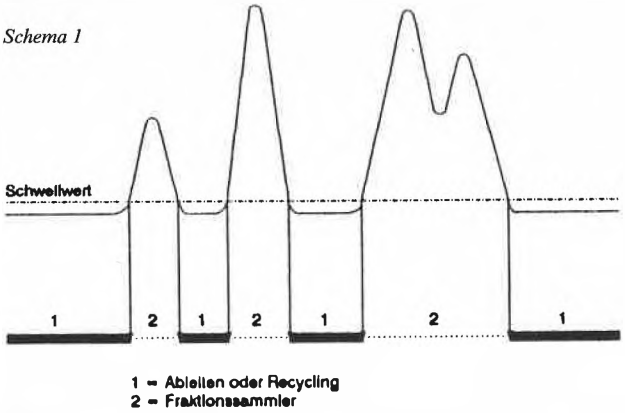
Leserdienst 54

Peak-Detektoren LABODIV-10 und -100

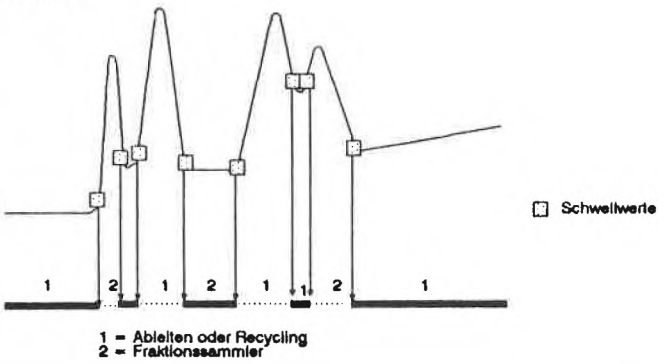
Der kleine und kompakte Peakdetektor *LABODIV-10* hat die Funktion, bei chromatographischen Trennungen stets die separierten Stoffe aufgrund der gemessenen Detektorsignale zu erkennen und ihre Fraktionierung zu ermöglichen. Durch Anschluss eines Dreiwegeventils erreicht man die alleinige Fraktionierung des Peaks, d. h. Elutionsvolumina zwischen den interessierenden Substanzpeaks werden erst gar nicht zum Fraktionssammler geleitet, sondern gleich als Abfall oder zum Recycling abgeleitet. Dieser Peakdetektor eignet sich für Trennungen, bei denen ein Sensorlevel genügt, der vom *LABODIV-10* in Bereichen von 0–100% des Detektorsignals gesetzt werden kann (Schema 1).

Sowohl für analytische wie auch präparative Trennungen geeignet ist der Peakdetektor *LABODIV-100*, eine Weiterentwicklung des *LABODIV-10* (nur ein Sensorlevel). Bei komplexen Trennungen sowie bei Trennungen mit steigender oder fallender Basislinie ist es notwendig, verschiedene Level mit unterschiedlichen Start- und Endwerten zu setzen. Anhand eines Test-

Schema 1



Schema 2



chromatogramms für jeden Peak (bis zu 99 Peaks) wird es möglich, auf der steigenden und der fallenden Flanke je einen Schwellwert zu bestimmen und zu programmieren. Bei veränderlicher Basislinie kann das Wandern (Drift) durch Eingabe der Empfindlichkeit für die Steigungsfunktion (Slope sensitivity) berücksichtigt werden und hat somit keinen negativen Einfluss auf das Trennergebnis (Schema 2).

► Labomatic AG, Im Kirschgarten 30, CH-4124 Schönenbuch, Tel.: (061) 63 60 40, Telefax: (061) 63 92 62.

Leserdienst 55

MS-DISK: Merck-Schuchardt-Katalog auf Disketten

MS-DISK ist ein PC-Programm samt integrierter Datenbank mit allen Verbindungen des Sortiments von Merck-Schuchardt. Es gestattet äusserst komfortables und blitzschnelles Suchen nach der Artikelnummer, der chemischen Bezeichnung und Teilen davon, nach Summenformeln und Teil-Summenformeln, nach CAS-Nummern sowie nach Molmassen und -bereichen; ebenfalls angezeigt werden Gehalt, Packungsgrössen und Preise sowie die Seite, auf der im Merck-Schuchardt-«Manual 89» weitere Informationen über diese Substanz zu finden sind.

Das Programm ist ausgelegt für das Betriebssystem PC-DOS bzw. MS-DOS von IBM- bzw. 100% IBM-kompatiblen Rechnern mit einem Diskettenlaufwerk und einer Festplatte und benötigt auf der Festplatte insgesamt nur 670 kByte Speicherplatz. MS-DISK wird kostenlos abgegeben und mit einer ausführlichen Beschreibung geliefert.

► E. Merck (Schweiz) AG, Reagenzien, Fröbelstrasse 22, CH-8029 Zürich, Tel.: (01) 55 92 33.

Leserdienst 56

Als Laborleiter/in in der Gruppe Pigmentformen bearbeiten Sie bei uns Probleme der Pigmentformgebung und -konditionierung. Diese anspruchsvolle Stelle möchten wir einem/einer

Hochschulchemiker/in

oder

Chemiker/in HTL

anvertrauen.

Bei selbständiger Arbeitsweise obliegt dem/der zukünftigen Mitarbeiter/in als Hauptaufgabe die Überführung von rohen Pigmenten in eine für die Applikation optimale Form. Dies verlangt den Einsatz von klassischen Methoden zur Konditionierung von Pigmenten, die Bearbeitung von Syntheseendstufen sowie die Entwicklung neuer Konditionierverfahren. Diese interessante und vielseitige Einsatzmöglichkeit möchten wir einem/einer Bewerber/in mit soliden Kenntnissen in Chemie anvertrauen, der/die gerne experimentell arbeitet, Initiative zeigt, technisch und praktisch begabt ist und auch gelegentlich unkonventionelle Wege zu begehen pflegt. Die grosse Selbständigkeit am Arbeitsplatz erlaubt die Möglichkeit, eigene, weitergehende Ideen auf dem Gebiet der Pigmentchemie und- technik zu verfolgen.

Wenn Sie sich angesprochen fühlen, dann schicken Sie bitte Ihre Bewerbung mit den üblichen Unterlagen an die Personalabteilung des CIBA-GEIGY Werkes Marly, Postfach, 1701 Freiburg.

CIBA–GEIGY
WERK MARLY

Offen für Ihre Einstellung.

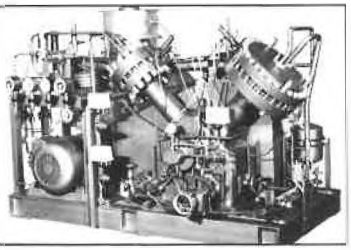
Leserdienst Nr. 27

Burton Corblin MEMBRANKOMPRESSOREN

verdichten hermetisch alle Gase bis 2500 bar und halten Umwelt und Gase rein. In vielen Bauarten und Leistungsgrößen, auch als Trockenläufer mit Membranendstufe. Antriebsleistungen bis 100 kW.

HERBERT OTT AG CH-4003 Basel
Missionsstr. 22, Pf. · Tel. 0 61/25 98 00 · Tx. 964 562 (hoc)

Fragen Sie bitte an, wir beraten Sie fachgerecht.



Leserdienst Nr. 28

Neue ionenselektive Elektroden

Die Natrium-Elektroden Typ 8411 BN «ROSS Natrium-Elektrode», Halbzelle und Typ 8611 BN «ROSS Sure-Flow Natrium Einstabmesskette» zeichnen sich wie ihre Verwandten, die «ROSS pH-Elektroden», durch grosse Stabilität, schnelle Ansprechzeit sowie hohe Messgenauigkeit aus. Im Lieferumfang enthalten sind Standardlösungen, Aufbewahrungslösungen, ISA, Füllösungen etc.

Die Elektrode Typ 9432 BN zur Bestimmung ionischer Netzmittel bietet als Vorteile: rasche und sichere Bestimmung anionischer und kationischer Netzmittel durch Titration, minimale Probevorbereitung sowie keine Verwendung umweltbelastender Chemikalien.

► Orion Research AG, Fähnlibrunnenstrasse 3, CH-8700 Küsnacht, Tel.: (01) 910 78 58, Telefax: (01) 910 69 24.

Leserdienst 57

Elektrode zur Netzmittelbestimmung

Die Elektrode *Typ 9342* bestimmt anionische sowie kationische Netzmittel in Roh- und Fertigprodukten. Die Messung erfolgt mittels potentiometrischer Titration, z. B. mit einem *Orion 960 Autochemistry System*. Im Gegensatz zu konventionellen colorimetrischen Titrationen erfordert diese Methode keinerlei Probenvorbereitung, ausser Verdünnung, und benötigt keine umweltbelastenden Chemikalien. Die neue Netzmittelelektrode enthält einen neuentwickelten Ionentauscher. Damit werden reproduzierbarere und genauere Resultate erreicht. Die Analysendauer beträgt etwa 2–5 Minuten, die Standardabweichung liegt unter 1%. Es können Konzentrationen bis zu 10^{-5} mol/L (reine Natriumlaurylsulfatlösung) gemessen werden.

► Orion Research AG, Fähnlibrunnenstrasse 3, CH-8700 Küsnacht, Tel.: (01) 910 78 58, Telefax: (01) 910 69 24.

Leserdienst 58

Elektrochemie à la carte
Wählen Sie Ihre Methode

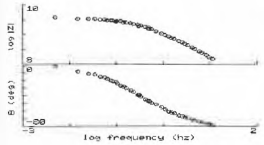
Menügesteuerte Software für den Potentiostaten 273

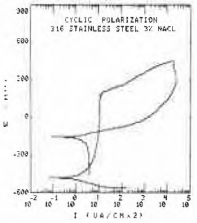
Impedanz
mit Frequenzganganalysator, Lock-in Verstärker oder FFT

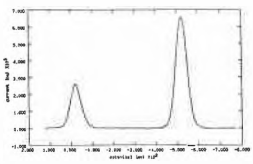
Korrosion
9 Methoden nach ASTM, automatische Datennahme und Ergebnisberechnung

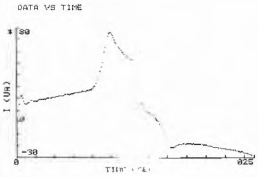
Elektroanalyse
13 Methoden aus Polarographie, Voltammetrie, Coulometrie, Amperometrie und Potentiometrie

Headstart
Basissoftware für elektrochemische Forschung, flexibel zur Definition beliebiger Meßkurven









Weitere Geräte für Ihr Elektrochemielabor:

Potentiostaten/Galvanostaten
Polarographen
Elektroden und Meßzellen

EG&G GmbH
ORTEC
PRINCETON APPLIED RESEARCH
Hohenlindener Straße 12
D-8000 München 80
Telefon 089/92692-0
Telefax 089/9101283
Telex 528257

Besuchen Sie uns auf der INTERKAMA 89, Halle 3, Stand 3B 31

Leserdienst Nr. 28

PHILIPS

Philips dosiert genauer

Industrie-Automation – elektronisches Wägen

POWER IN AUTOMATION

Die einen lieben es etwas süsser, andere wollen nur gerade einen Hauch von Schokoladengeschmack. Hier kann jeder nach eigenem Gutdünken entscheiden. Wenn es jedoch um das Schokoladenpulver an sich geht, muss sich der Konsument auf eine stets gleichbleibende Qualität verlassen können. Wo es gilt, verschiedene Komponenten genauestens abzuwägen, kommen die Dosiereinheiten PR 1592 von Philips zum Zug. Sie sind für Applikationen konzipiert, bei denen eine begrenzte Anzahl von Zutaten zu dosieren ist, bieten jedoch den Komfort von grossen Dosieranlagen. Mit einem Rezeptspeicher für bis zu 9 Rezepte sind sie in der Lage, 10 verschiedene Komponenten zu dosieren, wobei zusätzliche Hilfsparameter wie Timer, Mischer usw. definierbar sind. Und dass sich die Dosiereinheiten PR 1592 wie alle Philips-Produkte durch einfache Konfigurierbarkeit und Bedienerfreundlichkeit auszeichnen, versteht sich von selbst.

Philips AG, I+F/Industrie-Automation
Postfach, 8027 Zürich, Tel. 01 488 23 96, Fax 01 488 32 45

CHIMIA 9/89

Leserdienst Nr. 18

Das neue Mitglied der Titra-Lab-Familie von RADIOMETER COPENHAGEN

- Beweglicher LCD-Bildschirm
- mehrstufige Titrationen möglich
- wässrige und nichtwässrige Titrationen
- Zudosierung von Hilfsreagentien
- Speicher für 40 Methoden
- Schnittstellen für Printer, Waage, Probenwechsler, externes Keyboard als serienmässiger Standard
- mit den bewährten Büretten, ABU 91 und 93.

IG Instrumenten-Gesellschaft AG
Räffelstrasse 32
8045 Zürich
Telefon 01/461 33 11

Leserdienst Nr. 19

Durchflussmesser

VORTY–E
DN 15 – 200

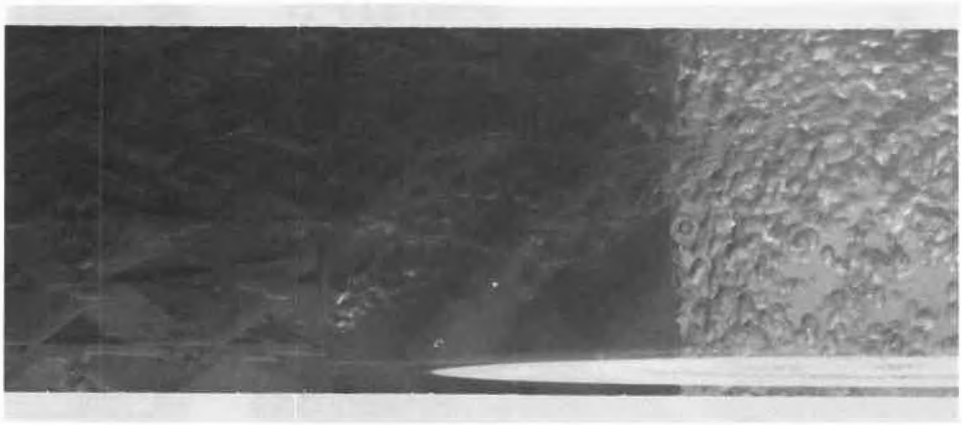
- *piezoelektrischer Abgriff*
- *keine beweglichen Teile*
- *hohe Genauigkeit*
- *Einbau wie Messblende zwischen Flanschen*
- *Einbaulänge 65 mm*

Wir senden Ihnen gerne detailierte Unterlagen

ZIMMERLI MESSTECHNIK AG
Schlossgasse 10 4125 Riehen
061 - 67 54 54
Telex 965 135 Telefax 061 / 67 35 62

Leserdienst Nr. 20

In-line Gas/Flüssigkeit-Kontaktieren mit statischem Mischer



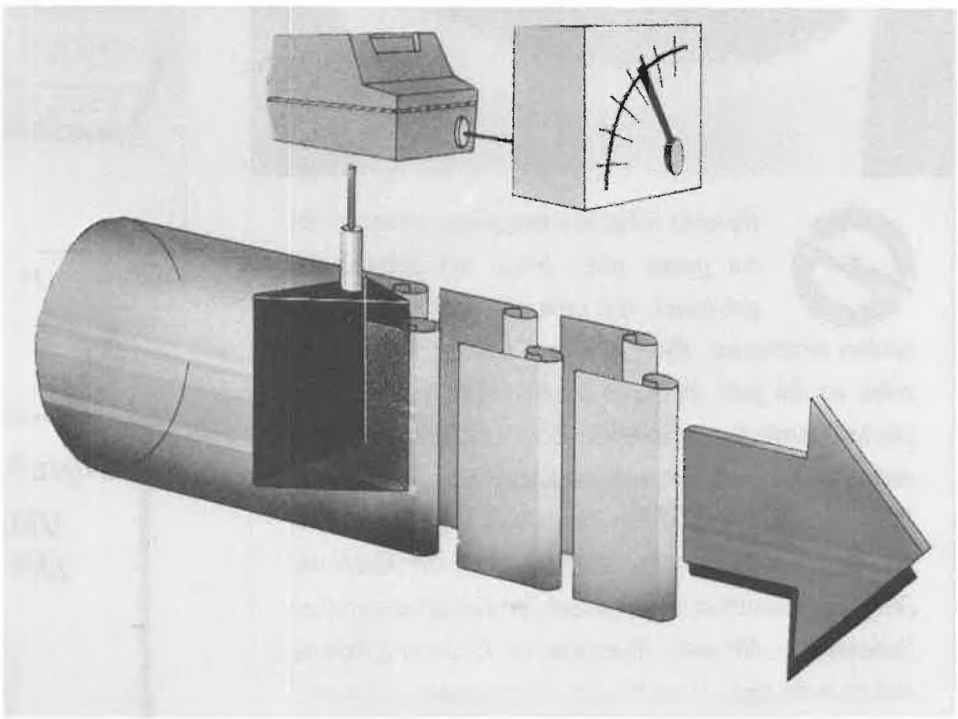
Voraussetzung für erfolgreiches Gas/Flüssigkeit-Kontaktieren ist unter anderem das Erzeugen einer grossen Phasengrenzfläche zwischen dem Gas und der Flüssigkeit. Dazu wird vorteilhaft ein statischer Sulzer-Mischer als Kontaktapparat eingesetzt. Dieser besteht aus mehreren, in einem Rohr hintereinander angeordneten Mischelementen, die aus geriffelten Lamellen aufgebaut sind. Sie bilden offene, sich kreuzende Kanäle, in denen das Gas in kleine Blasen aufgeteilt wird.

Ein wichtiges Merkmal dieses Apparates sind Blasen einheitlicher Grösse, die im gesamten Volumen gleichmässig verteilt sind. Der Gasgehalt der Flüssigphase kann ohne Auftreten von Koaleszenzerscheinungen in einem weiten Bereich variiert werden. Die laufende Homogenisierung der flüssigen Phase verhindert den Aufbau von Konzentrations- und Temperaturprofilen. Die Geschwindigkeitsverteilung ist einheitlich, es herrscht Pfropfenströmung, was für eine dem Absorptionsvorgang nachfolgende chemische Reaktion von Bedeutung sein kann. Zudem steht für den Stoffaustauschvorgang ständig das maximal mögliche Konzentrationsgefälle zur Verfügung. Dieser statische Mischer erzeugt mit einem geringen Energieeintrag einen hohen Stoffübergang. Seine hydrodynamischen Eigenschaften sind bekannt; das erlaubt den sicheren «Scale-up» von Versuchsergebnissen.

► Gebrüder SULZER AG, CH-4801 Winterthur, Tel.: (052) 81 40 70.

Leserdienst 59

Durchflussmesser für Dampf, Gase und Flüssigkeiten



Der Wirbel-Durchflussmesser «Swingwirl» von Endress + Hauser AG gehört zur Generation der sich immer mehr durchsetzenden Duchflussmessgeräte ohne jegliche bewegte Teile. Er erfasst zuverlässig die Wirbel (engl. Vortex), die sich im zu messenden Durchflussmedium an einem geometrisch optimal gestalteten Staukörper innerhalb des Rohres ablösen. Die Frequenz dieser Wirbel ist proportional zur Geschwindigkeit. Die Wirbel verursachen Druckpulse auf den im Staukörper befindlichen kapazitiven DSC-Sensor, der diese in durchflussproportionale elektrische Impulse umwandelt.

Die Vorteile des Durchflussmessers «Swingwirl» gegenüber Mess-Systemen früherer Generationen sind: geringer Druckverlust (wirtschaftlich), kein Verschleiss, lineares Verhältnis zwischen Messgrössen und Ausgangssignal, weiter Temperaturbereich von – 200 bis +400 °C, grosser Dynamikbereich 1:40, frei programmierbare Messbereiche und langzeitstabile Messwerte. Wirbeldurchflussmesser werden vor allem zur Messung von Dampf, aber auch in Druckluftnetzen eingesetzt. Dazu kommt inzwischen eine Reihe weiterer attraktiver Anwendungen.

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

Leserdienst 60

Neues Infrarot-Spektrometer FT-IR 1725-X von Perkin-Elmer

Das Modell FT-IR-1725-X ist ein PC-gesteuertes Infrarot-Spektrometer, das sich sowohl für Forschungsaufgaben als auch für Routineanalysen eignet. Seine standardmässige Optik hat einen Spektralbereich von 7900 bis 370 cm^{-1} und ein Auflösungsvermögen von 2 cm^{-1}, das auf 0,5 cm^{-1} erhöht werden kann. Zudem sind Ausführungen für den Fern-IR- und Nah-IR-Bereich lieferbar. Das umfangreiche Zubehör-Sortiment enthält Mehrfach-Detektoren, einen Extern-Strahl-Zusatz, GC-IR, TG-IR und IR-Mikroskopie.

Die Steuerung des Instruments und die umfassende Datenverarbeitung erfolgt durch einen IBM PS/2-(TM) oder einen Epson-Computer (TM). Die menuorientierte Software ist bedienungsfreundlich und unterstützt Maussteuerung und Fensterdarstellungen.

► Perkin-Elmer AG, Kohlrainstrasse 10, CH-8700 Küsnacht, Tel.: (01) 913 31 11, Telefax: (01) 910 60 34.

Leserdienst 61

ERWEITERTES EDITORIAL

TOPICAL COMMENTARY

Chimia 43 (1989) 290–297
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Keramik – eine Werkstoffklasse der Zukunft?

Ludwig J. Gauckler*

Ludwig J. Gauckler: Geboren 1948 in Stuttgart, Baden-Württemberg. Studierte Physik, Chemie und Mathematik an der Universität Stuttgart; 1976 Promotion zum Dr. rer. nat. Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Pulvermetallurgischen Laboratorium des Max-Planck-Instituts für Werkstoffwissenschaften in Stuttgart bei Prof. Günter Petzow. 1977/78 wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. T. Y. Tien an der University of Michigan, Ann Arbor, USA. Von 1979 bis 1988 in der Zentralen Forschung und Entwicklung der Schweizerischen Aluminium AG in Neuhausen am Rheinfall, zuletzt Leiter des Ressorts Materialwissenschaften. Seit Juli 1988 ordentlicher Professor für «Nichtmetallische anorganische Werkstoffe» an der ETH Zürich und Vorsteher des Departements Werkstoffe.

Bezeichnungen wie «Hochleistungskeramiken», «Special Ceramics» und «Fine Ceramics» sind in den letzten Jahren für eine Auswahl von Keramiken verwendet worden. Sie bezeichnen ein Arbeitsgebiet, welches immer stärker von der chemischen Forschung und Produktion beeinflusst wird. Allgemein werden Keramiken unter die nichtmetallischen anorganischen Werkstoffe eingeordnet. Sie umfassen die klassischen Tonprodukte und Porzellan ebenso wie die jüngeren Struktur- und Funktionswerkstoffe, zum Beispiel Zirconiumoxid und Siliciumnitrid. Was haben nun diese Werkstoffe gemeinsam, die für unterschiedlichste Verwendungen hergestellt werden?

Die Vergangenheit

Viele Zeugnisse spechen dafür, dass unser Werkstoff der Zukunft, die Keramik, schon eine grosse Vergangenheit hat, welche zurückreicht bis an den Beginn der menschlichen Zivilisation. Nach dem anfänglichen Gebrauch von Stein, Holz und Knochen besann sich Homo sapiens bald auf die Herstellung von künstlichen Hilfsmitteln, und diese waren aus Ton. Aus Ton wurden vor 20000 Jahren schon Figuren, dann Gefässe und schliesslich Baumaterialien geformt.

Ton, Rohstoff für die klassische Keramik, zeichnet sich hauptsächlich durch drei Eigenschaften aus: 1) durch seine gute plastische Verformbarkeit, 2) durch Wärmebehandlung können hohe Festigkeit und damit Formbeständigkeit erreicht werden, und 3) Ton kommt fast überall auf der Erde vor.

Anfänglich wurden Gefässe aus Tonbändern oder -würsten geformt und im halboffenen Feuer gebrannt, wie wir es heute noch bei einigen Volksstämmen in Afrika beobachten können.

Zwei wesentliche Fortschritte bei der Verarbeitung von Ton waren die Einführung der Töpferscheibe, welche in Ägypten schon 3000–4000 v. Chr. bekannt war, und der Gebrauch von gedeckten Öfen für den Brand. Solche Öfen (Fig. 1) ermöglichten nicht nur höhere Temperaturen, sondern auch die Kontrolle der Brenntemperatur.

Auch für Verarbeitung der anderen inzwischen bekannten Werkstoffe wie Bronze, Messing und später Eisen waren keramische Werkstoffe eine wichtige Voraussetzung (Fig. 2). Für die Metallurgen jener Zeit waren keramische Schmelztiegel und Giessformen unerlässliche Werkzeuge und Hilfsmittel.

Fig. 1. Gedeckter Haubenofen, um 1100 v. Chr. (Freilichtmuseum Unteruhldingen, Bodensee).

* *Korrespondenz:* Prof. Dr. L. J. Gauckler
Nichtmetallische Werkstoffe
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
ETH-Zentrum, Sonneggstrasse 5
CH-8092 Zürich

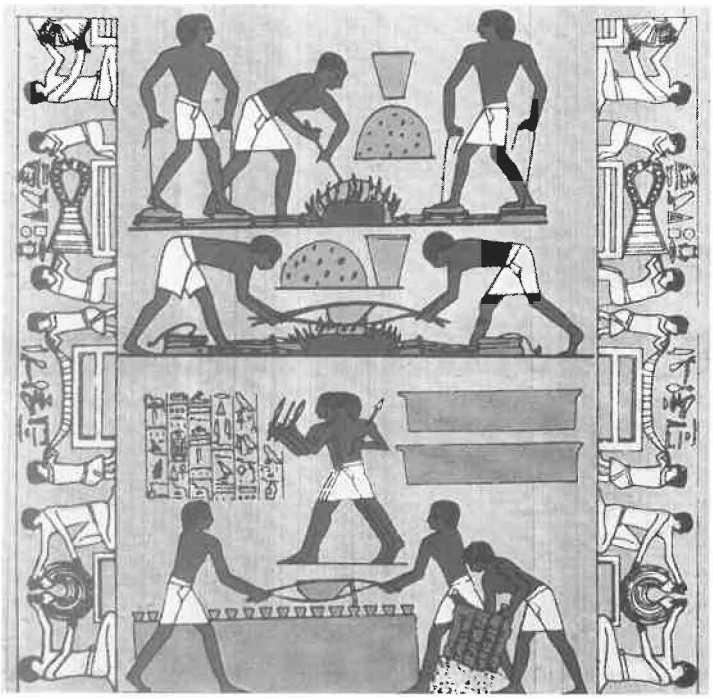


Fig. 2. Metallgiesser, um 1450 v. Chr., mit Refraktärwerkstoffen (H. Wübbenhorst: 5000 Jahre Giessen von Metallen, Giessereiverlag, Düsseldorf 1984).

Über die Techniken, Werkstoffe herzustellen und zu bearbeiten, geben uns heute oft die auf Vasen und Reliefs kunstvoll wiedergegebenen Motive und Darstellungen Auskunft. So beherrschten die Griechen der Antike nicht nur die Herstellung von poröser Tonkeramik, sondern sie verstanden es auch, den Scherben durch Glasuren abzudichten. Dazu verwendeten sie abwechselnd eine oxidierende und eine reduzierende Atmosphäre im Brennofen und erzeugten so die berühmten Dekore Rot (Fe_2O_3) auf Schwarz (Fe_3O_4); beide Pigmente bilden sich beim Brennen eisenhaltiger Tone oberhalb 800 °C. Sie steuerten also zusätzlich zu Brenntemperatur und -zeit auch schon die Ofenatmosphäre zur Verbesserung ihrer Produkte.

Auch bei der Frage nach dem Ursprung des Wortes Keramik können wir uns auf die Griechen berufen: *kéramos* bedeutete Ton, Töpfererde, Ziegel und noch vieles mehr wie auch «der durch das Feuer Gegangene». Weiter zurückreichende Wurzeln finden sich in der griechischen Mythologie.

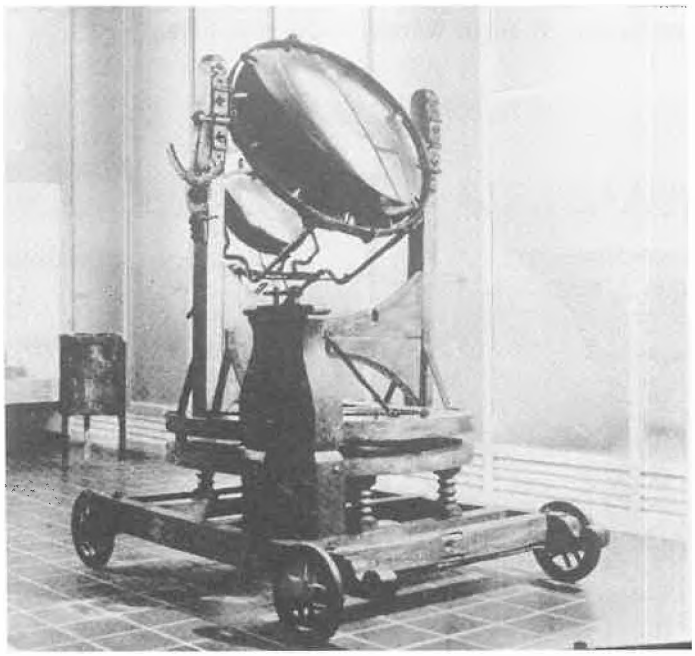


Fig. 3. Sonnenlichtofen von E. W. von Tschirnhaus, um 1700 (Deutsches Museum, München).

Im nördlichen Europa erfuhr die Keramik nach der Völkerwanderung einen merklichen Aufschwung, besonders ab dem 14. Jahrhundert. Ein spannendes Kapitel bahnte sich am Ende des 17. Jahrhunderts an. Zu diesem Zeitpunkt war in China Porzellan schon seit 1000 Jahren bekannt.

Porzellan unterscheidet sich von den bislang in Europa bekannten porösen oder glasierten Tonwaren durch seine weisse Farbe, den hellen Klang, durch hohe Festigkeit sowie Härte und durch seine Transparenz. Letztere Eigenschaften beruhen darauf, dass Porzellan vollkommen dichtes Material ist mit hohem Glasanteil; im Gegensatz zu poröser Tonware, welche bis dahin Stand der Technik im Rest der Welt war.

Marco Polo hatte als erster Porzellan von Fernost nach Europa gebracht. In der Folge wurde Porzellan immer beliebter und führte bis in die Mitte des 18. Jahrhunderts zu einem schwunghaften Handel. So schüttete die Holländische Vereinigte Ostindische Kompanie in einem Jahr sogar 75% Dividende auf die Einlagen aus, der enorme Gewinn war vor allem den Porzellanimporten zu verdanken.

August der Starke (1670–1733), Kurfürst von Sachsen, tauschte sogar Soldaten gegen Porzellan. Gezwungen durch die hohen Ausgaben und verlockt von potentiellen hohen Profiten investierte er dann in Technologie. Seine Haus- und Hofchemiker, *Ehrenfried Walter von Tschirnhaus* und *Friedrich Böttcher*, begannen mit systematischen Versuchen, das Brenn- und Schmelzverhalten heimischer Mineralien für die Herstellung von Porzellan zu erforschen (Fig. 3). Um 1704 gelang es *Böttcher* erstmals, durchscheinendes Porzellan herzustellen. Voraussetzung hierzu war die richtige Wahl des Ausgangsmaterials: eine Mischung der Komponenten Kaolin, Feldspat und Quarz in einem Verhältnis etwa rechts von der Mitte des klassischen Dreistoffsystems der Keramik (Fig. 4) liess sich bei Temperaturen um 1400 °C ohne Deformation zu einem dichten weissen Werkstück sintern, ohne dabei aufzuschmelzen. Die weisse Farbe wird bei Verwendung von besonders eisenarmem Ton erhalten. Nun stand der Gründung der Meissner Porzellanmanufaktur nichts mehr im Wege, eine blühende Keramikindustrie entwickelte sich in der Folge dann in ganz Mitteleuropa.

Bis heute sind Kaolin, Feldspat und Quarz die Ausgangsstoffe für die «klassische Keramik» geblieben. Dazu gehören neben verschiedenen Porzellanen auch Steingut, Schamotte, Steinzeug in unterschiedlichster Verarbeitungsart, sogar die Dentalkeramik (Fig. 5). Die traditionellen keramischen Produkte, welche direkt aus Ton und anderen mineralischen Rohstoffen gefertigt werden, sind heute «Commodities» und aus unserem Alltag kaum mehr wegzudenken – wie besonders auch Beton und Glas, die nahen Verwandten der Keramik.

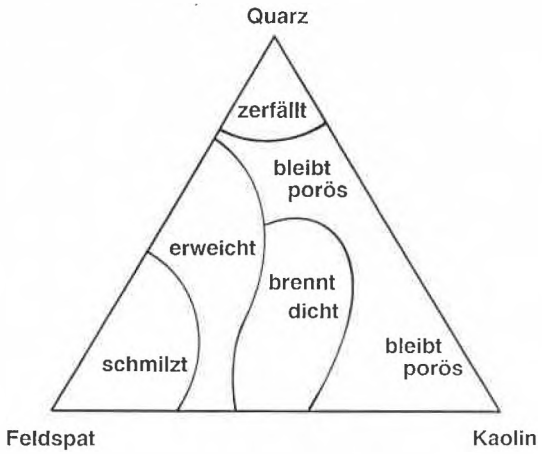


Fig. 4. Brennverhalten klassischer Keramikversätze.

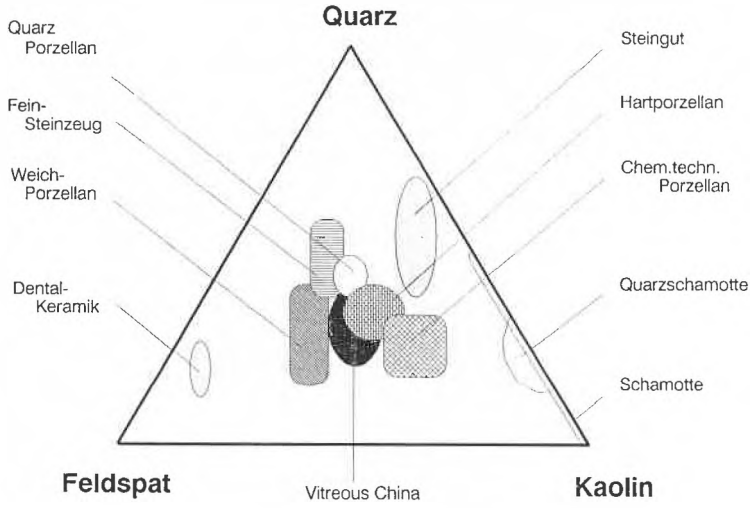


Fig. 5. Grundversätze im klassischen Dreistoffsystem der Keramik.

Die Palette der keramischen Grundstoffe wurde erst kurz vor 1900 erweitert durch die feuerfesten Werkstoffe Siliciumcarbid und Magnesiumoxid.

Schritte zur Gegenwart

Vor ungefähr 50 Jahren begann ein neuer Abschnitt in der Geschichte der Keramik durch die Einführung *chemisch* aufbereiteter Rohstoffe. Unter den ersten war Aluminiumoxid, das hauptsächlich für die Gewinnung von Aluminium hergestellt wird. Bald danach wurden aus chemisch hergestellten Bariumtitanat-Pulvern die ersten Kondensatoren gefertigt und aus Ferrit-Pulvern magnetische Werkstoffe. Dies war der Beginn der Entwicklung von Werkstoffen, welche heute High-Tech Ceramics, Ingenieurkeramiken, in Japan Fine Ceramics und in Europa oft auch Hochleistungskeramiken genannt werden (Tabellen 1 und 2).

Die Triebkraft dieser Entwicklung war zuerst immer, eine weniger reine Substanz mit schlechteren Eigenschaften durch eine bessere Substanz zu ersetzen oder sogar einen anderen Werkstoff wie Metall durch keramische Werkstoffe zu ersetzen. Diese Werkstoffe und aus ihnen hergestellte Produkte unterscheiden sich deutlich von «klassischer Keramik» und ihren nächsten Verwandten Glas und Beton. Sie erfüllen ihren Dienst als hochbezahlte Spezialisten in Geräten und als Teile eines Ganzen. Ein aus vielen Schichten aufgebauter keramischer Chipträger ermöglicht es, wesentlich schnellere und leistungsfähigere Computer zu bauen, deren Wertsteigerung um ein Vielfaches die Bauteilkosten der hierfür eingesetzten Keramik übersteigt. War vor 40 Jahren noch der Werkstoffersatz fast die einzige Triebkraft für die Entwicklung, so kommt heute diese Hebelwirkung von Kosten zu Nutzen hinzu. Darüber hinaus bieten keramische Werkstoffe sich für völlig neue Geräte und Techniken an. Hierbei werden herausragende Eigenschaften ausgenutzt, welche sich aus der ungeheuer variablen Kombination von Zusammensetzung und Gefüge der Werkstoffe erzielen lassen (Tabelle 2). Die chemische Zusammensetzung dieser Werkstoffe ist ausserordentlich vielfältig: Zu den Oxiden kommen auch Carbide, Nitride und Fluoride fast aller Kationen des Periodensystems der Elemente.

Einige Beispiele aus der Gruppe mit elektrischen und magnetischen Funktionen mögen die Vielfalt und den hohen technischen Stand dieser keramischen Werkstoffe deutlich machen. Eine der nach wie vor wichtigsten Funktionen ist die der elektrischen Isolation, besonders für integrierte Schaltungen und als Gehäuse für den Halbleiterchip (Fig. 6). Die Aufgaben der Keramik reichen hier über den reinen Isolator hinaus. Die Keramik ist Träger der vielen Zu- und Ableitungen aus Metallen, direkt verschweisst mit dem Isolator. Sie muss eine gute Wärmeleitung für den Abtransport der Ohmschen Verlustleistung des Chips gewährleisten. Nicht zuletzt muss der thermische Ausdehnungskoeffizient an das immer grösser werdende Halbleiterbauelement aus Silicium möglichst angepasst sein. Des weiteren werden besondere dielektrische Anforderungen gestellt.

Tabelle 1. Funktionen, Eigenschaften und Anwendungen von Hochleistungskeramiken.

Funktion					
elektrisch, magnetisch	nuklear-technisch	thermisch	optisch	chemisch, biologisch	mechanisch
Eigenschaft					
Isolator ferroelektrisch piezoelektrisch Halbleiter magnetisch	wärmebeständig n-Absorption strahlen-beständig korrosions-beständig	Wärmeleitung -dämmung -speicherung	Transluzenz steuerbarer Brechungsindex	oberflächenaktiv korrosions-beständig Verträglichkeit	Festigkeit (T) Härte verschleiss-fest
Anwendung					
Substrate Kondensatoren Oszillatoren Zündelemente Heissleiter Kaltleiter Supraleiter Batterien Sensoren	Brennstoff Abschirmung Endlagerung	Wärmetauscher Hitzeschilder Isolation Wärmespeicher	Na-Dampflampe IR-Fenster Lasermaterial Lichtschalter	Katalysator-Träger Filter DeNOx-Kat. Gas-Sensoren Elektroden Implantate	Schneid-werkstoffe Gleitlager Dichtungen Motorenteile

Tabelle 2. Funktionen und chemische Zusammensetzung von Hochleistungskeramiken.

Funktion					
elektrisch, magnetisch	nuklear-technisch	thermisch	optisch	chemisch, biologisch	mechanisch
Werkstoffe					
Al_2O_3, AlN, BeO	UO_2	SiO_2	Al_2O_3	Cordierit	SiC, ZrO_2
$BaTiO_3$, $SrTiO_3$	PuO_2	MgO	MgO	Al_2O_3, MgO	B_4C
PZT	C	Si_3N_4	$MgAl_2O_4$	Mg_2SiO_4	BN
SiC	SiC	Faser	Y_2O_3/ThO_2		Al_2O_3
$ZnO\text{-}Bi_2O_3$	B_4C	SiC	PLZT	ZnO, Fe_2O_3, SnO_2	Si_3N_4
$YBa_2Cu_3O_7$	BN	Mg_2SiO_4		$MgCr_2O_4\text{-}TiO_2$	
U_2O_5	Al_2O_3	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$			
TiO_2, NiO	Glas			Fe_2ZnO_4	
$\beta\text{-}Al_2O_3$, ZrO_2				Fe_2NiO_4	
Li_3N				Titanate	
				TiB_2	

Die Herstellung solcher Vielschichtgehäuse beginnt mit Aluminiumoxid-Pulver, das, mit organischen Bindemitteln zu einem Brei verrührt, auf ein bewegtes Band zur Folie gegossen wird (Fig. 6). Aus den Kunststoff-Folien, aufgeladen mit Keramikpulver, werden Rohlinge gestanzt, metallisiert und laminiert. Bei 100–150 °C können solche Schichten unter Druck zu Schichtpaketen verbunden werden. Die anschliessende Metallisierung der Ableitungen wird in feuchter Wasserstoffatmosphäre bei 1500–1650 °C eingesintert. Bei diesem Schritt findet auch das eigentliche Sintern des Keramikpulvers statt. Durch den Sintervorgang bei hoher Temperatur verbinden sich die Pulverteilchen zum dichten Laminat, das keinerlei Poren mehr aufweist. Hierbei schrumpft das Bauteil um 30 Vol-%. Diese Schwindung lässt sich heute gut steuern und stellt nur noch selten eine technische Beschränkung in der Keramiktechnologie dar. Ein Nickelüberzug erlaubt dann, Abstandsringe, Deckel und Silberdrähte in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre miteinander zu verlöten. Schliesslich werden die Gehäuse zum Teil noch vergoldet.

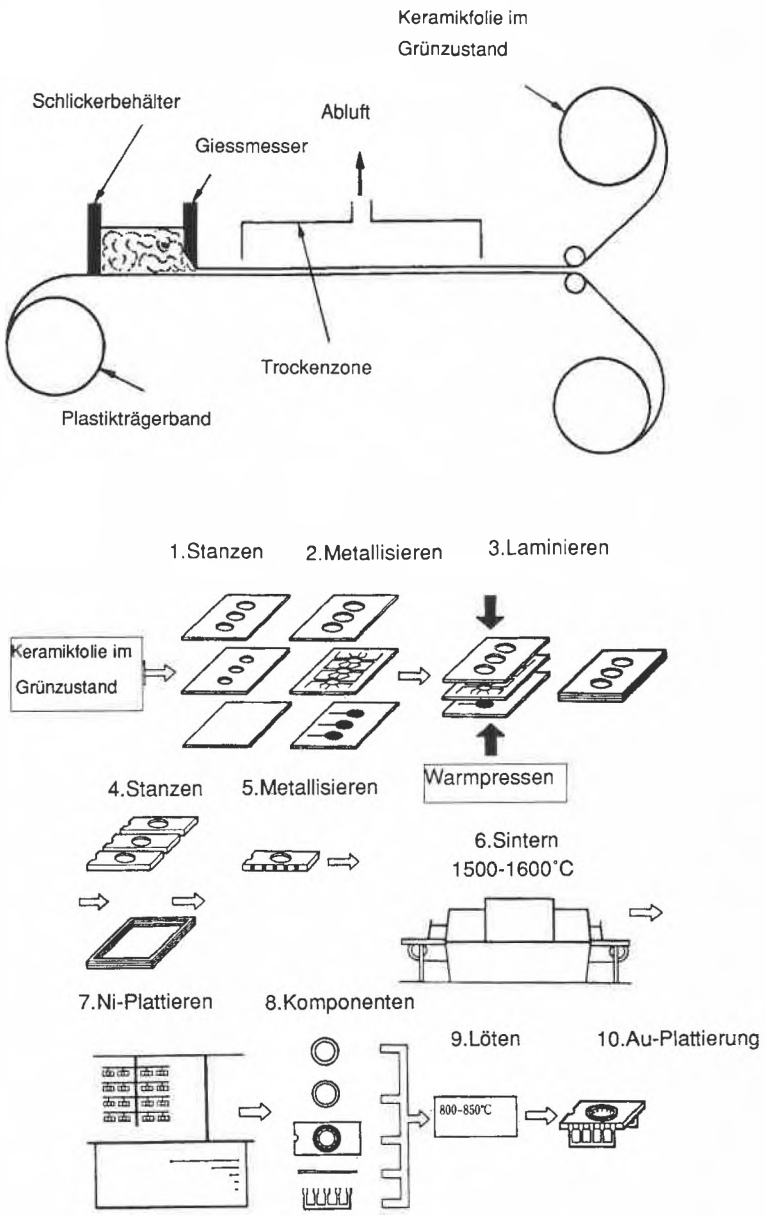


Fig. 6. Herstellung von keramischen Chip-Gehäusen (oben: Giessen der Ausgangsfolien).

Dieses Beispiel der Herstellung eines neueren Keramikprodukts hat nicht mehr viel gemeinsam mit der Herstellung «klassischer Keramik», ist aber typisch für viele elektronische Keramikbauteile. Das Herstellungsverfahren richtet sich schon von Anfang an nach der Verwendung des Bauteils, es gibt also kein «Halbzeug» (wie Blech oder Profil bei den Metallen).

Ist der Chip eingesetzt und verbunden, wird das Gehäuse hermetisch durch Glaslote abgedichtet gegen Luft und Feuchtigkeit. Keramische Werkstoffe wie Al_2O_3, AlN und BeO konkurrieren auf diesem Gebiet heute mit Kunststoffen. Etwa 20% aller Chip-Gehäuse, vor allem diejenigen höchster Qualitätsstufe, werden aus Keramiken hergestellt.

Eine weiteres wichtiges Anwendungsbeispiel in der Elektronik sind die Kondensatoren, von denen mehr als ein Drittel aus Keramiken hergestellt werden. Kondensatoren dienen als Speicher für elektrische Ladungen; sie fangen Fehlsignale ab und verschlucken Ladungsstösse, die andernfalls integrierte Schaltkreise beschädigen oder ihre Funktion unterbrechen. Bei einem Stückpreis von wenigen Rappen werden aufgrund der sehr hohen Stückzahlen weltweit Milliardenumsätze getätigt. In jedem Fernseh- oder Radiogerät, in jedem Computer oder Telephon, überall, wo es integrierte Schaltungen gibt, findet man auch Kondensatoren.

Die Menge Ladungen, welche ein Kondensator speichern kann, d. h. seine Kapazität ist um so grösser, je kleiner die Abstände seiner Metallplatten und je grösser die Flächen der Elektroden sind. Die Kapazität lässt sich noch um ein Vielfaches steigern durch das Material, das die Elektroden trennt. Werkstoffe mit besonders hoher Dielektrizitätskonstante sind Keramiken auf Basis $BaTiO_3$; solche Dielektrika erreichen heute Werte von 10000 und mehr, d. h. sie ermöglichen die Speicherung von über 10000mal mehr Ladungen in einem Kondensator, verglichen mit zwei Platten ohne keramisches Dielektrikum.

Wie kann man möglichst viel Elektrodenfläche mit möglichst dünnen Bariumtitanat-Elektrolytschichten auf kleinstem Raum unterbringen? Der moderne Kondensator ist im Prinzip wie ein Plattenkondensator in Stapelform aufgebaut, also wie ein mehrstöckiges Sandwich aus Keramik und Elektroden. Der Herstellungsprozess ist heute sehr ähnlich der vorher für Chip-

Gehäuse beschriebenen Mehrschichtfolientechnik. Das Endprodukt ist ein Kondensator mit Keramikschichten von 20 µm Dicke und Metallschichten von 1 µm. Ein solches Bauelement weist bis zu 100 cm^2 Fläche pro 1 cm^3 Volumen auf.

Eine andere Werkstoffgruppe mit elektronischen Funktionen sind die Piezokeramiken, zumeist Materialien auf der Basis von Bleizirconat. Solche Werkstoffe werden wie Quarz als Drucksensoren, als Unterwassermikrophone und Schallgeber (Fig. 7), aber auch als Zündelemente, als Schwingelemente in Schaltkreisen, als elektrische Filter oder als extrem genaue Steuerelemente für Sensoren eingesetzt. Piezokeramiken sind im Tintenstrahldrukker hoher Präzision ebenso wie in medizinischen Ultraschall-Untersuchungsgeräten anzutreffen.

Eine weitere grosse Gruppe der Funktionskeramiken umfasst die elektrisch leitfähigen Oxide (Tabelle 3). Je nach Grundzusammensetzung und Dotierung variiert ihr elektrischer Widerstand über mehrere Dekaden und reicht vom Isolator bis zum Supraleiter. Die elektrischen Ladungsträger können Elektronen oder Löcher sein, aber auch Ionen, z. B. von Sauerstoff oder Natrium wie bei den IOC-Werkstoffen. Darüber hinaus finden wir sehr unterschiedliche Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur (Fig. 8).

Bei den PTC genannten Kaltleitern auf der Basis von dotiertem $BaTiO_3$ nimmt der Widerstand in einem engen Temperaturintervall um einige Grössenordnungen zu. Dieses Verhalten beruht auf temperaturabhängigen Übergangswiderständen an den Korngrenzen des Materials. Hieraus ergeben sich interessante Anwendungen. PTC lassen sich z. B. als selbstregelnde Heizelemente benutzen. Da sich ihr Widerstand automatisch beim Erreichen einer bestimmten Temperatur stark erhöht, wird diese Temperatur dann nicht mehr überschritten.

Bei den Heissleitern (NTC) nimmt hingegen der Widerstand bei steigender Temperatur ab. Ihre Halbleitereigenschaft wird durch die chemische Zusammensetzung des Korns bestimmt. Werkstoffe auf Basis Fe,Ni-Oxid oder dotiertes $(La,Sr)CoO_3$ werden als Temperaturkompensatoren und Temperaturfühler in der Elektrotechnik sowie als Elektroden in Brennstoffzellen verwendet.

Besondere Aufmerksamkeit kommt in jüngster Zeit den oxidischen Supraleitern (HTC) zu. Spezielle Perowskite auf Basis von Kupferoxid verlieren unterhalb der Sprungpunkttemperatur ihren elektrischen Widerstand total. Zur Zeit werden laufend neue Zusammensetzungen solcher Oxide bekannt mit immer höheren Sprungpunkttemperaturen. Ihre ersten Anwendungen dürften Sensoren zur genauen Vermessung von magnetischen Feldern und Strombegrenzer in Leistungsschaltungen sein.

Ionenleiter (IOC) wie β-Al_2O_3 werden als Festelektrolyten in Batterien eingesetzt, Zirconiumoxid in Brennstoffzellen und als

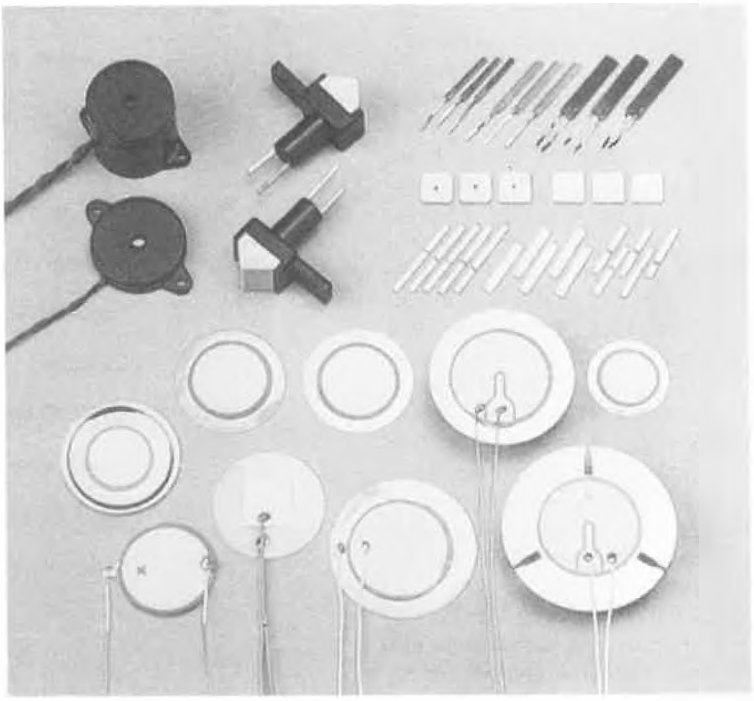


Fig. 7. Schallgeber aus Piezokeramik (Hoechst Ceramtec).

Tabelle 3. Elektrisch leitende Oxidkeramiken.

		Oxide (Beispiele)	Anwendungen
METallisch		ReO_3, RuO_2, Li_2TiO_3	Elektroden, Leiterbahnen
PTC	Kaltleiter	$BaTiO_3$ + Dotierung	Heizelemente, Schalter, Temperatur-Kompensator
NTC	Heissleiter	Fe_2O_3, NiO, $FeCr_2O_4$ $(La,Sr)CoO_3$	Temperatursensoren
IOC	Ionenleiter	$ZrO_2(Y_2O_3)$, β-Al_2O_3	Batterien, Sauerstoffsonden, pH-Meter, Brennstoffzellen
HTC	Supraleiter	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	Sensoren etc.

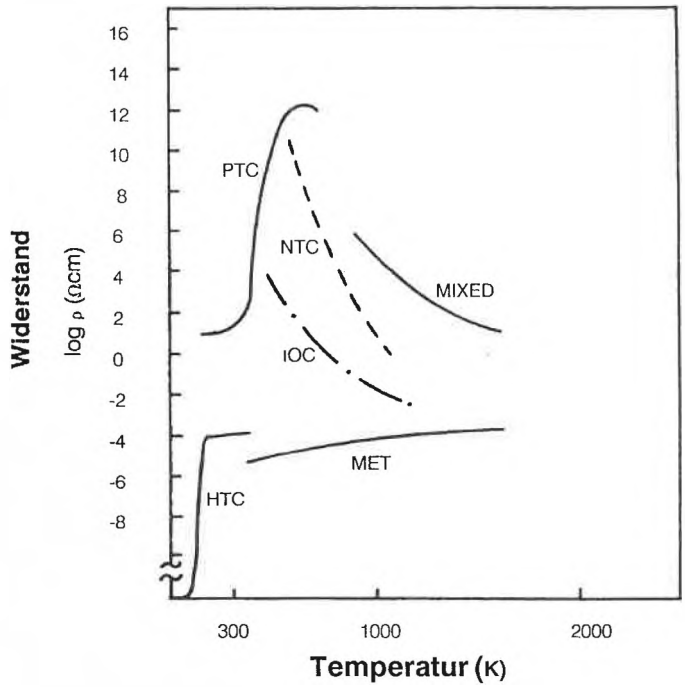


Fig. 8. Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes einiger Oxidkeramiken von der Temperatur.

Sauerstoffsensor im Abgas von Automobilen (um den Vergaser zu regeln, so dass der Katalysator im Abgasstrom die Schadstoffe am wirkungsvollsten reduzieren kann).

Am Beispiel der Sensoren lässt sich gut zeigen, welche unterschiedlichen Strukturelemente welche Eigenschaften verursachen (Fig. 9). Bestimmen chemische Zusammensetzung, Dotierung und Punktfehler des Gitters die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Körner bei den Heissleitern und den Sauerstoffsensoren, so sind die Korngrenzen bei den Kaltleitern und Varistoren eigenschaftsbestimmend. Bei katalytischen Sensoren für Gase wie Propan, Butan, CO und H_2 oder auch bei Sensoren für Feuchtigkeit spielen Oberflächenporosität und Katalysator-Beschichtung die entscheidende Rolle für die Funktionstüchtigkeit.

Als nächstes Beispiel neuerer Funktionskeramiken betrachten wir die Gruppe mit chemischen und/oder biologischen Funktionen. Obwohl es keramische Implantate wie Porzellanzähne und Hüftgelenksprothesen schon seit einigen Jahren gibt, befindet sich dieses Gebiet erst am Anfang der Entwicklung.

Bereits heute leisten Katalysatorträger aus Cordieritkeramik in Millionen-Stückzahl zuverlässige Dienste in unseren Autos. Dieses System der Abgasreinigung hat sich seit 1976 in den USA bestens bewährt und wird sich hoffentlich weltweit durchsetzen. Im Gegensatz zum entgifteten Ottomotor gibt es für Dieselmotoren noch keine routinemässige Lösung der Abgasprobleme. Unter anderem sollen keramische Filtersysteme zwischen Motor und Auspuff die Russteilchen aus dem Abgas eliminieren. Pro 100 km Fahrstrecke muss ein solches Filter etwa 40 g Russ bei einem PKW zurückhalten. Ein solches System wird auch in der Schweiz entwickelt (Fig. 10). Die labyrinthähnliche Filterstruktur des keramischen Schaums aus Cordierit mit extrem geringer thermischer Ausdehnung besteht aus einer Vielzahl untereinander verbundener Poren, durch welche die heissen Abgase strömen. Auf der inneren Oberfläche der Schaumkeramik lagern sich die Russteilchen ab, und nach einiger Zeit wird dadurch der Strömungswiderstand erhöht; dadurch steigt die Abgastemperatur infolge erhöhter Motorlast so weit, dass der Russ sich selbst entzündet und verbrennt. Durch Beschichten der inneren Filteroberfläche mit Katalysatoren lässt sich dieser Vorgang beschleunigen, so dass er sich auf das Fahrverhalten kaum auswirkt und fast unmerklich etwa alle 100 km wiederholt.

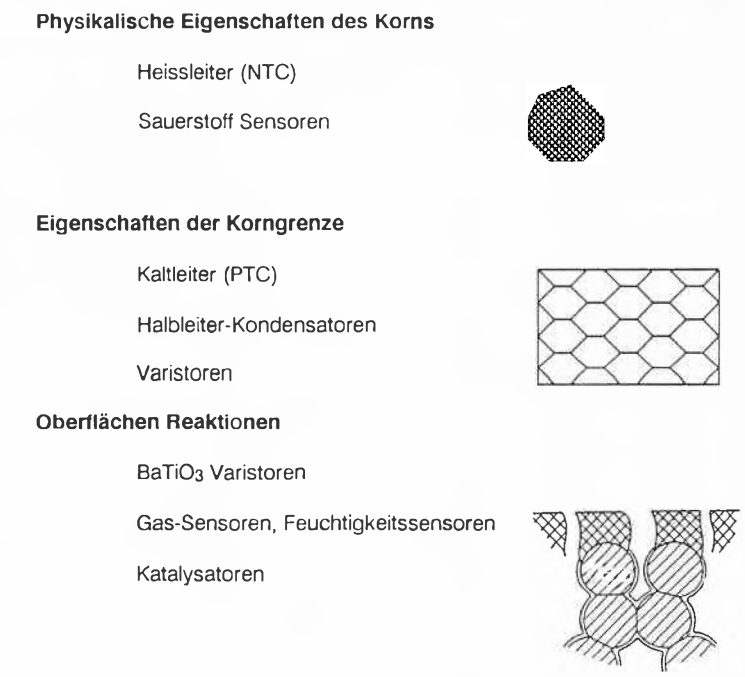


Fig. 9. Gefügemerkmale keramischer Halbleitersensoren.

Die Anforderungen an ein solches Keramikprodukt sind vielfältig. Es soll einen geringen Strömungswiderstand aufweisen, aber doch hohe mechanische und chemische Stabilität, und dies bei grossen zeitlichen Temperaturdifferenzen während der Regeneration. Die Belastung soll ein- bis zweitausendmal während der Lebensdauer eines Dieselfahrzeugs ausgehalten werden. Alle namhaften europäischen Dieselmotor-Produzenten testen heute solche oder ähnliche Filtersysteme.

Die Gruppe der Hochleistungskeramiken mit mechanischen Funktionen hat eines ihrer grössten Anwendungspotentiale in der Ausnutzung hoher Härte, Verschleissbeständigkeit sowie Festigkeit bei

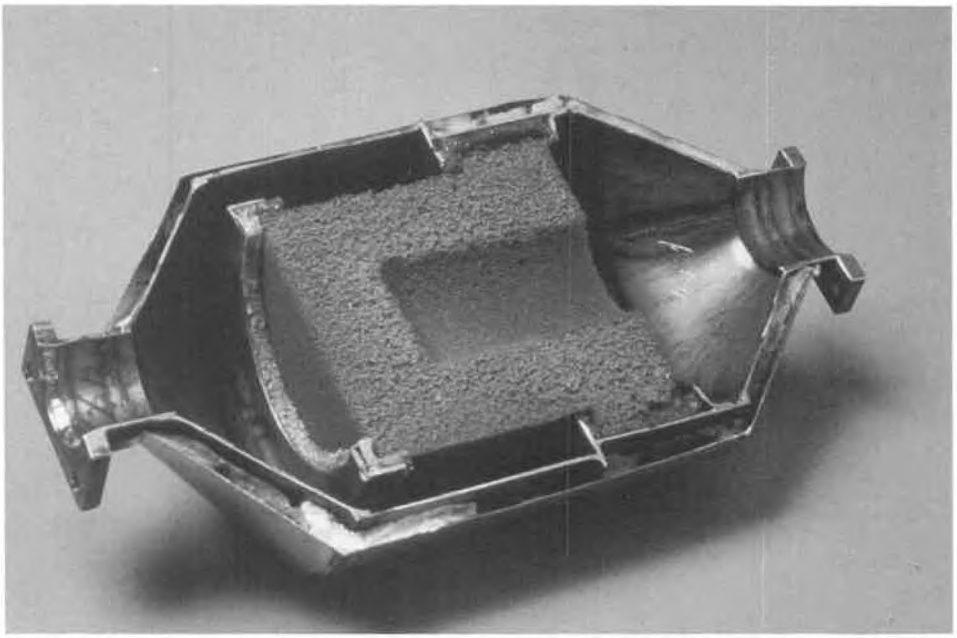


Fig. 10. Dieselrussfilter aus Schaumkeramik (links); Gefüge von Schaumkeramik (Werkphoto Alusuisse).

hohen Temperaturen. Keramiken sind nach Diamant die härtesten Werkstoffe (Fig. 11) und behalten Festigkeit sowie Härte weitgehend auch noch beim Erhitzen. So ist es nicht verwunderlich, dass diese Werkstoffe schon seit längerem zur Bearbeitung von Metallen benutzt werden. Heute gehören keramische Schneid-, Schleif- und Bohrwerkzeuge fast schon zum Alltag. Neben Aluminiumoxid und Titancarbid werden Siliciumnitrid und Zirconiumoxid (Composites) verwendet.

Bei der Fahrzeugentwicklung kommen für Hochtemperaturgasturbinen (Arbeitstemperaturen > 1200 °C) nur noch keramische Werkstoffe in Frage, wie Siliciumnitrid und -carbid. Aber auch für den herkömmlichen Kolbenmotor werden Keramikkomponenten erprobt. Eine in Japan erfolgreiche Entwicklung ist der Turbolader aus Siliciumnitrid. Voraussetzung für diesen Durchbruch war, dass die Strukturkeramik in den letzten Jahren besonders bezüglich der Festigkeit den Anschluss an einige Spezialmetalle erreicht hat (Fig. 12). Erhebliche Nachteile für mechanisch belastbare keramische Motorbauteile sind die heute noch zu hohen Kosten sowie noch ungenügende Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit.

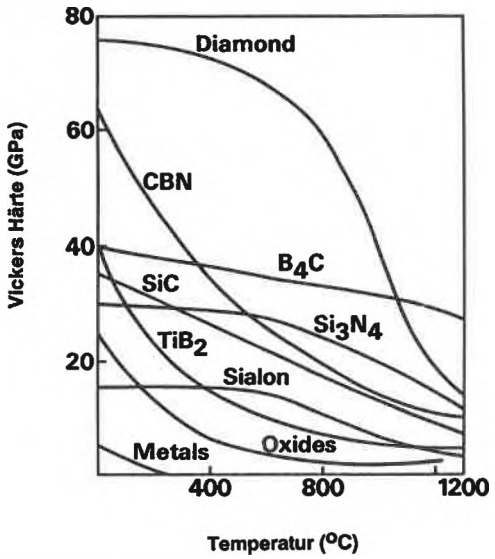


Fig. 11. Härte einiger keramischer Werkstoffe.

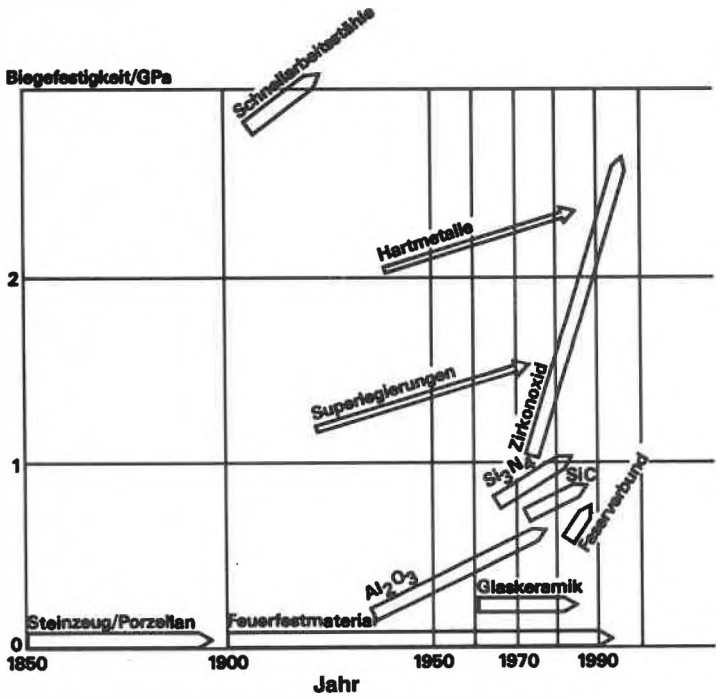


Fig. 12. Entwicklung der mittleren Festigkeit einiger keramischer Werkstoffe.

Entwicklungen in die Zukunft

Natürlich können Entdeckungen wie die der keramischen Hochtemperatur-Supraleiter nicht vorausgeplant werden. Aber aus den Entwicklungsrichtungen der Geräte und Systeme, in welchen Keramiken wichtige Funktionen erfüllen, lassen sich Trends folgern. Auch wissen wir, dass bezüglich der Zuverlässigkeit keramischer Bauteile noch viele Wünsche offen sind.

So kann die hohe mittlere Festigkeit von Strukturkeramiken nicht voll genutzt werden, da einige Bauteile aus der Serie schon bei viel tieferen Belastungen brechen – die Eigenschaften streuen noch zu stark. Hingegen versagen Metalle voraussagbar bei einer definierten Bruchlast (Fig. 13). Ein Ziel der Forschung ist daher, die Eigenschaftsverteilung dieser Werkstoffe enger zu züchten, zum Beispiel durch verbesserte Ausgangspulver und neue Verarbeitungsschritte.

Der Schlüssel zur Steigerung der Zuverlässigkeit ist die Vermeidung von Gefügefehlern. Dies wird deutlich an den Fortschritten bei ZrO_2-Werkstoffen: Verbesserte Herstellungsverfahren führen zu immer feinerem und gleichmässigerem Gefüge mit reduzierter Fehlergrösse und höherer Festigkeit (Fig. 14).

Komplementär zur Vermeidung von Gefügefehlern sind Bemühungen, die Empfindlichkeit keramischer Werkstoffe gegen mechanische Spitzenbelastung zu mildern, also der Keramik die fehlende Zähigkeit zu verleihen, beispielsweise durch Entwicklung der Umwandlungsverstärkung (ZrO_2) sowie keramischer Faserverbundwerkstoffe.

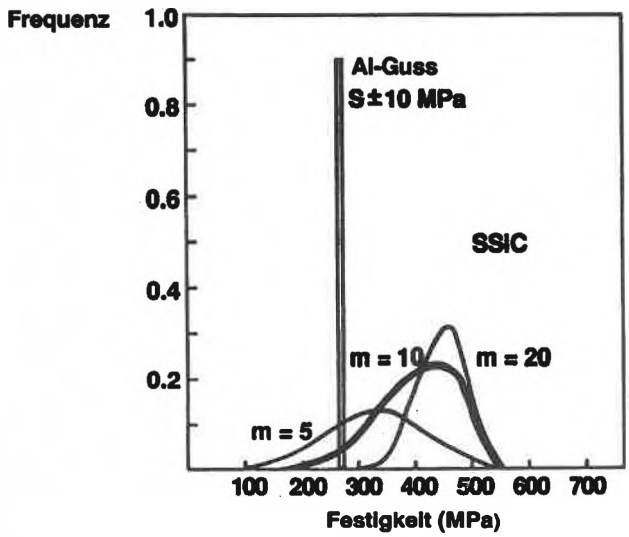


Fig. 13. Die Verteilung der Festigkeitswerte um den Mittelwert ist ein Mass für die Zuverlässigkeit.

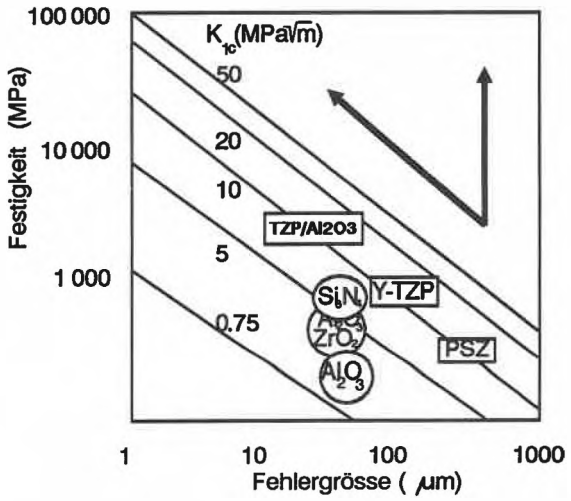


Fig. 14. Durch Steigerung der Zähigkeit (K_{IC}) und durch Verringerung der Gefügefehler werden Keramiken fester und zuverlässiger.

Die Herstellung der Keramik wird in Zukunft zum Teil über Polymere ablaufen – z. B. können SiC-Fäden aus Polycarbasilanen erzeugt werden. Solche Kunststoffe enthalten alle anorganischen Komponenten der späteren Keramik. Durch gesteuerte Zersetzungsreaktionen lassen sich solche Kunststoffe nach der Formgebung in Keramik umwandeln. So wird die Formgebungsvielfalt der Kunststofftechnologie für die Herstellung harter und spröder Werkstoffe genutzt werden.

Faserverbunde, nicht nur zur mechanischen Verstärkung der Keramik, sondern auch zur Integration von Lichtleiterinformation in elektronischen Schaltungen, werden mit Metall-Keramik-Verbindungen die «Hardware» der Elektronik bereichern.

Selbstverständlich werden andererseits Glas, Silicatkeramik und Zement weiterhin eine ungemein wichtige Rolle spielen. Auch sie können noch stark verbessert werden; Beispiele dafür sind Verbundwerkstoffe, keramische Fasern für die Verstärkung dieser Werkstoffe und Oberflächenbeschichtungsverfahren.

Glaskeramiken, welche die Formgebungsmöglichkeiten des Glases und die Vorzüge der polykristallinen Keramik in sich vereinen, sind bei weitem noch nicht ausgereizt.

Ein Entwicklungsdruck wird durch die rasch um sich greifende Automatisierung und die automatischen Fertigungsroboter ausgelöst. Diese Technologie benötigt Sensoren allerlei Art wie für Bewegung, Druck, Schall, Gas, Feuchtigkeit, Strahlung, Elektrizität, Temperatur und magnetische Felder. Viele dieser Sensoren benötigen ihrerseits keramische Werkstoffe. Das goldene Zeitalter der Elektrokeramik hat erst begonnen. Die wissenschaftlich-technische Zielsetzung auf diesem Gebiet wird durch Integration und Miniaturisierung bestimmt (Fig. 15). Es zeichnet sich eine ähnliche Entwicklung wie bei der Halbleitertechnologie ab. Dies erfordert keramische Komponenten mit Korngrössen im nm-Bereich – nicht nur bei den Pulvern, sondern im fertigen Bauteil. Strukturierte Dünnfilmsysteme, Oxide auf Siliciumeinkristallwafer oder Silicium auf Oxidsubstraten, sind schon in den Laboratorien unterwegs. Hier ist die konsequente Anwendung der Nasschemie zur kontrollierten Herstellung feiner, auf atomarer Ebene legierter keramischer Pulver notwendig. Die Kenntnisse der Kolloidchemie extrem feiner Pulver sind heute noch ungenügend.

Das Sintern, eine bisher archaisch zu nennende Wärmebehandlung des geformten Pulverrohlings, muss wesentlich verbessert werden. In Zukunft wird die Keramik selbst uns melden, welche Temperatur über welche Zeitdauer ihr gut bekommt. Über die Rückmeldung der chemischen Reaktion und des Schrumpfens der Keramik während der Temperaturbehandlung wird der Sintervorgang gesteuert werden. Die Einbringung der zum Sintern notwendigen Wärme in die Keramik über Mikrowellen hat in Ansätzen überraschende Ergebnisse gezeigt. Das Potential dieser Technologie ist erst angeknabbert.

Die Breite der Anwendungsmöglichkeiten weist auf eine andere Eigenart der neuen Keramiken hin: auf ihre Vielfalt. Sie wird durch ein Dutzend unterschiedlicher Funktionen und Eigenschaftsprofile, einige hundert unterschiedliche Zusammensetzungen und durch heute noch nicht absehbare Verwendbarkeiten aufgespannt. Die Vielfalt sorgt dafür, dass niemand – kein Laboratorium, keine Firma – allein das ganze Gebiet dominieren oder an allen Fronten als Spezialist mithalten kann. Des weiteren ist dem Gebiet eigen, dass sowohl «Market Pull» als auch «Technology Push» ausserordentlich aktiv sind, was für die Forschung immer besonders reizvoll ist.

Noch eine Eigenart zeichnet sich ab: Forschung und Entwicklung finden überwiegend ausserhalb der «klassischen Keramikwelt» statt. Physik, Chemie und die Werkstoffwissenschaften sind gleichermassen gefordert. Dies gilt nicht nur für Funktionskeramiken. Besonders stürmisch verläuft die Entwicklung in Japan, wo schon seit mehr als 10 Jahren auch durch kleine und mittlere Firmen die Hebelwirkung dieser Werkstoffe für ihre Produkte erkannt worden ist. In Fernost gibt es den kürzesten Weg von der Forschung zur Anwendung. Europa hat in dieser Hinsicht viel aufzuholen.

Heute – ebenso wie noch vor nicht allzulanger Zeit, als fernöstliches Porzellan in grosser Menge nach Europa exportiert wurde – kaufen wir viele der neuen Keramiken, eingebaut in Gebrauchsgüter aus Fernost, ein. Ähnlich wie damals mag erwartet werden, dass mutiges und weitsichtiges Denken und Handeln auch bei uns das Potential dieser Werkstoffklasse erschliesst und nutzt.

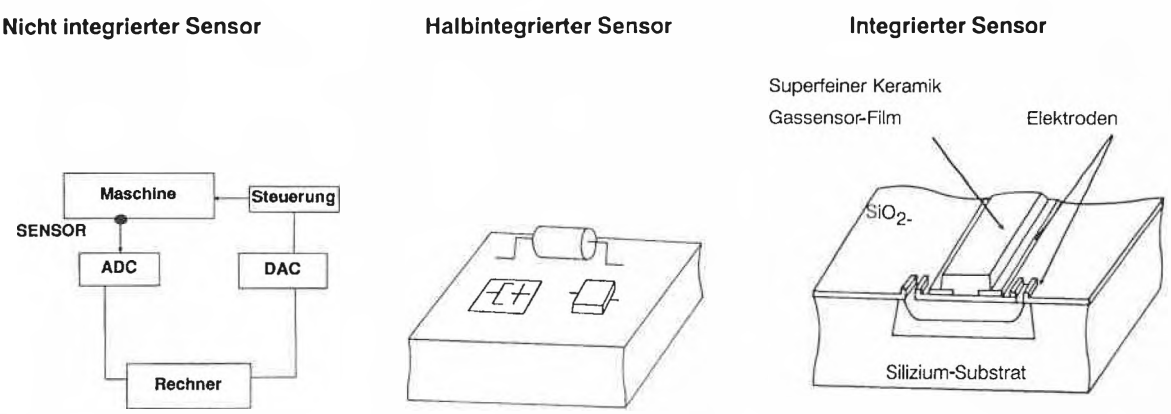


Fig. 15. Integration bei der Sensorentwicklung.

Chimia 43 (1989) 298–304
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Sol-Gel Processing of Ceramic Films

Dennis Gallagher and Terry A. Ring*

Ceramic films are important for optical and protective coatings and are increasingly important for the production of electronic devices. For many applications, the film can be deposited from sol-gel solutions. This review discusses the stages of processing ceramic films, from the formation of the precursor solutions to the final thermal treatment to produce the ceramic. By controlling the solution chemistry and coating conditions, the microstructures formed can be tailored and thus the final properties of the films controlled. The sol-gel route requires relatively low processing temperatures and therefore can be applied to a wide variety of substrate materials.

1. Introduction

In traditional ceramic processing, objects are produced using mineral powders that are mixed together with additives to form the final shape before heat treatment. At high temperatures, these minerals sinter or melt, and often undergo solid state reactions to form new phases not in the starting minerals. This traditional processing route is the subject of another review article[27] in this issue of Chimia. Our paper describes the processing of ceramic materials directly from sol-gel solutions with emphasis being placed on making ceramic films. The processing of ceramics directly from solutions, rather than minerals, has become a popular fabrication method for those materials which require purity and homogeneity not easily achieved by traditional routes.

Most work in chemical processing of materials has been on the production of powders[27]. Precipitating a powder from solution avoids one of the fundamental problems associated with sol-gel processing: the separation of the ceramic from large volumes of liquid which are trapped in the gel structure. Sol-gel solutions can also be applied directly to the formation of fibers, low density monolithic materials, and as surface treatments for powders or fibers. Another direct use of sol-gel solutions is in the deposition of ceramic films onto substrates. Here the traditional disadvantages of solution processing (e.g. the higher cost of raw materials) are alleviated by the low volumes of material used in the forming of layers. For these reasons, sol-gel coatings are used in making glass and ceramic coatings on substrates as an alternative to the chemical vapor deposition and sputtering processes.

The earliest routes for forming ceramics from sol-gel solutions involved the precipitation of metal oxide particles from solutions. These form a true colloidal suspension – a *sol*. Upon aggregation of sols, a network is formed, a *gel*, which is intermediate between a solid and a liquid state. The term *Sol-Gel* has since been used by the materials science community to describe, albeit erroneously, virtually all chemical processing of ceramics from solutions.

The schematic diagram in Fig. 1 and micrographs in Fig. 2 demonstrate the possible variations in sol-gel processing. There are a variety of chemical systems from which the starting solution may be made. These include metallorganic, polymeric, and ionic solutions. The chemistry chosen dictates the physical characteristics of the film produced. These characteristics include its structure, specifically, the density distribution in the gel network. The networks formed may be described as:

- *Polymer Networks* giving low and uniform density distributions formed by crosslinking polymers.
- *Aggregate Networks* giving low and non-uniform density distributions formed by clustering of aggregates.
- *Particle Networks* giving high and non-uniform density distributions formed by the flocculation or sedimentation of particles. The surface chemistry of the particles controls their suspension properties and their floc structure.

* *Correspondence:* Prof. Dr. T.A. Ring
Laboratoire de Technologie des Poudres
Département des Materiaux
École Polytechnique Fédérale de Lausanne
CH-1015 Lausanne

Terry A. Ring: Born 1950 in Batavia, New York, USA: Since 1988 Professor extraordinaire, Powder Technology Laboratory in the Materials Science Department at the Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne (EPFL). His education consisted of a B.S. in Chemical Engineering and a M.S. in Physical Chemistry from Clarkson College of Technology, a M.S. in Chemical Engineering from University of California at Berkeley, and a Ph.D. in Chemical Engineering from Cambridge University. For two years he worked for Kaiser Aluminium and Chemical Company on ceramics, desiccants, and Bayer precipitation. For six years he was an assistant and associate professor in the Materials Science and Engineering Department at Massachusetts Institute of Technology where he worked on the precipitation and processing of ceramic powders. For two years he was an associate professor of Chemical Engineering at the University of Utah working on precipitation and sintering of powders. He has published some 60 technical papers in the field of powder technology to date and received numerous awards including the IBM Faculty Development Award. At present, he leads a group of 10 scientists working on the synthesis and processing of ceramic powders and sol-gel thin films for structural and functional ceramic applications.

Dennis Gallagher: Born 1960 in Buffalo, New York, USA: Studied Ceramic Engineering at Rutgers University (B.S. 1982, M.S. 1984) with thesis research on formation of sol-gel silica membranes. He continued his education at the University of Washington (Ph.D. 1988) with dissertation research on the dispersion of ceramic powders in non-aqueous solvents. Presently, he is a postdoctoral researcher in the powder technology laboratories of Professor Terry A. Ring at EPFL. His current research interests include the formation of electrooptic and conductive thin films by the sol-gel method.

In this review, we will discuss the various stages of sol-gel processing with examples drawn from the formation of ceramic films.

2. Precursor Solution Chemistry

Ceramic materials are made from the oxides, nitrides, carbides, or sulfides of metals. The precursor solution must contain both the metal and the requisite O, N,

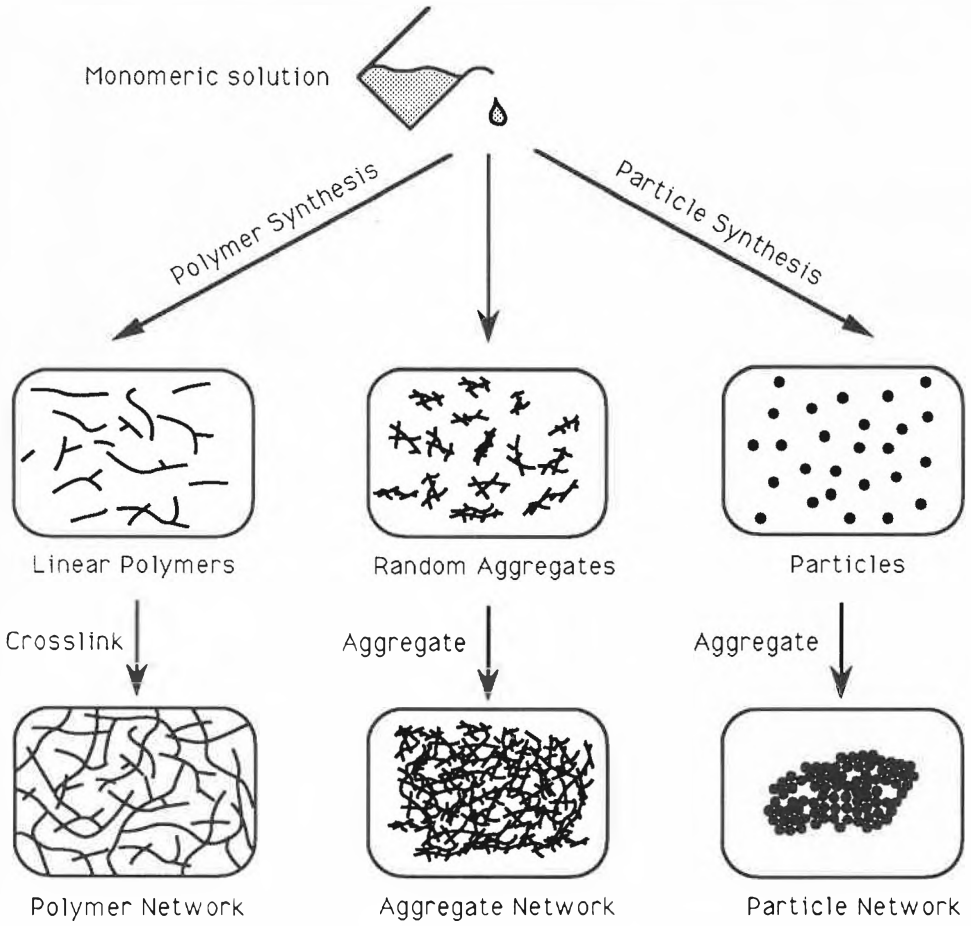


Fig. 1. Schematic diagram of routes for structural evolution of metallorganics in solution.

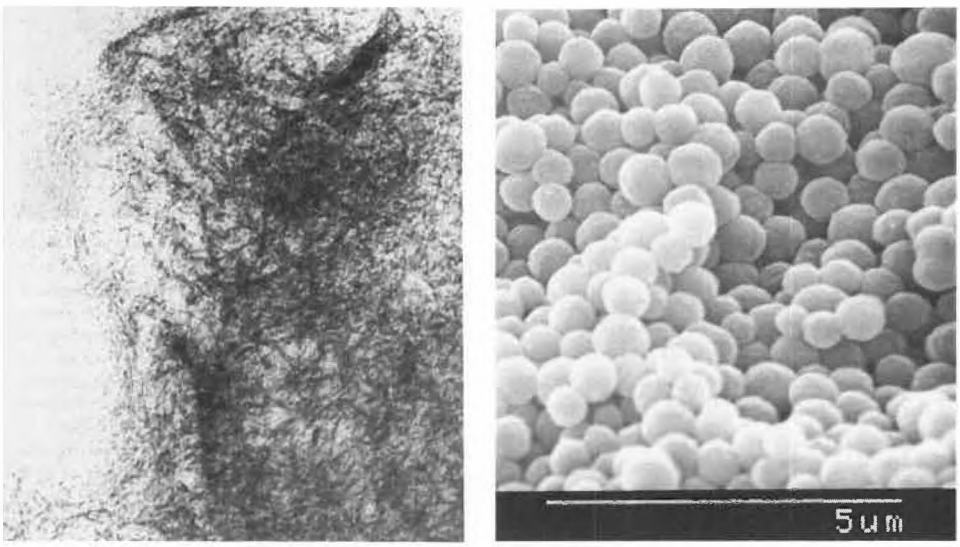


Fig. 2. Left: Transmission electron micrograph of aqueous alumina gel (125000 ×) [1]. *– Right: Scanning electron micrograph of sol-gel tinania spheres* [2].

C, or S in close liaison. Two broad classifications based on the physical properties of the precursor solution will be used: 1) true solutions where the metal ion does not form a network, and 2) solutions which polymerize to form a network. Both types of solutions can be used to form ceramic thin films.

2.1. True Solutions

The true solutions are those in which the metal ion is complexed to allow solubility. This complex does not react further to form a network. In these solutions the viscosity, which is important in film formation, is controlled by the concentration of the metal ion complex. When metal salts or complexing molecules are incompatible with one another, undesirable precipitation and segregation may occur during drying.

Common complexing agents are bidentate ligands such as citric or oxalic acid, or a quaterdentate ligand such as ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). An example of complexation is the formation of a yttrium, barium, and copper solution which is a precursor to the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconducting phase. The highest concentration possible for the metal nitrates of Y, Ba, and Cu combined in solution is less than 10^{-1} M in Cu. With EDTA as a complex for the poorly soluble Ba [3]

$$EDTA^{4\ominus} + Ba(NO_3)_2 \rightarrow [Ba(EDTA)]^{2\ominus} + 2NO_3^{\ominus} \quad (1)$$

a $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ solution with a solubility of 1M in Cu at pH 9.5 can be formed.

Some metallorganic salts, like 2-ethylhexanoates, naphthenates, and acetylacetonates, are also soluble at high concentrations in organic solvents. For example Ba and Cu ethylhexanoates, $[M\{OOCCH(C_2H_5)C_4H_9\}_2]$ and Y naphthenate $[Y(OOCC_{10}H_7)_3]$ are completely soluble in trichloromethane and are used as a precursor to the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconducting phase [3].

2.2. Network Forming Solutions

Solutes which form networks in solution give rise to a gel. The precursors most often used in the sol-gel process are hydrolyzed alkoxides in alcohol solutions. A short discussion of the alkoxide chemistry is useful to explain their gelling characteristics.

The alkoxide precursors are commonly formed as one of a series of homoleptic alkoxides $M(OR)_n$ where n = 1–6. Organic molecules such as alcohols tend to be strong p-donors and thus stabilize the highest oxidation state of the metal [4]. The specific synthesis route of an alkoxide is dictated by the electronegativity of the metal. The most common routes for metal alkoxide formation are [5]:

- Reduction of alcohols for electropositive metals.
- Substitution on metal halides for electronegative metals.
- Catalyzed reaction with labile M–NR_2 or M–C bonds [4] for less active metals.

The electronegative metals usually form unstable alkoxides which tend to polymerize rapidly to form $[-M(OR)_2-O-]_n$. Solid alkoxides are easily solubilized in alcohols. Alkoxide precursors must be kept dry to avoid hydrolysis, which is the first step in the reaction of alkoxides to form networks. This is difficult because alkoxide solutions easily absorb water from the atmosphere.

An example of an alkoxide solution prepared as a $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ precursor solution is given by *Zheng* et al. [6]. They used Y, Ba, and Cu isopropyloxy compounds in

propanol which was further modified by the addition of an organic acid chelating agent. The chelating agent stabilizes the alkoxides with respect to hydrolysis.

Polymer network solutions can also be formed from aqueous chemical systems. Aqueous metal chelates that have at least one additional carboxy group as a reaction site, can undergo polyesterification with a polyhydroxy alcohol to form a network [7,8]. Aqueous metal ions can also react with poly(acrylic acid) and be precipitated as a crosslinked polymer [9]. The polymerization mechanism, and its rate, are important factors in determining the molecular weight of the polymers and the density distribution of the microstructure formed.

3. Microstructure Development

The next stage in processing ceramic films from solution is the development of structure. There are two types of structure development to consider: 1) the structure of the primary aggregate or polymer, and 2) the structure which develops upon gelation. It is possible to control both types of structure development through the chemistry of the precursor solutions. The control of structure is essential to achieve the solution rheology necessary for film formation and to determine the final microstructure of the dried film.

3.1. True Solutions

A true solution used for ceramic coatings will precipitate and aggregate during solvent evaporation. This aggregated precipitate is deposited onto the surface of the substrate forming a film. Precursor solutions which form structures in this manner are particularly useful for intentionally porous or thick films.

3.2. Network Forming Solutions

Metal alkoxides are easily hydrolyzed. Once hydrolyzed, they polymerize by polycondensation mechanisms. The hydrolysis and polycondensation mechanisms may be represented as [10]:

Hydrolysis

$$M(OR)_n + H_2O \rightarrow M(OR)_{n-1}OH + ROH \quad (2)$$

Polycondensation

$$2M(OR)_{n-1}OH \rightarrow (RO)_{n-1}M{-}O{-}M(OR)_{n-2}OH + ROH \quad (3)$$

$$2M(OR)_{n-1}OH \rightarrow (RO)_{n-1}M{-}O{-}M(OR)_{n-1} + H_2O \quad (4)$$

where the R is an alkyl group. Because alkoxides are immiscible in water, it is necessary to put the alkoxides and water into a mutual solvent such as an alcohol for the hydrolysis reactions to occur.

The relative rates of reaction for the hydrolysis and condensation dictate the structure and properties of an alkoxide gel. These reaction rates are schematically described in Fig. 3 for the example of a silicon ethoxide. In acidic solutions hydrolysis is achieved by a bimolecular displacement mechanism which substitutes a $H^{\oplus}$ (hydronium ion) for an alkyl group (R) [12]. Under these conditions the hydrolysis is rapid compared to the condensation of the hydrolyzed monomers and promotes the development of larger and more linear molecules, as is described in Fig. 4. Under basic conditions hydrolysis occurs by nucleophilic substitution of $OH^{\ominus}$ for alkyl groups [13]. Here the condensation is rapid relative to hydrolysis, promoting the precipitation of three-dimensional colloidal particles as shown in Fig. 2b (titania spheres).

In addition to adjusting pH, the reaction rates may be varied by the temperature, water concentration, and the choice of alkoxide ligands. The steric interactions of the alcohol solvent chosen also influences the rates. If the alcohol solvent is different from that of the alkoxide ligand, transesterification may modify the reaction rates. For example [4]:

$$M(OEt)_n + mPrOH \rightarrow M(OEt)_{n-m}(OPr)_m + mEtOH \quad (5)$$

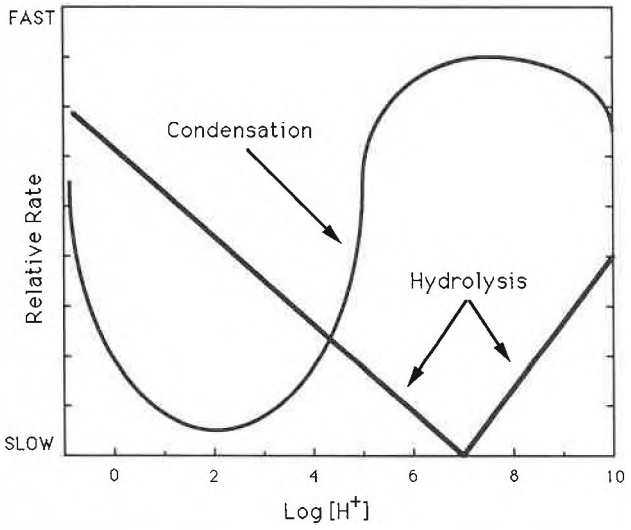


Fig. 3. Schematic comparison between the rates of hydrolysis and condensation for silicon ethoxide solutions (from Schaefer [11], Copyright 1989 by the AAAS).

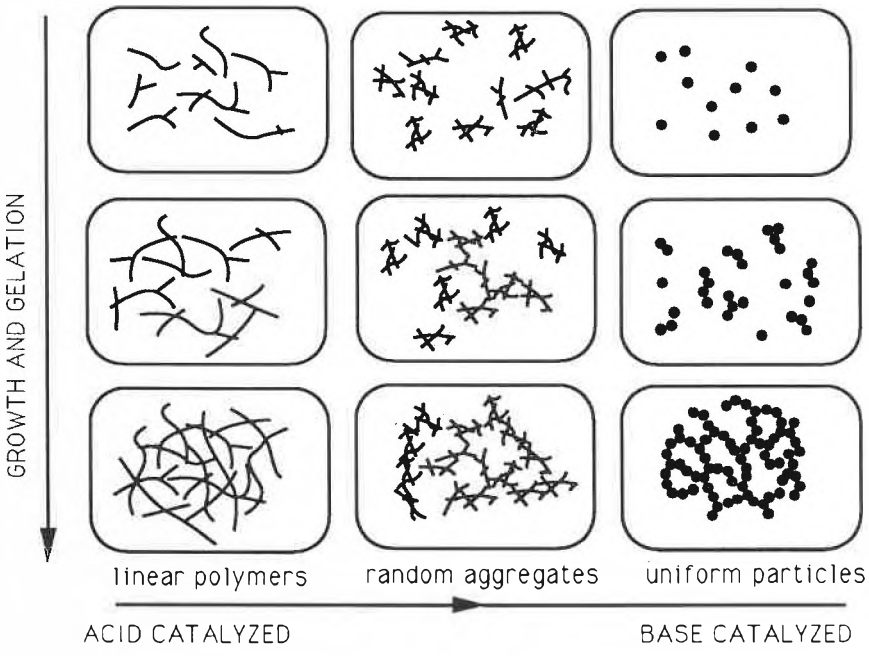


Fig. 4. Schematic diagram of the effect of pH on the growth and gelation of a silicon ethoxide.

Heterometallic complexes which contain an M′–O–M″ linkage can also be formed in solution, allowing multi-metal ion gel networks to be formed; for example a Pb-Ti alkoxide has been prepared by the reaction of tetraisopropyl titanate $[Ti(OC_3H_7)_4]$ with lead acetate $[Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O]$ in methoxyethanol[14]. This alkoxide complex is used in forming $PbTiO_3$. Solutions may also be partially prehydrolyzed and mixed to control the reaction kinetics and avoid segregation. Prehydrolysis can help circumvent the problems of different reaction rates in multi-alkoxide systems.

Gelation is initiated by chemical reactions among precursor molecules, changes in solution chemistry, or evaporation of solvent. But irrespective of the process by which it is attained, the gelation of a precursor solution begins with the formation of fractal aggregates of the discrete units present in solution (monomers, oligomers, polymers, or particles). *Brinker* and *Scherer*[15] have described the gelation process as one in which these aggregates grow to the point at which they impinge on one another and link, forming a network. Though reactions may not be completed, the point at which a single aggregate cluster appears to encompass the entire solution is defined as the gel point.

A model for gelation comes from the mathematics of percolation theory, where molecular groups are represented as points on a lattice and bonds are formed randomly with probability P between nearest neighbor lattice sites[16]. This eventually leads to the forming of a random cluster which spans the lattice. The percolation threshold is analogous to the gel point seen in polymeric systems. At gelation, the chemical reactions may not be complete. The continuation of reactions is referred to as ageing and usually reinforces the network. The sol-gel transition in alkoxides is not reversible. After the formation of the network, many characteristics of the structure are set, but some may still be altered during deposition, drying, and thermal decomposition.

4. Film Formation

After forming the solution, the next step in sol-gel processing is film formation. There are many aspects to the processing of films which are common to all the deposition techniques. *Schroeder*[17] has outlined the conditions necessary for thin film formation: The solution must wet the substrate, it must remain stable with ageing, it should have some tendency towards crystallization into a stable high-temperature phase, and for multiple layers the previous layers must be either insoluble or heat treated to make them insoluble before subsequent depositions.

For a solution to wet a substrate the contact angle θ between the surface of a drop of solution and the substrate must be less than 90°. The conditions for this to occur are described by *Young*'s equation:

$$\gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \qquad (6)$$

where γ is the surface tension for the liquid-vapor, solid-vapor, and solid-liquid interfaces respectively. For wetting, the easiest variable to control is the surface tension of the solution. Alcohol solutions used with metal alkoxides wet better than aqueous solutions because they have lower surface tensions.

The method of depositing a solution onto a substrate also affects the microstructure of the film. Flow due to gravitational and centrifugal draining of the solvent before drying can cause shear which deforms the network. The capillary forces at the meniscus between substrate and solution in dip coating also acts to shear the network. The effect of shear is to restructure clusters and induce interpenetration or alignment of polymer[18]. Whether the network formation occurs in the early stages of deposition rather than later dictates how much of an effect the deposition technique has on structure.

The effect of structure on the character of the final film is summarized in Fig. 5. A solution of linear and randomly branched polymers, as shown in Fig. 5A, forms a highly stable and concentrated solution which gives a high and uniform density film. The linear polymers align themselves with the applied shear stress from spin or dip coating, and pack into an even higher density structure. The fine pore structure created in gelation increases the capillary forces during solvent removal which increases the density and reduces pore volumes. These are important characteristics for protective and electronic coatings.

Fig. 5B shows the character of a film formed from aggregates in solution. Aggregates have a low and non-uniform density distribution. To prevent gelation they must be used at a high dilution. The higher dilution decreases the amount of material being deposited at the substrate surface. During solvent evaporation aggregation occurs. This leads to larger pores, higher pore volumes, and lower densities. These are desirable film characteristics for catalysts, anti-reflective coatings, and sensor materials such as surface acoustic wave devices which respond to the absorptive nature of the film.

In gelled sols as shown in Fig. 5C, the voids of the film are very large since the packing of the gelled aggregates is only improved slightly by the shear forces during deposition. These films sinter well with low stresses giving high density films. These are useful properties for making thick and protective films.

Polymerizable systems, like the metal alkoxides, are interesting because it is possible to form all of these different film structures by simply manipulating the solution chemistry. Properties such as structure, viscosity, and concentration are easily controlled with polymers and there are fewer problems with the precipitation or segregation of phases. One of the most important coating variables is the solution rheology. It effects the films thickness and evenness during deposition.

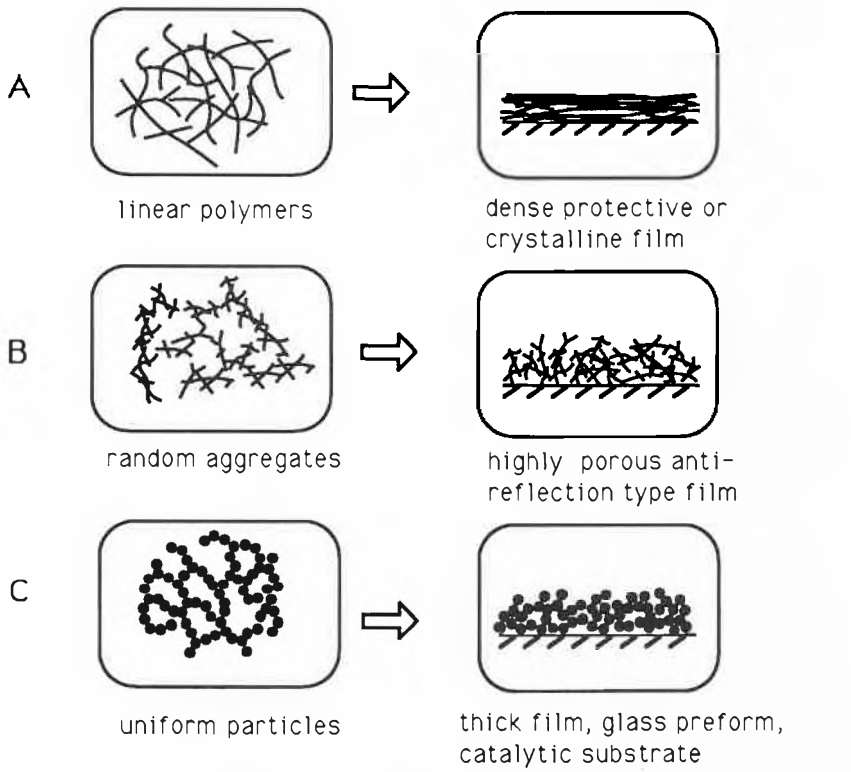


Fig. 5. Schematic diagram showing the relationship between gel structure and film structure.

5. Coating Techniques

Although there are many factors controlled by the network structure in solution, the deposition parameters are also important to the final properties of a film. Therefore, we will discuss the critical variables in the most common techniques for deposition from solution: dip and spin coating.

5.1. Dip Coating

Dip coating is the term applied to describe all techniques where a substrate is withdrawn from a solution. Fig. 6 demonstrates the coating of a substrate and schematically shows the factors which effect film thickness. *Scriven*[19] has reviewed these factors and gives the following equation to govern the thickness (h) of the deposited layer:

$$h = 0.944\left(\frac{\eta\mu}{\sigma}\right)^{1/6}\left(\frac{\eta\mu}{\rho g}\right) \qquad (7)$$

where ρ is the density of the solution, η viscosity, g gravitational constant, μ is the withdrawal speed, and σ is surface tension. This equation does not include terms for solids concentration, effects of evaporation, or angle of inclination. But it does indicate that thickness will increase with withdrawal speed as is observed experimentally by *Strawbridge* and *James*[20]. If the withdrawal speed is too low, viscous drag can keep the solution from wetting the substrate.

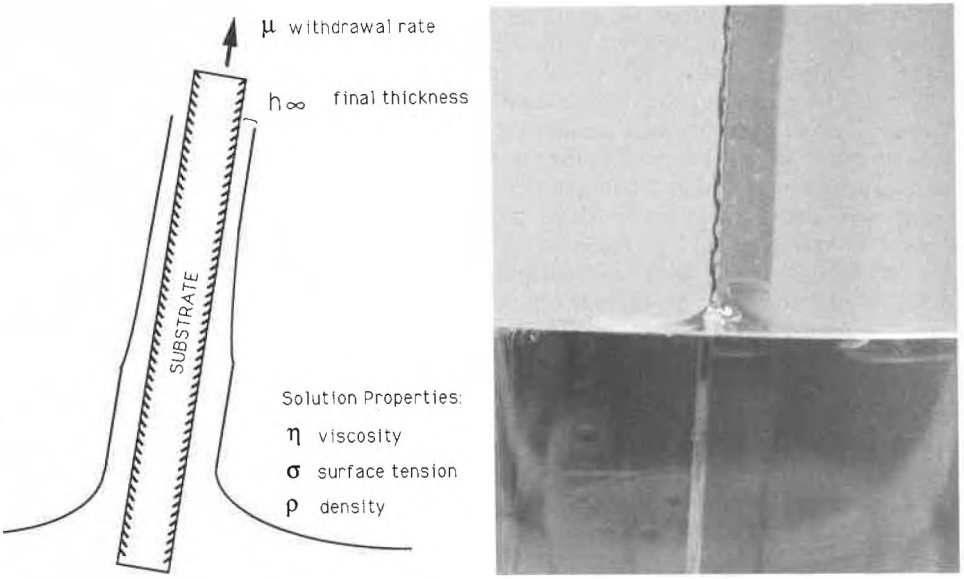


Fig. 6. Left: Schematic diagram of substrate and interactions with solution during dipping. – Right: Photograph of sol-gel solution during dip coating.

5.2. Spin Coating

In the spin coating method, solution is dripped onto a spinning substrate and is then spread by centrifugal force evenly across the surface as seen in Fig. 7. This technique is less economical than dipping because excess solution is lost during deposition and it is not a continuous process. Spin coating is more suitable for coating small disks and lenses. Many of the same factors in the dipping of films apply here as well. *Meyerhofer*[21] has studied the factors effecting film thickness and predicts:

$$h \propto f^{2/3}\,\eta_i^{1/3}\,e^{1/3} \qquad (8)$$

where f is the spin rate, η_i is the initial viscosity, and e is the evaporation rate. Because the evaporation rate itself varies with spin rate ($e \propto f^{-1/2}$), attempts to predict thickness are complicated.

Fig. 7. Photograph of the spin coating of a sol-gel solution.

6. Thermal Treatment

The final stages for processing a ceramic film from a sol-gel solution are drying and heating of the deposited material to form the ceramic phase. Many complex interactions with the substrate and the atmosphere, as well as transformations within a film take place at this stage. Since these effects are system specific, the discussion will only cover the more general aspects of thermal treatment.

6.1. Drying

The drying of gels is best described as a function of the weight loss (solvent loss) in the following stages[15]:

- *Constant Rate Period:* Liquid flows to the surface to replace that which is lost to evaporation. This is the stage where most shrinkage and warping occurs as a result of the capillary pressure differentials within the film.
- *Critical Point:* The gel matrix reaches a point where it can no longer shrink to release the solvent necessary to reduce the capillary pressure. At this point the liquid meniscus enters the matrix and drying from within the film begins. This is when a crack is most likely to appear in the material.
- *First Falling Rate Period:* The last layers of solvent are removed by flow along the pores walls to the surface.
- *Second Falling Rate Period:* The volatilized solvent is removed by the diffusion of vapor to the surface.

The timing of these stages is intimately linked to the structure of the film.

There are several ways to reduce cracking during drying of gels. Chemicals may

be added to the solutions which reduce drying stress. These are known as drying control chemical additives (DCCA)[22]. In general, these additives either reduce capillary pressure at the gel surface, reduce the solvent vapor pressure, or modify the pore size distribution. Another technique is to use hypercritical evacuation[23]. Above the critical temperature and pressure of the solvent, there is no longer a liquid/vapor interface and therefore no capillary pressure to cause shrinkage. Gels formed under these conditions are called aerogels. With the film constrained by a substrate, all shrinkage during drying is normal to the surface of the substrate. If thin enough (< 0.5 μm), films tend not to crack upon drying. *Lange*[24] hypothesizes that since crack growth is a function of the stress relieved per unit volume, a low volume of material, as in films, makes crack growth an unfavorable process[15].

6.2. Thermal Decomposition

As the gel increases in temperature, weight is lost from the degradation of the sol-gel network. An example of weight loss from a sol-gel system is given in Fig. 8. At low temperatures, up to about 150 °C, there is the loss of the solvent, physically adsorbed water, and weakly bound ligand molecules. The fine porosity of the matrix slows down the liberation of these molecules past the temperature when they normally volatilize.

Above 250 °C pyrolysis of the molecular network begins. The volatilization of the decomposition products of ligand groups is responsible for the weight loss. The structure decomposes first by cleavage of the weakest bonds[25]. The decomposition temperature varies with bond strength, crosslinking, and structure of the groups effected, as well as the atmosphere in which it takes place. Different chemical structures have different decomposition behaviors. Fig. 8 shows the thermal decomposition of a Ba- and Cu-ethylhexanoates and Y-naphthenate solution in trichloromethane. Each of the metal carboxylates has a different decomposition profile when measured separately. When the weight loss of each component is added up in the appropriate proportions for the composite solution, the profile is different than that observed experimentally for the solution. Interactions between the different metal carboxylates in solution cause slight changes in decomposition temperatures of the components and there is also an overlap of the separate decomposition temperatures. The pyrolysis stage results in an amorphous and homogeneous solid.

In the absence of oxygen, or presence of difficult to decompose molecular structures, residual organic groups form chars which remain in the structure until high temperatures. Above 800 °C, this residual organic is removed by decarbonation. Carbon is difficult to remove completely and the presence of carbon and other chemical residues in the final piece is normal.

6.3. Sintering

With decomposition, the collapse of the skeleton begins and this eventually leads to the complete consolidation by sintering. Since gels are amorphous the dominant sintering mechanism is viscous flow. Viscous flow is a much faster mechanism than the diffusion in crystals and this contributes to lower sintering temperatures in gels as compared to sintering of mineral powders. *Scherer*[26] has studied viscous sintering of porous gel networks and concluded that the rate of contraction for the network $\dot{\varepsilon}$ varies with:

$$\dot{\varepsilon} \propto \frac{\gamma_{sv} N^{1/3}}{\eta} \qquad (9)$$

where γ_{sv} is surface energy of the gel, η is the viscosity, and N is the number of pores per unit volume. As one decreases the pore size, keeping the density constant, the number per unit volume increases and as a result the gel sinters faster. Another observation is that viscosity decreases with increasing temperature, and increases with the degree of crosslinking. But if one heats the sample fast, the effects of crosslinking are minimized and sintering is enhanced. Though rapid heating may be detrimental in bulk materials because of trapped pores, this is not a problem of the same magnitude in thin films. It is also important to sinter to full density before crystallization occurs which reduces the sintering rate.

7. Conclusion and Outlook

This overview of the processing technology for sol-gel films has focused on the effects of solution chemistry and network structure in forming a sol-gel film. The structure formed, its deposition, and its thermal treatment all offer opportunities to affect the final properties. This flexibility is one of the unique advantages to the application of sol-gel processing to forming films.

It can be expected that this technology will find uses beyond the current applications such as anti-reflective films in window glass, to areas such as corrosion resistance coatings and electronic devices in the near future. With these new applications, more complex multi-oxide films and difficult to control chemistries will need to be investigated. Compositions such as indium tin oxide for transparent conductive layers, TaO_2 for protective coatings in corrosive chloroalkali processing, TiO_2 as photochemical catalysts, and SiO_2 in surface acoustic wave devices present challenging problems in controlling chemistries and structures. In order to successfully develop the technology required for these new applications, a better understanding of the physical chemistry of the precursor solutions and the film formation will have to be obtained.

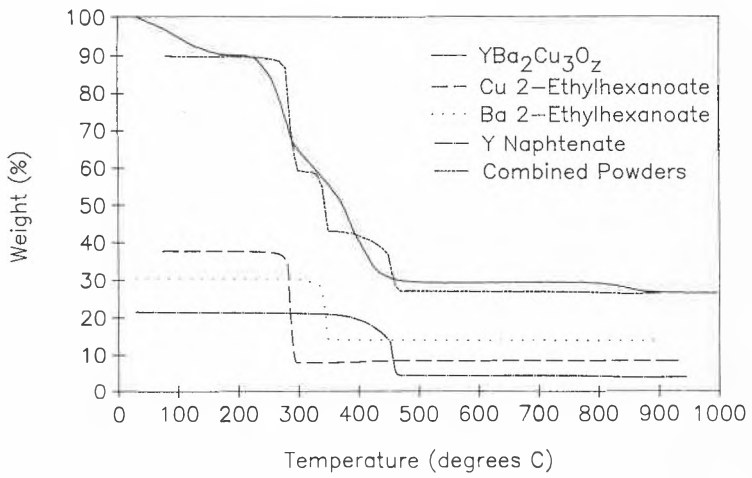


Fig. 8. Thermogravimetric analysis of superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ film solution and the raw materials used to form the precursor solution: yttrium naphthenate, barium 2-ethylhexanoate, and copper 2-ethylhexanoate[3]*. The raw materials curve is a calculated from proportions of raw materials in the composite film solution.*

Received: September 29, 1989 [TR 36]

[1] Versal™ alumina gel, photo by courtesy of Kaiser Aluminium and Chemical Company.
[2] R. Benfer, «Continuous Flow Reactor for Titania Powder», M.S. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge MA (1986).
[3] C. Barbe, T.A. Ring, unpublished results.
[4] P. Colomban, «Gel Technology in Ceramics, Glass-Ceramics, and Ceramic-Ceramic Composites», *Ceramics Int. 15* (1989) 23.
[5] H. Okamura, H.K. Bowen, «Preparation of Alkoxides for the Synthesis of Ceramics», *Ceramics Int. 12* (1986) 161.
[6] H. Zheng, M.A. Colby, J.D. Mackenzie, «The Control of Precipitation in Sol-Gel Solutions», in: *Better Ceramics Through Chemistry III* (Eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich), Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 121 (1988) 537.
[7] M.P. Pechini, «Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor», U.S. Patent 3330697 (July 11, 1967).

[8] P.A. Lessing, «Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors», *Am. Ceram. Soc. Bull. 68* (1989) 1002.
[9] A.L. Micheli, «Synthesis of Ceramic Powders Using an Aqueous Organic Polymer Precursor», *Ceramics Int. 15* (1989) 131.
[10] J. Livage, M. Henry, «A Predictive Model for Inorganic Polymerization Reactions», in: *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics* (Eds. J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich), Wiley, New York (1988), p. 183.
[11] D.W. Schaefer, «Polymers, Fractals, and Ceramic Materials», *Science 243* (1989) 1023.
[12] E.R. Pohl, F.D. Osterholtz, «Kinetics and Mechanism of Aqueous Hydrolysis and Condensation of Alkyltrialkoxysilanes», in: *Molecular Characterization of Composite Interfaces* (Eds. H. Ishida, G. Kumar), Plenum Press, New York (1985), p. 157.
[13] E.J.A. Pope, J.D. Mackenzie, «Sol-Gel Processing of Silica II. The Role of the Catalyst», *J. Non-Cryst. Solids 87* (1986) 185.
[14] J.B. Blum, S.R. Gurkovich, «Sol-Gel-Derived $PbTiO_3$», *J. Mater. Sci. 20* (1985) 4479.
[15] C.J. Brinker, G.W. Scherer: *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, in press.
[16] D. Stauffer, A. Coniglio, M. Adams, «Gelation and Critical Phenomena», in K. Dusek (Ed.): *Advances in Polymer Science, Polymer Networks*, Vol. *44*, Springer, Berlin (1982), p. 103.
[17] H. Schroeder, «Oxide Layers Deposited from Organic Solutions», in: *Physics of Thin Films*, Vol. *5*, Academic Press, New York (1969), p. 87.
[18] C.J. Brinker, «Sol-Gel-Derived Thin Films», *Ceram. Eng. Sci. Proc. 9* (1988) 1103.
[19] L.E. Scriven, «Physics and Applications of Dip Coating and Spin Coating», in: *Better Ceramics Through Chemistry III* (Eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich), Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 121 (1988) 717.
[20] I. Strawbridge, P.F. James, «Glasses from Alkoxide Derived Gels», in *Novel Ceramic Fabrication Processes and Applications* (Ed. R.W. Davidge), Br. Ceramic Proc. *38* (1986) 251.
[21] D. Meyerhofer, «Characteristics of Resist Films Produced by Spinning», *J. Appl. Phys. 49* (1978) 3993.
[22] L.L. Hench, «Use of Drying Control Chemical Additives (DCCAs) in Controlling Sol-Gel Processing», in: *Science of Ceramic Chemical Processing* (Eds. L.L. Hench, D.R. Ulrich), Wiley, New York (1986), p. 52.
[23] S.S. Kistler, «Coherent Expanded Aerogels», *J. Phys. Chem. 36* (1932) 52.
[24] F.F. Lange, «Criteria for Crack Extension and Arrest in Residual, Localized Stress Fields Associated with Second Phase Particles», in: *Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 2* (Eds. R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman, F.F. Lange), Plenum, New York (1974), p. 599.
[25] G.T. Burns, T.P. Angelotti, L.F. Hanneman, G. Chandra, J.A. Moore, «Alkyl- and Arylsilsesquiazanes: Effect of the R group on Polymer Degradation and Ceramic Char Composition», *J. Mater. Sci. 22* (1987) 2609.
[26] G.W. Scherer, «Viscous Sintering of a Bimodal Pore-Size Distribution», *J. Am. Ceram. Soc. 67* (1984) 709.
[27] L.J. Gauckler, *Chimia 43* (1989) 290; H. Hofmann, *ibid. 43* (1989) 304; W. Rieger, *ibid. 43* (1989) 309.

Chimia 43 (1989) 304–308
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Verfahren zur Herstellung kommerzieller Pulver für die Ingenieur-Keramik

Heinrich Hofmann*

Obtaining a good powder is the most important step in making an advanced ceramic. Chemical purity, grain size, and particle shape are obvious important characteristics which are readily assessed. However, the properties of ceramics depend critically on well-defined powder characteristics such as surface energy, surface reactivity, and agglomerate structure. Additionally, the cost of the end product is a function of its material cost. Therefore, all users of ceramic powder are looking for low cost high-quality powder. In this review the commercial routes for powder production are described. In contrast to the worldwide R&D activities on powder manufacturing processes, there exist only two methods to produce powder on an economically interesting scale: grinding and precipitation.

Heinrich Hofmann: Geboren 1953 in Zürich. Ausbildung zum Giessereitechnologen bei Gebr. Sulzer AG, Winterthur, anschliessend Studium der Giessertechnik an der Gesamthochschule Duisburg. Das Studium der Werkstoffwissenschaften an der Technischen Universität Berlin wurde 1980 mit Graduierung zum Dipl.-Ing. abgeschlossen. Promotion bei Prof. Günter Petzow am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart, Institut für Werkstoffwissenschaften, mit einer Arbeit über Konstitution und mechanische Eigenschaften von W-Ni-Fe-Legierungen. 1982–1985 wissenschaftlicher Mitarbeiter am MPI für Metallforschung, Pulvermetallurgisches Laboratorium. Seit Oktober 1985 in der Forschung und Entwicklung der Schweizerischen Aluminium AG, Neuhausen am Rheinfall, und Leiter der Sektion Anorganische Materialien.

1. Einleitung

Drei Faktoren verhindern zur Zeit das prognostizierte Wachstum für Hochleistungskeramik[1]:
– Die meisten Pulver sind in der geforderten Qualität nicht für einen wirtschaftlich interessanten Preis erhältlich.
– Die Herstellungsmethoden für die keramischen Bauteile sind noch nicht ausgereift, das Trockenpressen überwiegt.
– Die geringe Festigkeit und die ungenügende Zuverlässigkeit der keramischen Produkte.

Die drei Faktoren hängen überdies unmittelbar zusammen, da die geringe Festigkeit und Zuverlässigkeit durch die Fehler im keramischen Gefüge verursacht werden[2]. Diese Fehler werden teilweise vom Pulver hervorgerufen, welches harte Agglomerate oder Verunreinigungen aufweist. Ein absolut agglomeratfreies und hochreines Pulver führt jedoch auch nicht zu einer guten Keramik, da solche Pulver in der Regel nicht defektfrei verarbeitet werden können. An die Pulver für die technische Keramik werden deshalb zunehmend grössere Anforderungen gestellt (Fig. 1):

- Die *Teilchengrösse* muss < 1 µm sein, und das Pulver muss möglichst agglomeratfrei sein. Dies ist aufgrund der hohen van-der-Waals-Kräfte, die bei den sehr kleinen Kristalliten (10–40 nm) auftreten, nur durch grosse Sorgfalt bei der Pulverherstellung zu gewährleisten.
- Die *Teilchengrössenverteilung* und die *Teilchenform* müssen eng bzw. einheitlich sein. Neben der mittleren Teilchen-

* *Korrespondenz:* Dr. H. Hofmann
Forschung und Entwicklung
Schweizerische Aluminium AG
Postfach 428, CH-8212 Neuhausen am Rheinfall

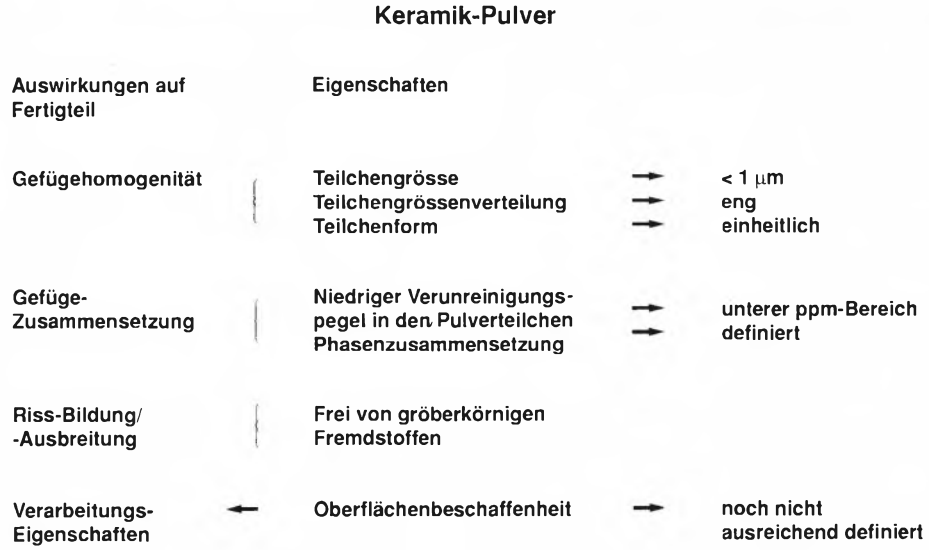


Fig. 1. Anforderungen an die Pulver für die Ingenieur-Keramik.

grösse haben diese beiden Pulvereigenschaften eine entscheidende Rolle bei der Verarbeitbarkeit und der Gefügeausbildung und somit auch auf die mechanischen bzw. die physikalischen Eigenschaften der Bauteile. Aufgrund der schwierigen Verarbeitbarkeit sind «monosized» Pulver nicht erwünscht.

- *Chemische Reinheit/Zusammensetzung:* Die chemische Reinheit ist nicht die wichtigste Pulvereigenschaft. Insgesamt wird eine hohe Reinheit gewünscht, da die Einflüsse der Verunreinigungen heute noch nicht ausreichend bekannt sind und der Bauteilhersteller kein Risiko eingehen will. Wichtig ist es, dass keine fremden Pulverteilchen, deren Summe an Verunreinigungen im unteren ppm-Bereich liegt, im Pulver enthalten sind. Die gewünschte Zusammensetzung muss möglichst genau eingehalten werden, und die Verbindungen, die als Sinterhilfsmittel dazugegeben werden (z. B. 0.05 Gew.-% MgO bei Al_2O_3), müssen homogen im Pulver verteilt sein.
- *Oberflächenbeschaffenheit:* Die Oberfläche der Pulverteilchen hat auf sämtliche Verarbeitungsschritte einen starken Einfluss. Erste Ansätze zum Verständnis der quantitativen Zusammenhänge wurden in den letzten Jahren veröffentlicht, die Kenntnisse sind jedoch noch ungenügend [3].
- *Wirtschaftlichkeit:* Der Pulverpreis ist heute für die Anwendungen in Großserien (z. B. Automobilmotoren) noch um einen Faktor 1.5 bis 2.5 zu hoch [4], das heisst, es müssen auch wirtschaftliche Verfahren zur Pulverherstellung entwickelt werden, welche die Herstellung von Pulvern, die den Anforderungen genügen, ermöglichen. Für einige Pulver (Al_2O_3, SiC, $BaTiO_3$) ist dies für die wichtigsten Anwendungsgebiete bereits verwirklicht.

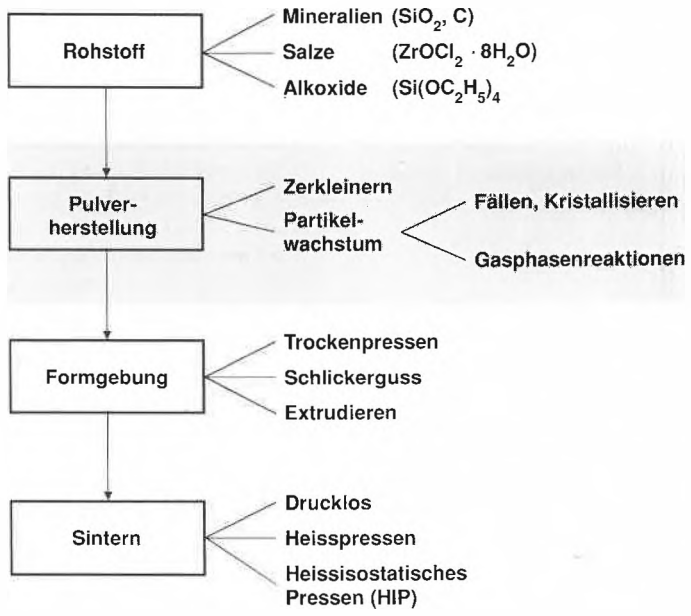


Fig. 2. Herstellungsschritte der Hochleistungskeramik (nach [1]).

Die vielfältigen Anforderungen und die breite Palette keramischer Pulver machen verständlich, dass eine Vielfalt unterschiedlicher Synthesemethoden für die Herstellung von sinteraktiven Keramikpulvern im Gebrauch ist. Fig. 2 gibt einen schematischen Überblick über die Herstellungsschritte in der Hochleistungskeramik. Die Pulverherstellung kann danach prinzipiell auf drei Wegen erfolgen:

- Zerkleinern,
- Fällen aus Lösungen,
- Gasphasenreaktionen,

wobei als Rohstoffe Mineralien (SiO_2, ZrO_2, Bauxit), Salze (Chloride, Sulfate) oder Alkoxide eingesetzt werden. Selbstverständlich werden auch Kombinationen dieser grundlegenden Prozesse benutzt.

Im folgenden werden anhand typischer Beispiele diese drei Herstellungsmethoden erläutert, wobei – soweit erforderlich – die Rohstoffherstellung mit einbezogen wird.

2. Zerkleinern

Durch Zerkleinern werden zur Zeit noch über 90% der Keramikpulver hergestellt. Typische Pulver und ihre Anwendungen sind in Tabelle 1 aufgeführt; in der dritten Spalte sind die benötigten Rohstoffe angegeben.

2.1. Rohstoffe

Die Rohstoffe für die Pulverherstellung durch Zerkleinern werden durch Feststoffreaktionen (teilweise mit Gasphasenreaktionen), Schmelzverfahren oder, im Falle von Al_2O_3, durch den Bayer-Prozess erhalten.

2.1.1. Feststoffreaktionen

Hierfür werden zumeist Oxide und/oder Carbonate gemischt und bei erhöhter Temperatur zur gewünschten Verbindung oder dem entsprechenden Mischkristall umgesetzt.

Teil- und auch vollstabilisiertes *Zirconiumdioxid* wird dadurch hergestellt, dass ZrO_2 der gewünschten Reinheit, z. B. gereinigter Baddeleyit oder gefälltes ZrO_2, mit MgO-, CaO- oder Y_2O_3-Pulver in einer Kugelmühle trocken gemischt und anschliessend bei ca. 1600–1800°C zu einem ZrO_2-Mischkristall umgesetzt (kalziniert) wird:

$$ZrO_2 + MgO \rightarrow (Zr_{1-x}Mg_x)O_2 \qquad (1)$$

α-Siliciumcarbid (α-SiC) [5] wird nach dem Acheson-Verfahren hergestellt, wobei ein Gemisch aus SiO_2 und Kohlenstoff auf über 2500°C durch direkten Stromdurch-

Tabelle 1. Keramische Zwischenprodukte: Pulver, die durch Zerkleinern hergestellt werden, ihre üblichen Anwendungsgebiete und Rohstoffe.

Pulver	Anwendung	Rohstoffe
Al_2O_3	Zündkerzen Substrate (Elektronik) Chip-Gehäuse Verschleissteile Hüftgelenkskugeln	Al_2O_3 aus dem Bayer-Prozess
ZrO_2 (PSZ, FSZ) (teilstabilisiert/ vollstabilisiert)	Verschleissteile Pumpenteile Lambda-Sonde	Baddeleyit gefälltes ZrO_2 aus $ZrOCl_2$ MgO, CaO, Y_2O_3
α-SiC	Verschleissteile Dichtungsringe	SiC aus dem Acheson-Prozess
$BaTiO_3$	Kondensatoren (einfache Bauart)	$BaTiO_3$ aus $BaCO_3$ und TiO_2
PZT/PLZT (Blei-Zirconium-Titanat)	Piezokeramik	TiO_2, ZrO_2, PbO
Mullit	hochwertige Brennhilfsmittel	Geschmolzen aus Al_2O_3 und SiO_2
Si_3N_4	Verschleissteile Motorenbau Wärmetauscher	Nitridiertes Si

fluss erhitzt wird. Über Feststoff- und Gasphasenreaktionen bilden sich zentimetergrosse, hexagonale Kristalle der α-Phase (Fig. 3a):

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO \quad (2)$$

Bariumtitanat ($BaTiO_3$) wird durch Umsetzung von Bariumcarbonat mit Titandioxidpulver (z. B. TiO_2-Pigment, welches aus $TiCl_4$ oder $Ti(SO_4)_2$ gewonnen wird) bei 1500–1600°C hergestellt:

$$BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2 \quad (3)$$

Siliciumnitrid (Si_3N_4)[6] wird durch Umsetzung von Si-Metallpulver (1–20 µm) mit Stickstoff oder Ammoniak erzeugt:

$$3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4 \quad (4)$$

Diese exotherme Reaktion wird bei 1000–1400°C durchgeführt, wobei die Temperatur über die Gaszusammensetzung (N_2/Ar-Verhältnis) kontrolliert wird. In der Regel wird Eisen als Katalysator beigemischt. Kommerziell wird bis heute nur von einem japanischen Hersteller statt der direkten Nitridation von Si die carbothermische Reduktion von SiO_2 mit Kohlenstoff in Gegenwart von Stickstoff angewendet:

$$3\,SiO_2 + 6\,C + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4 + 6\,CO \quad (5)$$

2.1.2. Schmelzverfahren

In einigen wenigen Fällen (Zirconiumdioxid mit Additiven, Mullit) wird das Ausgangsprodukt für die Zerkleinerung durch Schmelzen der entsprechenden Oxide im Lichtbogenofen hergestellt. Um ein chemisch homogenes Material zu erhalten, muss die Schmelze rasch abgekühlt werden (Kettenguss, Abkühlen zwischen zwei Walzen).

2.2. Zerkleinerungsverfahren

Die über Feststoffreaktion oder Schmelzverfahren hergestellten Produkte müssen durch Zerkleinern zu Pulvern mit einer mittleren Korngrösse von ca. 0.5 bis 1 µm verarbeitet werden (Fig. 3b). Hier sollen nur die in der Keramikindustrie üblichen Mahlverfahren betrachtet werden, andere Zerkleinerungsverfahren (Brechen etc.) werden nicht berücksichtigt.

Für die Keramikpulverherstellung werden vor allem
- Kugelmühlen,
- Schwingmühlen,
- Rührwerkskugelmühlen,
- Ringspaltmühlen

benutzt. Die Kugel- und Schwingmühlen ermöglichen sowohl Nass- als auch Trokkenmahlung, während in den Rührwerkskugel- und Ringspaltmühlen nur nass (Wasser, organische Lösungsmittel) gemahlen werden kann. Zur Vermeidung einer Verunreinigung des Pulvers durch den Mahlvorgang, insbesondere bei der Nassmahlung, müssen entweder die Mühlen wie auch die Mahlkörper die Zusammensetzung des Mahlgutes haben oder die Mühlen werden mit Gummi ausgekleidet und nur die eingesetzten Mahlkörper haben eine dem Mahlgut entsprechende Zusammensetzung. Eine Mahlung mit arteigenen Mahlkörpern ist jedoch nicht immer möglich. So werden SiC und Si_3N_4 mit Stahlkugeln gemahlen; der Eisenabrieb wird anschliessend durch aufwendige Wäsche des Pulvers mit Salzsäure wieder entfernt.

Einen Vergleich der Wirkungsgrade üblicherweise verwendeter Mühlen zeigt Fig. 4. Das weitaus wirkungsvollste Gerät ist die Rührwerkskugelmühle. Sie wird zum Teil durch die in den letzten Jahren aufkommenden Ringspaltmühlen übertroffen. Diese Mühlen haben den zusätzlichen Vorteil, dass das Pulver praktisch keinen Überkornanteil aufweist; Körner oder Kristallite, die grösser als 5 µm sind und somit die Ursache für Gefügefehler und in deren Folge für geringe Zuverlässigkeit der Keramik, treten kaum mehr auf.

a)

b)

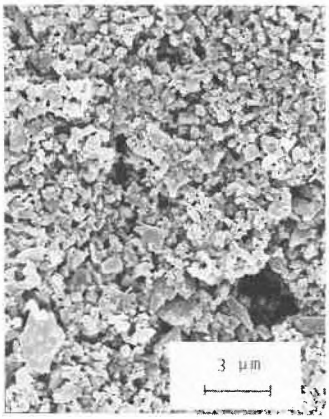


Fig. 3. α-Siliciumcarbid: a) Rohstoff (α-SiC-Kristall aus dem Acheson-Prozess) und b) aufbereitetes Pulver (α-SiC-Pulver gemahlen).

3. Fällen aus Lösungen

Die Herstellung chemischer Verbindungen über Fällungsreaktionen und anschliessende Festkörperreaktion hat sich erst aufgrund der gestiegenen Anforderungen an die Keramikpulver kommerziell durchgesetzt. Auf diesem Wege werden Zirconiumdioxid, insbesondere TZP (*T*etragonal *Z*irconia *P*olycrystals) mit 3 Mol-% Yttriumoxid, sowie hochreine Pulver von Bariumtitanat, Mullit und Bleizirconiumtitanat (PZT/PLZT) hergestellt.

3.1. Zirconiumdioxid

Von den kommerziellen mit 3 Mol-% Yttriumoxid dotierten Zirconiumdioxidpulvern (TZP) werden mehr als 90% durch Cofällung aus $ZrOCl_2 \cdot nH_2O$ und $YCl_3 \cdot nH_2O$ hergestellt (vgl. Fig. 5). Dabei werden die beiden Chloride unter Wasserzugabe vermischt und durch pH-Erhöhung in ein wasserhaltiges Zirconiumdioxid umgewandelt[8]. Die in diesem Fällungsprozess ablaufenden Reaktionen sind noch nicht vollständig geklärt, neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass eine kontinuierliche Hydrolyse – d.h. die Komponenten Salzlösung, Ammoniak

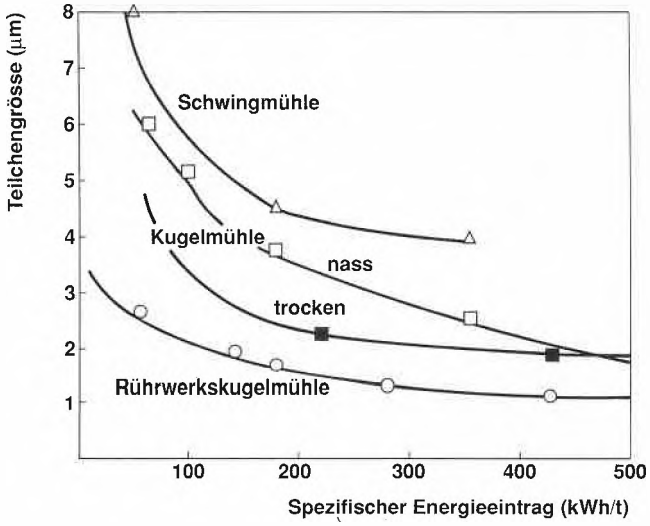


Fig. 4. Wirkungsgrad verschiedener Mühlen (nach [7]).

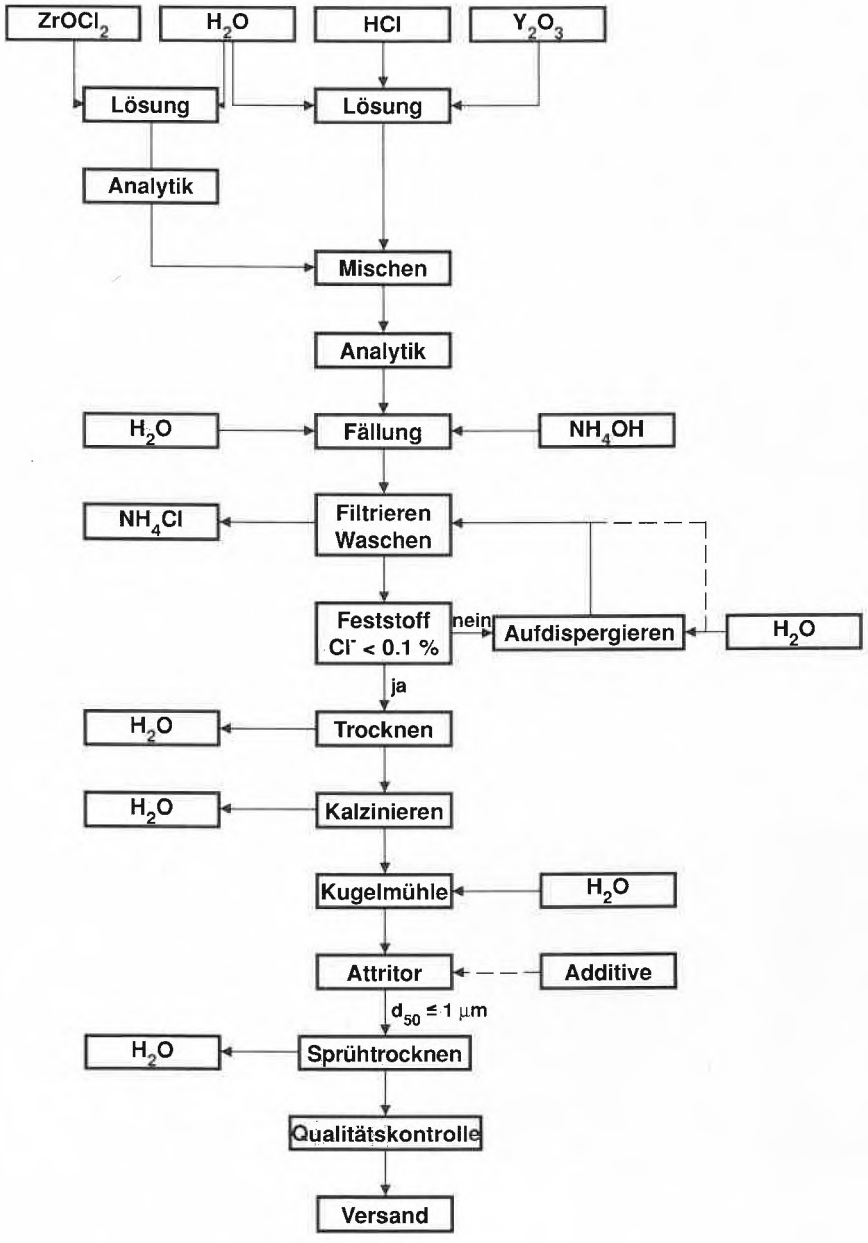


Fig. 5. Fließschema der ZrO_2-Herstellung durch Cofällung.

und Wasser (letzteres zur Erniedrigung der Viskosität) müssen kontinuierlich in einem relativ kleinen Volumen möglichst rasch intensiv vermischt werden – die besten Ergebnisse im Hinblick auf chemische Homogenität bringt. Das so entstandene wasserhaltige Oxid hat eine Teilchengrösse von ca. 30 bis 40 nm (Fig. 6a) und ist amorph. Zur Entfernung von Ammoniumchlorid wird das Fällungsprodukt gewaschen, wozu in der Regel Filterpressen verwendet werden. Anschliessend wird das Pulver getrocknet und bei ca. 600–700 °C zu dotiertem Zirconiumdioxid kalziniert (Fig. 6b). Wie aus Fig. 7 hervorgeht, nimmt der Wassergehalt des Fällungsprodukts beim Erhitzen von 100 °C bis ca. 350 °C stetig ab. Kristallisation bei 450–500 °C bewirkt nochmals eine Gewichtsabnahme durch Abspaltung von Kristallwasser. Für die weitere Verarbeitung wird das Pulver desagglomeriert und eventuell nach Zugabe von organischen Additiven wie Bindemittel, Presshilfsmittel etc. sprühgetrocknet.

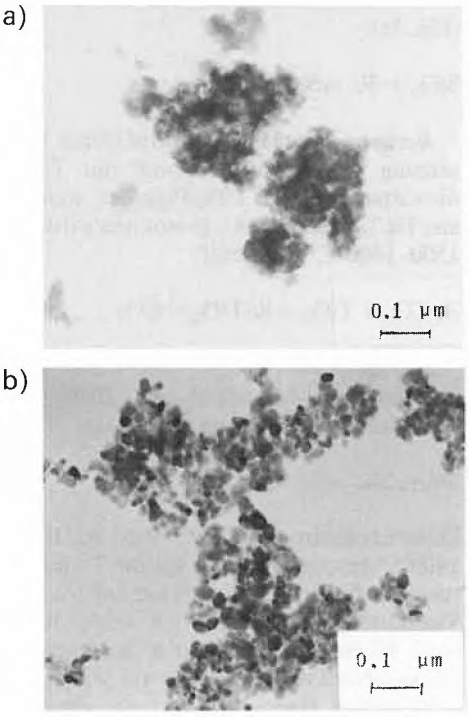


Fig. 6. Morphologie des wasserhaltigen Zirconiumdioxids und des Zirconiumdioxids, welches durch die Cofällung hergestellt wurde: a) wasserhaltiges ZrO_2, amorph; b) kalziniertes ZrO_2 mit 3 Mol-% Y_2O_3.

Neben den schwerlöslichen Hydroxiden werden durch Cofällung aus den Salzmischungen auch die entsprechenden Oxalate oder Carbonate hergestellt.

3.2. Pulver für Elektrokeramik

Das weitaus wichtigste Pulver für die aktive Elektrokeramik ist Bariumtitanat. Die fortschreitende Miniaturisierung der Elektronik verlangt heute Multilayer-Konden-

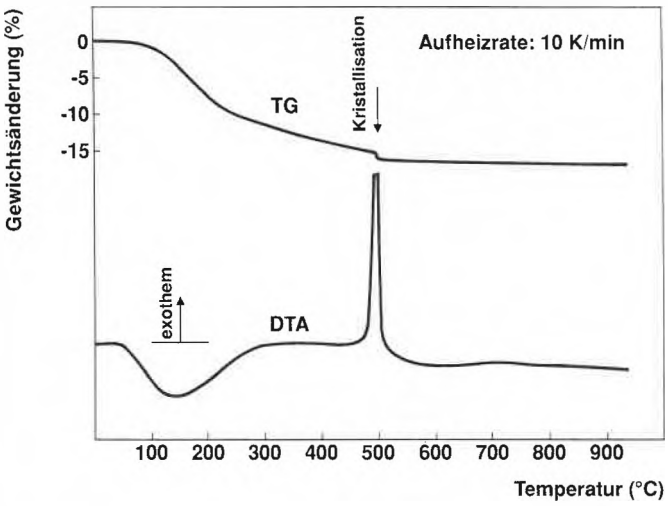


Fig. 7. DTA/TGA-Kurven von cogefälltem, wasserhaltigem Zirconiumdioxid mit 3 Mol-% Y_2O_3.

satoren mit keramischen Zwischenschichten von 10–25 µm. Dies bedeutet für den Pulverhersteller, dass die Keramikpulver eine mittlere Korngrösse von maximal 0.5 µm haben müssen. Solche Pulver werden heute auf nasschemischem Wege hergestellt, wobei im wesentlichen ein Prozess nach *Clabaugh* et al.[9] angewendet wird (Fig. 8). Dabei werden $TiCl_4$ und $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, beide in Wasser gelöst, im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis unter starkem Rühren vermischt. Damit das $TiCl_4$ nicht hydrolysiert wird, muss auch stark gekühlt werden. Diese Lösung wird dann wiederum unter starkem Rühren zu verdünnter Oxalsäure gegeben, bis das Oxalat $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ auskristallisiert. Nach Filtration und Auswaschen wird durch Kalzinieren bei 900 °C das $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ in $BaTiO_3$ umgewandelt. Das Pulver ist chemisch homogen, und das gewünschte Ba/Ti-Verhältnis von 1:1 kann exakt eingestellt werden.

4. Gasphasenreaktionen

Obwohl die Herstellung von feinem Pulver durch Flammhydrolyse von Siliciumtetrachlorid und Titantetrachlorid zu SiO_2 bzw. TiO_2 bereits in grosstechnischem Maßstab erfolgt, haben sich die Gasphasenprozesse zur Herstellung von Keramikpulver bis jetzt kommerziell noch nicht durchgesetzt. Im Laboratoriums- bzw. im Pilotmaßstab werden Pulverherstellungsmethoden nach dem Laser- bzw. Plasmaverfahren entwickelt und getestet. Bei günstiger Wahl der Prozessbedingungen gelingt es, Pulver mit sphärischer Morphologie im Submikronbereich (< 1 µm) herzustellen, die relativ schwach agglomeriert sind. Aufgrund der hohen Reinheit der Ausgangschemikalien werden Pulver hoher Reinheit erhalten, jedoch macht deren Verarbeitbarkeit noch grosse Schwierigkeiten. Dies spiegelt sich darin wider, dass es bereits viel Literatur über die Herstellung von Keramikpulvern mittels Gasphasenreaktion gibt, aber noch kaum über deren Sinterverhalten sowie die Eigenschaften von Bauteilen, welche aus diesen Pulvern produziert wurden.

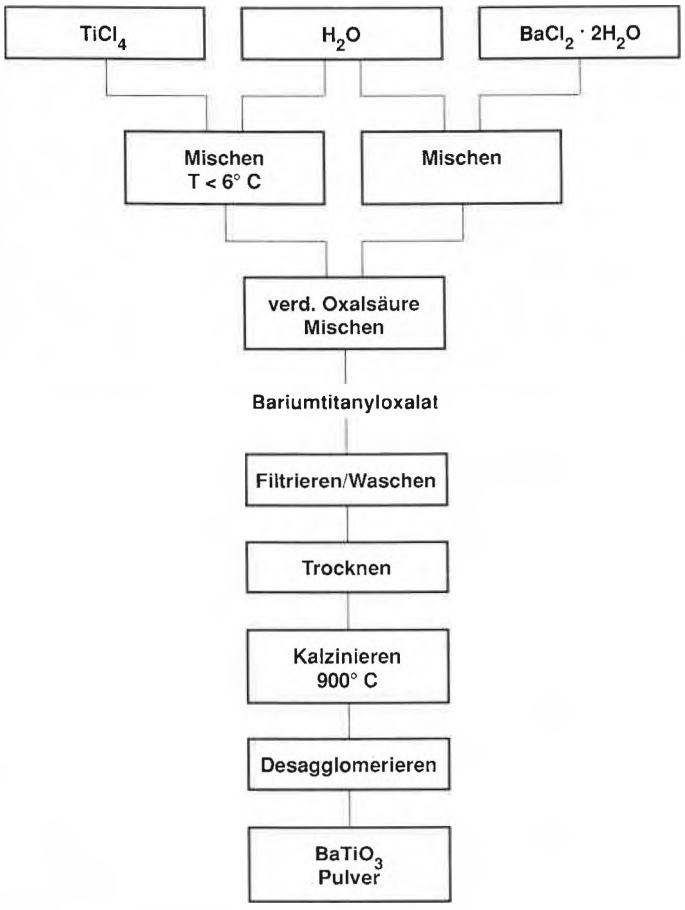


Fig. 8. Fließschema der $BaTiO_3$-Herstellung über Kristallisation von Bariumtitanyloxalat.

5. Ausblick

Aufgrund der Erkenntnis, dass bereits die Pulvereigenschaften die Bauteileigenschaften wie Zuverlässigkeit, Bruchzähigkeit, Festigkeit und physikalische Eigenschaften wesentlich beeinflussen, werden von Bauteilherstellern zunehmend höhere Anforderungen in bezug auf die Reinheit, Fremdpartikelfreiheit, Korngrössenverteilung etc. gestellt. Diese Anforderungen können nur mit unkonventionell hergestellten Pulvern erfüllt werden[10]. Andererseits zwingen die Kostenlimiten der Bauteilhersteller den Pulverhersteller, möglichst bekannte und in der Chemie übliche Verfahren anzuwenden. Deshalb werden in den nächsten fünf bis zehn Jahren vor allem die nasschemisch hergestellten Pulver (Fällungsreaktion, Kristallisation) gegenüber den aufgemahlenen Pulvern an Bedeutung gewinnen, während die Kommerzialisierung der Pulver, welche über Gasphasenreaktionen hergestellt werden, infolge der geringen Ausbeute und der noch nicht gelösten Verarbeitungsprobleme noch ungewiss ist.

Eingegangen am 19. September 1989 [TR 35]

[1] N. McN. Alford, J.D. Birchall, K. Kendall, *Mater. Sci. Technol. 2* (1986) 329.
[2] J.P. Singh, *Adv. Ceram. Mater. 3* (1988) 18.
[3] F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc. 72* (1988) 3.
[4] E.P. Rothmann, H.K. Bowen, in Y. Chen, W.D. Kingery, R.J. Stokes (Ed.): *Defect Properties and Processing of High-Technology Nonmetallic Materials*, Vol. 60, Material Research Society, Pittsburgh, PA (1986), p. 17.
[5] *Gmelin: Handbook of Inorganic Chemistry, Si Silicon, Supplement Vol. B3*, Springer-Verlag, Berlin (1986).
[6] B. Wötting, G. Ziegler, *Interceram 2* (1986) 327.
[7] J.E. Becker, *Interceram 3* (1987) 55.
[8] A. Clearfield, *Rev. Pure Appl. Chem. 14* (1964) 91.
[9] W.S. Clabaugh, E.M. Swiggard, R. Gilchrist, *J. Res. Nat. Bur. Stand. 56* (1956) 289.
[10] D.W. Johnson, in G.L. Messing, K.S. Mazdiyasni, J.W. McCauley, R.A. Haber (Ed.): *Ceramic Powder Science, Advances in Ceramics 21*, The American Ceramic Society, Westerville, OH (1987), p. 3.

Chimia 43 (1989) 309–314
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Konstruieren mit Keramik – ein Problem?

Wolfhart Rieger*

Wolfhart Rieger: Geboren 1939 in Münster, Westfalen. Studium der Physikalischen Chemie an der Universität Wien bei Prof. Hans Nowotny; Dr. phil. (1965). Spezialisierung auf Kristall- und Strukturchemie hochschmelzender Verbindungen. 1965 und 1968 Universitätsassistent in Wien. 1966–1967 Post-doctoral Studies und Unterrichtstätigkeit (Kristallographie) an der University of Pennsylvania, Philadelphia, USA. 1968–1970 im Forschungslaboratorium der Lonza AG, Sins, Aargau, Arbeiten über SiC, Graphit, BN. 1970–1986 im Forschungsinstitut der Schweizerischen Aluminium AG, Neuhausen am Rheinfall, Aufbau der keramischen Arbeitsgruppe; Arbeiten über keramische Werkstoffe für die Aluminiumindustrie, Plasmaspritztechnologie und Oxidkeramiken. Seit 1978 Aufbau und Leitung der Metoxit AG, Thayngen. 1987–1988 Mitglied der Geschäftsleitung der TKT (Technische Keramik Thayngen). Derzeit Geschäftsführer der Metoxit AG und Kelis AG, Thayngen.

Ceramic materials have seen a rapid development in the past 20 years. New materials for new applications have emerged, are produced, marketed, and employed in numerous fields. Though by volume still a minor factor in the materials world, ceramics are making important contributions to the development of new solutions to old problems. The interest focuses on «functional» and «structural» ceramics. In the first (larger) group, the electrical, magnetic and optical properties of ceramics are dominant; in the latter (smaller) group it is the mechanical, thermal and corrosive resistance of the material which is the point of interest. However, successful employment of ceramic materials in structural applications is not trivial: Due to a different solid state chemistry, physics, and fracture mechanics as compared to metals and plastics, one has to take into account that ceramics are characterized by numerous good and a few – decisive – negative properties, with brittleness as the foremost example. The engineer who was taught in terms of construction with metals has therefore to learn some additional lessons. The object of this article is to draw the attention to some of these characteristic differences between designing with metals and with ceramics and to relieve the engineer from uncertainties with respect to design, use, and handling of structural ceramics.

1. Einführung

Firma X, Hersteller von Maschinen für die Fördertechnik in der Lebensmittelproduktion, hat Probleme mit einem Mischerelement aus Stahl: Korrosion, Verschleiss, Erosionsangriff, verbunden mit einer nicht mehr akzeptablen Geschmacksbeeinträchtigung bei der zu fördernden pastosen Masse. Der Konstrukteur hat die Idee, das stark beanspruchte Mischerelement aus Al_2O_3-Keramik herzustellen. Aus Termingründen und aus Unkenntnis der besonderen Anforderungen an den Werkstoff Keramik werden die Teile unmodifiziert 1:1 in Al_2O_3-Keramik bestellt, und, mit erheblich vergrössertem Aufwand gegenüber Stahl, auch hergestellt (Fig. 1). Bei der Lieferung der Teile (Aufschrift: Fragil!), die dem Hersteller erhebliches Kopfweh bereitet haben, gehen beim Auspacken zwei Stück kaputt; sie rollen vom Tisch. Ein weiteres Teil wird schräg eingesetzt, falsch belastet: Bruch. Zwei weitere Teile werden beim Einsetzen mit dem Hammer «bearbeitet»: Bruch. Das einzige heil gebliebene Teil reicht für die Ausrüstung der Maschine nicht mehr aus und wird auf Lager gelegt. Die Verärgerung beim Abnehmer ist gross, das Problem weiterhin pendent, und die Keramik hat, schuldlos, schlechtes Renommée bekommen. Der Konstrukteur wird sich in Zukunft von Keramik fernhalten, Markt und Produkt werden nicht zusammenfinden.

Wer ist für eine solche Misere verantwortlich? Was kann man tun, um ein besseres Verständnis für die besonderen Ansprüche der Keramik beim Konstrukteur und beim Anwender, die gewohnt sind, in Metall-Kategorien zu denken, zu erreichen? Im folgenden sollen einige wesentliche Aspekte erörtert werden, die beim Konstruieren mit Keramik bedenkenswert sind und dem – metallorientierten – Anwender einige Gesetzmässigkeiten beim Umgang mit keramischen Werkstoffen vermitteln.

Keramische Konstruktionswerkstoffe, insbesondere die mit den Schlagworten «High-Tech Ceramics», «Advanced Ceramics» oder auch «Neue Keramiken» bezeichneten Materialien Al_2O_3, ZrO_2, Si_3N_4, SiC und die sogenannten Sialone, erfahren seit einigen Jahren steigende Aufmerksamkeit der an neuen Materialien interessierten Fachwelt. Aufgrund grosser Erwartungen, die mit dem Einsatz keramischer

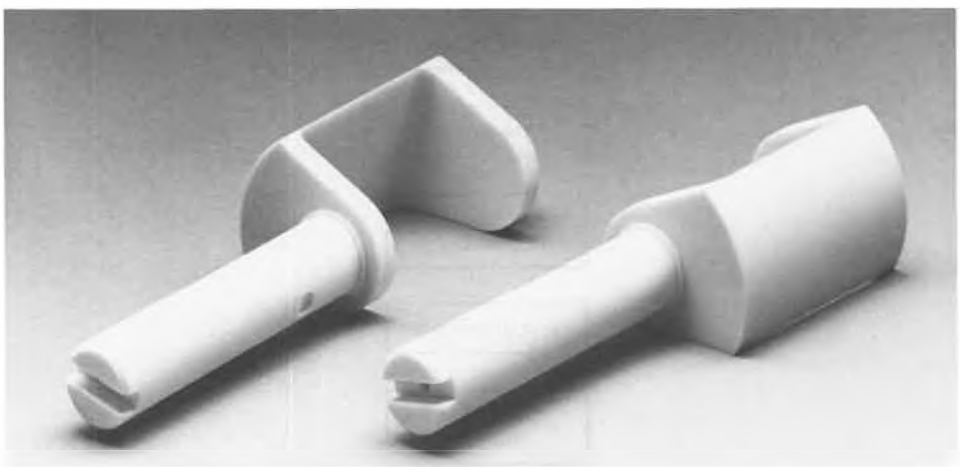


Fig. 1. Mischerelemente aus Al_2O_3-Keramik (Bild Metoxit).

* *Korrespondenz:* Dr. W. Rieger
Metoxit AG
CH-8240 Thayngen

Werkstoffe insbesondere im Automobilmotorenbau verbunden waren, haben sich Konstrukteure in manchen Richtungen des Maschinen- und Apparatebaus mit den ihnen bislang weniger bekannten keramischen Materialien befasst, mit, zum Teil wenigstens, unbefriedigenden Ergebnissen, wie das zuvor erwähnte Beispiel zeigt. Sind die Erwartungen an keramische Materialien zu hoch angesetzt, wie die inzwischen einer nüchterneren Betrachtungsweise Platz machenden, euphorischen Zukunftserwartungen im Motorenbau vermuten lassen könnten, oder ist der Umgang mit keramischen Werkstoffen problematisch, weil das Verständnis für die Eigenarten und besonderen Gesetzmässigkeiten der keramischen Konstruktionswerkstoffe fehlt? Tatsache ist, dass die Schulung der Konstrukteure in bezug auf Materialkenntnisse auch heute noch vor allem die Gebiete Metalle und Kunststoffe erfasst, und dass eine gezielte Ausbildung im Gebiet Keramiken auf Hochschulniveau in der Schweiz erst in den letzten Jahren an der EPF Lausanne und ETH Zürich begonnen wurde.

Ist nun das Konstruieren mit Keramik ein Problem? Sicherlich nicht, wenn man einige grundlegende Eigenschaften dieser Werkstoffe und insbesondere ihre Unterschiede zu den Metallen berücksichtigt. Um dies zu verdeutlichen, sollen die für den Einsatz keramischer Konstruktionswerkstoffe (im englischen Sprachgebrauch «structural ceramics») massgebenden Überlegungen und Bedingungen hier skizziert werden.

2. Keramik versus Metalle

Tabelle 1 zeigt einige Unterschiede zwischen Metallen und Keramik in Hinblick auf atomistische, mechanische und Verarbeitungseigenschaften auf. Die für den Einsatz als Konstruktionswerkstoff wichtigen Unterschiede werden dabei bereits erkennbar: sprödes Verhalten der Keramik, mittlere Biegefestigkeit, schlechtere Homogenität und Herstellung über Sinterverfahren mit der Konsequenz der Schwindung beim Brennprozess (linear 10–30%, je nach Rohstoff und Verarbeitungsverfahren). Die positiven Merkmale der Keramik – hohe Temperaturbeständigkeit, gute chemische Resistenz und geringe (wenn auch nicht völlig vernachlässigbare) Korrosions- und Spannungskorrosionsanfälligkeit, hohe Härte und gute Verschleissfestigkeit – definieren im wesentlichen die *Anwendungsbereiche* – thermisch, mechanisch auf Druck, korrosionsmässig und verschleisstechnisch hoch beanspruchte Teile –, während die Schwächen im mechanischen, insbesondere bruchmechanischen Verhalten die *Konstruktionsfreiheit* beeinflussen und einschränken (Tabelle 2).

Bei der technischen Realisierung neuer Konstruktionen unter Verwendung keramischer Werkstoffe müssen also die Aspekte der Materialeigenschaften und

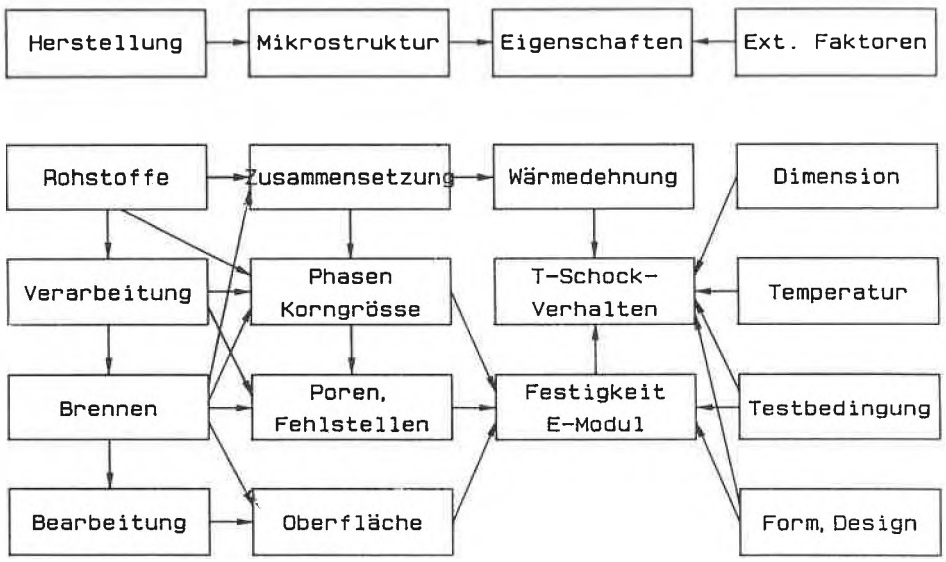
Tabelle 1. Keramik versus Metalle.

	Keramik	Metalle
Bindungsart	covalent/ionisch	Metallbindung
Härte	hoch	mittel
Chemisches Verhalten	anorganisch-nichtmetallisch	anorganisch-metallisch
Temperaturbeständigkeit	hoch	mittel
Festigkeit	mittel	hoch
Bruchmechanismus	spröde	plastisch
Homogenität	niedrig	hoch
Herstellung über	feste Phase (Sintern)	flüssige Phase (Schmelze)

Tabelle 2. Eigenschaften keramischer Materialien.

Positiv:	Negativ:
hohe Härte	Sprödigkeit
hohe Druckfestigkeit	mittlere Zug-/Biegefestigkeit
hoher E-Modul	geringe Bruchzähigkeit
hoher Schmelzpunkt	unterkritisches Risswachstum
gute Isolationseigenschaften	Fehlen plastischen Verhaltens
chemische Beständigkeit	Schwindung beim Sintervorgang
gute Verschleissfestigkeit	

Tabelle 3. Hauptbeziehungen zwischen Parametern und Eigenschaften in der Keramik, Beispiel: T-Schockverhalten.



diejenigen der ingenieurmässigen Durchführung gleichermassen berücksichtigt werden. Die bruchmechanischen Zusammenhänge müssen bekannt sein und in die Konzeption einbezogen werden, aufbauend auf Mikrostruktur (Zusammensetzung, Dichte, Textur), den geometrischen und Umgebungseinflussgrössen sowie Oberflächenbeschaffenheit, Fehlergrösse und Fehlerhäufigkeit[1]. In Tabelle 3 sind diese Überlegungen am Beispiel thermisch schockbelasteter Bauteile schematisch dargestellt[2].

Was muss der Konstrukteur nun, abgesehen von der Kenntnis der Materialeigenschaften, bei der Planung keramischer Bauteile noch berücksichtigen?

1. Keramik kann im allgemeinen *nicht aus Halbzeugen* gefertigt werden, die beim Hersteller auf Lager liegen, sondern jedes Teil wird aus einem speziell gefertigten Rohling produziert. Dies bedingt relativ lange Fertigungszeiten.

2. Keramik kann (fast ausschliesslich) *nur mit Diamantwerkzeugen* bearbeitet werden. Dies gilt für den gebrannten Zustand generell, für den ungebrannten oder halbgebrannten (geschrühten) Zustand dann, wenn enge Toleranzen und gute Oberflächeneigenschaften erzielt werden sollen. – Weitere Bearbeitungsmöglichkeiten werden durch Laser- und Ultraschall-Methoden eröffnet.

3. Die *Bearbeitung* von Keramikbauteilen in engen Toleranzen ist nur im gebrannten Zustand und durch Schleifen möglich[3,4]. Spanabhebende Bearbeitung, etwa mit CNC-gesteuerten Anlagen, ist auf den ungebrannten Zustand beschränkt. Die beim Brennen resultie-

rende Schwindung (Fig. 2) erschwert eine genaue Endbearbeitung vor dem Brand – «Near Net Shape Processing» gelingt nur in bestimmten Fällen.

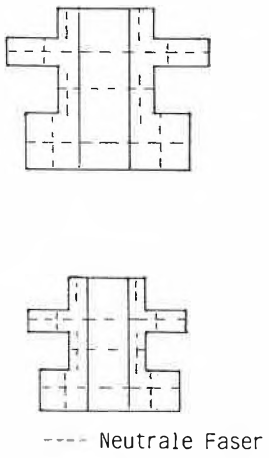


Fig. 2. Prinzip der Schwindung.

4. Die *Verbindungstechnik* [5] ist gegenüber den Metallen erschwert. Sie ist vornehmlich auf das Verlöten metallisierter Oberflächenteile beschränkt. Direktes Versintern vorher bearbeiteter Teile ist nur unter bestimmten Bedingungen (Einhalten engster Toleranzen) möglich. – Weitere Möglichkeiten für die Verbindung von Keramikteilen miteinander oder mit Metallteilen bestehen in mechanischen Schraub- und Klemmverbindungen, im Reibschweissen sowie im Kleben. Wichtig ist dabei die Berücksichtigung der verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Keramik (im allgemeinen niedriger) und Metall (im allgemeinen höher), um bei raschen Temperaturänderungen Sprengen oder Lösen von Verbindungen zu vermeiden. – Eine andere Art der Verbindungstechnik ist das Aufschrumpfen, bei dem das Metallteil auf die Keramik aufgezogen wird wie der Fassring auf die Daube. Dies hat zur Folge, dass die Keramik auf Druck belastet wird (was von Vorteil ist), und dass durch Wahl geeigneter Material- und Toleranzparameter die Verbindungskraft (Abzugskraft) eingestellt werden kann (Fig. 3) [6].

5. Die *Formgebung* muss auf die Besonderheiten der Keramik Rücksicht nehmen. Die bereits erwähnte, von der Art des Rohstoffs und der Verarbeitung abhängige Schwindung beim Brennprozess (schematisch dargestellt in Fig. 2) führt zu Beschränkungen, die aus Verzug, ungleichmässiger Dimensionsänderung und Rissbildung resultieren können. Daher sind (Fig. 4) kissenartige Formen (a), schmale Schlitze (c, d), scharfe Kanten (c, e) und ungleichmässige Wandstärken (b, f) zu vermeiden, um nur einige Beispiele zu nennen. Weiters ist bei der Formgebung auf die besonderen Anforderungen des gewählten Herstellungsverfahrens (Schlickergiessen, Extrudieren, Spritzgiessen, Tape Casting, Formpressen, Isopressen, Heisspressen) Rücksicht zu nehmen.

6. Die *Übertragbarkeit von Technologien* von Teilen kleiner auf solche grosser Dimension und umgekehrt ist nicht immer gegeben. Beispielsweise können

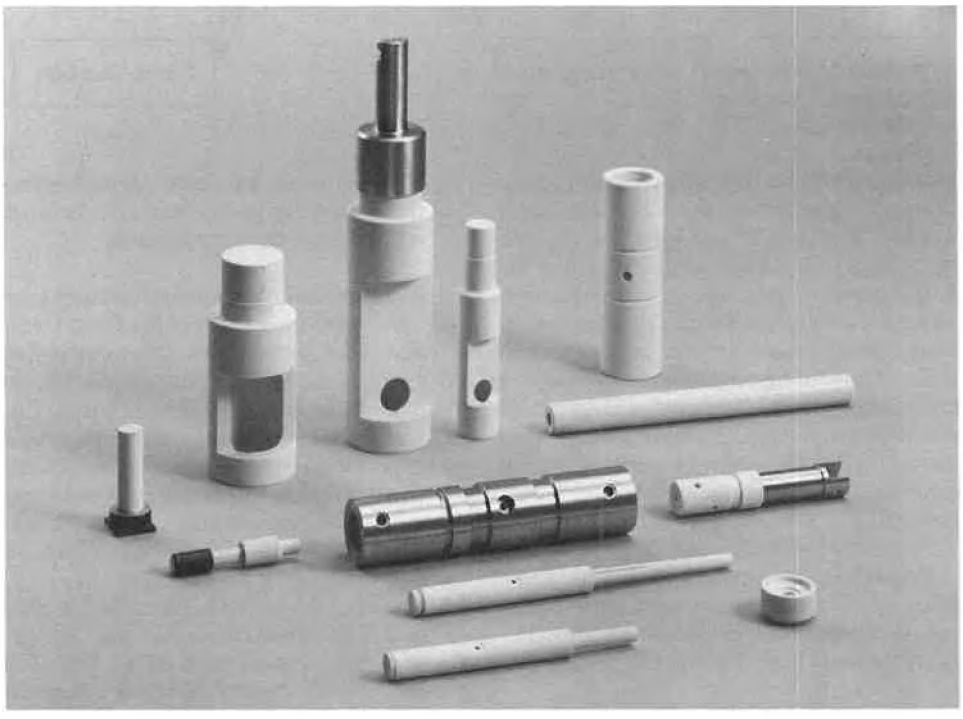


Fig. 3. Verschiedene Ausführungen von Keramik-Metall-Schrumpfverbindungen (Bild Metoxit).

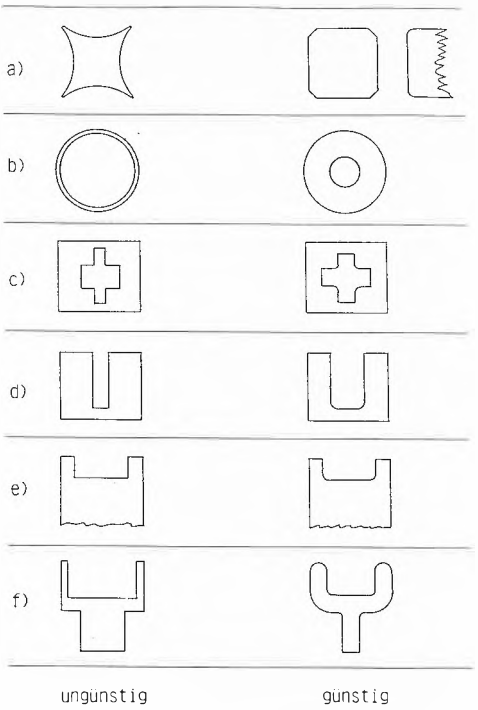


Fig. 4. Beispiele ungünstiger und günstiger Konstruktionsdetails.

eng tolerierte Innendurchmesser von Hohlzylindern bei bestimmten Verhältnissen von Länge zu Durchmesser nicht mehr durch Innenschleifen realisiert werden, weil die Bearbeitungswerkzeuge nicht mehr in die Bohrung eingeführt werden können; die Anwendung einer neuen Methode (Hohlbohren, etwa durch Ultraschall-Bearbeitung) wird notwendig.

7. Der *Einfluss der Oberflächengüte* auf die Festigkeit (Haltbarkeit unter mechanischer Belastung) der Bauteile ist zu berücksichtigen. Fein geschliffene oder geläppte/polierte Oberflächen enthalten weniger Fehlstellen und Inhomogenitäten, die als Anrisse oder Ausgangspunkt für Rissfortpflanzung fungieren können. Gegebenenfalls sind die durch die Feinbearbeitung mittels Diamantwerkzeugen (gleiches gilt auch für die Ultraschall- und Laser-Bearbeitung) in die Oberfläche eingebrachten Spannungen durch Tempern zu reduzieren, ähnlich wie beim Spannungsfreiglühen von Metallen.

8. Die *Homogenität* der keramischen Werkstoffe ist im allgemeinen wesentlich schlechter als die der Metalle. Dies ist auf die nicht perfekten Rohstoffe, das nichtplastische Verhalten, das «Gedächtnis der Masse», die Neigung zu Agglomeraten, den Verarbeitungsprozess, die Verdichtung durch Sinterverfahren und, last not least, auf den atomistischen und strukturellen Aufbau der Keramiken (kovalent-ionisch gebundene Kristallgitter) zurückzuführen [14]. Die Homogenität der Rohstoffe

wird zudem durch Verunreinigungen, Agglomeratbildung (z.T. durch Transport in zu grossen Gebinden, Lagerung, Förderung etc.) oder nicht sauber beherrschte Herstellungsparameter (etwa Korngrösse, BET, Kalzinationstemperatur etc.) vermindert. Abhilfe schaffen kann hier zum Teil ein dem eigentlichen Sinterprozess nachgeschalteter Heisspressprozess, der die Zahl der Fehlstellen (Poren, Dichtegradienten, Presszwickel) zu reduzieren vermag und somit eine höhere Verlässlichkeit der Keramik, charakterisiert durch den sogenannten Weibull-Modul[10], erreichen lässt (Tabelle 4, Fig. 5).

Tabelle 4. Prinzip der Weibull-Statistik.

$$\ln \ln \frac{1}{1-F} = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 + \text{const}$$

$$F = \frac{n}{q+1}$$

m = Weibull-Modul

σ = Biegefestigkeit

n = Messungen Anzahl mit Festigkeit σ

q = Anzahl Messungen total

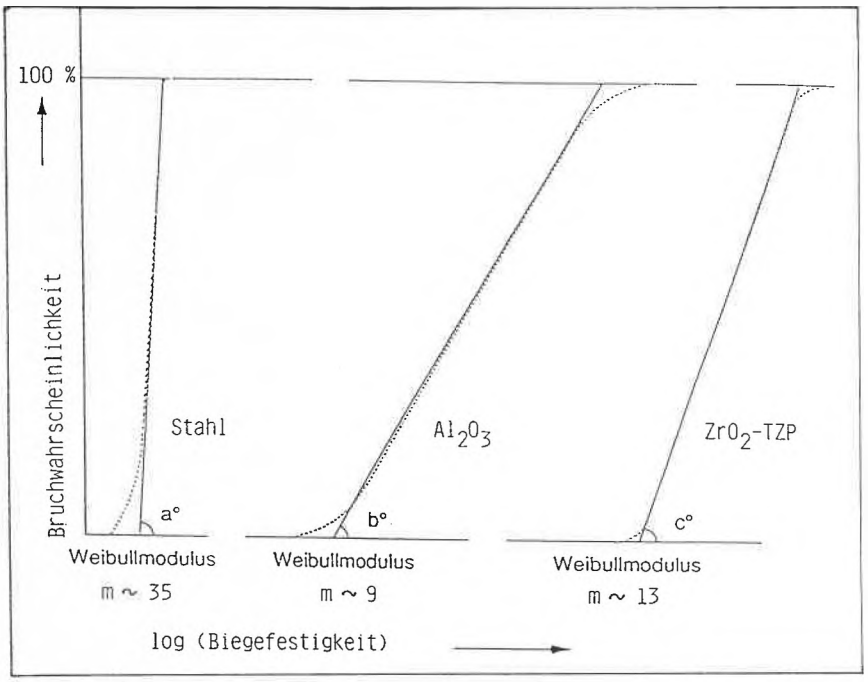


Fig. 5. Weibull-Modul verschiedener Materialien.

9. Die zuvor (Punkt 8) skizzierten Überlegungen führen andeutungsweise zur *Bruchmechanik* hin, die bei der Gestaltung der Keramikteile einerseits, bei der Abschätzung ihres Lebensdauer/Zeitstand-Verhaltens anderseits eine entscheidende Rolle spielt[7]. Neben dem Weibull-Modul kommt hier den Zusammenhängen zwischen Bruchfestigkeit, Fehlergrösse und Bruchzähigkeit[8] eine grosse Bedeutung zu. Die Kenntnis der Bruchmechanik lässt auch das gezielte «Züchten» von Eigenschaften zu, die im Vergleich zu «ungezüchteten» Keramiken erheblich optimiert sind, etwa durch Dispersions- oder Faserverstärkung sowie durch martensitische Umwandlung wie im Falle von ZrO_2-TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals) (Fig. 6). Die Nutzung bruchmechanischer Untersuchungs- und Voraussagemethoden erlaubt auch die Lebensdauerprognose für gleichzeitig thermisch, mechanisch und korrosionsmässig belastete Teile. In Fig. 7 ist ein Nomogramm für die Lebensdauervorhersage verschiedener Aluminiumoxid-Qualitäten in konzentrierter Salzlösung bei 70°C wiedergegeben, anhand dessen sich beispielsweise bei einer Dauerbelastung von 100 MPa und einer Überlebenswahrscheinlichkeit von 99.9% eine Lebensdauer von $> 10^5$ Jahren (für ein Material von 99.9% Al_2O_3, Dichte 3.98 g/cm³, feinkristallin, heissisostatisch nachverdichtet) errechnen lässt[9].

10. Schliesslich sei die Methode der *Finiten Elemente* erwähnt, mit der unter Nutzung der bereits angedeuteten bruchmechanischen Überlegungen (Punkt 9)

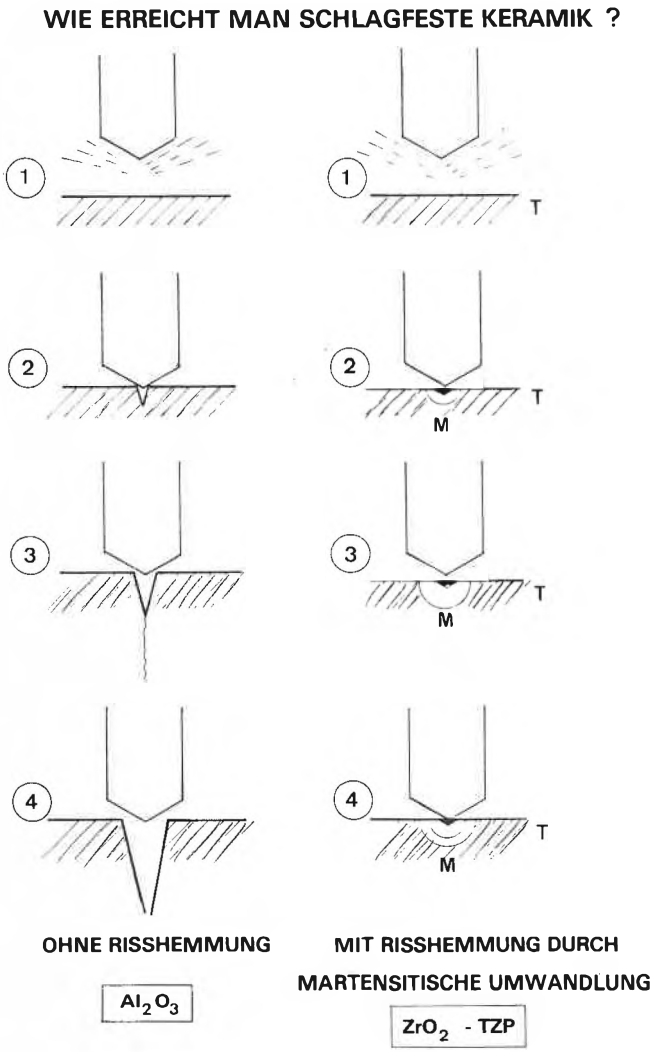


Fig. 6. Prinzip der Risshemmung in TZP-Zirconiumdioxid (T: tetragonale Phase, M: monokline Phase).

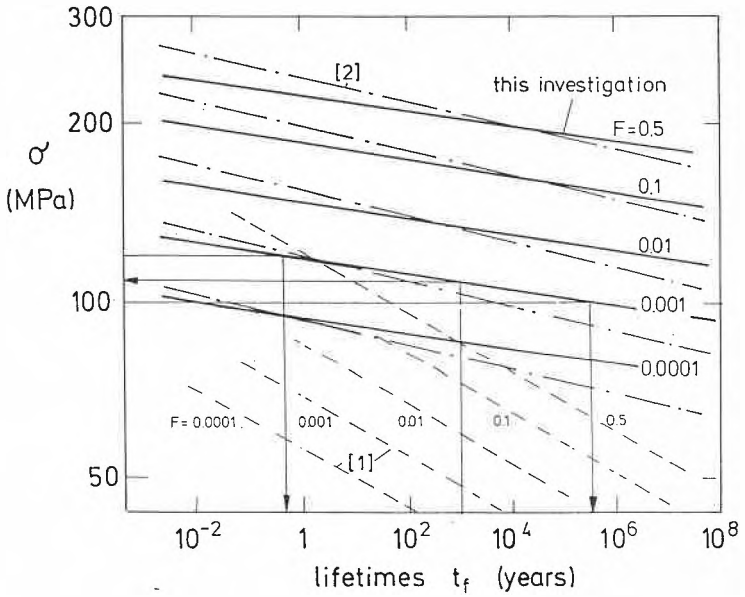


Fig. 7. Nomogramm für Vorhersage der Lebensdauer thermisch (70°C), korrosiv (konzentrierte Salzlösung) und mechanisch belasteter keramischer Bauteile (Al_2O_3 > 99.8%).

wandlungs- und Verstärkungsmechanismen möglich gemacht und führt zu hochgezüchteten keramischen «Legierungen», für deren technische Realisierung die pulvertechnologischen Herstellungsverfahren gute Voraussetzungen bieten.

Der Konstrukteur ist aufgerufen, die bereits entwickelten statistischen Untersuchungs- und Berechnungsmethoden anzuwenden, um technisch wie kostenmässig überzeugende Lösungen zu finden. Die metall-orientierten Konstruktionsmethoden müssen durch Fehlerwahrscheinlichkeits-Modelle ergänzt oder ersetzt werden, auch wenn diese erheblichen Aufwand erfordern. Den Herstellungsmöglichkeiten und -eigenheiten der Keramik muss dabei Rechnung getragen werden, wobei die zur Verfügung stehenden Technologien zahlreich und die Möglichkeiten vielfältig sind.

Der dreidimensionale Aufbau komplexer keramischer Strukturelemente bleibt aufgrund beschränkter Verbindungstechnologien problematisch, doch gibt es auch sich Adaptionen von konventionellen Konstruktionen (Konstruktionskonzepten) durchführen lassen, etwa mit dem Ziel, die auftretenden Zugspannungen zu minimieren. In Fig. 8 ist ein Beispiel dargestellt, bei dem ein in Metall eingeschrumpfter Keramikring kräfte- und dimensionsmässig optimiert[11,12] wurde.

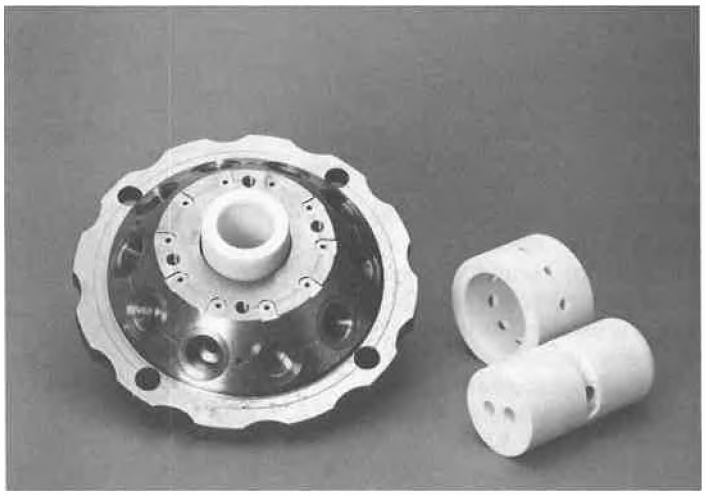


Fig. 8. Höchstdruckpumpe aus Al_2O_3-Keramik und Stahl (1000 bar) (Bild Metoxit).

3. Zusammenfassung und Ausblick

Diese kurze Übersicht soll zeigen, dass das Konstruieren mit keramischen Werkstoffen beherrscht werden kann, wenn die besonderen Eigenschaften und Ansprüche dieser Werkstoffe berücksichtigt werden. Eine Vielzahl technischer Produkte ist heute nur mehr unter Verwendung keramischer Bauteile vorstellbar, sei es in der Verfahrenstechnik, in der Werkstoffbearbeitung, der Hochtemperaturtechnik, in der medizinischen Technik oder in der Elektrotechnik[13]. Die verwendeten Werkstoffe – Oxide, Carbide, Nitride und komplexe Mischverbindungen – bieten aufgrund ihrer überlegenen thermischen, chemischen, Verschleiss- und (Druck-)festigkeitsmässigen Eigenschaften Vorteile gegenüber Metallen und Kunststoffen, die in vielfältiger Form nutzbar sind und zu neuen Konstruktionsansätzen führen können[14]. Andererseits müssen die nachteiligen Eigenschaften (Homogenität, Verlässlichkeit, Zug- und Biegefestigkeit) durch entsprechende konstruktive Massnahmen kompensiert werden. Die inhärente, durch den Bindungscharakter keramischer Werkstoffe bestimmte Sprödigkeit kann durch spezielle Massnahmen teilweise abgebaut werden, das «Mass-Schneidern» keramischer Produkte wird durch Um-

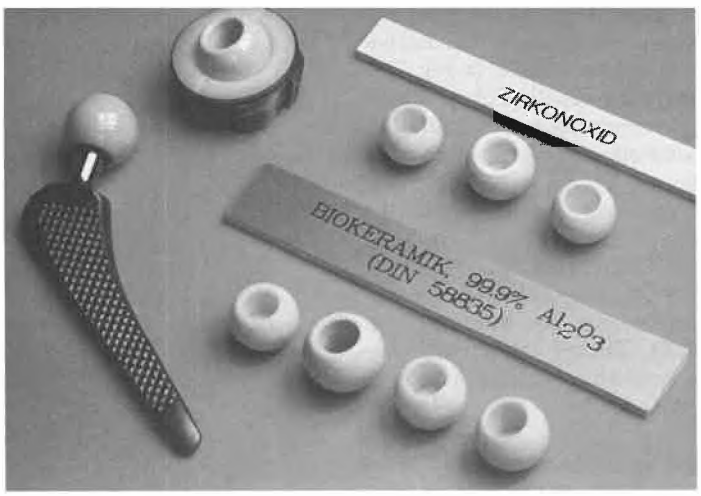


Fig. 9. Ausführungsformen keramischer Hüftgelenksköpfe aus Al_2O_3 und ZrO_2-TZP mit konischer Steckverbindung (Bild Metoxit).

hier Lösungsmöglichkeiten. Einige Beispiele «keramikgerechter» Lösungen konstruktiver Aufgaben zeigen Fig. 9–11.

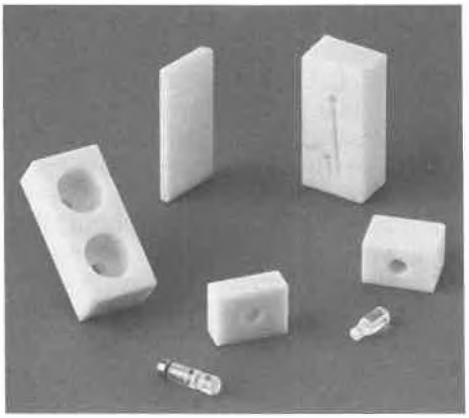


Fig. 10. Mini-Insulinpumpe (Dispensereinheit, Dimensionen 16 × 20 × 10 mm) aus 99.9% Al_2O_3-Keramik (Bild Metoxit).

Fig. 11. Keramikgerechte Ausführung einer Kugelmühle aus 99.8% Al_2O_3-Keramik (Bild Metoxit).

Eingegangen am 15. September 1989 [TR 34]

[1] G. Willmann, *Sprechsaal 115* (1982) 91.
[2] W. Rieger, *Sprechsaal 115* (1982) 1102.
[3] W. Rieger, *Industrie-Diamanten-Rundschau IDR 22* (1988) 2.
[4] G. Willmann, *Sprechsaal 118* (1985) 990.
[5] G. Willmann, *Sprechsaal 119* (1986) 272.
[6] W. Rieger, H. Widrig, Eur. Pat. 0197890 (1988), Metoxit AG.
[7] H. Hübner, W. Strobl, *Ber. Dt. Keram. Ges. 54* (1977) 401.
[8] Y. Matsuo, S. Komura, *Techno Japan 21* (1988) 8.
[9] T. Fett, W. Hartlieb, K. Keller, D. Munz, W. Rieger, *Nagra Tech. Rep. 89–13* (1989) 1.
[10] W.A. Weibull, *J. Appl. Mech. 18* (1951) 293.
[11] J.T. van Konijnenburg, *Materialien 1989*, No. 1, 35.
[12] S. Sinnema, «Aspects of Design and Stress Calculations in Engineering Ceramics», personal communication.
[13] W. Rieger, «Medical Applications of Ceramics», in G. Kostorz (Ed.): *High Tech Ceramics*, Academic Press, London (1989), p. 191.
[14] Vgl. auch L.J. Gauckler, *Chimia 43* (1989) 290; D. Gallagher, T.A. Ring, *ibid. 43* (1989) 298; H. Hofmann, *ibid. 43* (1989) 304.

Chimia 43 (1989) 314–317
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Chirale Synthesebausteine aus Aminosäuren: Dihydrothiazol-Derivate (Δ^4-Thiazoline) aus Cystein[1,2]

Dieter Seebach*, André Jeanguenat, Jürgen Schmidt und Thomas Maetzke

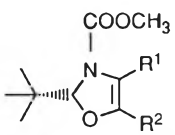
Abstract: Reaction of cysteine with pivalaldehyde and protection at the nitrogen atom with benzyl chloroformate give the diastereomerically pure cyclic *N,S*-acetal **2** which is selectively oxidized to the sulfoxide **3**. Thiazoline **5** is obtained after oxidative, electrochemically induced decarboxylation and subsequent elimination of acetic acid. The oxidation level of the sulfur can be varied (sulfide **6** and sulfone **7**). The carboxylated thiazoline **9** is obtained in three steps from **3** via esterification, Pummerer rearrangement, and elimination of the silyloxy intermediate. – These dihydrothiazole heterocycles with one or two stereogenic centres offer a new perspective to the use of cysteine as a chiral building block.

Vor kurzem veröffentlichten wir in dieser Zeitschrift Vorschriften für die Herstellung von Dihydrooxazol-Derivaten (Oxazolinen) des Typs **A** aus (*S*)-Serin und (*S*)-Threonin im 100g-Maßstab[3–5]. Die vielfältige Reaktivität der Heterocyclen **A** ist inzwischen belegt[5,6] und war Anlass, auch Thiazoline **B** aus Cystein herzustellen. Exemplarisch soll hier zunächst wieder die Präparation von vier Vertretern dieses Strukturtyps beschrieben werden[7].

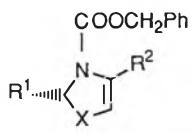
Für die an der Doppelbindung unsubstituierten schwefelhaltigen Heterocyclen (**B**, $R^2 = H$) ist eine elektrochemische oxidative Decarboxylierung wiederum der Schlüsselschritt, und da bekannt war[8], dass hierbei anodische Oxidation von Sulfidgruppen auftreten kann, wurde ein Thiazolidin-Sulfoxid in diese Reaktion eingesetzt. Bis zum Elektrolyseschritt wurden die Umsetzungen im 100–300g-Maßstab durchgeführt, die Decarboxylierung in Essigsäure erfolgte dann in 40g-Ansätzen.

Die einzelnen Schritte sind in Schema 1 zusammengefasst: Zunächst wurde (*R*)-Cystein-hydrochlorid mit Pivalaldehyd (Überschuss) in Ethanol zur Thiazolidincarbonsäure **1** umgesetzt, die als eine 6:4-Mischung der Acetal-C-Epimere erhalten wurde. Wie in anderen Fällen[3,9] trat bei der Acylierung (Chlorkohlensäurebenzylester, Schotten-Baumann-Bedingungen) eine vollständige Isomerisierung unter Bildung des *cis*-disubstituierten Heterocyclus **2** ein, dessen Konfiguration durch NOE-NMR-Messungen bestimmt wurde. Die Oxidation zum Sulfoxid **3** mit Wasserstoffperoxid lieferte ein einziges kristallines Produkt[10] in einer Gesamtausbeute von 82% bezogen auf Cystein, ohne Reinigung der Zwischenprodukte.

Die Decarboxylierung erfolgte in einer ungeteilten 150mL-Zelle mit Kühlmantel[11] an Platinelektroden in Essigsäure im 40g-Maßstab, wobei die nötige Leitfähig-



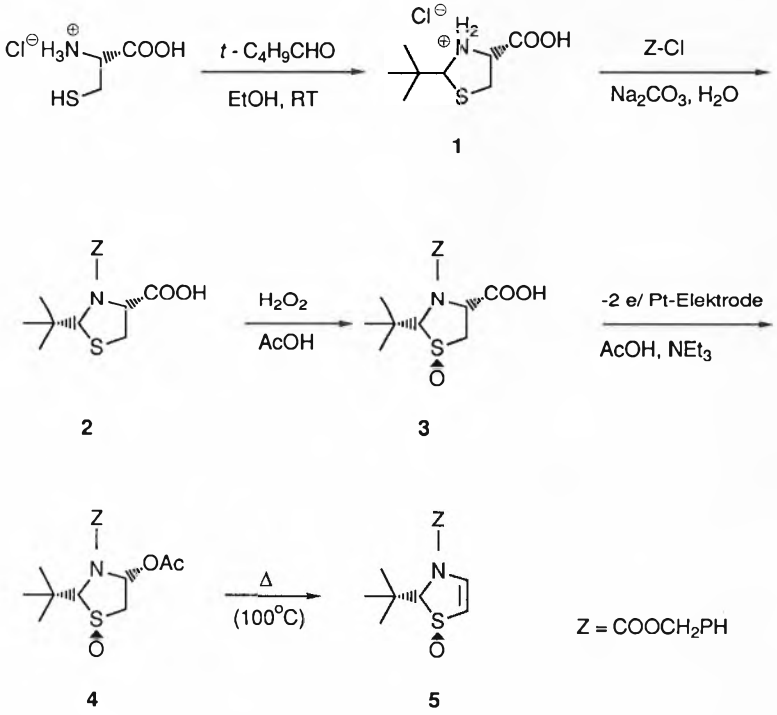
A



B (X = S, SO, SO_2)

* *Korrespondenz:* Prof. Dr. D. Seebach
Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16
CH-8092 Zürich

Schema 1



keit durch Zugabe von 10–20% Triethylamin bewirkt wurde. Es entstand zu > 98% bevorzugt dasjenige Diastereoisomer **4**, in dem nach NOE-NMR-Daten die Acetoxy- und die *tert*-Butylgruppe sich in *cis*-Anordnung befinden, d.h. die Reaktion ist unter Retention verlaufen[12]. Das Rohprodukt der Elektrolyse wurde zur Eliminierung von Essigsäure ohne weitere Behandlung auf ca. 100°C erhitzt und das dabei entstehende Vinylsulfoxid **5** durch Umkristallisation gereinigt (53% Ausbeute aus **3**). Die Konfiguration des so in fünf Schritten und mit einer Gesamtausbeute von 43% aus Cystein zugänglichen Sulfoxids **5** wurde durch Röntgenstrukturanalyse als *trans* bestimmt (Fig. 1). Da wir von (*R*)-Cystein ausgegangen sind und annehmen, dass die Zuordnung der *trans*-Konfiguration von **2** aufgrund des Kern-Overhauser-Effekts korrekt ist, weisen wir der Verbindung **5** die in Schema 1 sowie in Fig. 1 und 2 gezeigte (1*R*,2*R*)-Konfiguration zu.

Das Sulfid **6** und das Sulfon **7** sind aus dem Sulfoxid **5** durch Umsetzung mit Acetylchlorid in Gegenwart von Natriumiodid[13] bzw. mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Aceton leicht erhältlich (Schema 2).

Der Thiazolincarbonsäureester **9** ist nach einer modifizierten Vorschrift von *Ando* et al.[14] aus dem Methylester **8** durch silicium-induzierte Pummerer-Umlagerung (*tert*-Butyldimethylsilyl-triflat, Triethylamin in Dichlormethan) mit nachfolgender Elimination zugänglich (Schema 3).

Die Reaktivität der Verbindungen **5**, **6**, **7** und **9** wird zur Zeit untersucht. Das Vinylsulfoxid **5** reagiert nicht als Michael-Acceptor, seine Doppelbindung scheint allgemein unreaktiv zu sein, im Gegensatz zu der von Verbindungen des Typs **A** (*N*,*O*-Acetal)[5,6]. Das Vinylsulfon **7** reagiert aber mit Cupraten «höherer Ordnung»[15]. Die Reaktivität des Esters **9** ist vielversprechend: Cuprate und Enamine konnten addiert werden[2]. Andere potentiell regioselektive und diastereoselektive Reaktionen wie Cycloadditionen werden noch untersucht.

Experimentelles

Allgemeines: DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F_{254} (Merck); Entwicklung durch Tauchen in eine Lösung aus 9.2 mL Anisaldehyd, 3.75 mL Essigsäure, 12.5 mL H_2SO_4 conc. und 338 mL EtOH tech. und nachfolgendes Erhitzen. Optische Drehung $[\alpha]_D$: Perkin-Elmer 241 Polarimeter, 1 dm-Zellen, 20°C. Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Büchi-Apparatur mit 50°-Bereich Anschütz-Thermometern. IR-Spektren: Perkin-Elmer 782 Spektrometer. ^{1}H-NMR-Spektren: Varian EM 390 (90 MHz) oder Varian Gemini 200 (200 MHz) oder Bruker WM 300 (300 MHz). ^{13}C-NMR-Spektren: Varian CFT-20 (20 MHz) oder Varian XL-100 (75 MHz); chem. Verschiebung in δ-Werten [ppm] relativ zu TMS als internem Standard (= 0 ppm), Kopplungskonstanten *J* in Hz. MS: Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6M; Angabe von *m/z*, in Klammern Intensität in % bezüglich des intensivsten Signals.

Elektrolyse: Die Apparatur wurde schon beschrieben[3]. Die Elektrolysen wurden galvanostatisch mit einem Potentiostat-Galvanostat (Amel, Modell 552) in einer ungeteilten Zelle unter N_2 durchgeführt. Als Anode wurde eine rotierende Pt-Scheibe und als Kathode ein Pt-Gitter benutzt. Die Temperatur wurde zwischen 18 und 25°C gehalten.

(4R)-2-tert-Butyl-4-carboxy-1,3-thiazolidinium-chlorid (**1**): L-Cystein-hydrochlorid-monohydrat (100 g, 0.57 mol) wurde mit 124 mL Pivalaldehyd (1.14 mol) in 500 mL Ethanol über Nacht bei Raumtemperatur (RT) gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer (RV) abgezogen, und das erhaltene farblose

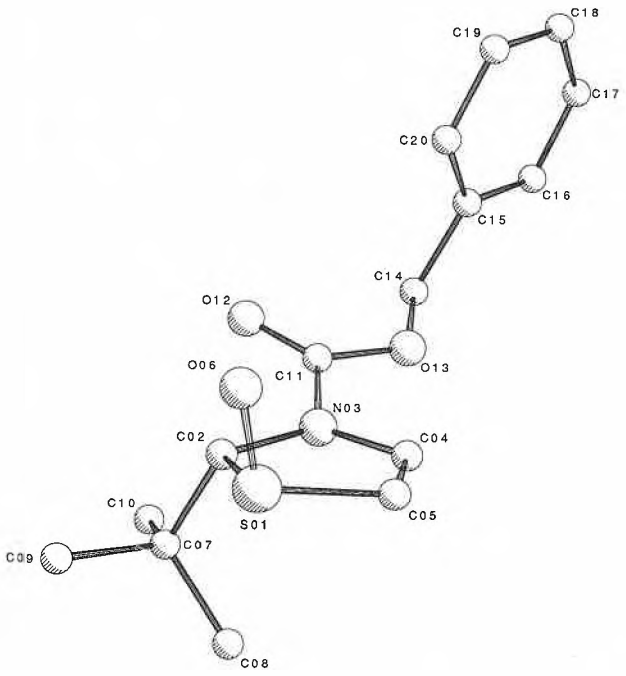


Fig. 1. PLUTO-Bild des Thiazolins **5**. *Pyramidalisierung Δ am Stickstoffatom: 0.145 Å.*

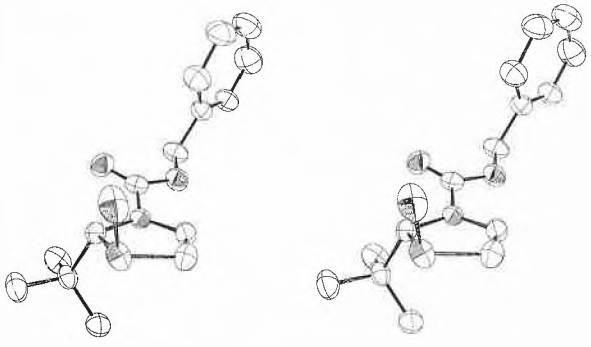
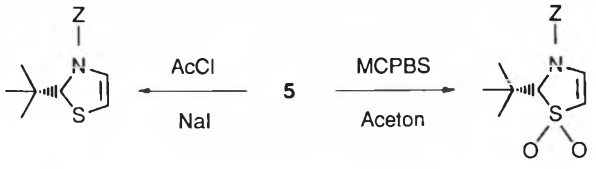


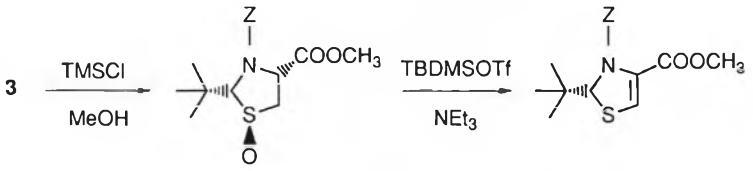
Fig. 2. ORTEP- Stereobild von **5** *ohne H-Atome (Ellipsoide auf 50% Wahrscheinlichkeitsniveau).*

Schema 2



6 7

Schema 3



8 9

Öl am Hochvakuum (HV) getrocknet (quantitative Ausbeute). ^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): 1.25 (s, $(CH_3)_3C$), 3.30–3.80 (m, C(2)H, C(4)H), 4.84 und 5.01 (2s, C(2)H, 2 Diastereoisomere im Verhältnis 3:2), 9.00–10.00 (b, COOH).

(2R,4R)-3-Benzyloxycarbonyl-2-tert-butyl-1,3-thiazolidin-4-carbonsäure (**2**): Zur Lösung des Acetals **1** (128.4 g, 0.57 mol) in 1500 mL Natriumcarbonatlösung (0.37 M) wurden 98.29 mL Chlorkohlensäurebenzylester (Z-Cl, 0.62 mol) langsam getropft. Die resultierende Suspension wurde 12 h bei RT gerührt und zur Entfernung von überschüssigem Z-Cl mit Ether extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit konzentrierter Phosphorsäure neutralisiert (pH 1) und wieder mit Ether extrahiert. Nach Trocknen ($MgSO_4$) der organischen Phase und Einengen am RV wurden 169.4 g **2** als farbloses Öl erhalten. $[\alpha]_D = -88.0°$ ($CHCl_3$, $c = 2.9$). IR ($CHCl_3$): 3010, 2980, 1750, 1705(b), 1635, 1395, 1324, 1265, 1110, 910, 885. ^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): 0.99 (s, $(CH_3)_3C$), 3.35 (d, $J = 9$ Hz, C(5)H), 4.85 (t, $J = 9$ Hz, C(4)H), 5.07 (s, C(2)H), 5.15 (s, CH_2Ph), 7.30 (s, 4 H, Phenyl), 9.20 (b, COOH). NOE-Messungen: Einstrahlung bei 0.99 ($(CH_3)_3C$): keine Intensitätsteigerung der Signale bei 4.85 (C(4)H). ^{13}C-NMR (20 MHz, $CDCl_3$): 26.76, 33.60, 39.57, 64.93, 68.52, 74.56, 128.03, 128.29, 128.53, 135.56, 155.90, 174.80. MS: 266 ($M^+ - 57$; 10), 222 (4), 132 (0.5), 107 (1), 92 (8), 91 (100).

(1R,2R,4R)-3-Benzyloxycarbonyl-2-tert-butyl-1-oxido-1,3-thiazolidin-4-carbonsäure (**3**): Zur Lösung von 165.0 g (0.51 mol) **2** in 1000 mL Essigsäure wurden 52.5 mL (0.51 mol) Wasserstoffperoxid unter Kühlung langsam getropft. Die Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt, danach die Essigsäure am RV bei RT abgezogen, und das verbleibende Öl in 1000 mL Chloroform gelöst und zweimal mit einer gesättigten $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Nach Trocknen ($MgSO_4$) und Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man rohes **3**, das aus Ether/Pentan umkristallisiert wurde (Ausbeute: 154.0 g, 89%); *m.p.* 143.9–145°C. $[\alpha]_D = -77.6°$ ($CHCl_3$, $c = 1$). IR ($CHCl_3$): 3010, 2980, 1765, 1715, 1480, 1415, 1400, 1320, 1140, 1110, 1045 (SO), 960. ^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6; 80.3°C): 1.01 (s, $(CH_3)_3C$), 3.14–3.22 (m, C(5)H), 3.54–3.62 (dq, $J_1 = 1.8$ Hz, $J_2 = 8.1$ Hz, C(5)H), 4.81 (d, $J = 1.7$ Hz, C(2)H), 5.11–5.21 (m, CH_2Ph, C(3)H), 7.31 (m, 5 H, Phenyl). ^{13}C-NMR (20 MHz, $CDCl_3$): 27.59, 35.71, 51.53, 51.86, 61.28, 61.80, 61.99, 68.77, 94.44, 127.82, 128.28, 128.51, 129.00, 135.00, 156.75, 174.42. MS: 339 (M^+; 0.2), 295 (4), 266 (0.6), 238 (0.2), 142 (1), 112 (2), 111 (1.3), 98 (2), 96 (1.8), 92 (8), 91 (100), 79 (2), 65 (8). Anal. ber. für $C_{16}H_{21}N_5S$ (339.41): C 56.62, H 6.24, N 4.13; gef.: C 56.46, H 6.34, N 4.19.

(1R,2R,4R)-Essigsäure-3-benzylocxycarbonyl-2-tert-butyl-1-oxido-1,3-thiazolidin-4-ylester (**4**): Eine Lösung von 40 g (117.9 mmol) **3** in 120 mL Essigsäure wurde nach Zugabe von 2.4 mL (15 mmol) Triethylamin in einer ungeteilten Elektrolysezelle mit konstanter Stromdichte ($i = 100$ mA/cm^2, 4F/mol) elektrolysiert. Dabei wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen 18 und 25°C gehalten. Nach der Elektrolyse wurde das Lösungsmittel am RV bei 30°C abgedampft. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 gelöst, mit gesättigter $NaHCO_3$- und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels am RV erhielt man 36.6 g (88%) rohes **4**, das ohne weitere Reinigung in der nächste Stufe eingesetzt wurde. Für analytische Zwecke wurde ein Teil chromatographiert (Essigester/Chloroform 1:1.5). $[\alpha]_D = +36.5°$ ($CHCl_3$, $c = 1$). IR ($CHCl_3$): 3010, 2980, 1750, 1725, 1405, 1390, 1360, 1300, 1155, 1113, 1038, 1029, 972, 918. ^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): 1.01 (s, $(CH_3)_3C$), 2.05 (s, CH_3), 3.30–3.52 (m, C(5)H), 3.65–3.78 (m, C(5)H), 4.78 (d, $J = 1.5$ Hz, C(2)H), 7.06 (dt, C(4)H, $J_1 = 1.5$ Hz), 7.38 (s, 5 H, Phenyl). NOE-Messungen: Einstrahlung bei 1.01 ($(CH_3)C$): keine Intensitätsteigerung der Signale bei 7.06 (C(4)H), Einstrahlung bei 7.06 (C(4)H): Intensitätsteigerung der Signale bei 4.78 (C(2)H). MS: 353 (M^+), 294, 267, 250, 225, 220 (0.4), 181 (0.7), 176 (1), 158 (1.2), 111 (1.4), 110 (1.1), 107 (1.3), 105 (1.4), 96 (1.6), 92 (7.8), 91 (100), 90 (2.7), 77 (5.3).

(1R,2R)-2-tert-Butyl-1-oxido-Δ^4-1,3-thiazolin-3-carbonsäure-benzylester (**5**): Zur Eliminierung und Entfernung von Essigsäure wurden 27.1 g (76.74 mmol) **4** während 8 h auf 100°C am HV in einem Kugelrohrdestillationsapparat erwärmt. Die Reaktion wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt (Verschiebung des C(2)H-Signals von 4.78 auf 4.83 ppm). Der braunschwarze Rückstand wurde in CH_2Cl_2 gelöst und dreimal mit Aktivkohle behandelt. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene leicht braune Öl (13.5 g, 60%) wurde aus Ether/Pentan kristallisiert; *m.p.* 93.2–94°C. $[\alpha]_D = +95.7°$ ($CHCl_3$, $c = 2$). IR (Film): 3020, 2980, 1728, 1582, 1465, 1390, 1310, 1255, 1205, 1138, 1115, 1045, 960, 925, 750, 700, 630. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 1.01 (s, $(CH_3)_3C$), 4.83 (s, C(2)H), 5.22 (s, CH_2Ph), 6.16 (d, $J = 4.6$, C(5)H), 7.38 (s, 5 H, Phenyl), 7.62 (d, $J = 4.6$, C(4)H). MS: 293 (M^+; 2), 249, 220, 201, 176, 160 (1), 159 (2), 158 (21), 110 (4.2), 108 (2.4), 96 (2.1), 92 (8), 91 (100), 69 (2), 65 (9). Anal. ber. für $C_{15}H_{19}NO_3S$ (293.39): C 61.41, H 6.53, N 4.77; gef.: C 61.18, H 6.40, N 4.74. Röntgenstrukturanalyse: $C_{15}H_{19}NO_3S$, $M = 293.39$; orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 6.183(1)$, $b = 7.309(1)$, $c = 33.646(5)$ Å, $V = 1520.5$ Å^3, $Z = 4$, $\rho_x = 1.28$ g·cm^{-3}. 1507 auf einem CAD-4-Diffraktometer gemessene unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ Verfeinerung im SHELX-System[17], $R = 0.042$, $R_w = 0.037$.

(2R)-2-tert-Butyl-Δ^4-1,3-thiazolin-3-carbonsäure-benzylester (**6**): Unter Stickstoff wurden 1.0 g (3.41 mmol) Vinylsulfoxid **5** in 8.5 mL Acetonitril gelöst, worauf 4.1 g (27.15 mmol) NaI zugegeben wurden. Zur so erhaltenen Suspension wurden 0.49 mL (6.86 mmol) Acetylchlorid langsam zugetropft und nach 1 h mit einer Natriumthiosulfatlösung hydrolysiert. Dann wurde mit Ether extrahiert, die organische Phase mit ges. $NaHCO_3$- und ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und eingedampft. Es liessen sich 0.95 g (quantitative Ausbeute) **6** als gelbes Öl isolieren, das durch Flash-Chromatographie gereinigt wurde. $[\alpha]_D = +456.4°$ ($CHCl_3$, $c = 1.9$). IR (Film): 3100, 3030, 2910, 1713, 1600, 1575, 1478, 1465, 1390, 1362, 1355, 1320, 1295, 1110, 920, 750, 695. ^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): 0.95 und 1.05 (2s, $(CH_3)_3C$), 5.19 (s, CH_2Ph), 5.45 (s, C(2)H), 5.54 (d, $J = 4.2$ Hz, C(5)H), 6.57 (d, $J = 4.2$ Hz, C(4)H), 7.38 (s, 5 H, Phenyl). MS: 277 (M^+; 0.7), 220 (3), 176 (5), 145 (0.3), 144 (0.3), 105 (1), 92 (9), 91 (100), 86 (3), 65 (10).

(1R,2R)-2-tert-Butyl-1,1-dioxido-Δ^4-1,3-thiazolin-3-carbonsäure-benzylester (**7**): Eine Lösung von 1.0 g (3.41 mmol) Vinylsulfoxid **5** in 20 mL Aceton wurde nach Zugabe von 0.88 g (5.1 mmol) MCPBS 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels am RV wurde der Rückstand in Ether gelöst und mit einer gesättigten Na_2CO_3- und NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen ($MgSO_4$) und Abziehen des Ethers erhielt man 1.05 g (99.5%) gelbes Öl, das aus Hexan kristallisiert wurde; *m.p.* 91.2–91.6°C. $[\alpha]_D = +115.1°$ ($CHCl_3$, $c = 2$). IR ($CHCl_3$): 3120, 3020, 2985, 1735, 1597, 1455, 1388, 1351, 1315, 1290, 1260, 1160, 1145, 1105, 1061, 951, 869, 700, 630, 563. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 1.14 (s, $(CH_3)_3C$), 4.58 (s, C(2)H), 5.23 (s, CH_2Ph), 6.11 (d, $J = 5.3$ Hz, C(5)H), 7.33–7.41 (m, 5 H, Phenyl), 7.62 (d, $J = 5.3$ Hz, C(4)H). MS: 309 (M^+), 253 (0.4), 209 (1), 174 (1), 144 (2), 110 (2), 92 (9), 91 (100), 65 (7), 57 (4). Anal. ber. für $C_{15}H_{19}NO_4S$ (309.39): C 58.23, H 6.19, N 4.53; gef.: C 58.16, H 6.32, N 4.35.

(1R,2R,4R)-3-Benzyloxycarbonyl-2-tert-butyl-1-oxido-1,3-thiazolidin-4-carbonsäure-methylester (**8**): Nach einer Vorschrift von *Chan* et al.[16] wurden 30 g (88.4 mmol) **3** unter Argon in 150 mL Methanol gelöst und mit 33.6 mL (270 mmol) Trimethylchlorsilan bei 0°C versetzt. Nach 48 h Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel am RV abgezogen. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde in Ether gelöst und mit einer gesättig-ten $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Nach Trocknen ($MgSO_4$) und Eindampfen des Ethers wurden 29.3 g (93.8%) **8** als leicht gelbes Öl erhalten, das ohne weitere Reinigung für die nächste Stufe eingesetzt wurde. Für analytische Zwecke wurde eine Probe durch Flash-Chromatographie (Essigester/Ether 1:1) gereinigt. $[\alpha]_D = -54.6°$ ($CHCl_3$, $c = 2.4$). IR ($CHCl_3$): 3010, 3000, 2980, 1780, 1715, 1605, 1435, 1390, 1365, 1310, 1255, 1170, 1110, 1045, 1005, 880, 695, 630. ^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): 1.01 (s, $(CH_3)_3C$), 3.17–3.25 und 3.60–3.77 (2 m, C(5)H), 3.67 (s, $COOCH_3$), 4.80 (s, C(2)H), 5.2 (m, CH_2Ph und C(4)H), 7.34 (m, 5 H, Phenyl). ^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): 27.72, 51.86, 52.72, 61.42, 62.37, 68.45, 94.26, 94.99, 128.28, 128.52, 135.54, 156.15, 171.25. MS: 353 (M^+), 309, 190, 156 (1.4), 111 (1.8), 105 (1.4), 96 (4), 92 (9), 91 (100), 89 (4), 77 (6). Anal. ber. für $C_{17}H_{23}NO_5S$ (353.44): C 57.77, H 6.56, N 3.96; gef.: C 57.32, H 6.62, N 4.00.

(2R)-3-Benzyloxycarbonyl-2-tert-butyl-Δ^4-1,3-thiazolin-4-carbonsäure-methylester (**9**): Unter Argon-Schutz wurden zu 12.0 g (33.65 mmol) **8** in 100 mL CH_2Cl_2 bei RT langsam 10.5 mL *tert*-Butyldimethylsilyltriflat (45.6 mmol) getropft. Die Lösung wurde 24 h bei RT gerührt, danach wurden 6.3 mL Triethylamin (45.6 mmol) langsam zugetropft. Die Lösung wurde weitere 24 h bei RT gerührt und anschliessend am RV eingeengt. Das entstandene Öl wurde mittels Flash-Chromatographie (Ether/Pentan 1:4) und Umkristallisation (Pentan) gereinigt. Es wurden 5.9 g (49.5%) **9** als farblose Kristalle isoliert; *m.p.* 117.5–118.0°C. $[\alpha]_D = +161.8°$ ($CHCl_3$, $c = 1.4$). IR ($CHCl_3$): 3020, 2960, 1715, 1585, 1495, 1450, 1440, 1385, 1355, 1300, 1255, 1195, 1170, 1115, 1045, 965, 890, 840. ^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): 0.97 (s, $(CH_3)_3C$), 3.22 (s, $COOCH_3$), 5.15 (d, $J = 11$ Hz, CH_2Ph), 5.24 (d, $J = 11$ Hz, 1 H, CH_2Ph), 5.52 (s, C(2)H), 6.86 (s, C(5)H), 7.34 (s, 5 H, Phenyl). ^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): 24.27, 38.68, 51.87, 68.57, 79.02, 128.3, 135.40, 155.94, 160.39. MS: 335 (M^+; 1), 278 (1.5), 235 (1), 234 (9), 152 (1), 144 (3), 91 (100), 84 (8). Anal. ber. für $C_{17}H_{21}NO_4S$ (335.42): C 60.87, H 6.31, N 4.18; gef.: C 60.67, H 6.25, N 4.14.

Eingegangen am 1. September 1989 [FC 172]

[1] Teil der geplanten Dissertation von A. Jeanguenat, ETH Zürich.
[2] Diplomarbeit von J. Schmidt, ETH Zürich (1989).

[3] D. Seebach, G. Stucky, P. Renaud, *Chimia 42* (1988) 176.
[4] **A**, $R^1 = R^2 = H$, aus Serin; **A**, $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$, aus Threonin. Inzwischen haben wir auch die Michael-Acceptoren **A**, $R^1 = COOCH_3$, $R^2 = H$, und **A**, $R^1 = COOCH_3$, $R^2 = CH_3$, hergestellt[5].
[5] G. Stucky, Dissertation Nr. 8904, ETH Zürich (1989).
[6] D. Seebach, G. Stucky, *Angew. Chem. 100* (1988) 1398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 1351; D. Seebach, G. Stucky, E. Pfammatter, *Chem. Ber.*, im Druck.
[7] Andere Heterocyclen vom Typ **B** (z.B. mit R^1 = Isopropyl oder mit anderen Schutzgruppen am N-Atom), aber auch chirale, nicht racemische Sulfoxide mit zwei gleichen Substituenten (z.B. H, CH_3) am Acetal-C-Atom können hergestellt werden[1]. Es ist bisher noch nicht ganz klar, welches Substitutionsmuster für welche synthetische Anwendung jeweils am nützlichsten ist.
[8] S. Torii in *Electroorganic Syntheses, Part I: Oxidations*, p. 210–213, Kodansha, Tokyo, und VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1985).
[9] R. Parthasarathy, B. Paul, W. Kornytyk, *J. Am. Chem. Soc. 98* (1976) 6634; L. Szilagyi, Z. Györgydeak, *ibid. 101* (1979) 427; 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; Z. Györgydeak, M. Katjar-Peredy, J. Katjar, M. Katjar, *Liebigs Ann. Chem.* (1987) 972; W. Ando, Y.I. Garashi, L. Huang, *Chem. Lett.* (1987) 1361.
[10] Vgl.: W. Ando, L. Huang, *Tetrahedron Lett. 27* (1986) 3391. Die S-Oxidation von N-geschützten 2-*tert*-Butyl-4-carboxy-1,3-thiazolidinen ist immer selektiv, unabhängig vom Oxidationsmittel.
[11] Nähere Angaben über die verwendete Apparatur siehe unter Experimentelles und in unserer früheren Veröffentlichung[3].
[12] Nucleophile Substitutionen der OAc-Gruppe in **4** werden zur Zeit getestet, vgl. analoge Reaktionen von Oxazolidinen: P. Renaud, D. Seebach, *Angew. Chem. 98* (1986) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25* (1986) 843 und Ref.[6]. Aus diesen Arbeiten geht auch hervor, dass die Bildung von *cis*-konfigurierten Produkten bei Substitutionen an derartigen Heterocyclen üblich ist.
[13] Übersicht über die Reduktion von Sulfoxiden zu Sulfiden: M. Madesclaire, *Tetrahedron 44* (1988) 6537–80; siehe besonders p. 6573.
[14] N. Tokitoh, Y. Igarashi, W. Ando. *Tetrahedron Lett. 28* (1987) 5903.
[15] B.H. Lipshutz, R.S. Wilhelm, J.A. Kozlowski, *Tetrahedron 40* (1984) 5005.
[16] M.A. Brook, T.H. Chan, *Synthesis* (1983) 201.
[17] G.M. Sheldrick, «*SHELX-76*», «*SHELX-86*», Program for Crystal Structure Determination, University Chemical Laboratory, Cambridge, England (1986).

Chimia 43 (1989) 317–319
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Experimental Determination of Primary and Secondary Deuterium Isotope Effects in the $Fe^{\oplus}$-Mediated CH/CC Bond Activation of [Fe(4-Heptanone)]$^{\oplus}$ Complexes in the Gas Phase**

Detlef Schröder and Helmut Schwarz*

Dedicated to Professor Helmut Ringsdorf on the occasion of his 60th birthday

Abstract: The gas-phase behaviour of [Fe(4-heptanone)]$^{\oplus}$ is in several aspects quite distinct from that of other $Fe^{\oplus}$ complexes as far as kinetic details of the individual steps of CH/CC bond activation are concerned. From the study of *intramolecular* kinetic isotope effects the following is concluded: (*i*) In the production of molecular hydrogen, it is the reductive elimination which is subject to a relatively large isotope effect ($k_{H_2}/k_{HD} = 2.70$); in contrast, β-hydrogen transfer is associated with a small one ($k_H/k_D = 1.05$). (*ii*) For ethylene loss, both the β-CC bond cleavage and the olefine detachment are affected by substitution of deuterium for hydrogen ($k_H/k_D = 1.14$ and $k_H/k_D = 1.11$, respectively). (*iii*) The rate-initiating step, i.e. insertion of the (complexed) $Fe^{\oplus}$ into a CH bond, is not subject to a discernible isotope effect.

While there exist quite a number of case studies in which the mechanistic details of CH/CC bond activation by transition-metal complexes in solution were uncovered by using kinetic isotope effects[1], analogous investigations in the gas phase are scarce as far as the determination of the rate-determining step(s) is concerned[2]. Here, we report on the gas-phase behaviour of the [Fe(4-heptanone)]$^{\oplus}$ complex[3], whose metastable ion gives rise to two products, i.e. generation of molecular hydrogen (80%) and formation of ethylene (20%)[4]. The study of the labeled 4-heptanones **1a**–**1e** (Table 1) proves that molecular hydrogen originates from the $\omega/(\omega - 1)$ positions of the alkyl chain ("remote functionalization"[6]). The same positions provide the atoms from which ethylene is built up. From the study of the ^{18}O-labeled isotopomer **1a** we note that loss of 28 amu does not correspond to decarbonylation of the $Fe^{\oplus}$-complex. Similarly, the study of the α,α'-labeled substrate **1e** proves that these positions do not contribute to the formation of the neutrals. In addition, the data in Table 1 demonstrate the high specifity of the two reactions which are not preceded by any (reversible) exchange processes. The mechanism depicted in Scheme 1 is in keeping with the experimental findings: Oxidative addition of a terminal CH bond to the complexed $Fe^{\oplus}$ ion generates the metallacycle **2** which serves as a branching point for both the β-hydrogen transfer (**2**→**3**), followed by reductive elimination of molecular hydrogen, and the β-CC bond cleavage (**2**→**4**). From the latter, ethylene detachment occurs.

The data in Table 1 enable one to calculate the kinetic isotope effects operative in the production of molecular hydrogen and ethylene, and also to determine which of the steps I–V constitutes the rate-determining step.

For the relative rates of generation of H_2/HD Equation (1) holds true; for the production of $C_2H_4/C_2H_2D_2$ a similar relationship pertains, Equation (2).

$$(1) \qquad \frac{k_{H_2}}{k_{HD}} = k_I \cdot k_{II} \cdot k_{III}$$

$$\text{with } k_I = \frac{k_{I,H}}{k_{I,D}},\ k_{II} = \frac{k_{II,H}}{k_{II,D}},\ k_{III} = \frac{k_{III,H_2}}{k_{III,HD}}$$

$$(2) \qquad \frac{k_{C_2H_4}}{k_{C_2H_2D_2}} = k_I \cdot k_{IV} \cdot k_V$$

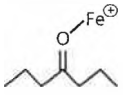
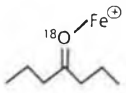
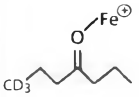
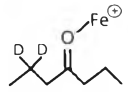
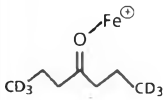
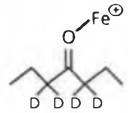
$$\text{with } k_{IV} = \frac{k_{IV,H}}{k_{IV,D}},\ k_V = \frac{k_{V,C_2H_4}}{k_{V,C_2H_2D_2}}$$

While k_I, k_{II}, and k_{III} are subject to the possible operation of primary kinetic isotope effects, k_{IV} and k_V measure secondary deuterium isotope effects in the cleavage of a CC bond and the olefine detachment, respectively. By using the data for **1b** and

* *Correspondence:* Prof. Dr. H. Schwarz
Institut für Organische Chemie
der Technischen Universität Berlin
Strasse des 17. Juni 135, D–1000 Berlin 12

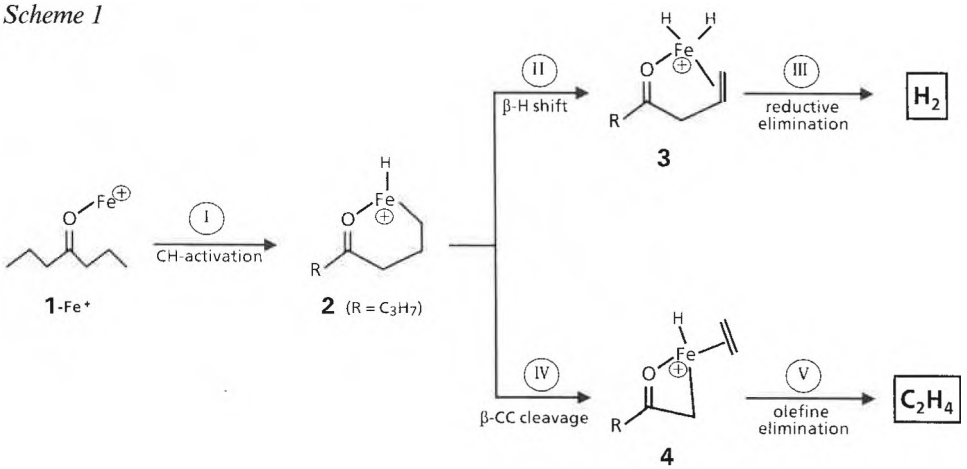
** The continuing financial support of our work by the Fonds der Chemischen Industrie, the Stiftung Volkswagenwerk, and the Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin is gratefully acknowledged. We are indebted to Dr. *Thomas Weiske* and Dipl.-Chem. *Tilmann Prüsse* for technical assistance.

Table 1. Unimolecular Losses of Molecular Hydrogen and of Ethylene from [Fe(4-heptanone)]$^{\oplus}$ Complexes[a].

Precursor	Hydrogen H_2	HD	k_{H_2}/k_{HD}	Ethylene C_2H_4	$C_2H_2D_2$	$k_{C_2H_4}/k_{C_2H_2D_2}$
 **1**-Fe$^{\oplus}$	80.0			20.0		
 **1a**-Fe$^{\oplus}$ [b])	79.0			21.0		
 **1b**-Fe$^{\oplus}$ [c])	62.8	23.3	2.70 ± 0.02	7.3	6.6	1.11 ± 0.02
 **1c**-Fe$^{\oplus}$ [c])	63.5	22.4	2.83 ± 0.04	7.9	6.2	1.27 ± 0.06
 **1d**-Fe$^{\oplus}$ [c])		84.7			15.3	
 **1e**-Fe$^{\oplus}$	88.5			11.5		

[a]) Data are given in Σ fragment = 100%.
[b]) In the metastable ion (MI) mass spectrum of **1a**-Fe$^{\oplus}$ there is no loss of 30 amu, thus ruling out decarbonylation.
[c]) In the MI mass spectra of **1b**-Fe$^{\oplus}$ and **1c**-Fe$^{\oplus}$ no signals show up corresponding to losses of 29 and 31 amu.

Scheme 1



1c which directly correlate with the relative rates of formation of H_2, HD, C_2H_4, and $C_2H_2D_2$, respectively, one obtains Equations (3)–(6):

(3) $2.70 = k_I \cdot k_{III}$
(4) $1.11 = k_I \cdot k_V$
(5) $2.83 = k_{II} \cdot k_{III}$
(6) $1.27 = k_{IV} \cdot k_V$

Although an exact solution of the set of equations is not possible, an approximate solution can be given if one postulates that the oxidative addition of the terminal CH bond to the Fe$^{\oplus}$ ion is *not* rate-determining ($k_I = 1$). This assumption is not unjustified on the following grounds: (*i*) Irrespective of the nature of the organic ligand L (nitrile, acetylene, allene), the kinetic behaviour of complexes FeL$^{\oplus}$ so far studied can be explained without invoking step I as rate-determining[2 b-i]. (*ii*) If the complex **1**-Fe$^{\oplus}$ would deviate, i.e. $k_I \neq 1$, one should expect that the relative amount of formations of H_2 from **1b** and **1c** should differ significantly. This is not the case as evidenced by the data in Table 1 (62.8 versus 63.5%). Therefore, we conclude that in the present system, step I is not subject to an isotope effect[7]. From this one obtains for the kinetic isotope effects operative in the various steps of the mechanism depicted in Scheme 1 the following results:

$k_{II} = 1.05$, $k_{III} = 2.70$,
$k_{IV} = 1.14$, $k_V = 1.11$

A comparison with related Fe$^{\oplus}$ complexes is appropriate, as the [Fe(4-heptanone)]$^{\oplus}$ system seems to possess some unique features:
– With regard to the formation of molecular hydrogen the major isotope effect ($k_{III} = 2.70$) in the ketone/Fe$^{\oplus}$ complex corresponds to the reductive elimination (step III). The β-hydrogen transfer (step II) is much less affected by substitution of deuterium for hydrogen ($k_{II} = 1.05$). In most other systems studied[2] the two steps are affected in a more balanced way. For example, for RCN/Fe$^{\oplus}$ the corresponding values are: $k_{II} = 1.59$, $k_{III} = 1.70$[2h].
– The kinetic isotope effect for the ethylene detachment is with $k_V = 1.11$ in line with what has been reported for many other Fe$^{\oplus}$ complexes[2], and the data are caused by rehybridization[1a,b,8] $sp^x \rightarrow sp^2$ ($x > 2$) of the ethylene carbon atoms in the step **4**→C_2H_4[9]. Most interesting and unprecedented is the finding that step IV, i.e. the β-CC bond cleavage is also subject to a pronounced secondary deuterium isotope effect ($k_{IV} = 1.14$). Obviously, the structural changes brought about by the isomerization **2**→**4** are quite sensitive to isotope substitution. In addition, the data imply that for the Fe$^{\oplus}$-mediated loss of ethylene from 4-heptanone both the β-CC cleavage and the olefine detachment contribute to the rate-determining step. The operation of a deuterium isotope effect in the CC bond cleavage is also indicated by the data of **1e**-Fe$^{\oplus}$: Labeling of the «inert» α-methylene groups decreases the formation of C_2H_4 relative to H_2 (20% for **1**-Fe$^{\oplus}$ versus 11.5% for **1e**-Fe$^{\oplus}$)[10].

Received: September 15, 1989 [FC 174]

[1] Selected references: a) W.D. Jones, F.J. Feher, *Acc. Chem. Res. 22* (1989) 91; b) P.O. Stoutland, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc. 110* (1988) 5732; c) F.R. Hartley, S. Patai (Ed.): *The Chemistry of Functional Groups: The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. *1*, 2, Wiley, New York (1985); d) R.H. Crabtree, *Chem. Rev. 85* (1985) 245.
[2] a) D.S. Bomse, R.L. Woodin, J.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc. 101* (1979) 5503; b) C. Schulze, T. Weiske, H. Schwarz, *Chimia 40* (1986) 362; c) C. Schulze, H. Schwarz, *ibid. 41* (1987) 29; d) C. Schulze, H. Schwarz, D.A. Peake, M.L. Gross, *J. Am. Chem. Soc. 109* (1987) 2368; e) N. Steinrück, H. Schwarz, *Chimia 42* (1988) 263; f) C. Schulze, T. Weiske, H. Schwarz, *Organometallics 7* (1988) 898; g) N. Steinrück, H. Schwarz, *ibid. 8* (1989) 759; h) G. Czekay, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc. 111* (1989) 4561; i) C. Schulze, H. Schwarz, *ibid.*, submitted.
[3] D. Schröder, Diploma Thesis, Technische Universität Berlin (1989).
[4] Experiments were performed using a Vacuum

Generator ZAB-HF-3F triple sector mass spectrometer[5] 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^{-5} Torr. The $[Fe(4\text{-heptanone})]^{\oplus}$ complexes were formed by reactions of $[Fe(CO)_x]^{\oplus}$ (x = 1, 2), produced by electron impact ionization of $Fe(CO)_5$, and the ketone using experimental conditions as described previously[2c-i,3,6]. The labeled 4-heptanones were synthesized by standard laboratory procedures and purified by preparative gas chromatography. Both deuterium positions and labeling content (> 98%) were determined by H-NMR and mass spectrometry. Organometallic ions, formed in the CI source (the ketone and $Fe(CO)_5$ were introduced simultaneously via the gas inlet system) 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 Table 1 correspond to the average of 20–30 scans, which were accumulated using the VG 250/11 data system. Errors are better than ± 1% of reported data.

[5] a) T. Weiske, Ph. D. Thesis, Technische Universität Berlin, D83 (1985); b) J.K. Terlouw, T. Weiske, H. Schwarz, J.L. Holmes, *Org. Mass Spectrom. 21* (1986) 665.

[6] For reviews, see: a) G. Czekay, T. Drewello, K. Eller, C.B. Lebrilla, T. Prüsse, C. Schulze, N. Steinrück, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz, in H. Werner, G. Erker (Ed.): *Organometallics in Organic Synthesis 2*, Springer-Verlag, Berlin (1989), p.204; b) H. Schwarz, *Acc. Chem. Res. 22* (1989) 282; c) K. Eller, H. Schwarz, *Chimia*, in press.

[7] In any case, it should be mentioned that this assumption is indeed not unjustified. In view of the well-known fact[2] that ethylene detachment from $Fe^{\oplus}$ complexes (k_V) is associated with a noticeable secondary isotope effect, $k_H/k_D > 1$, it follows from Equation (4) that k_H/k_D for step I must be < 1.1.

[8] A. Streitwieser Jr., R.H. Jagow, R.C. Fakey, S. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc. 80* (1958) 2326.

[9] The description of complex **4** in terms of a η^2-complex is, of course, arbitrary; no doubt that the actual bonding could resemble a metallacyclopropane derivative as well.

[10] For an ICR study of *unlabeled* **1**-$Fe^{\oplus}$, see: R.C. Burnier, G.D. Byrd, B.S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc. 103* (1981) 4360.

Chimia 43 (1989) 319–320
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Heterometall-Schwefel-Halogeno-komplexe: $[Cu_4(ReS_4)X_6]^{3\ominus}$ (X = Br, I) mit einer Boot-Struktur

Achim Müller*, Erich Krickemeyer, Hartmut Bögge und Michael Penk

Abstract: Reaction of tetraethylammonium tetrathiorhenate(VII) with copper(I) bromide or iodide in dichloromethane yields $(NEt_4)_3[Cu_4(ReS_4)Br_6]\cdot 0.5CH_2Cl_2$ (**1**) and $(NEt_4)_3[Cu_4(ReS_4)I_6]\cdot CH_2Cl_2$ (**2**), respectively. An X-ray structure analysis shows that the complex anions have a «boat» structure.

Thiometallate wie $MoS_4^{2\ominus}$ und $WS_4^{2\ominus}$ zeigen als starke σ-Acceptorliganden[1] interessante Eigenschaften von bioanorganischer und katalytischer Relevanz[2]. Ein wesentlicher Aspekt ist, dass sie bei der Synthese von Heterometall-Schwefel-Aggregaten (z. B. Kuben, Kuben mit einer oder zwei fehlenden Ecken oder prismatische Systeme[3a]) eingesetzt werden können. Erst in letzter Zeit wurden auch einige Komplexe mit dem Liganden $ReS_4^{\ominus}$ beschrieben[3b,4].

Wir konnten jetzt die schwarzen isostrukturellen Verbindungen

$(NEt_4)_3[Cu_4(ReS_4)Br_6]\cdot 0.5CH_2Cl_2$ (**1**)

und

$(NEt_4)_3[Cu_4(ReS_4)I_6]\cdot CH_2Cl_2$ (**2**)

herstellen und durch Elementaranalyse, IR-Spektroskopie[5] sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisieren.

Die komplexen Anionen $[Cu_4(ReS_4)X_6]^{3\ominus}$ (X = Br, I) in **1** und **2** besitzen eine neuartige Boot-Struktur (Fig. 1), die aus vier stark verzerrten CuS_2X_2-«Tetraedern» (Winkel am Cu-Atom 90.8–122.2° (**1**), 93.1–119.7° (**2**); vgl. unten) und einem zentralen, kantenverknüpften ReS_4-Tetraeder (Winkel am Re-Atom 105.7–110.3° (**1**), 107.2–110.6° (**2**)) zusammengesetzt ist. Die Atomabstände Re-S und Cu-S liegen im Erwartungsbereich. Wie bei Halogenokupfer(I)-Verbindungen öfter beobachtet[6], zeigen die Cu-Koordinationspolyeder einen Übergang zwischen tetraedrischer und trigonal-planarer Koordination mit einer schwachen vierten Cu–X-Bindung (besonders ausgeprägt in den Cu2-Polyedern – vgl. Fig. 1 – **1**: Cu2–Br3 = 277.3(6) pm, **2**: Cu2–I3 = 304(1) pm), wobei dieser grosse Abstand für eine Cu-Halogen-Brückenbindung nicht ungewöhnlich ist.

Die Bildung der Komplexe **1** und **2** bestätigt, dass koordinativ nicht abgesättigte und in Lösung sonst instabile Moleküle des Typs Cu_xX_y an Thiometallate angelagert und dadurch stabilisiert werden können. Auf diese Weise ist es möglich, Bimetall-Verbindungen aufzubauen. Bemerkenswerterweise verhält sich $ReS_4^{\ominus}$ dabei koordinationschemisch anders als $MoS_4^{2\ominus}$ und $WS_4^{2\ominus}$.

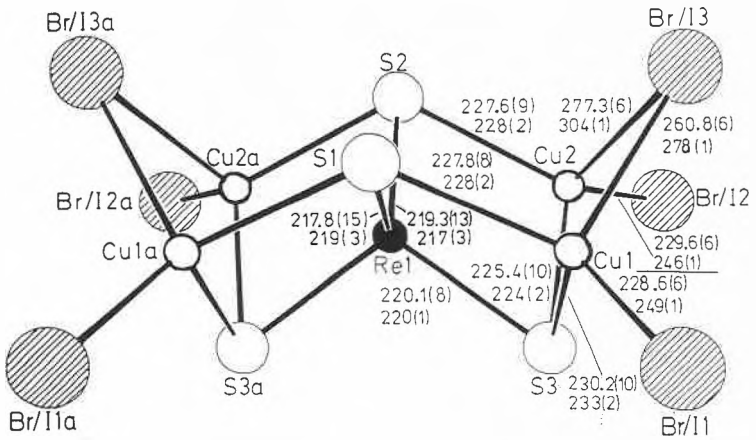


Fig. 1. Struktur des Komplexes $[Cu_4(ReS_4)X_6]^{3\ominus}$ (X = Br, I) in Kristallen von **1** *und* **2** *mit Bindungslängen (pm; Symmetrieoperation a = x, y, z̄); der obere Wert gilt jeweils für das Anion in* **1**, *der untere für das in* **2**. *Bindungswinkel (Bereiche, °) für das Anion in* **1** *(erste Angabe) und das in* **2** *(zweite Angabe): S-Re-S 105.7–110.3/107.2–110.6, S-Cu-S 103.3–105.5/102.8–103.7, S-Cu-X 90.8–122.2/93.1–119.7, X-Cu-X 115.8–118.8/115.8–120.0, Cu-S-Cu 92.9–127.5/92.6–128.2, Cu-S-Re 71.1–72.6/71.8–73.1, Cu-X-Cu 75.7/69.2.*

* *Korrespondenz:* Prof. Dr. A. Müller
Anorganische Chemie I
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1
(Bundesrepublik Deutschland)

Experimentelles

Synthese von **1**: Eine Mischung aus 0.22 g (0.50 mmol) $(NEt_4)ReS_4$ (vgl.[4a]), 0.4 g (3.2 mmol) $FeCl_2$ (wasserfrei) und 1.0 g (2.7 mmol) $(PPh_4)Cl$ wird in 200 mL Dichlormethan (p.a.) 30 min unter Argon im geschlossenen Gefäss bei 20 °C gerührt. Dabei tritt ein Farbwechsel von Rotviolett nach Braun durch Bildung von $[Cl_2Fe(ReS_4)FeCl_2]^{2\ominus}$ auf (vgl.[4a]). Nach Zugabe von 1.0 g (7.0 mmol) CuBr und 1.0 g (4.8 mmol) $(NEt_4)Br$ wird weitere 2 h unter Argon im geschlossenen Gefäss bei 20 °C gerührt (Farbwechsel nach Olivgrün), dann filtriert und das Filtrat 7 d unter Argon bei 5–7 °C zur Kristallisation stehengelassen. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle von **1** werden abfiltriert, nacheinander mit 2-Propanol (p.a.), Wasser, 2-Propanol und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 0.25 g (33%).

Synthese von **2**: Eine Mischung aus 0.22 g (0.50 mmol) $(NEt_4)ReS_4$, 1.0 g (5.3 mmol) CuI und 2.0 g (4.3 mmol) $(PPh_4)I$ wird in 200 mL Dichlormethan (p.a.) 2 h im geschlossenen Gefäss unter Argon gerührt. Nach Filtration wird das grünbraune Filtrat mit 200 mL Tetrahydrofuran (p.a.) versetzt und 10–15 d im geschlossenen Gefäss unter Argon bei 20 °C stehengelassen. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle von **2** werden abfiltriert, nacheinander mit 2-Propanol (p.a.), Wasser, 2-Propanol und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 0.15 g (17%).

Röntgen-Strukturanalyse: Die Messungen (vgl. Tabelle 1) wurden mit einem Syntex-$P2_1$-Diffraktometer (Graphit-Monochromator, $Mo_{K\alpha}$-Strahlung) durchgeführt. Im Kristallverband von **1** und **2** konnten wegen der starken Fehlordnung nicht alle C- und Cl-Atome der Kationen und der Lösungsmittelmoleküle lokalisiert werden. Diese Fehlordnung führt auch zu zum Teil verfälschten Temperaturparametern für die Atome des Anions. Die aus den Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramme stimmen mit den gemessenen überein. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54205, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 1. Mess- und Verfeinerungsparameter für **1** und **2**.

Raumgruppe	Pnnm	Pnnm
a [pm]	2226.8(9)	2358.2(5)
b [pm]	1656.7(7)	1678.7(5)
c [pm]	1255.5(5)	1295.6(3)
V [10^6 pm^3]	4631.6	5128.9
Z	4	4
$\rho_{calc.}$ [g·cm^{-3}]	2.12	2.34
$\mu(MoK_\alpha)$ [cm^{-1}]	98.37	78.82
2Θ-Bereich [°]	4–50	4–50
Zahl der unabhängigen Reflexe	1656 ($F_0 > 4.5\sigma(F_0)$)	1835 ($F_0 > 6.5\sigma(F_0)$)
$R = \Sigma\|\|F_0\|-\|F_c\|\|/\Sigma\|F_0\|$	0.092	0.119

Eingegangen am 20. September 1989 [FC 173]

[1] R. Jostes, A. Müller, *J. Mol. Struct. (Theochem.) 164* (1988) 211.
[2] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem. 93* (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20* (1981) 934; R.H. Holm, *Chem. Soc. Rev. 10* (1981) 455; A. Müller, *Polyhedron 5* (1986) 323; A. Müller, E. Diemann, in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Ed. G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty), Vol. II, Chap. 16.3, Pergamon Press, Oxford (1987); W. Eltzner, M. Breysse, M. Lacroix, C. Leclercq, M. Vrinat, A. Müller, E. Diemann, *Polyhedron 7* (1988) 2405; H. Topsøe, B.S. Clausen, N.-Y. Topsøe, E. Pedersen, W. Niemann, A. Müller, H. Bögge, B. Lengeler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 83* (1987) 2157.
[3] a) A. Müller, U. Schimanski, J. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta 76* (1983) L245; b) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem. 98* (1986) 987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25* (1986) 990.
[4] a) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Z. Anorg. Allg. Chem. 554* (1987) 61; b) C.D. Scattergood, C.D. Garner, W. Clegg, *Inorg. Chim. Acta 132* (1987) 161.
[5] IR-Spektrum (Festkörper, CsI-Pressling): **1** ν(Re-S) = 445 (s) cm^{-1}; **2**: ν(Re-S) = 446 (s) cm^{-1}.
[6] A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1980) 91.

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.

Chimia 43 (1989) 320–324
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Neochromatographic Technologies: 3. Field-Flow Fractionation (Part 1)

The concept of *field-flow fractionation* (FFF) is now more than two decades old yet has only recently drawn wide attention. Its first successful implementation as an analytical tool was reported by *J. Calvin Giddings* (University of Utah in Salt Lake City) in 1967, when it was used to separate two polystyrene populations, less than two years after he first laid the theoretical groundwork in a short communication in *Separation Science* (1966). Since that time the scope of the technique has broadened to span the range from small molecules of a few hundred molecular weight to colloidal species of every imaginable type, and on to particulate materials of up to 100 μm diameter. Applications are becoming more and more diverse and complex. And slowly but surely, laboratories around the world are finding that FFF can be used to analyze their samples which proved unanalyzable by more traditional particle separation and characterization methods.

Like chromatography, FFF is an *elution technique,* but FFF is not a form of chromatography. While separation in chromatography is a result of the differential partitioning of sample species between two phases, separation in FFF occurs through their partitioning into regions of different carrier velocity within the flow channel un-

der the influence of an applied field. This applied field acts to retain the particles more gently and with more precise control than do the intermolecular forces used for this purpose in chromatography. The FFF techniques are thus particularly useful for the study of *macromolecules* and *colloidal particles,* since these species often interact at active interfaces between phases adversely and irreversibly, or undergo shear degradation during their passage through packed chromatographic columns.

In both technologies, chromatography and FFF, the *diffusion* of molecules or particles in a fluid medium plays an important role. In chromatography it is the driving force by which the molecules reach the interface, where the distribution takes place, and in FFF the diffusion counteracts the field forces and it is responsible for the equilibrium layer position of each species.

Diffusion as a basis of separation methods has attracted the attention of physicists, physical chemists, and chemists for more than half a century and has found applications in all kinds of separation modes. Already in the 1920's *W. Weaver* was interested in the diffusion and settling properties of small particles in fluid systems, and in 1938 *Klaus Clusius* (Universität München, and later at the Universität Zürich) and his collaborators published a large number of articles describing the separation of gas mixtures and isotopes based on the principles of thermal diffusion. They observed that a separation is achieved through diffusion in a tube along which a temperature gradient is applied. This technology became an important tool for the separation of isotopes, and *Ernst Schumacher,* a pupil of *Clusius* at the Universität Zürich, became recognized for his efforts and achievements regarding the separation of argon isotopes at the Universität Bern. He laid the groundwork for a world-wide stock of extremely pure argon isotopes, used in the calibration of methods which date the age of minerals according to the ^{40}K method. A sophisticated thermal diffusion apparatus for the diffusion-based separation of gaseous isotopes is still in operation in *Schumacher's* laboratory.

A major advantage of FFF over related techniques is its theoretical simplicity. Since it almost always takes place in an empty channel shaped like a thin ribbon, flow within the channel is laminar and, under normal operating conditions, its profile parabolic. Since the field acts uniformly in a direction perpendicular to the flow, component particles are generally subject to forces and displacements which are calculable. This means that particles elute with retention times which can also be calculated from, and thus predicted by, first principles. The existence of this firm theoretical basis eliminates the need for complicated, time-consuming calibration procedures and considerably simplifies method development for new samples: optimal system parameters may be calculated for any sample with known properties before the first injection, thereby saving time and materials.

One must be careful to avoid making blanket generalizations on the superiority of one particle sizing method over another, since the efficacy of these methods depends to such a large extent on the sample itself. Moreover, these methods are often complementary and become much stronger when paired. The methodical elimination of one after the other on the basis of how they compare on various grounds would seem to be counterproductive in light of the remarkable success of modern hyphenated techniques.

Nevertheless, for the purposes of clarity, some distinction can and should be made, albeit without critical appraisal. To begin with, a convenient way of looking at macromolecular particle characterization methods is to divide them into two categories: those for which the acquisition of analytical information must be preceded by a separative process (fractionating methods) and those for which a preliminary separative step is unnecessary or unavailable (non-fractionating methods). The former includes all FFF techniques, *hydrodynamic chromatography, disc centrifugation, gel permeation chromatography,* and *sieving;* the latter encompasses the *light scattering methods* and *electron microscopy,* to name but a few.

It stands to reason that techniques which first fractionate usually require more time to carry out an analysis than those that do not. However, this pre-separation fulfills an important function: it serves to reduce complex particle populations into less complex units which are much simpler to examine. Since a narrow cut of a particle population emerging from an FFF system is more or less monodisperse, it is much more suitable for subsequent off-line analysis by any of the non-separating methods than the original sample would have been. A case in point: *Giddings, Karin D. Caldwell,* and *Harlan K. Jones* (1986) used quasielastic light scattering (QELS) of collected narrow fractions to confirm sedimentation FFF size data and, in addition, to acquire values for particle density. Since QELS is best able to evaluate monomodal distributions, the two techniques complemented one another optimally. This brings us to the next step in our classification of particle characterization techniques.

Component elution is closely coupled with sample fractionation; many methods which separate in order to characterize are also elution methods. However, not all samples require elution, and, particularly once a given application has entered the realm of routine analysis, the elution of previously-separated compounds may be looked upon as an unnecessarily time-consuming step in the analytical process. On the other hand, it can fulfill a very important need for methods which are still in the development stage or for new applications of well-established methods. Analytical results from elution methods can often be verified by subjecting the eluent fractions to a second method of analysis, either fractionating or non-fractionating. Furthermore, these «simple» fractions may be advantageously characterized by an off-line method which would have difficulty in dealing with the original complex mixture or which can provide information other than that provided by the original technique (e.g., electron microscopy to evaluate the effects of particle shape on the separative process).

Perhaps one of the most important features of these types of systems is their ability to provide the user with materials for other needs. Since any elution technique is to some (normally very small) degree a preparative technique, it can provide samples for further use. In 1985, for example, *Luke E. Schallinger, John E. Gray, L. Winola Wagner, Sue Knowlton,* and *Joseph J. Kirkland* used FFF to preparatively isolate plasmids from crude cellular lysates. This was possible because FFF is an elution technique, as are two of the other fractionating techniques mentioned earlier: hydrodynamic chromatography and gel permeation chromatography.

These three methods differ in many ways and excel in various ranges. If an elution technique is absolutely called for, the selection of the «best» of these three is determined largely by the properties of the sample itself. While hydrodynamic chromatography generally exhibits the lowest resolution and flexibility of the three, it has proven itself in routine use for numerous applications. While FFF generally exhibits higher flexibility, and higher resolution in certain operating ranges, than gel permeation chromatography (GPC), new developments in GPC stationary phases are closing that gap for certain samples. And although we have purposely excluded disc centrifugation by virtue of its status as a non-elution technique, it provides an excellent alternative for some samples when elution capabilities are not needed. With the increasing success of extending FFF to the analysis of particles over 1 μm, we can uncategorically say that FFF is applicable to the widest range of particle sizes. However, all of these techniques clearly complement and supplement one another; where one fails to fulfill certain needs, the other steps in to fill the void. In this context, the only conclusion that we wish to draw is that which has the most pressing implications for the applications chemist: with the increasing development of FFF, the voids left by other particle characterization methods are increasingly being filled to the extent where almost any type of macromolecular, colloidal or particulate material is analyzable. The remainder of this article will focus on the technique of field-flow fractionation.

While each of the FFF subtechniques has concomitant requirements and restrictions in terms of technical design, the fun-

damental instrumental arrangement is more or less invariable from system to system. A complete apparatus consists of the FFF *channel* itself, the *field-* or *gradient-generating components*, some type of *pumping system* to drive the carrier solution, an appropriate *detector*, chart *recorder* and *flow measuring device*, and, if desired, a *fraction collector*. The trends follow those of HPLC: FFF instruments are increasingly controlled by a *computer* which also serves for data collection and treatment.

As shown in Fig. 1, the channel is ribbonlike rather than tubular. It is cut from plastic or metal sheeting, typically 0.05 to 0.5 mm thick, to produce a long narrow «spacer» having an aspect ratio of between 50 and 200. This high aspect ratio serves to minimize zone-broadening effects caused by retarded sample transport along the spacer sides.

While the theoretical prediction of a significant increase in resolution with decreasing channel thickness would seem to dictate the use of extremely thin channels, this strategy has encountered practical limits: decreasing the channel thickness has the effect of magnifying the significance of slight surface inhomogeneities of the walls above and below the channel. Furthermore, forethought is required for fractionation of samples containing large particles; the measure of the channel thickness must be at least double that of the diameter of the largest particles passing through it.

The channel walls are constructed such that they allow transmission of the driving force («field»), and thus differ from system to system. However, even within the confines of a specific subtechnique there is often some flexibility in the selection of the wall materials or coatings. In a comparative study, *Marcia E. Hansen* and *Giddings* (1989) showed that the Teflon-coated wall of a sedimentation FFF system inhibited particle-wall interactions (and the resulting retentive perturbations) relative to uncoated stainless steel or Hastelloy C surfaces, or to polyimide-coated surfaces. In any case, the walls are placed against the two faces of the channel and clamped together to form a seal.

FFF generally places no special demands on either the pumping or detection systems. Although early work dealt almost exclusively with the use of peristaltic pumps for carrier delivery, it is now realized that the unpacked channels characteristic of FFF poorly serve to dampen pulsing flows and that the use of any pulsing pump should be avoided. However, since the open channel causes relatively low resistance to flow, almost any other type of pump which accommodates the desired range of flow rates is acceptable.

The selection of detector largely depends on the properties of the particles to be analyzed. Detectors suitable for HPLC are normally suitable for FFF as well and, as mentioned earlier, off-line detection of fractionated species is a viable alternative and can serve to verify the performance of

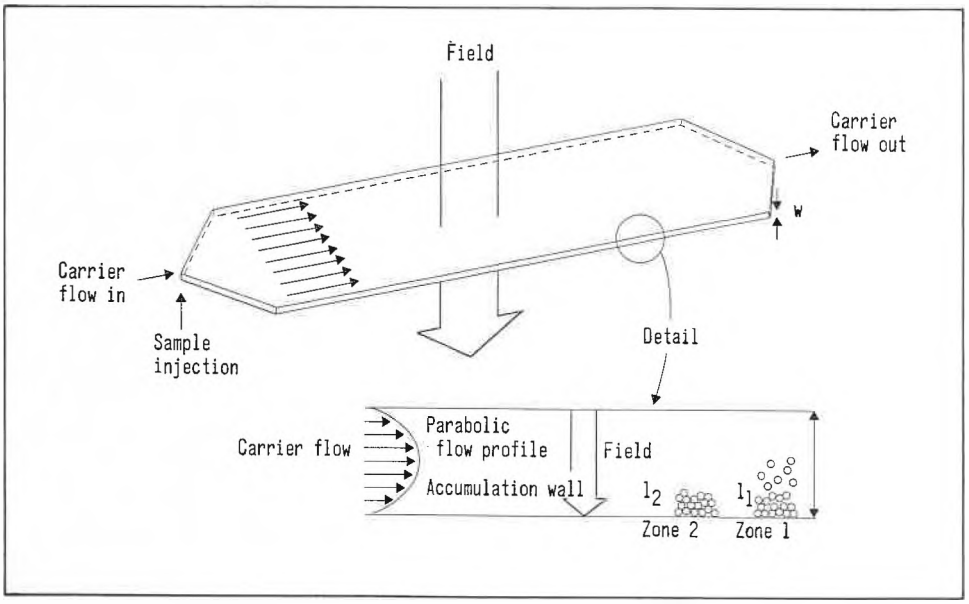


Fig. 1. Schematic view of an FFF separation channel (above) and the flow profile in such a device.

the FFF system or to gain additional information about the eluted compounds.

Sample size in FFF usually ranges from 10 to 200 µL, with a concentration of under 1%. Small sample quantities lead to more predictable retention and better separation and should be used when detection limits permit. Moderate sample overloading is manifested in higher-than-predicted retention volumes and excessive band broadening; extreme overloading results in skewed and artifact peaks (*Caldwell, Steven L. Brimhall, Yushu Gao*, and *Giddings*, 1988). During the course of a separation, however, the sample is diluted many times and detectability may be hindered. By splitting the outlet stream into two substreams, one of which contains the sample and the other of which contains only carrier (*Giddings, Gwo-Chung Lin, Caldwell*, and *Marcus N. Myers*, 1983) detectability can be enhanced and lower sample volumes become more feasible. On the other hand, samples which are too dilute may be concentrated within the channel itself (*Karl G. Wahlund* and *A. Litzen*, 1989). This is accomplished by feeding the sample continuously into the channel under influence of the field.

In 1976, *Giddings, LaRell K. Smith*, and *Myers* showed that a programmed reduction of field strength in thermal FFF could be used to enhance the speed and efficiency of the separation of a mixture of nine polystyrenes whose molecular weights varied over a wide range (see Fig. 2). In this

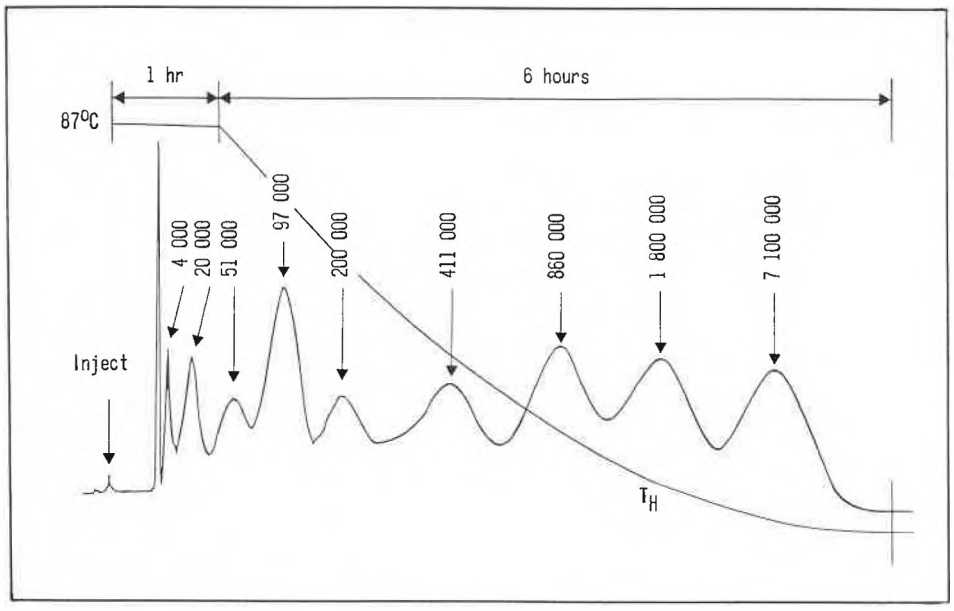


Fig. 2. Programmed thermal FFF: separation of particles with a wide range of molecular weights (with permission from J. C. Giddings, L. K. Smith, M. N. Myers, Anal. Chem. 48 (1976) 1587).

type of programming, the force acting on a particle decreases with time, and leads to a steady increase in the particle's velocity through the channel. Today, the use of computers for the control of field strength allows this parameter to be simply and accurately varied throughout the course of the run. Although most experimental work with field programming utilized an exponential decay form, recent theoretical work (*P. Stephen Williams* and *Giddings,* 1987) has generated other programming forms which may prove to be even more efficient. For whatever programming form is selected, knowledge of the dependence of field strength on time should always enable calculation of theoretical retention times for the particles of interest. Possibilities in flow programming have also been studied, but to a lesser extent (*Giddings* and *Caldwell,* 1984).

The tremendous versatility of FFF is reflected in the wide diversity of samples to which it is applicable, and stems from the numerous controllable parameters affecting resolution and separation speed. The type of field, the field strength (and how it is programmed), the carrier properties and velocity, and even the channel geometry, can all be varied in numerous ways to ensure optimal selectivity, speed, and accuracy.

Since the applied field separates on the basis of a physical property of the sample particles, i.e., size, density, diffusion coefficient, electrical charge or molecular weight, it is the distinguishing property of the particles that determine which of the FFF subtechniques will be most appropriate. The field must be chosen such that it effects the various particle populations contained in the sample sufficiently and differentially.

A large number of fields or gradients can be used to bring about separation in FFF: the use of sedimentation and shear forces (*Giddings* and *Susan L. Brantley,* 1984), thermal gradients, cross-flows, electrical (*Joe M. Davis, F. R. F. Fan,* and *A. J. Bard,* 1987), dielectrical (*Davis* and *Giddings,* 1986), and magnetic (*J. Gorse, T. C. Schunk,* and *M. F. Burke,* 1984) fields have been studied to various extents. Further extending the range of applicability are the combinations of these driving forces with various operating modes, which result from the different ways in which the sample components partition across the differential flow profiles in the channel. This partitioning may be diffusion controlled («normal FFF») or hydrodynamically controlled («steric FFF»); it may dependent upon transport coefficients («cyclical FFF») (*Seungho Lee, Myers, Ronald Beckett,* and *Giddings,* 1988); it can be regulated through the superposition of two opposing fields, resulting in the focusing of the sample to a thin layer somewhere between the walls («hyperlayer FFF») (*Giddings,* 1983), coupled with an FFF-internal chromatographic process (*Giddings,* 1989) or be dependent upon a secondary equilibration occurring within the FFF system («secondary equilibria FFF») (*Alain Berthod, Daniel W. Armstrong, Myers,* and *Giddings,* 1988). By far, the most extensively studied have been the normal and steric modes, and those will be treated more fully here.

A sample injected into an FFF channel begins as a plug in which the concentration of macromolecules is uniform over the entire channel width. Immediately thereafter, flow is interrupted for a period of time sufficient for the particles to attain their equilibrium distributions under the influence of the externally-applied field. This time period, termed «relaxation», varies according to the sample, the type and strength of the applied field, and the channel thickness, and generally ranges from a few seconds to an hour. It can be greatly reduced or eliminated by the use of inlet steam splitting (*Giddings,* 1985). During relaxation time, the field causes a driving force, F, to act on the sample mixture and cause it to move towards one wall (the «accumulation wall») of the unpacked channel. This drift velocity U can be formulated as:

$$U = F/f = F/(RT/D) \tag{1}$$

where f is the friction coefficient, R is the gas constant, T the absolute temperature, and D the diffusion coefficient of the particles or molecules. In the most common case, the normal operational mode, this process continues until a steady state is reached by which the components' accumulation at the wall is offset by their diffusion away from the area of higher concentration. This steady-state is characterized by the formation of discrete, narrow layers of particles parallel to the wall, each of which has an exponential concentration distribution with the highest concentration nearest to the wall. This concentration profile exhibits a thickness l of

$$l = D/U \tag{2}$$

which is also the mean distance of the particle from the wall. The layer thickness is most conveniently expressed as a fraction of the channel thickness w:

$$\lambda = l/w \tag{3}$$

where λ is a dimensionless retention parameter. Combination of these three equations yields

$$\lambda = RT/(Fw) \tag{4}$$

Clearly, in order for λ to be small, the applied field must be strong enough such that the energy of interaction, Fw, well exceeds the thermal energy, RT.

The laminar flow of a Newtonian fluid along any thin channel at a moderate velocity gives rise to a parabolic flow velocity profile, with the velocity approaching zero at the walls due to frictional drag. Such is the case when flow is initiated between the parallel plates of the FFF channel. The resulting differential flow amplifies the separation which has already occurred in the previous step. The discrete zones formed during the relaxation process are carried downstream towards the channel outlet at different velocities, depending upon how far each layer extends into the faster streamlines towards the center, ultimately leading to separation though difference in retention time.

As in chromatography, the retention ratio r in FFF is defined as the ratio

$$r = V^0/V_r \tag{5}$$

where V^0 is the void volume of the channel and V_r the retention volume of the species of interest. The open channels used in FFF enable the void volume to be determined either by calculation from the channel dimensions or by careful measurement of the retention time of a non-retained marker injected into the system.

Theoretical retention times may be calculated from the expression

$$r = 6\lambda\left[\coth\left(\frac{1}{2\lambda}\right) - 2\lambda\right] \tag{6}$$

For well-retained components ($\lambda < 0.1$) this equation approaches the simple, limiting form

$$r = 6\lambda \tag{7}$$

which leads to a general expression for the retention time (in diffusion-controlled FFF processes) of

$$t_r = t^0 Fw/(6RT) \tag{8}$$

Sample particles greater than about 1 μm experience a retention mechanism which deviates from that of the operational mode described above. The shift to the steric mode is characterized by a reversal in elution order; the larger the particle undergoing steric FFF, the earlier it will elute. When these large particles, whose Brownian motion is negligible, are acted upon by the field, they essentially come to rest at the wall. This tendency is opposed by the presence of hydrodynamic lift forces, which sweep the particles up and away from the wall under conditions of high velocity. Although the theory behind this retention process is not yet fully developed, it is clear that a fairly sensitive balance must be reached between the applied field and these flow-induced lift forces. If the flow rate is low compared to the field strength, particles may adsorb onto the walls and elute unpredictably or not at all. If the opposite is true and the flow rate is too high to be effectively countered by the field, the lift forces lead to extreme deteriorations in resolution. Assuming that the necessary criteria are met, initiation of flow along the channel after relaxation carries the particles downstream at rates determined by the

extent to which they protrude into the flow stream: the equilibrium distance of the particle's center of gravity from the wall will be approximately equal to the particle radius. The retention equation for this operational mode may be formulated as (*Giddings, Xiurong Chen, Wahlund,* and *Myers,* 1987)

$$t_r = t^0 w/(6\gamma r) \qquad (9)$$

where r is the particle radius and γ is a dimensionless factor approximately equal to 1.

This close proximity of the particles to the wall naturally has its drawbacks, and, in fact, it has been shown that the surface structure and properties of the accumulation wall are particularly critical to the success of separations in this mode. Nevertheless, the technique has shown enormous success for the separation of polystyrene standards.

(... to be continued)

Literature on Field-Flow Fractionation

M. Mason, W. Weaver, *Phys. Rev. 23* (1924) 412: «Settling of Small Particles in a Fluid».

W. Weaver, *Phys. Rev. 27* (1926) 499: «Duration of the Transition State in the Settling of Small Particles».

W. Weaver, *Z. Phys. 43* (1927) 296: «The Diffusion of Small Particles in a Liquid».

W. Weaver, *Z. Phys. 49* (1928) 311: «Sedimentation Period of Small Particles in a Liquid».

K. Clusius, G. Dickel, *Naturwissenschaften 26* (1938) 546: «New Process for Separation of Gas Mixtures and Isotopes».

K. Clusius, G. Dickel, *Z. Phys. Chem. B44* (1939) 397: «The Separation Tube. I. Principles of a New Method of Gas and Isotope Separation by Thermal Diffusion».
K. Clusius, G. Dickel, *Z. Phys. Chem. B44* (1939) 451: «The Separation Tube. II. Separation of Chlorine Isotopes».
K. Clusius, G. Dickel, *Naturwissenschaften 27* (1939) 148: «The Separation Tube Process for Liquids».
K. Clusius, G. Dickel, *Naturwissenschaften 27* (1939) 487: «Isolation of the Light Chlorine Isotope of Atomic Weight 34.979 in a Separating Tube».

K. Clusius, G. Dickel, *Naturwissenschaften 28* (1940) 711: «Separation of a Mixture of ^{84}Kr and ^{86}Kr from Normal Krypton in a Separation Tube».
T. Svedberg, K.O. Pederson (Ed.): *The Ultracentrifuge*, Clarendon Press, Oxford (1940).

N. Gralén, T. Svedberg, *Naturwissenschaften 29* (1941) 270: «Convective Enrichment of Dissolved Materials».
K. Clusius, G. Dickel, *Naturwissenschaften 29* (1941) 560: «Preparation of Pure ^{86}Kr in the Separation Tube».
K. Clusius, G. Dickel, *Z. Phys. Chem. B48* (1941) 50: «The Separation Tube. III. Preparation of 2.5 Liter Quantities of Pure Isotopes ^{22}Ne and ^{20}Ne Each».
K. Clusius, H. Kowalski, *Z. Elektrochem. 47* (1941) 819: «The Separation of Molecules of Equal Masses in a (Diffusion) Tube».

K. Clusius, G. Dickel, *Z. Phys. Chem. B52* (1942) 348: «The Separation Tube. IV. Preparation of the Isotopes ^{84}Kr and ^{86}Kr».

K. Clusius, G. Dickel, *Z. Phys. Chem. 193* (1944) 274: «The Separation Tube. V. Preparation of ^{18}O».

K. Clusius, E. Becker, *Z. Naturforsch. A2* (1947) 154: «The Separation Tube. VI. Isolation of the Mixed Molecule ^{14}N^{15}N».

K. Clusius, *Helv. Phys. Acta 22* (1949) 473: «The Separation Tube. VII. Enrichment of the Heavy Xenon Isotope. Remarks on the Separation of Polycomponent Mixtures».

K. Clusius, G. Dickel, *Helv. Phys. Acta 23* (1950) 103: «The Separation Tube. VIII. Enrichment of ^{13}C in Methane».
K. Clusius, *Helv. Chim. Acta 33* (1950): «The Separation Tube. IX. Preparation of Pure Heavy Nitrogen».

E. Schumacher, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 949: «The Separation Tube. X. Theory of the Quantitative Separation of Gas Mixtures».
E. Schumacher, K. Clusius, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 961: «The Separation Tube. XI. Quantitative Separation of Polycomponent Mixtures with an Auxiliary Gas (Separation of Krypton and Xenon with Silicon Tetrafluoride)».
K. Clusius, E. Schumacher, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 969: «The Separation Tube. XII. Preparation of the Pure ^{36}Ar and Enrichment of ^{38}Ar to 90% with an Auxiliary Gas in the System CO_2/H_2».

K. Clusius, H.H. Bühler, *Z. Naturforsch. A9* (1954) 775: «The Separation Tube. XIII. Preparation of the Heavy Carbon Isotope ^{13}C in Pure State».

J.C. Giddings, S.L. Seager, *J. Chem. Phys. 33* (1960) 1579: «Rapid Separation of Gaseous Diffusion Coefficients by Means of Gas Chromatography Apparatus».

J.C. Giddings, S.L. Seager, *J. Chem. Phys. 35* (1961) 2242: «Rapid Diffusional Analysis by Chromatographic Methods».

J.C. Giddings, S.L. Seager, *Ind. Eng. Chem. Fundam. 1* (1962) 277: «Method for Rapid Determination of Diffusion Coefficients – Theory and Application».

J.C. Giddings, *Dynamics of Chromatography*, Vol. *1*, Part 1, Marcel Dekker, New York (1965).

J.C. Giddings, *Sep. Sci. 1* (1966) 123: «New Separation Concept Based on a Coupling of Concentration and Flow Nonuniformities».

J.C. Giddings, *J. Gas Chromatogr. 5* (1967) 413: «Theoretical Basis of Macromolecular Chromatography».
G.H. Thompson, M.N. Myers, J.C. Giddings, *Sep. Sci. 2* (1967) 797: «Observation of a Field-Flow Fractionation Effect with Polystyrene Samples».
H.C. Berg, E.M. Purcell, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 58* (1967) 862: «A Method for Separating According to Mass a Mixture of Macromolecules or Small Particles Suspended in a Fluid. I. Theory».
H.C. Berg, E.M. Purcell, W.W. Stewart, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 58* (1967) 1286: «A Method for Separating According to Mass a Mixture of Macromolecules or Small Particles Suspended in a Fluid. II. Experiments in a Gravitational Field».
H.C. Berg, E.M. Purcell, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 58* (1967) 1821: «A Method for Separating According to Mass a Mixture of Macromolecules or Small Particles Suspended in a Fluid. III. Experiments in a Centrifugal Field».

J.C. Giddings, *J. Chem. Phys. 49* (1968) 81: «Nonequilibrium Theory of Field-Flow Fractionation».

G.H. Thompson, M.N. Myers, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 41* (1969) 1219: «Thermal Field-Flow Fractionation of Polystyrene Samples».
G.H. Thompson, *Diss. Abstr. Int. B30* (1969) 2059: «Thermal Field-Flow Fractionation of Polystyrene».

M.E. Hovingh, G.H. Thompson, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 42* (1970) 195: «Column Parameters in Thermal Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, M.E. Hovingh, G.H. Thompson, *J. Phys. Chem. 74* (1970) 4291: «Measurement of Thermal Diffusion Factors by Thermal Field-Flow Fractionation».

J.C. Giddings, K. Dahlgren, *Sep. Sci. 6* (1971) 345: «Resolution and Peak Capacity in Equilibrium. Gradient Methods of Separation».

K.D. Caldwell, L.F. Kesner, M.N. Myers, J.C. Giddings, *Science 176* (1972) 296: «Electrical Field-Flow Fractionation of Proteins».

J.C. Giddings, *Sep. Sci. 8* (1973) 567: «Parameters for Optimum Separations in Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, *J. Chem. Educ. 50* (1973) 667: «Conceptual Basis for Field-Flow Fractionation».
E. Grushka, K.D. Caldwell, M.N. Myers, J.C. Giddings, *Sep. Purif. Methods 2* (1973) 127: «Field-Flow Fractionation».

J.C. Giddings, F.J.F. Yang, M.N. Myers, *Anal. Chem. 46* (1974) 1917: «Sedimentation Field-Flow Fractionation».
F.J.F. Yang, M.N. Myers, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 46* (1974) 1924: «Programmed Sedimentation Field-Flow Fractionation».
H.L. Lee, J.F.G. Reis, J. Dohner, E.N. Lightfoot, *AIChE J. 20* (1974) 776: «Single Phase Chromatography. Solute Retardation by Ultrafiltration and Electrophoresis».
M.N. Myers, K.D. Caldwell, J.C. Giddings, *Sep. Sci. 9* (1974) 47: «Retention in Thermal Field-Flow Fractionation».
F.J.F. Yang, *Diss. Abstr. Int. B34* (1974) 5410: «Sedimentation Field-Flow Fractionation».
L.F. Kesner, *Diss. Abstr. Int. B35* (1974) 2685: «Electrical Field-Flow Fractionation».

J.C. Giddings, Y.H. Yoon, M.N. Myers, *Anal. Chem. 47* (1975) 126: «Evaluation and Comparison of Gel Permeation Chromatography and Thermal Field-Flow Fractionation for Polymer Separations».
J.C. Giddings, L.K. Smith, M.N. Myers, *Anal. Chem. 47* (1975) 2389: «Thermal Field-Flow Fractionation: Extension to Lower Molecular Weight Separations by Increasing the Liquid Temperature Range Using a Pressurized System».
E. Schumacher, *Chimia 29* (1975) 441: «Preparation of > 99.997% Argon-38 for Potassium-40-Argon-40 Dating».
J.C. Giddings, F.J.F. Yang, M.N. Myers, *Sep. Sci. 10* (1975) 133: «Application of Sedimentation Field-Flow Fractionation to Biological Particles. Molecular Weight and Separation».
J.C. Giddings, Y.H. Yoon, K.D. Caldwell, M.N. Myers, M.E. Hovingh, *Sep. Sci. 10* (1975) 447: «Nonequilibrium Plate Height for Field-Flow Fractionation in Ideal Parallel Plate Columns».
E.A. Collins, J.A. Davidson, C.A.J. Daniels, *J. Paint Technol. 47* (1975) 35: «The Measurement of Particle Size and Particle Size Distribution and Their Effect on Rheology».

J.C. Giddings, F.J.F. Yang, M.N. Myers, *Anal. Chem. 48* (1976) 1126: «Theoretical and Experimental Characterization of Flow Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, L.K. Smith, M.N. Myers, *Anal. Chem. 48* (1976) 1587: «Programmed Thermal Field-Flow Fractionation».
L.F. Kesner, K.D. Caldwell, M.N. Myers, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 48* (1976) 1834: «Performance Characteristics of Electrical Field-Flow Fractionation in a Flexible Membrane Channel».
J.C. Giddings, *J. Chromatogr. 125* (1976) 3: «Field-Flow Fractionation. Extending the Molecular Weight Range of Liquid Chromatography to One Trillion (10^{12})».
J.F.G. Reis, E.N. Lightfoot, *AIChE J. 22* (1976) 779: «Electropolarization Chromatography».
H.L. Lee, E.N. Lightfoot, *Sep. Sci. 11* (1976) 417: «Preliminary Report on Ultrafiltration-Induced Polarization Chromatography – An Analog of Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, G.-C. Lin, M.N. Myers, *Sep. Sci. 11* (1976) 553: «Electrical Field-Flow Fractionation in a Rigid Membrane Channel».
J.C. Giddings, J.F. Frank, M.N. Myers, *Science 193* (1976) 1244: «Flow Field-Flow Fractionation: A Versatile New Separation Method».
J.C. Giddings, K.D. Caldwell, M.N. Myers, *Macromolecules 9* (1976) 106: «Thermal Diffusion of Polystyrene in Eight Solvents by an Improved Thermal Field-Flow Fractionation Methodology».

(... to be continued)

Report on Biotechnology in Switzerland

During the last ten years Switzerland has gradually developed a network of academic and other bodies for promoting biotechnology on industrial, academic, and educational levels. Both Federal Institutes of Technology in Zürich and in Lausanne have established biotechnology curricula. There is still a substantial demand for trainees which cannot be met by graduates by the Swiss schools.

A number of scientific bodies try to promote biotechnology research and development (R&D), transfer of technologies from academia to industry. Grants for studentships and for the organization of meetings are distributed by the Swiss Academy of Engineering Sciences (SATW) founded several years ago. SKB (Swiss Coordination Committee for Biotechnology) as a member of SATW is coordinating biotechnology matters on behalf of SATW.

SKB supports the development of biotechnology in Switzerland. Its major task is to coordinate the activity of biotechnology-related scientific associations in this country like SGM (Swiss Society of Microbiology) and SGLWT (Swiss Society of Food Science and Technology) both being members of the European Federation of Biotechnology (EFB). Also FVC (Fachgruppe für Chemie-Ingenieur-Technik) is active in biotechnology covering primarily its engineering aspects. SKB has organized or sponsored several meetings like «Redesigning the Molecules of Life» (Interlaken, May 1988). Swiss-Japanese «New Frontiers in Biotechnology» (Interlaken, July 1988), «Biotechnology» as a part of the Fall-Meeting of SATW (September 1988), and last but not least the EFB-Review encounter at Interlaken last September.

R&D activities in Switzerland are substantially supported by KWF (Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung), a Federal Agency allocating matching grants in collaboration with the industries. The commission has been most successful in promotion of hardware and process developments.

The high demand for skilled manpower in bioindustries has motivated two Engineering Schools to launch curricula in biotechnology. Thereby HTL (Höhere Technische Lehranstalt) Winterthur concentrates on biochemical engineering and microbiology including genetic engineering. HTL Sitten (Wallis) will give more emphasis on food engineering.

SKBS (Interdisziplinäre Schweizerische Kommission für Biologische Sicherheit in Forschung und Technik) is responsible for scientific and technical aspects in biotechnology. It coordinates the related activities and acts as a consultant of the Governments on Federal and Cantonal level. It also reviews the industrial bio-research/production and is consulting the managements of industrial enterprises on request. Under the current political pressure the Federal Government is preparing legalistic issues for controlling research and industrial, medical or agricultural applications of biotechnology.

Industrial investigations in biotechnology are not very shaking but growth in earnings is substantial. The three big chemical companies in Basel – Ciba-Geigy, Sandoz, Hoffmann-La Roche – are most interested in biotechnology research and are owners of bio-production plants although those are located abroad.

Hardware producers are numerous in Switzerland and are strongly competing one with another in a steadily growing market. So far they were also successful on markets abroad but are facing increasing difficulties in maintaining satisfying earnings. Bideco, Volketswil, a subsidiary of Motor Columbus, Baden, started activities in bioplant engineering last year.

The Public Sector is confronted with severe environmental problems, like air pollution, removal of sludge from effluent treatment plants, and disposal of solid wastes. R&D activities for improvement and introduction of new technologies are going on. Bioengineering methods however, are less involved and more efforts have certainly to be developed in the future. As pure and applied research in Switzerland are nearly exclusively supported by personal grants giving priority to basic research, complex programs are more difficult to implement. Transfer of new technologies to industry is limited in particular and would deserve more support. Switzerland is one of the few countries which has no nationwide planning in biotechnology R&D. Nevertheless, there is growing awareness of the problems and federal administration is currently reorganized for improving the efficiency in research planning and promotion.

This is especially important in view of the growing research potential of the EC member countries. Switzerland has successfully been collaborating in the past with the EC mostly in the frame of COST programs. However, full integration in the relevant programs of Brussels is not possible at present or substantially restricted.

Armin Fiechter

(This report was first published in BTF – *Biotech-Forum 6* (1989) 219)

Professor Armin Fiechter zum 65. Geburtstag

Prof. Dr. *Armin Fiechter*, Leiter des Instituts für Biotechnologie der ETH Zürich und ordentlicher Professor für Biotechnologie, feierte am 5. Oktober 1989 seinen 65. Geburtstag. Dies gibt Gelegenheit, die Bedeutung von *Armin Fiechter* für die Biotechnologie in der Schweiz zu würdigen.

Während bis in die dreissiger Jahre Mikroorganismen vor allem in den traditionellen gewerblichen Prozessen wie Wein- und Bierherstellung eingesetzt wurden, brach mit der Entdeckung und der anschliessenden Produktion der Antibiotika eine neue Aera in der Verwendung von Mikroben an. Gleichzeitig setzte eine stürmische Entwicklung der Biologie ein. Mikroorganismen wurden als ideale Objekte für das Studium der grundlegenden Lebensprozesse erkannt. Sie haben zur raschen und fruchtbaren Entfaltung der Molekularbiologie beigetragen, die ihrerseits wieder neue Möglichkeiten für die Nutzung von Mikroorganismen eröffnet hat. Der Jubilar hat diese Entwicklung frühzeitig erkannt und stets die technische Verwendung biologischer Systeme vorangetrieben. Die sich immer stärker abzeichnenden Aussichten der molekularen Genetik, der Einbezug von pflanzlichen und tierischen Zellen in die biotechnologische Forschung und der Fortschritt in der Chemie hochmolekularer Verbindungen haben die frühen Erwartungen der technischen Anwendbarkeit biologischer Systeme erfüllt, ja übertroffen. Es ist ein massgebliches Verdienst *Fiechter*s, dass sich die Biotechnologie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule etabliert hat.

Armin Fiechter kam 1946 nach Zürich, um an der ETH Agronomie zu studieren. Er promovierte 1954 bei Professor *T. Wiken* am damaligen Institut für Bakteriologie und Gärungsbiologie der ETH mit einer Arbeit über Wachstum, Atmung und Gärung der Kulturweinhefe Polymorphus II. In den folgenden Jahren arbeitete Dr. *Fiechter* an der Mikrobiologieabteilung der Eidgenössischen Forschungsanstalt in Wädenswil. Hier begann er seine grundlegenden Arbeiten über die metabolische Regulation in Hefen, aus welchen neue Erkenntnisse über den Effekt von Glucose und Sauerstoff resultierten. Neben den rein biologischen Aspekten interes-

sierten ihn stets auch die technischen Belange. In dieser Zeit gelangte er zur Überzeugung, dass biologische Forschung nur in gut definierter Umgebung und unter kontrollierten Bedingungen adäquat betrieben werden kann. Dies führte zur Entwicklung neuer Kultivationsgefässe, den Bioreaktoren, und zur Anwendung neuartiger Kultivationsmethoden, der kontinuierlichen Kultur. Auf diesem Gebiet hat *Fiechter* Pionierarbeit geleistet.

1959 kehrte *Fiechter* als Oberassistent an das Mikrobiologische Institut der ETH Zürich zurück. In Lehre und Forschung widmete er sich ganz der technischen Mikrobiologie. Bei Auslandsaufenthalten (Stockholm 1962 und Prag 1964) erwarb er sich vertieftes Wissen auf dem Gebiet der technischen Anwendung biologischer Systeme, denn die Propagation der neuen Disziplin bedingte eine solide Kenntnis des Gebiets und fundierte Vorstellungen über Zielsetzungen und deren Realisierbarkeit.

1966 habilitierte sich *Armin Fiechter* für das Fach Technische Mikrobiologie an der ETH Zürich und wurde 1969 zum ausserordentlichen Professor für Mikrobiologie gewählt. Nach einem weiteren Auslandsaufenthalt (Madison, Wisconsin, 1970/71) erfolgte 1972 die Ernennung zum Ordinarius für dasselbe Gebiet.

Parallel zur Entfaltung der Biotechnologie an der ETH, die von Prof. *Fiechter* geprägt wurde, war weltweit eine Zunahme der Bedeutung biotechnologischer Verfahren zu beobachten. Durch die raschen Fortschritte der molekularen Genetik vervielfachten sich die Möglichkeiten für die Anwendung biologischer Systeme. Diese Aussichten blieben nicht ohne Wirkung auf die Hochschule. Es wurde klar, dass für das sich rasch entwickelnde Gebiet die nötige Förderung bewerkstelligt werden musste. Bis 1977 konnte *Fiechter* seine Aktivitäten in technischer Mikrobiologie im Rahmen des Mikrobiologischen Instituts der ETH Zürich ausüben. In jenem Jahr wurde dann ein selbständiger Lehrstuhl für dieses Gebiet eingerichtet, und 1982 kam es zur Gründung des Biotechnologischen Instituts, dessen Vorsteher *Fiechter* wurde.

Hervorragende Verdienste hat sich der Leiter des Instituts für Biotechnologie an der ETH Zürich um die Ausbildung erworben. Während Jahren hat er sich bemüht, die Grundlagen der technischen Verwendung biologischer Systeme zu vermitteln. Für das noch junge Lehrgebiet musste erst ein Berufsbild entworfen werden, was bedeutete, dass sehr verschiedenartige Disziplinen – Mikrobiologie, Molekularbiologie, Chemie, Biochemie, Verfahrenstechnik – in einem Studienplan vereinigt werden mussten. Die Vorstellungen *Fiechter*s wurden 1983 mit der Studienrichtung «Biotechnologie» an der Abteilung für Naturwissenschaften verwirklicht. Dass die neue Studienrichtung zu einem vollen Erfolg geworden ist, lässt sich schon an der eindrücklichen Anzahl Dissertationen ablesen: Bis heute haben über fünfzig Studentinnen und Studenten bei Prof. *Fiechter* promoviert, und weitere zwanzig Dissertationen sind gegenwärtig noch in Bearbeitung.

Armin Fiechter hat sich auch international vielfach für die Belange der Biotechnologie engagiert und schon früh eine europäische Zusammenarbeit angestrebt. 1978 kam es anlässlich des Ersten Europäischen Biotechnologiekongresses zur Gründung der European Federation of Biotechnology (EFB). In der Föderation wird eine enge Zusammenarbeit von Fachleuten aus Wissenschaft und Industrie gefördert.

Zahlreiche Publikationen – mehr als 400 – belegen das rege wissenschaftliche Interesse *Fiechter*s. Schwerpunkte sind zum einen Arbeiten über die Biologie von Mikroorganismen und zum anderen Beiträge zur technischen Verwendung biologischer Systeme. Hervorzuheben sind seine Arbeiten über die metabolische Regulation in Hefe und die Beiträge, welche im Rahmen dieser Forschungstätigkeiten zur Verbesserung der kontinuierlichen Kultur geleistet wurden. *Fiechter* hat die technische Entwicklung massgebend gefördert. Diese Entwicklung hat das Verständnis für biologische Systeme bedeutend erweitert und dadurch die Nutzbarmachung entscheidend beeinflusst.

Armin Fiechter hat sich schon frühzeitig für ein Publikationsforum für Übersichten auf dem Gebiete der Bioverfahrenstechnik stark gemacht: die attraktive Buchreihe «Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology», für deren Herausgabe der Jubilar verantwortlich zeichnet, ist ein Zeugnis dieser Anstrengungen. Im Jahre 1984 wurde das «Journal of Biotechnology» gegründet. Nicht von ungefähr war *Fiechter* der Promotor dieser Zeitschrift, die sich einer immer grösseren Beliebtheit erfreut, und deren Hauptredaktor er ist.

Wer *Armin Fiechter* kennt, schätzt seine Offenheit für neue Entwicklungen und Ideen und seinen grossen Einsatz für die Belange des Instituts. Seine Kompetenz als Institutsleiter gründet primär auf Fachwissen, reicher Erfahrung und unermüdlicher Arbeit, ebensosehr aber auch auf seiner Fairness, Güte und grossem Verständnis für den Mitmenschen. Noch ist ihm der wohlverdiente Ruhestand nicht vergönnt; stets besorgt um «sein» Institut hat er sich bereit erklärt, dessen Leitung weiterzuführen, bis die Nachfolge geregelt ist.

Wir danken ihm für das Geschaffene und wünschen ihm und seiner Frau alles Gute für die kommenden Jahre.

Jakob Reiser
Othmar Käppeli

Personalia

Geburtstage

Bernhard Bieri, Dr. phil. II, Muri, Mitglied des SChV, feiert am 17.11.89 den 70. Geburtstag.

Gerd Greber, Dr. Dipl.-Ing., Professor für Makromolekulare Chemie an der Technischen Universität Wien, Mitglied des SChV, feiert am 03.12.89 den 65. Geburtstag.

Marion-Eugenie Goldhagen, Dipl. Chem., Küsnacht, Mitglied des SChV, feiert am 21.11.89 den 60. Geburtstag.

Alfred Oetiker, Dr. Ing. Chem., Fribourg, Mitglied des SChV, feiert am 18.11.89 den 70. Geburtstag.

Erhard Stutz, Dr., Prof. für Biochemie an der Université de Neuchâtel, feiert am 28.11.89 den 60. Geburtstag.

Karl Zimmermann, Dr. sc. techn., Birsfelden, Mitglied des SChV, feiert am 22.11.89 den 65. Geburtstag.

Heinrich Zollinger, Dr. Ing. Chem., Dr. h.c., em. Prof. für Textil- und Farbstoffchemie an der ETH Zürich, Mitglied des SChV, feiert am 29.11.89 den 70. Geburtstag.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SChV)

Neue Mitglieder

Nickl Julius, Dipl. Chem. (Universität München), Doktorand ETH Zürich, Hofstrasse 124, 8044 Zürich.

Rich Hans Walter, Dr. sc. nat. (ETH Zürich), Luegislandstrasse 239, 8051 Zürich.

Scheuermann Theo, Chemiker HTL (IBB Muttenz), Kirchweg 12, 4102 Binningen.

Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

O-Ringe

O-Ringe, auch Runddichtringe genannt, sind endlos formvulkanisierte Dichtringe mit einem kreisförmigen Querschnitt. Sie gehören zu den meistverwendeten Dichtelementen und werden seit Jahrzehnten in allen Bereichen der Industrie eingesetzt. Aufgrund des kostengünstigen Herstellungsverfahrens und der einfachen Handhabung stellt der O-Ring die leistungsfähigste und wirtschaftlichste Lösung vieler Dichtprobleme dar.

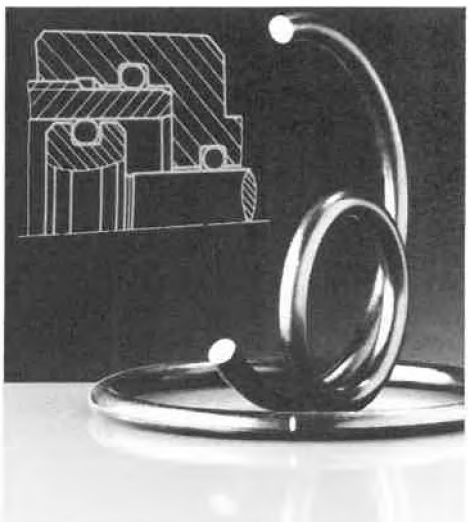
Durch die zahlreichen heute zur Verfügung stehenden Elastomer-Werkstoffe lässt sich nahezu jedes Medium unter Beachtung der thermischen Einsatzgrenzen mit einem O-Ring abdichten. Die bekanntesten Elastomere sind: Nitrilkautschuk (NBR), Ethylen-Propylen, Siliconkautschuk, Fluorkautschuk etc. Zu den neueren Qualitäten zählen: Kalrez, Aflas und Therban, die sich durch eine hohe thermische und chemische Beständigkeit auszeichnen.

O-Ringe können in fast allen Abmessungen gefertigt werden. Die gängigen Abmessungen sind teilweise genormt, ebenso sind verschiedene Prüfvorschriften, zulässige Form- und Oberflächenabweichungen, Einbauvorschriften, festgelegt. O-Ring-Normen: Amerikanische Norm AS 568 A (Zollabemssungen); deutsche Normen (metrische Abmessungen) neu DIN 3771 und ISO 3601; französische, schwedische und japanische O-Ring-Normen.

Die letzten Jahrzehnte haben uns mehr technische Neuerungen gebracht als die beiden Jahrhunderte davor. Der Ruf nach Sicherheit hat sich verstärkt, der Bau von grösseren, leistungsstärkeren Maschinen und Anlagen hat die Dichtungsindustrie gezwungen, neue Dichtsysteme zu entwickeln und bessere Werkstoffe einzusetzen, um den strengen Anforderungen zu entsprechen. Die neue Broschüre von Rubeli, Guigoz «Unsere Dichtungen in der Praxis» zeigt 32 verschiedene Einsatzbeispiele zufriedener Kunden.

► Rubeli, Guigoz SA, Chemin du Croset 9, CH–1024 Ecublens, Tel.: (021) 691 09 91, Telefax: (021) 691 09 96.

Leserdienst 51



Kreiselpumpen mit ungekühlter Gleitringdichtung für Heisswasser bis 230 °C

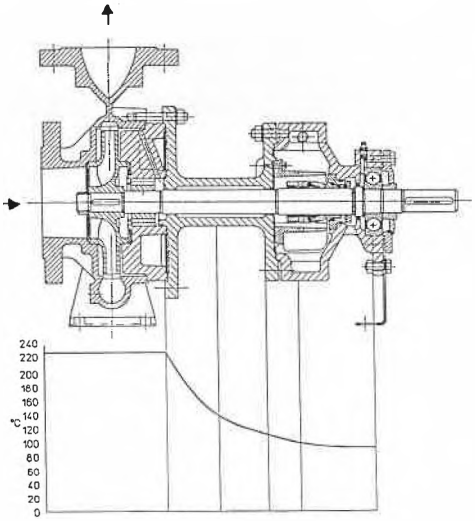
Heisswasser wird in nahezu allen Bereichen von Industrie und Gewerbe verwendet. Als Medium dient es der Zu- und Abfuhr von Wärme. Viele Betreiber von indirekt beheizten Anlagen und Vorrichtungen geben Heisswasser den Vorzug gegenüber Wärmeträgerölen aufgrund der geringeren Umweltbelastung. Die Umwälzung des Heisswassers erfordert speziell auf diesen Anwendungsfall zugeschnittene Pumpen.

Im Temperaturbereich 140–230 °C, also dem Arbeitsbereich von Hochdruck-Heisswassererzeugern, ist das «Heisswasser» in den meisten Fällen ein aufbereitetes Wasser (pH 8–10), um Steinbildung und Korrosion zu verhindern.

Herkömmliche einstufige Heisswasserpumpen basieren vorwiegend auf Normpumpen nach DIN 24255 und DIN 24256. Durch Modifikation im Dichtungsbereich wird versucht, die Pumpe dem Einsatzzweck anzupassen.

Bei der Entwicklung der neuen *Heisswasserpumpe ZENB* (vgl. Schnittbild) wurden folgende Anforderungen gestellt:

- Pumpe nach DIN 24256;
- Nenndruck PN 40;
- Einhaltung gültiger Normen und Richtlinien (z. B. DIN ISO 5199);
- zähe Werkstoffe;
- Wellendichtung mit ungekühlter Gleitringdichtung;
- Verbesserung des MTBF-Werts (maintenance time between failure);
- max. Temperatur 230 °C.



Durch die Verlegung der Wellendichtung an das kalte Ende der Pumpe, bei gleichzeitiger Druckaufprägung und Eigenspülung mit Gasabscheidung, ist es gelungen, den MTBF-Wert von Heisswasserpumpen entscheidend zu erhöhen. Als nächster Schritt wird die Übertragung dieses Prinzips auf mehrstufige Pumpen sowie Blockpumpen angestrebt.

Bei höchsten Forderungen an die Dichtigkeit der Pumpe boten sich als Alternative Pumpen ohne Wellendichtung an. Solche Pumpen sind sowohl in der Bauart Magnetantrieb als auch in der Bauart Spaltrohrmotorpumpe verfügbar.

► Pumpenbau Schaffhausen AG, Schweizersbildstrasse 25, CH–8200 Schaffhausen, Tel.: (053) 33021.

Leserdienst 52

Hochwertige Pulvermischung mit Flüssigeinspritzung

Granulierte Pulver, die von Sprühtrocknern, Granulatoren etc. kommen, müssen bei der Mischung mit Wirkstoffen und Zusatzkomponenten äusserst sorgfältig behandelt werden. Die Granulatstruktur sollte nicht zerstört werden. Die Erzeugung von Abrieb und Staub beim Mischen ist unerwünscht. Gleichzeitig muss oft ein Wirkstoff in flüssiger Form zugesprüht werden, der ohne Knollenbildung gleichmässig zu verteilen ist, durch Verbindung mit den einzelnen Partikeln.

Der Gericke-Mehrstromfluidmischer löst diese Aufgaben in hervorragender Weise. Durch das Zusammenwirken von zwei sich kämmenden Mischrotoren wird eine sehr homogene Mischung, auch bei geringen Umlaufgeschwindigkeiten, erreicht. Dadurch werden die abriebempfindlichen granulierten Pulver nicht zerstört. Die Wirkstoffeinspritzung erfolgt (siehe Bild) in der Mitte zwischen den beiden Mischrotoren. Dort wird ein Fluidbett erzeugt. Ohne Kontakt mit den Mischrotoren wird der Flüssigwirkstoff mit den Feststoffpartikeln vereinigt. Ein optimales Endprodukt wird erzielt.

Für gewisse Produkte kann jedoch zusätzlich durch einen angebauten Knollenauflöser eine Zerkleinerung von Agglomerationen stattfinden, sofern dies erwünscht und notwendig ist. Der somit sehr universelle Mehrstromfluidmischer ist in Hygieneausführung gebaut. Leichte Reinigung – trocken oder nass – gestattet den raschen Wechsel von verschiedenen Aromen und Wirkstoffen. Die Beschickung erfolgt über eine Handaufgäbe und durch mit einem Hebezeug aufgesetzten Zwischenbehälter. Auch die Aufschüttungsteile sind für leichte Reinigung mit wenigen Handgriffen zerlegbar. Die gegenüber anderen Mischverfahren verbesserte Produktqualität des gemischten Produktes wurde im Betrieb nachgewiesen.

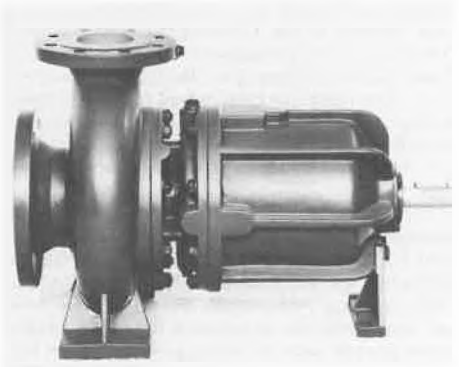
► Gericke AG, CH–8105 Regensdorf, Tel.: (01) 840 27 11, Telefax: (01) 841 10 73.

Leserdienst 53

Dichtungslose Chemienormpumpe mit Permanentmagnetantrieb

Zur Förderung von Medien, bei denen aus Gründen der Umweltbelastung keine Leckagen vorkommen dürfen (bei giftigen, explosiven und allgemein gefährlichen Produkten), wurde eine Chemienormpumpen-Reihe mit integrierter Magnetkupplung entwickelt, lieferbar in den Werkstoffen GGG, GS-C, 1.4408, Hastelloy. Maximale Fördermenge 7000 L/min, zu übertragende Leistung maximal 100 kW bei 2900 Upm. Mit einer speziellen Wärmeträgerausführung sind Betriebstemperaturen bis 400 °C möglich, für Produkte mit niederen Stockpunkten steht eine vollbeheizte Ausführung zur Verfügung.

Chemienormpumpen mit integrierter Magnetkupplung bieten gegenüber herkömmlichen Konstruktionen den Vorteil, dass das Fördermedium durch den Spalttopf hermetisch dicht gegen die Atmosphäre abgeschlossen und keine Wellendurchführung vorhanden



ist. Die produktberührte, pumpenseitige Gleitlagerung ist in verschleissfester Ausführung aus gesintertem Siliciumcarbid lieferbar, so dass auch bei Förderung abrasiver Medien höchste Standzeiten erreicht werden. Zur Verbesserung der Betriebssicherheit sind Einrichtungen für Überwachung von Magnettemperatur und Lagerung vorgesehen.

Im Gegensatz zu Spaltrohrmotorpumpen gelten Kreiselpumpen mit Magnetkupplung nicht als elektrische Betriebsmittel und unterliegen auch im Ex-Bereich nicht den Auflagen der SEV. Es können alle standardmässigen Motoren in allen elektrischen Schutzarten eingesetzt werden.

► SAWA Pumpentechnik AG, CH–9205 Waldkirch, Tel.: (071) 98 12 55/98 10 77, Telefax (071) 98 12 87.

Leserdienst 54

Relative Feuchte und Temperatur: Stichprobenmessungen waren nie leichter

Das Gerät HM 34 ist sehr leicht anzuwenden: An seinen vier Funktionstasten wird es ein- oder ausgeschaltet und die Displays für relative Feuchte (RH) oder Temperatur (TEMP) ausgewählt. Die HOLD-Funktion hält den Messwert fest, so dass man ihn in Ruhe ablesen und aufzeichnen kann. Die Messung selbst nimmt nur einige Sekunden in Anspruch. Die automatische POWER-OFF-Funktion verhindert dass das Gerät versehentlich angeschaltet bleibt und die Batterie sich entlädt. Das Gerät schaltet sich 3 Minuten nach der letzten Messtätigkeit selbsttätig aus. Das Messgerät HM 34 ist mit Temperaturskalen in Celsius oder Fahrenheit erhältlich.

► KELAG – Künzli Elektronik AG, Ringstrasse 5, CH–8603 Schwerzenbach, Tel.: (01) 825 02 02.

Leserdienst 55

Salvis bei ABS in guten Händen

Der führende Schweizer Anbieter von Laboratoriumstechnik und das grösste Verbriebsunternehmen der Branche arbeiten jetzt zusammen: die Salvis AG betraute die ABS Auer Bittmann Soulié AG exklusiv mit dem Vertrieb ihres gesamten Laborprogramms in der Schweiz. ABS verfügt mit Basel, Dietikon und Genève über drei ideale Standorte sowie über eine sehr gute Aussendienst-Organisation, die eine umfassende Abdeckung des Schweizer Labormarkts garantiert. Bestehende Salvis-Kunden werden weiterhin gut versorgt sein, denn ABS bietet durch sein Produktmanager-System kompetente, anwendungsbezogene Beratung. Salvis erhofft sich durch diese Partnerschaft vor allem eine deutliche Ausweitung ihrer Kundenbasis. Die Voraussetzungen dafür scheinen jetzt gegeben, zumal die Einführung eines interessanten Salvis-Produkts im Verlauf dieses Jahres bevorsteht. Hochwertige Salvis-Produkte stellen auch die besondere Attraktion dieser Partnerschaft für ABS dar, denn man will sein Sortiment nach oben weiterentwickeln.

► Salvis AG, Labortechnologie, CH–6015 Reussbühl, Tel.: (041) 59 81 11; ABS – Auer Bittmann Soulié AG, CH–8953 Dietikon, Tel.: (01) 741 14 44.

Leserdienst 56

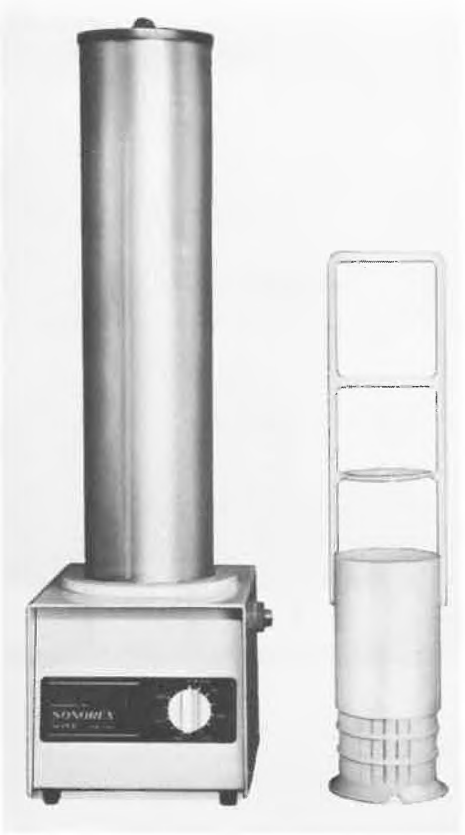
Ein Ionenchromatographie-System für die Routine

Das HPLC-Geräte-System *LiChroGraph®* von Merck wurde jetzt um den Leitfähigkeitsdetektor L-3720 erweitert. Er bildet zusammen mit anderen Modulen dieser Baureihe (HPLC-Pumpe L-6000, Säulenthermostat T-6300 und Chromato-Integrator D-2500) und dem *Polyspher®*-Säulenpaket ein komplettes, leistungsfähiges, routinegeeignetes und äusserst kompaktes System für die Ionenchromatographie.

Die Konstruktion des Detektors L-3720 berücksichtigt neueste Erkenntnisse und Entwicklungen. Die ausserhalb des Detektors befindliche Durchflusszelle enthält ein Vier-Elektroden-Messsystem bei 0.8 µL Zellvolumen. Dies erlaubt den Einbau direkt in den Säulenthermostaten am Säulenausgang, wodurch alle die Detektion störenden Temperaturschwankungen eliminiert werden. Hochempfindliche Analysen im Bereich bis 1000 µS/cm sind so möglich. L-3720 bietet viel Komfort für den Anwender, z. B. *AUTO-ZERO* oder Unterdrückung der Untergrundleitfähigkeit des Eluenten. Hilfreich ist auch die Möglichkeit zur Polaritätsumkehr des Signals, und bei negativem Basisliniendrift kann ein elektronischer Basislinienversatz aktiviert werden. Eine Reihe von Kontakten auf der Geräterückseite ermöglicht die Kommunikation, nicht nur mit *LiChroGraph®*-Modulen, sondern auch mit anderen HPLC-Systemen. Ein hochdruck-geeigneter Pulsationsdämpfer, Signalkabel und Hochdruck-Edelstahl-Kapillaren sind Standardzubehör. Der Detektor wird wahlweise mit 220 oder 110 V betrieben. Die Umrüstung kann einfach und schnell selbst vorgenommen werden.

► E. Merck (Schweiz) AG, Reagenzien, Fröbelstrasse 22, CH–8029 Zürich, Tel.: (01) 55 92 33.

Leserdienst 57



Nettoyer les pipettes aux ultra-sons

Souvent fastidieux, le nettoyage des pipettes! Mais maintenant, heureusement, le nouvel appareil Bandelin nettoie les pipettes aux ultrasons et les sèche même, si vous voulez, en l'espace de quelques secondes. Il n'est enfin plus nécessaire de les laisser tremper et de les laver selon l'ancienne méthode. Car grâce au système à ultrasons, même les croûtes les plus coriaces sont éliminées avec ménagement. Par souci de l'environnement, ce système fonctionne à l'aide de détergents acqueux et biologiques. L'appareil est facile à installer et à manipuler. Il convient pour le nettoyage de pipettes de 600 mm ou 800 m.

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

Leserdienst 58

Double-Junction-Glaselektrode mit Glassschliffdiaphragma

Viele haben sich schon über kombinierte Glaselektroden geärgert, die trotz sorgfältigster Behandlung nicht reproduzierbare, unstabile oder sich nur langsam einstellende pH-Werte lieferten. Bekannt problematische Medien sind Detergentienlösungen, Suspensionen aller Art, Crèmes usw. Oft gehen die Schwierigkeiten auf die Bezugselektrode zurück, denn meist wird zwischen der Messlösung und der Bezugselektrode ein herkömmliches poröses Keramik-Diaphragma verwendet, um die elektrolytische Verbindung sicherzustellen und die Ausflussrate des Zwischenelektrolyten (meist $c(KCl) = 3$ mol/L) unter Kontrolle zu halten. Bei Verstopfung des Diaphragmas wird der Ausfluss vermindert oder ganz gestoppt, was zu den erwähnten Unannehmlichkeiten führt.

Für die pH-Messung oder Titration all derjenigen Proben, die sich nicht mit $K^{\oplus}$, $Cl^{\ominus}$, $Ag^{\oplus}$ oder wässrigen Lösungen vertragen, ist die Lösung des Problems ein Aussenelektrolyt, der sich sowohl mit der Innenfüllung als auch mit der Probe verträgt. Ein Glasschliffdiaphragma besorgt den Kontakt zwischen Messlösung und Bezugselektrolyt. Es ist leicht zu reinigen, und der Aussenelektrolyt kann jederzeit auf einfache Art gewechselt werden. Die neue kombinierte pH-Elektrode in kompakter Double-Junction-Bauweise ist 123 mm lang und verfügt über ein steckbares Kabel. Zum Einsatz in Titriergefässen wird eine zusätzliche, auf dem Elektrodenkörper frei verschiebbare Schliffhülse aus Kunststoff benötigt.

► Metrohm AG, CH–9100 Herisau, Tel.: (071) 53 11 33, Telefax: (071) 52 11 14.

Leserdienst 59

«Checkmate», ein handliches und vielseitiges Messgerät

Die Messung eines weiten Spektrums wichtiger Parameter kann nunmehr mit einem einzigen Gerät durchgeführt werden. Man setzt einfach den jeweiligen Sensor für den pH-Wert, den Leitfähigkeitswert oder gelösten Sauerstoff auf, die Ergebnisse erscheinen innerhalb weniger Sekunden. Und das geschieht bei gleichzeitiger Temperaturmessung und Kompensation.

Das ergonomische Design ermöglicht den bequemen Betrieb dieses neuen Geräts von Ciba-Corning Analytical in der Hand, wobei die Ergebnisse und Betriebsparameter auf einem grossen und übersichtlichen Display angezeigt werden. Das Grundmodul ist mit einem leistungsfähigen Speicher ausgestattet, in dem bis zu fünf Messungen gespeichert und über die Bedienungstasten wieder abgerufen werden können.

► Witec AG, Luzernerstrasse 147, CH–6014 Littau, Tel.: (041) 57 53 57, Telefax: (041) 57 50 64.

Leserdienst 60

Autotitrator Mettler DL70: Zeitsparendes Multitasking und hoher Automatisierungsgrad

Bis zu vier Büretten können auf den neuen *Titrator DL70* aufgesetzt werden. Damit lässt sich ohne zusätzlichen Platzbedarf die Automatisierung mit mehreren Büretten ausbauen. Als Multitasking-System steuert der Titrator Büretten und Elektroden automatisch an. Gleichzeitig zur Titration können neue Probendaten eingegeben, eine neue Methode entwickelt oder an einer gerade laufenden Methode Änderungen vorgenommen werden. Jede Methode wird aus einer Reihe von Funktionen wie zum Beispiel Probenvorbereitung, Titration, Auswertung, Protokollierung usw. aufgebaut. Diese Funktionen sind vom Anwender in freier Reihenfolge programmierbar. Mit diesem Methodenkonzept eröffnet sich dem Benutzer ein praktisch unbegrenztes Feld von Applikationen.

Der Titrator DL70 beherrscht praktisch alle gängigen Titrationsmethoden wie Säure/Base-, Redox-, komplexometrische und Fällungstitrationen auf Äquivalenz- und Endpunkt. Diese kann er als direkte Titration, Rücktitration, Summen-, Verdrängungs- oder Folgetitration durchführen. Er beherrscht ferner konduktometrische, potentiometrische, photometrische und voltammetrische Titrationen so gut wie ein- oder mehrstufige Titrationen. Zusätzlich bietet sich der Titrator DL70 für Spezialanwendungen wie pH-Statierung oder Titrationen gemäss Normen (DIN, ASTM) an.

Die Bedienung erfolgt über eine übersichtliche alphanumerische und numerische Tastatur, indem die Probe identifiziert, Methoden konfiguriert und Hinweise eingegeben werden. Der mehrzeilige graphikfähige Display informiert simultan über den Titrationsverlauf in Form von z. B. Online-Titrationskurven, deren 1. Ableitung etc. Diese Titrationsdaten und weitere Informationen lassen sich bei Bedarf auf einem Terminal darstellen. An den Titrator DL70 sind Peripheriegeräte wie der Probenwechsler von Mettler und Computer anschliessbar. Eine RS232C-Schnittstelle und eine Linienstromschnittstelle für den Anschluss einer Waage sowie drei Ausgänge für Hilfsgeräte wie Pumpen, Ventile usw. sind standardmässig eingebaut.

► Mettler Instrumente (Schweiz) AG, Grabenstrasse, CH–8606 Nänikon, Tel.: (01) 941 61 61, Telefax: (01) 941 60 16.

Leserdienst 61

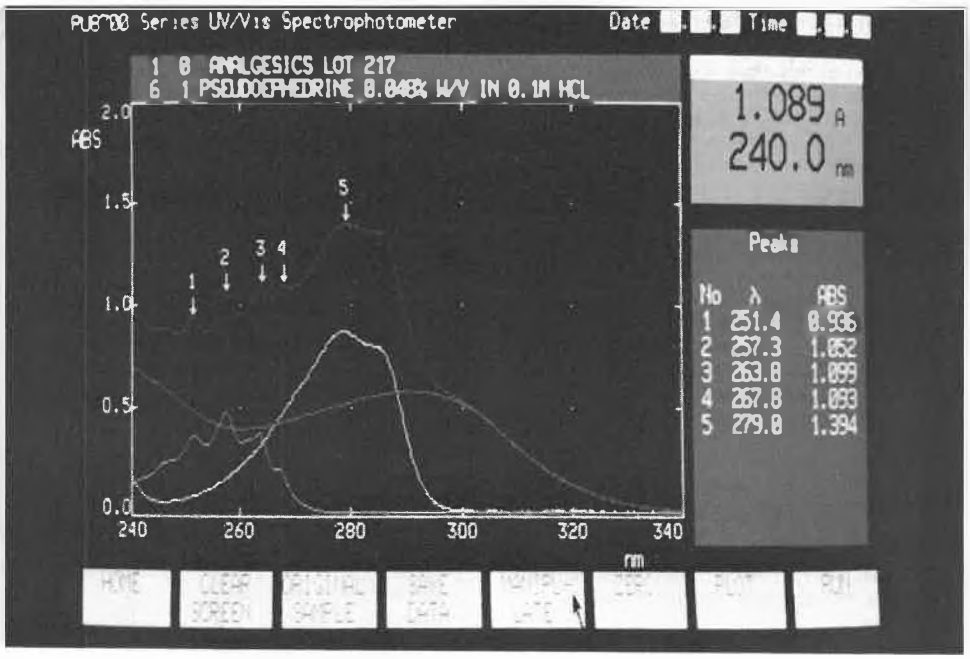
Erweiterte Möglichkeiten in der UV/VIS-Spektralphotometrie

Mit der Einführung der neuen Multikomponenten-Software kann das UV/VIS-Spektralphotometer PU 8700 von Philips verwendet werden, um die quantitative Zusammensetzung komplexer Mischungen zu bestimmen. Das Hauptproblem bestand bisher in der Quantifizierung von chemisch verwandten Substanzen in einer Mischung. Diese Substanzen ergeben ähnliche Spektren und konnten deshalb nur schwierig getrennt werden. Die PU-8716-Multikomponenten-Software löst dieses Problem auf einfache, elegante Art und überzeugt durch genaue Resultate. Bis jetzt sind Applikationen für die Bereiche Pharma, Pestizide und Kunststoffe erhältlich.

Speziell auf dem Pharmagebiet wurde intensive Forschung im Bereich von Medikamenten- und Vitaminkomplexen betrieben.

Auch auf dem Gebiet der Kunststoffverarbeitung wurde die Multikomponenten-Analyse dazu verwendet, um sowohl die Ausgangs- wie auch die Endprodukte zu quantifizieren. Auf der Seite der Rohmaterialien konnten so Mischungen von Antioxidantien analysiert werden. Es war ebenso möglich, die Endprodukte farblich Standards anzupassen.

In der Agrochemie ist eine schnelle, quantitative Qualitätskontrolle von grösster Wichtigkeit. Philips Analytical konnte erfolgreich einen «Cocktail» aus drei verschiedenen Pestiziden – mit einem Minimum an Probenvorbereitung – identifizieren. All jene, die mit anderen Formen der Pestizidanalysen vertraut sind, können ermessen, wie gross der Gewinn durch den Einsatz der PU-8716-Multikomponenten-Software ist.



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

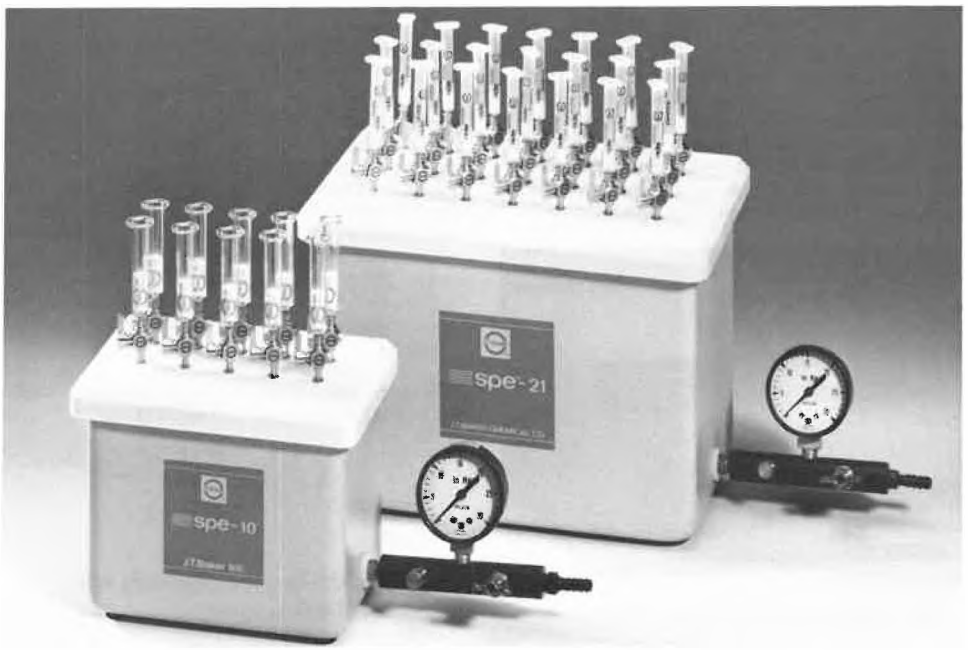
Leserdienst 62

Probenvorbereiten reihenweise

Ist Probenvorbereitung im Scheidetrichter schon Vergangenheit? Sicherlich noch nicht. Doch mit dem SPE-System von J. T. Baker geht in Minuten, was bisher Stunden gedauert hat und mit nur wenigen Millilitern Lösemittel statt der bisherigen Liter.

Das System *Baker SPE-10* hat sich vielfach bewährt. Doch was ist schon so gut, dass es nicht noch verbessert werden könnte? Die neue Generation mit vielerlei nützlichen Verbesserungen ist jetzt auf dem Markt. Besonderer Wert wurde auf stabile Bauweise, praktische und verschleissfreie Handhabe und vielfältige Nutzung gelegt. Alle verwendeten Materialien sind im Dauertest, auf Haltbarkeit geprüft. Die Wanne ist aus Edelstahl, der Deckel aus Corian. Die Edelstahl-Kanülen im Deckel sind gegen Teflon-Kanülen austauschbar, die Dichtungen selbsthaftend. Zugunsten der Sicherheit wurde auf ein Glasgehäuse verzichtet. Baker gewährt ein Jahr Garantie auf alle Teile.

Zum Baker SPE-10 gibt es jetzt zusätzlich das System Baker SPE-21. Mit ihm können bis zu 21 Proben gleichzeitig behandelt werden. Mindestens 18 unterschiedliche Probengläschenarten kann das zum Set gehörende Probensammelgestell aufnehmen. Mit jeder Vakuum-Einheit wird ein Vakuum-Feinregulierventil mit Manometer und die beiden Bände *Applications Guide I* und *II* mitgeliefert.



► P. H. Stehelin & Cie AG, Spalentorweg 62, CH-4003 Basel, Tel.: (061) 23 39 24, Telefax: (061) 22 39 07.

Leserdienst 63

BUSCH
Vakuumpumpen
weltweit im industriellen Einsatz –
AIW 5

z.B. die trockenlaufende
oder Frischoel-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!
BUSCH

EDITORIAL

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

Liebe Mitglieder,

die erste schriftliche Abstimmung in der Geschichte des Schweizerischen Chemiker-Verbandes gehört der Vergangenheit an. Sie hatten sich über eine zweijährige Kooperationsphase mit der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft zu äussern, die zum Ziele hat, unsere eigene Fachorganisation, den SChV, mit der Gesellschaft zu vereinigen.

Aus dem im Informationsteil dieses Chimia-Heftes enthaltenen Abstimmungsprotokoll entnehme ich folgendes: Von allen Mitgliedern haben sich 60.4% an der Abstimmung beteiligt. Dieses an und für sich schon erfreuliche Resultat wird dadurch noch aufgewertet, dass sich von den Stimmenden 98% für und lediglich 1.2% gegen die Einleitung der Kooperation ausgesprochen haben.

Diese überaus grosse Zustimmung zu unserer Absicht erfreut den Vorstand sehr. Sie ist Ansporn und Verpflichtung zugleich. Eine Verpflichtung, die wir sehr ernst nehmen und die wir – so hoffen wir – in den kommenden 2 Jahren erfüllen können. In der Chimia werden Sie in regelmässigen Beiträgen über Stand und Fortschritt unserer Arbeit informiert werden.

Mit einigen Zitaten auf den Stimmzetteln möchte ich Ihnen ein wenig von der Stimmung vermitteln, die unsere Absicht ausgelöst hat. So steht etwa: Endlich, bravo, gratuliere. Oder: Die Zeit des Zusammenschlusses ist gekommen. Bon travail, bonne initiative. Und: Avec mes meilleurs salutations et meilleurs vœux de succès. Merci pour vos efforts. Es wurden aber auch Wünsche geäussert, die wir bei unserer Arbeit gebührend beachten werden. So steht etwa: Die bisher vom SChV besonders gepflegten Sparten wie Information, Mitgliederverzeichnis usw. sollten in gleichem Masse weitergepflegt werden. Oder: Mittelfristig sollten auch die andern, sog. «kleinen» Gesellschaften (SGAAC, SGIM usw.) in die Kooperationsgespräche einbezogen werden. Und weiter: Bitte prüfen Sie auch die Fusion von Helv. und Chimia. Oder: Die Zeitschrift sollte in Zukunft auf Umweltschutzpapier gedruckt werden.

Zum Schluss danke ich allen Mitgliedern, die unsere Initiative so enthusiastisch unterstützt haben – eine Unterstützung, die wir auch bei der definitiven Abstimmung in 2 Jahren sehr gut gebrauchen können!

Ihr

Walter Graf

ERWEITERTES EDITORIAL

TOPICAL COMMENTARY

Chimia 43 (1989) 331–337
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Der «Treibhauseffekt» ausgangs der achtziger Jahre

Hans Oeschger*

Hans Oeschger: Geboren 1927 in Ottenbach, Kanton Zürich. Studierte Physik an der ETH Zürich; Diplom 1951; Promotion 1955 zum Dr. phil. nat. an der Universität Bern. Forschungsassistent am Physikalischen Institut der Universität Bern; Venia docendi 1962; Extraordinarius 1963; Ordinarius 1971. Visiting Professor an der University of California in San Diego, University of Washington in Seattle, New York State University in Buffalo; Richard Foster Flint Lecturer an der Yale University. Präsident der Kommission für Klima- und Atmosphärenforschung der Schweizerischen Akademie für Naturwissenschaften (SANW, 1980–1987). Member of the UNESCO Committee on Climatic Changes and the Ocean (CCCO, bis 1987); of the Commission of Atmospheric Sciences (CAS), World Meteorological Organization) (WMO); of the ICSU Special Committee on the International Geosphere-Biosphere Programme (IGBP) «A Study of Global Change»; Chairman of the Working Group on Techniques for Extracting Environmental Data from the Past and of the Scientific Steering Committee on Global Changes of the Past. European Science Foundation: Member of Commissions on Polar Network and European Paleoclimate Programme. Swiss Delegate of the IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change) of WMO/UNEP. Mitglied der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina sowie der Academia Europaea; Einzelmitglied der Schweizerischen Akademie der Technischen Wissenschaften (SATW). Editor: Climate Dynamics.

Die Möglichkeit der Klimabeeinflussung durch Variation des atmosphärischen CO_2-Gehalts wurde schon im 19. Jahrhundert diskutiert. *Jean-Baptiste Fourier* befasste sich mit der Wärmebilanz der Atmosphäre und der Oberfläche und des Inneren der Erde. Er wies darauf hin, dass sich die Atmosphäre verhalte wie eine für Sonnenlicht durchlässige Glasscheibe, die aber die langwellige, von der Erdoberfläche emittierte Wärmestrahlung teilweise zurückhält und wieder zur Erde remittiert. Dies ist wohl einer der ersten Vorschläge, dass die Erdatmosphäre bezüglich des Strahlungsdurchgangs sich ähnlich wie ein Treibhaus verhält. Ende des letzten Jahrhunderts entwickelte *Svante Arrhenius* eine quantitative Theorie des Treibhauseffekts und schätzte die Auswirkungen von Änderungen des CO_2-Gehalts der Atmosphäre ab. Sein Resultat, eine CO_2-Verdopplung würde die Erde um ca. 5 Grad Celsius erwärmen, brachte eine früher von *John Tyndall* geäusserte Theorie, nach der die Eiszeiten durch Schwankungen des atmosphärischen CO_2-Gehalts verursacht wurden, wieder in die Diskussion. Es gibt heute gute Argumente dafür, dass CO_2-Schwankungen mit etwa 50% zu den mit den Vereisungszyklen verknüpften Klimaschwankungen beigetragen haben.

Roger Revelle und *Hans Suess* schrieben 1956, die Menschheit schicke sich an, durch die Erhöhung des atmosphärischen CO_2-Gehalts das grösste geophysikalische Experiment aller Zeiten durchzuführen, das, falls adäquat dokumentiert, tiefe Einsicht in die Prozesse, die Klima und Wetter bestimmen, bieten werde. Darin kommt zum Ausdruck, dass man damals noch vorrangig an die Lehren, die die Wissenschaft aus diesem Experiment ziehen könne, dachte und weniger an die möglicherweise negativen Folgen.

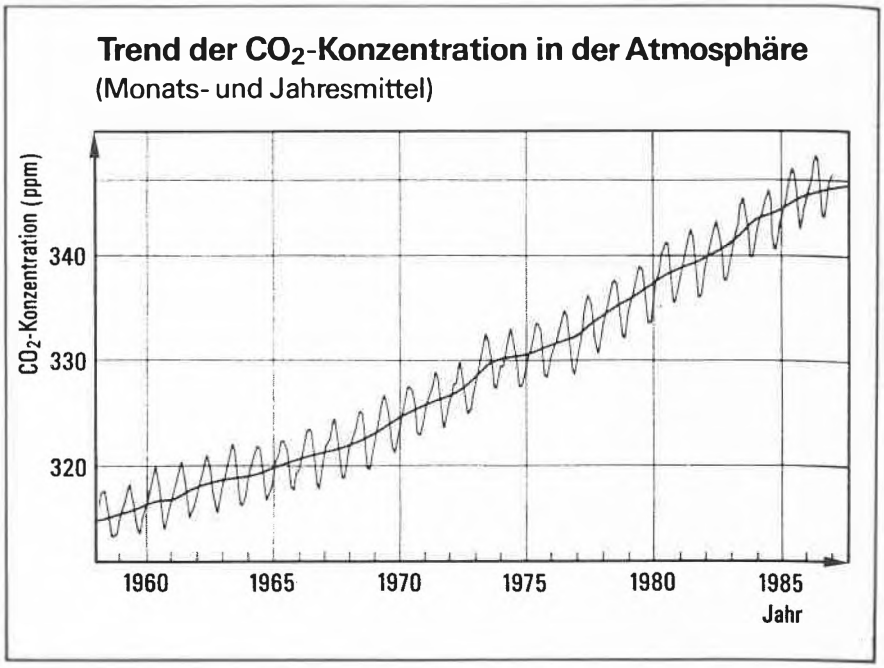


Fig. 1. Atmosphärische CO_2-Konzentration, gemessen im Observatorium von Mauna Loa (Hawaii). Der wellenförmige Verlauf der Monatsmittel ist durch die Aktivität der Biosphäre bedingt: Im Sommer CO_2-Abnahme durch Assimilation und im Winter CO_2-Zunahme durch Verrottung von organischem Material.
[Quelle: Schutz der Erdatmosphäre – eine internationale Herausforderung, Zwischenbericht der Enquete-Kommission des 11. Deutschen Bundestages, Bonn 1988].

* *Korrespondenz:* Prof. Dr. H. Oeschger
Physikalisches Institut der Universität Bern
Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern

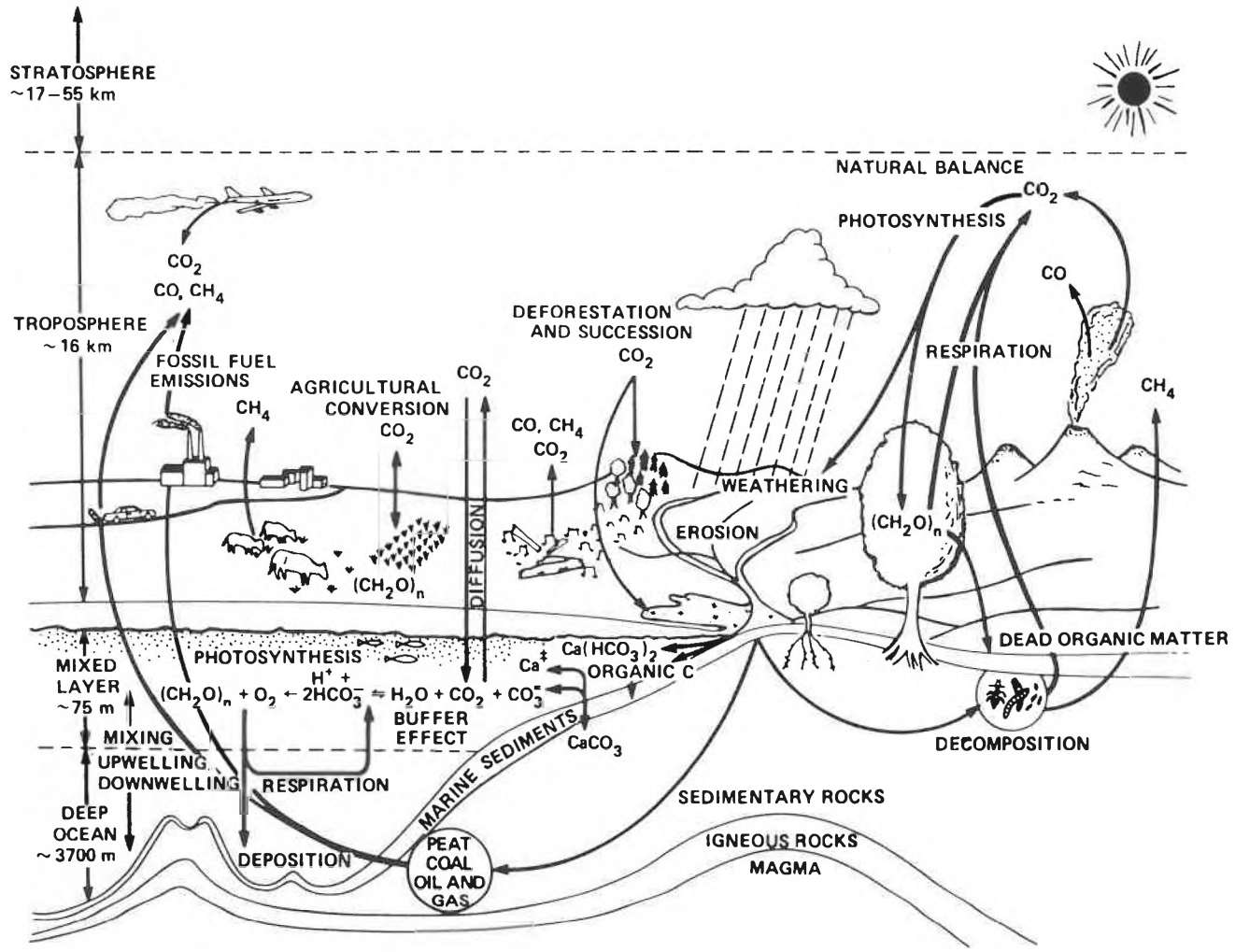


Fig. 2. Schema des globalen Kohlenstoff-Kreislaufs.
[Quelle: A. M. Solomon et al., in J. R. Trabalka (Ed.): Atmospheric Carbon Dioxide and the Global Carbon Cycle, DOE/ER-0239, United States Department of Energy, Washington, DC, 1985].

In Anbetracht des damaligen Wissensstandes bezüglich naturwissenschaftlicher Grundlagen ist es erstaunlich, dass erst 1958 präzise und kontinuierliche Messungen des atmosphärischen CO_2-Gehalts (auf Mauna Loa, Hawaii, und am Südpol) begonnen wurden (Fig. 1).

1977 fand in Miami, Florida, eine Konferenz der U.S. Energy Research and Development Agency (ERDA) statt, an der das erste breit angelegte CO_2-Programm geplant wurde. Wir schlugen damals vor, den vorindustriellen CO_2-Gehalt der Atmosphäre und den Anstieg vor dem Beginn der Mauna-Loa-Messungen zu rekonstruieren.

An der ersten Weltklimakonferenz 1979 wurde das Problem der sich ändernden Atmosphäre bereits eingehend diskutiert. Es wurde auch eine Deklaration verfasst, deren Sprache jedoch zu vage war, um wirksame Reaktionen auszulösen.

In der Beurteilung der Treibhausproblematik durch die World Meteorological Organization (WMO), das International Council of Scientific Unions (ICSU) und das United Nations Environment Programme (UNEP) in Villach, 1985, wurde erstmals darauf hingewiesen, dass für die Planung langfristiger Projekte die Annahme eines konstanten Klimas nicht mehr die beste sei. Schätzungen der zu erwartenden Veränderungen wurden protokolliert.

Spätestens in den achtziger Jahren wurde allgemein klar, dass Voraussagen der zukünftigen Entwicklung des Systems Erde wegen seiner Komplexität ungemein schwierig sind. Die Wissenschaft sah sich vor eine neue gewaltige Herausforderung gestellt! Aufgrund dieser Erkenntnis beschloss 1986 in Bern die ICSU-Generalversammlung, das *International Geosphere-Biosphere Programme (IGBP): A Study of Global Change* durchzuführen. Die Zielsetzung besteht im Erarbeiten des Verständnisses des Systems Erde mit den komplexen physikalischen, chemischen und biologischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen «Sphären» und ihrer Beeinflussung durch den Menschen.

1988 fanden mehrere Klimakonferenzen statt. Am meisten Echo hatte wohl diejenige von Toronto, an der auch drastische Massnahmen zur Verringerung der CO_2-Emissionen vorgeschlagen wurden.

1988 implementierten WMO und UNEP ein Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), dessen Aufgaben bis 1990 heissen:

- Scientific Assessment of Climate Change,
- Impacts of Climate Change,
- Policy Response to Climate Change.

Im November 1990 soll sodann in Genf die zweite Weltklimakonferenz sich mit dem IPCC-Dokument beschäftigen. Im Dezember 1990 wird eine UNO-Debatte über dieses Dokument und die daraus zu ziehenden Konsequenzen folgen.

Die Brisanz der Problematik lässt in manchen Diskussionsbeiträgen auch Emotionen hochgehen. Zur Versachlichung mögen die von internationalen wissenschaftlichen Organisationen erarbeiteten Dokumente dienen.

Zunahme der «Treibhausgase»

Den Anstieg der CO_2-Konzentration in der Atmosphäre über Mauna Loa zeigt Fig. 1. Auffallend ist der relativ monotone Verlauf der Jahresmittel, dem die jahreszeitlichen Schwankungen überlagert sind. Seit Beginn der Messungen hat ihre Amplitude um etwa 20% zugenommen, was als Hinweis auf ein Wachstum der Biomasse angesehen werden kann. Fig. 2 zeigt den

Austausch von CO_2 zwischen den wichtigsten Reservoiren sowie auch die Quellen von CH_4. In Anbetracht der Komplexität des Systems würde man kaum einen so monotonen Anstieg für diese Gase erwarten, sind doch die Austauschflüsse relativ gross; pro Jahr wird ein Drittel bis ein Viertel des atmosphärischen CO_2 mit den anderen Reservoiren ausgetauscht. Der jährliche Input von CO_2 in das System als Folge menschlicher Aktivitäten (Nutzung von Fossilenergie und Eingriffe in die Biomasse) beträgt hingegen nur etwa 1% des in der Atmosphäre enthaltenen CO_2. Es wird daher oft die Frage gestellt, warum das System nicht imstande sei, diesen relativ kleinen Input ohne Veränderung des atmosphärischen Pegels zu verdauen. Auch erscheint es nicht abwegig, an die Möglichkeit einer natürlichen CO_2-Exkursion zu denken.

Die hier aufgeworfenen Fragen lassen sich heute mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit beantworten. Der Schlüssel liegt in der Erforschung der Geschichte der atmosphärischen CO_2-Konzentration an Eisproben aus der Antarktis. In sehr kaltem Eis, ohne Sommerschmelzschichten, wird in Tiefen von 80–120 m durch das Zusammensintern von Firnkörnern Luft eingeschlossen, die, wenn man von der geringen Separation durch das Gravitationsfeld der Erde absieht, atmosphärische Zusammensetzung aufweist.

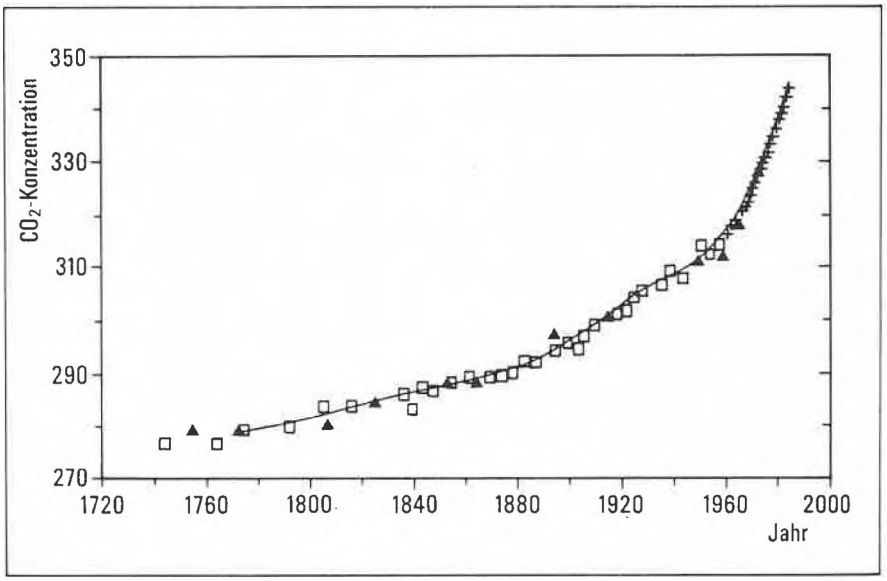


Fig. 3. Anstieg der CO_2-Konzentration (ppm) in der Atmosphäre seit 1740, gemäss Messungen an Luftblasen aus einem Eisbohrkern von Siple, Antarktis (□ und △) sowie ab 1958 direkten Messungen auf Mauna Loa, Hawaii (+).
[Quelle: Schutz der Erdatmosphäre – eine internationale Herausforderung, Zwischenbericht der Enquete-Kommission des 11. Deutschen Bundestages, Bonn 1988].

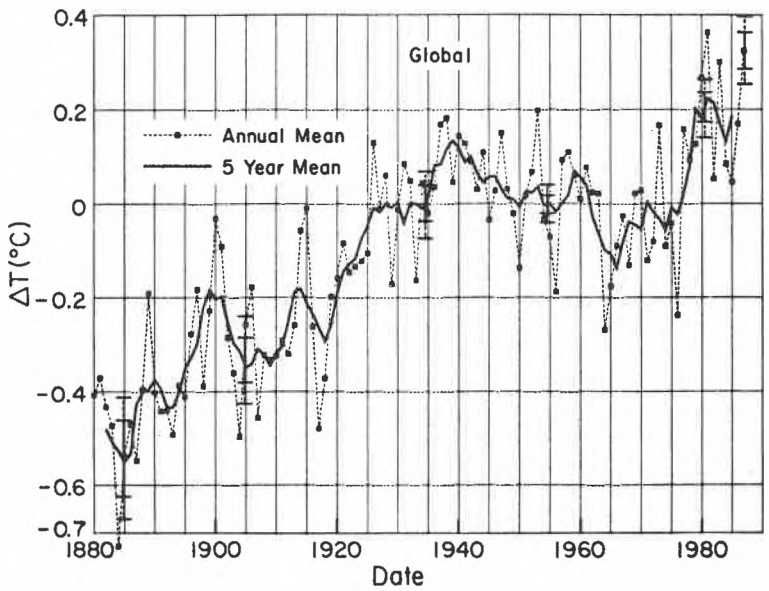


Fig. 4. Anstieg der globalen Temperatur seit 1880.
[Quelle: J. Hansen, S. Lebedeff, Geophys. Res. Lett. 15 (1988) 323].

An einem Eisbohrkern von der amerikanischen Antarktisstation Siple gelang es, den CO_2-Gehalt der Atmosphäre während der letzten 200 Jahre zu rekonstruieren (Fig. 3). Wie auch an Proben von der Südpolstation bestätigt werden konnte, betrug der CO_2-Gehalt in vorindustrieller Zeit etwa 280 ppmv. Während der letzten vorindustriellen Jahrtausende mag er vielleicht ±5 ppmv um diesen Wert geschwankt haben. Im 19. Jahrhundert setzte der Konzentrationsanstieg ein, zunächst infolge von Rodungen und anderen Eingriffen in die Biomasse. Gegen die Mitte des 20. Jahrhunderts begann die CO_2-Emission als Folge der ungeheuer rasch zunehmenden Nutzung von fossilen Brennstoffen zu dominieren. Modellrechnungen für die Aufnahme von zusätzlichem atmosphärischem CO_2 durch die Ozeane ergeben, dass 40–50% in der Atmosphäre zurückbleiben. Obschon sicherlich noch nicht alle Quellen und Senken für CO_2 genügend bekannt sind, darf das heutige Verständnis der CO_2-Bilanz (emittiertes CO_2 und seine Verteilung in Atmosphäre, Ozean und Biosphäre) als befriedigend gelten.

Beim Betrachten der Messdaten von Mauna Loa sowie auch der Rekonstruktion aus den Eisbohrkern-Untersuchungen fällt der relativ monotone Anstieg der CO_2-Werte auf, was bedeutet, dass trotz der Komplexität des Systems sich die Flüsse zwischen der Atmosphäre und den anderen Reservoiren relativ genau kompensieren. Dies lässt den Schluss zu, dass sich das System in einem erstaunlich «robusten» Zustand befindet.

Anstieg der globalen Temperatur

Für die letzten 100 Jahre wurden die globalen Temperaturen mit grosser Sorgfalt ermittelt. Fig. 4 zeigt, dass einem mittleren Anstieg von etwa 0.5°C starke Schwankungen von Jahr zu Jahr überlagert sind. Diese Schwankungen können durch äussere Einflüsse – wie Vulkanausbrüche, die zu einer Trübung der Atmosphäre führen, Schwankungen der Strahlungsleistung der Sonne, die jedoch nach neuesten Befunden höchstens wenige Zehntel Grad Celsius ausmachen – oder durch interne Schwankungen des Systems Atmosphäre/Ozean verursacht werden. Bezüglich der letztgenannten Ursache ist von Interesse, dass die Wärmekapazität der Lufthülle ungefähr derjenigen einer Schicht von nur 2 m Ozeanwasser entspricht. Die Wärmekapazität des Ozeans verzögert die Erwärmung des Systems Erde: Modellrechnungen besagen, dass durch sie die Erwärmung der Oberfläche jeweils um ein bis wenige Jahrzehnte hinter dem durch die neue Energiebilanz bedingten Gleichgewicht zurückliegt. Ohne diesen Effekt wäre die Erwärmung annähernd um einen Faktor 2 höher, d. h. sie würde etwa 1 °C betragen. Somit ist der stärkere Treibhauseffekt durch Zunahme der infrarotaktiven Gase zwar nicht

eindeutig bewiesen, jedoch besteht kein Widerspruch zu den Modellrechnungen.

Fragen

Es ist erstaunlich, wie in der Konfrontation mit der durch den Menschen hervorgerufenen Klimaänderung die Akzente anders gesetzt werden als in der Konfrontation mit anderen Risiken! Während man normalerweise auf der sicheren Seite sein möchte und durch in Serie geschaltete Barrieren negative Auswirkungen zu verhindern sucht, befleissigt man sich angesichts der Treibhausproblematik oftmals grosser Skepsis, ob denn da überhaupt ein Risiko zu fürchten sei, und dies obwohl die Wirkungen der Klimaänderung weltweit und weitgehend irreversibel sein werden. Im folgenden sei versucht, einige der immer wieder aufgeworfenen Fragen zu kommentieren:

Die Wissenschafter sind sich nicht einig, also was soll's? Diese Aussage stimmt nur sehr bedingt! Vielmehr wurde bei allen wissenschaftlichen Beurteilungen durch die offiziellen Gremien ein Konsens, bisweilen vielleicht mit zu grosser Aussagebreite, gefunden. Besonderes Gewicht sollte den Aussagen derjenigen Wissenschafter zukommen, die wesentliche Beiträge zur Erfassung der Problematik geleistet haben. Es ist die Überzeugung dieser Leute, dass man heute von einem sehr ernsten Problem sprechen muss.

Wird die Zunahme von CO_2 und der Spurengase wirklich durch menschliche Aktivitäten verursacht? Diese Frage wurde bezüglich CO_2 hier eingehend diskutiert. Ähnliche Argumente gelten für CH_4, das wie CO_2 in Eisbohrkernen in die vorindustrielle Zeit zurückverfolgt werden kann. Eindeutig ist die Situation auch bei den halogenierten Kohlenwasserstoffen, die vor Beginn ihrer industriellen Produktion in der Natur nicht oder nur in geringsten Konzentrationen existierten.

Genügt eine Messdauer von nur 100 Jahren, um eine anthropogene Erwärmung nachzuweisen – in Anbetracht natürlicher Klimaschwankungen wie der kleinen Eiszeit vom 17. bis 19. Jahrhundert oder der mittelalterlichen Warmzeit zu Beginn dieses Jahrtausends? Oft wird die Frage angehängt, ob während dieser Klimaschwankungen auch der CO_2-Gehalt der Atmosphäre geschwankt habe. Sicherlich möchte man die Klimaschwankungen weiter zurückverfolgen, und man tut dies auch anhand von historischen Daten und von sogenannten Proxydaten wie den Isotopenverhältnissen der Elemente H und O in den Wassermolekülen polarer Eisbohrkerne. Ebenso bemüht man sich, die Ursachen der Klimaschwankungen zu verstehen und mittels Modellen vergangene Zustände der Erde zu rekonstruieren. Dies ist auch ein Hauptziel des *International Geosphere-Biosphere Programme* (IGBP). Irreführend aber ist der Glaube, dass frühere Klimaschwankungen auch durch CO_2-Schwankungen verursacht worden sein müssen. Andere mögliche Ursachen wurden schon erwähnt: Änderungen der Strahlungsleistung der Sonne, der atmosphärischen Trübung im Zusammenhang mit sich ändernder Staubbelastung und vor allem innere Änderungen des komplexen Organismus Erde.

Sollten wir nicht ein wärmeres Klima global als eine eher positive Entwicklung ansehen? Gebiete mit Temperaturen, die um 5 °C höher sind als bei uns, z. B. Spanien, Süditalien oder Nordamerika, suchen wir in den Ferien auf. Auch gibt es Hinweise, dass das ca. 2–3 °C wärmere Klima während der letzten Zwischeneiszeit vor 120 000–130 000 Jahren für gewisse Gebiete der Erde günstiger war als das heutige. Bei solchen Überlegungen wird aber vergessen, dass die Anpassung an das neue Klima einen Tribut fordert, der um so höher ist, je schneller sich die Änderung vollzieht. Ein Temperaturanstieg um 1 °C pro Jahrhundert mag keine allzu grossen Probleme bereiten, anders hingegen ein Anstieg um 1 °C pro ein bis zwei Jahrzehnte – wie er zu erwarten ist, wenn sich die heutigen Trends der Konzentrationserhöhung für Treibhausgase fortsetzen. Denn die Vegetation, aber auch die hydrologischen Systeme sind an ein Klima angepasst, das sich während Jahrtausenden nur geringfügig änderte. Generell wird die Luftfeuchtigkeit mit dem erwarteten Temperaturanstieg zunehmen, doch werden nur diejenigen Gebiete, die von den feuchten, vom Ozean kommenden Luftmassen erreicht werden, auch stärkere Niederschläge erhalten; andere Gebiete, durch Gebirgsketten abgeschirmt, wie z. B. Teile Nordamerikas, könnten austrocknen und ihre Funktion als Kornkammern der Erde einbüssen. Eine Vorstellung von der kommenden Klimaveränderung kann man sich machen, wenn man den Temperaturanstieg am Ende der letzten Eiszeit um 4–5 °C zum Vergleich heranzieht und bedenkt, dass heute der steigende CO_2-Gehalt der Atmosphäre (siehe Fig. 3) bereits so hoch ist, wie sehr wahrscheinlich nie während der letzten Jahrmillion.

Die Vorstellung, dass es «Winners» und «Loosers» geben werde und man zu ersteren gehören könnte, ist kurzsichtig und ethisch zweifelhaft.

Vom Physikalischen Klimasystem zum Organismus Erde

Ausgangs der siebziger Jahre wurde das *World Climate Research Programme* implementiert, das zu wichtigen neuen Erkenntnissen geführt hat. Damals überwog aber noch die Auffassung, mit genügend schnellen Computern könne, basierend auf den physikalischen Grundgleichungen, das Klimasystem weitgehend beschrieben werden und somit würden immer bessere Voraussagen der zukünftigen Entwicklungen möglich. Nicht zuletzt die Rekonstruktionen vergangener Klimaänderungen aus Befunden an Eisbohrkernen, Sedimenten, Baumringen etc. zeigten jedoch viele unerwartete Phänomene. Zu ihnen gehört, dass die Treibhausgase CO_2 und CH_4 auch ohne menschliches Dazutun starke Schwankungen erfuhren. Überraschend war der Nachweis drastischer innerer Schwankungen des Systems Erde. So hatte während der letzten Eiszeit das Klima des Nordatlantikgebiets zwölfmal zwischen einem sehr kalten und einem wärmeren Zustand hin und her gewechselt. Diese Klimaoszillationen sind im Grönlandeis, in den Sedimenten des Nordatlantiks, aber auch den Seesedimenten und den Torfmooren in nicht vereisten Gebieten Europas aufgezeichnet. Sie lassen sich durch Schwankungen der Tiefenwasserbildung im Nordatlantik erklären: War diese stark ausgeprägt, floss warmes Wasser in das Gebiet und beeinflusste auch das Klima auf den Kontinenten; war sie unterbrochen, fehlte diese Wärmequelle und das Nordatlantikwasser nahm viel tiefere Temperaturen an.

Die Beobachtung der CO_2- und der CH_4-Schwankungen, die weitgehend parallel mit den Klimaschwankungen verliefen, stellte die Wissenschafter vor die Frage, durch welche Mechanismen sie verursacht wurden und welche Rolle sie im Klimageschehen während eines Vereisungszyklus spielten. Heute wird vermutet, dass sie wesentlich zur Kopplung des Klimageschehens der nördlichen und südlichen Hemisphäre beigetragen haben. Die CO_2- und CH_4-Schwankungen wurden sehr wahrscheinlich durch Änderungen der biosphärischen Aktivität im Ozean (CO_2) und an Land (CH_4) verursacht.

Die Erkenntnis der nicht vernachlässigbaren Mitwirkung der Biosphäre im Klimageschehen sowie der Existenz stochastisch-deterministischer Prozesse gab den Anstoss zum *International Geosphere-Biosphere Programme*, das die in der Erforschung des Organismus Erde erforderlichen «Quantensprünge» nur erbringen kann, wenn sich Erdwissenschafter, Biologen, Chemiker, Physiker und Mathematiker in echten fächerverbindenden Anstrengungen mit ihren besten Methoden um die Lösung der Fragen bemühen.

Prognosen

Bei Steigerung der CO_2-Emission um 2% pro Jahr würde sich der atmosphärische CO_2-Gehalt etwa im Jahre 2080 verdoppeln. Wie erwähnt, wird die Verstärkung des Treibhauseffekts durch die Konzentrationszunahme anderer Gase beschleunigt. Eine Berechnung unter Berücksichtigung der heutigen Trends ergibt eine Erhöhung des Treibhauseffekts, die einer CO_2-Verdoppelung entspricht, schon für das Jahr 2030; wegen der Trägheit des Systems (Wärmekapazität des Ozeans) wird sich diese erst im Jahre 2050 voll auswirken. Rechnungen mittels Modellen verschiedener Komplexität sagen einen An-

stieg der globalen Temperatur im Bereich von 1.5 bis 4.5 °C voraus (vgl. Fig. 5). Für höhere Breiten werden stärkere, für die äquatorialen Gebiete schwächere Klimaänderungen erwartet. Mit der Erwärmung wäre im Mittel eine Zunahme der Niederschläge zu erwarten, verknüpft mit erhöhter Verdunstung. Die Prognosen des sogenannten «General Circulation Models» weisen auf grössere Trockenheit im Innern der Kontinente hin.

Prognosen der zur Zeit höchstentwickelten Modelle – es sind die des Goddard Institute for Space Studies (GISS), New York, der Geophysical Fluid Dynamics Laboratories (GFDL), Princeton, und des National Center for Atmospheric Research (NCAR), Boulder – stimmen ungeachtet teilweise grosser Unterschiede, welche die Unsicherheiten der regionalen Aussagen widerspiegeln, bezüglich der Grössenordnung der Veränderungen überein. Im Bereich der auch die Schweiz enthaltenden Gittermasche 5 bis 15° Ost, 45 bis 55° Nord ergeben die Modelle für die mittlere Sommertemperatur Erhöhungen um 0 bis 6 °C, für die mittlere Wintertemperatur solche von 4 bis 8 °C. Gemittelt über die Erdoberfläche prognostizieren die drei Modelle Temperaturanstiege von 3.5 bis 4.2 °C. Die Erhöhung der Erdtemperatur wird zu einem Abschmelzen von Kontinentaleis (Gletscher und polare Eiskappen) führen und dadurch zu einem Anstieg des Meeresspiegels. Auch die thermische Ausdehnung des Meerwassers in den oberen Schichten wird zum Anstieg beitragen. In den letzten 100 Jahren ist der Meeresspiegel um 10 bis 20 cm gestiegen. Schätzungen lassen für eine Erwärmung um 1.5 bis 4.5 °C einen Anstieg von 25 bis 165 cm erwarten.

Ein höherer atmosphärischer CO_2-Gehalt wird, falls die anderen Randbedingungen gleich bleiben, zu einem intensiveren Pflanzenwachstum führen. Durch die gesamthaft veränderten Umweltbedingungen werden die verschiedenen Pflanzenarten unterschiedlich beeinflusst werden, und die Vielfalt der Vegetation wird sich ändern. Es ist fraglich, ob die positiven Effekte der CO_2-Düngung bei möglicherweise stark verändertem Wasserhaushalt zum Tragen kommen werden. Schwierig vorauszusagen sind auch die Auswirkungen auf Unkraut und Schädlinge. Verschiebt sich der Mittelwert einer klimatologischen Grösse, wie zum Beispiel Temperatur oder Niederschlagsrate, in einer Richtung um die Grössenordnung ihrer mittleren Schwankung, so wird sich die Wahrscheinlichkeit extremer Ereignisse auf ein Mehrfaches erhöhen.

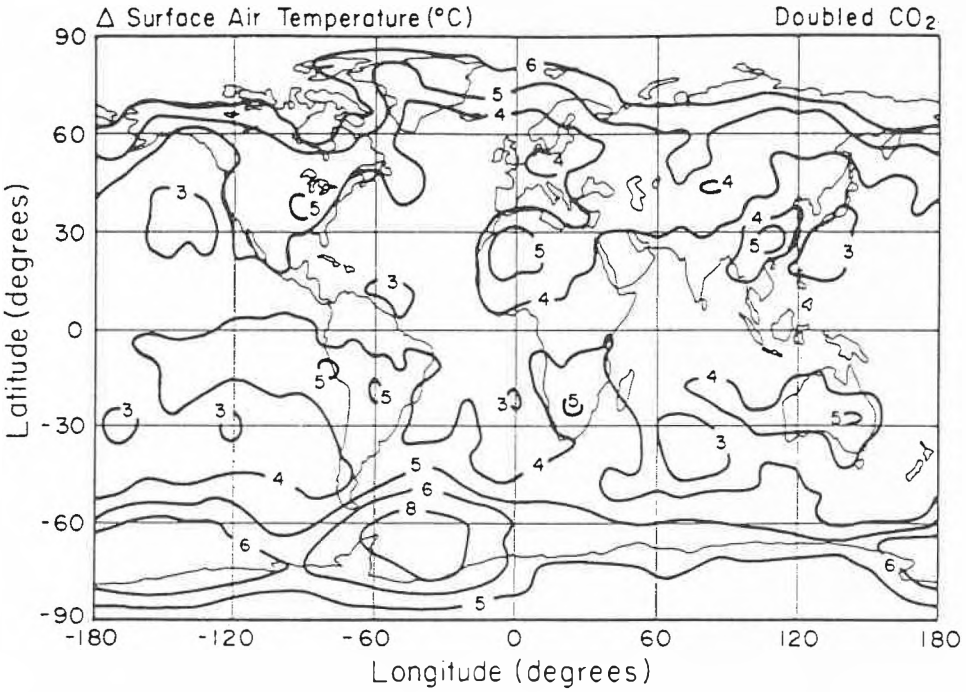


Fig. 5. Lufttemperaturzunahme auf der Erdoberfläche nach Rechnungen mit dem GISS-Modell.
[Quelle: J. Hansen et al., in «Climate Processes and Climate Sensitivity», Geophys. Monogr. 29, American Geophysical Union, Washington, DC, 1984].

Massnahmen

Um eine Strategie zur Eindämmung des anschwellenden Treibhauseffekts bemüht, sollte man sich die Charakteristika der wichtigsten Treibhausgase vor Augen halten (Tabelle 1). Ein nicht vernachlässigbarer Anteil des Effekts rührt von den halogenierten Kohlenwasserstoffen her. Die Klimakonferenz von Toronto empfiehlt denn auch als ersten Schritt die Ratifizierung des Montrealer Protokolls betreffend Stoffe, die die Ozonschicht schädigen. 1990 soll das Protokoll revidiert werden, um zu erreichen, dass im Jahre 2000 die Emission halogenierter Kohlenwasserstoffe praktisch aufhört.

Weit schwieriger sind Massnahmen zur Unterdrückung der Zunahme von CO_2 und CH_4. Fig. 6 zeigt die für drei Szenarios resultierenden Erhöhungen des CO_2-Gehalts der Atmosphäre in der ersten Hälfte des nächsten Jahrhunderts. Ein anhaltendes Wachstum von 1.5% pro Jahr würde in der zweiten Hälfte des 21. Jahrhunderts zu einer Verdoppelung führen. Auch konstante Emission lässt den CO_2-Pegel weiter ansteigen. Durch ein negatives Wachstum von −1.6% pro Jahr könnte Stabilisierung bei einer um etwa 50% höheren CO_2-Konzentration erreicht werden, die einer wahrscheinlich noch tolerierbaren Erwärmung um 1–2 °C entsprechen würde. Diese Überlegungen gelten aber nur für CO_2 allein!

Wegen des Bevölkerungswachstums (mehr Reisfelder und Rinderherden) steigt der CH_4-Gehalt der Atmosphäre mit ca. 1% pro Jahr relativ rasch an (vgl. Fig. 2). Auch aus Leckagen bei der Erdgasgewinnung wird immer mehr CH_4 emittiert, und möglicherweise gibt es einen starken positiven Feedbackeffekt als Folge seiner Freisetzung beim Aufschmelzen von Permafrostböden. Der Abbau von CH_4 erfolgt vorwiegend durch Reaktion mit OH, dessen Konzentration aber bei Zunahme von CO, das auch mit diesem Radikal reagiert, verringert wird.

Eine wichtige Massnahme zur Ein-

Tabelle 1. Charakteristika der Treibhausgase: Gegenwärtige Konzentration (c); Verweilzeit in der Atmosphäre und Biosphäre (t); Konzentrationsanstieg (Δc); spezifisches Treibhauspotential, bezogen auf ein Molekül CO_2 (spez. THP); Anteil der einzelnen Treibhausgase am Treibhauseffekt, der durch die anthropogenen Spurengase hervorgerufen wurde, in den achtziger Jahren dieses Jahrhunderts (Anteil).

Treibhausgas	CO_2	CH_4	N_2O	Ozon[1])	FCKW 11	FCKW 12
c [ppm]	346	1.65	0.31	0.02	0.0002	0.00032
t [a]	100[2])	10	150	0.1	65	110
Δc [% a^{-1}]	0.4	1.0	0.2–0.3	0.5	5	5
spez. THP	1	32	150	2000	14000	17000
Anteil [%][3])	50	19	4	8	5	10

[1]) Sämtliche Angaben sind sehr grobe Mittelwerte, da die troposphärische Ozonkonzentration räumlich und zeitlich stark variiert.
[2]) Streng genommen hat CO_2 eine wesentlich kürzere Verweilzeit, wenn die Austauschvorgänge zwischen Atmosphäre und Biosphäre einerseits und Atmosphäre und Ozean bis in grosse Tiefen anderseits betrachtet werden. Die angegebene Verweilzeit von einhundert Jahren beinhaltet auch Phasen, in denen das CO_2 in andere Kohlenstoffverbindungen umgewandelt wird. Somit wird zum Ausdruck gebracht, dass es etwa einhundert Jahre dauert, bis eine freigesetzte CO_2-Menge auf etwa ein Drittel ihres ursprünglichen Wertes abgenommen hat.
[3]) Diese Anteile ergeben in der Summe nur 96 Prozent, da die anderen Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) und stratosphärischer Wasserdampf nicht aufgeführt sind.
[Quelle: *Schutz der Erdatmosphäre – eine internationale Herausforderung*, Zwischenbericht der Enquete-Kommission des 11. Deutschen Bundestages, Bonn 1988].

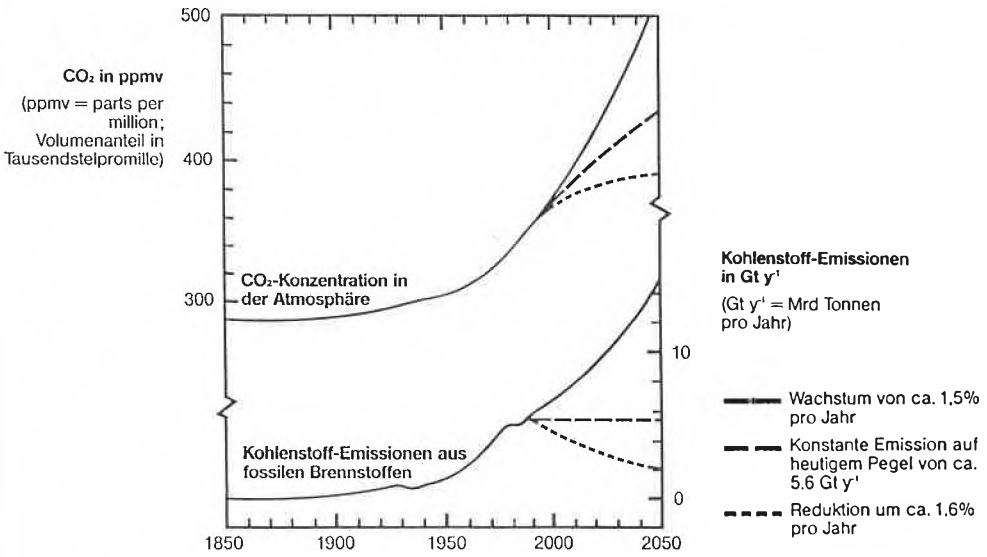


Fig. 6. Zusammenhang zwischen Brennstoffverbrauch und CO_2-Konzentration in der Atmosphäre.
[Quelle: G. Pearman, persönliche Mitteilung].

schränkung der CO_2- und der CH_4-Emission ist die Reduktion der Eingriffe in die Biomasse, hauptsächlich der Rodung tropischer Regenwälder. Während im Falle von CO_2 erfolgversprechende Möglichkeiten für die Emissionsbeschränkung zumindest bekannt sind, ist im Falle von CH_4 keine praktikable Lösung in Sicht, es sei denn eine Drosselung des Wachstums der Erdbevölkerung, das ja der eigentliche Motor der ganzen Problematik ist.

Fig. 7 zeigt die Szenarios, die an der Weltenergiekonferenz 1986 in Cannes als ein Pfad der Entwicklung des weltweiten Primärenergieverbrauchs entworfen wurden, Von einer Abnahme der mit CO_2-Emission verbundenen Energiegewinnung, wie dort vorgeschlagen, ist man weiter denn je entfernt.

Als Massnahmen zur Eindämmung des sich wegen des CO_2-Anstiegs verstärkenden Treibhauseffekts erscheinen heute am ehesten realisierbar:

- Übergang zu Brennstoffen, die pro Energieeinheit weniger CO_2 freisetzen;
- Sparen und verbesserte Energienutzung;
- vermehrte Nutzung erneuerbarer Energien;
- Neubewertung der Option Kernenergie (Fig. 8), die immerhin heute trotz aller Widerstände schon 6% der CO_2-produzierenden Energien ausmacht (Primärenergie!);
- Stopp für die Rodung der tropischen Regenwälder und Wiederaufforstung.

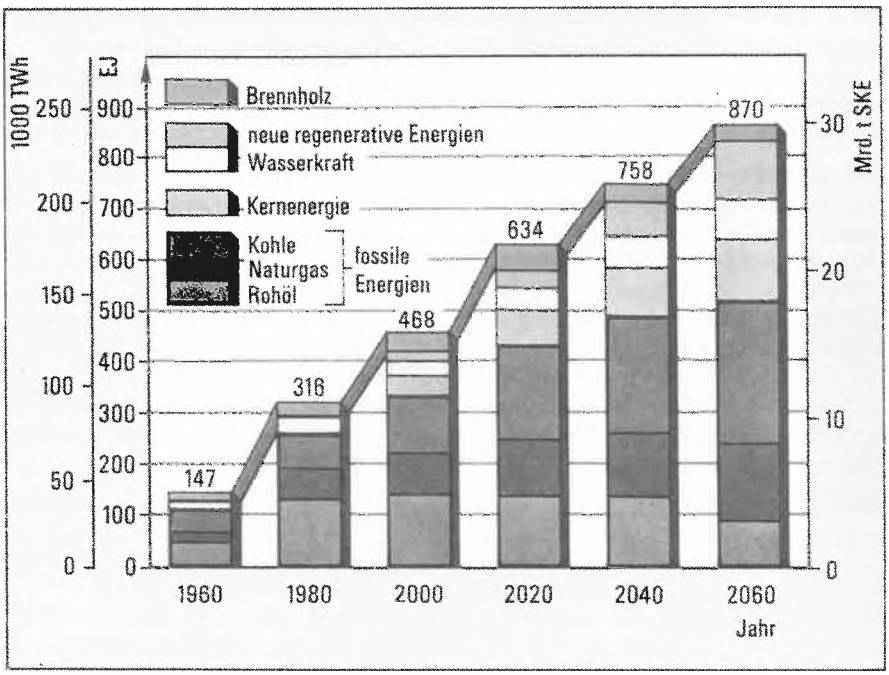


Fig. 7. Von der Weltenergiekonferenz 1986 in Cannes als ein Pfad der Entwicklung skizzierter Primärenergieverbrauch bis zum Jahr 2060 mit Anteilen der verschiedenen Energieträger, Angaben über den Säulen in Exajoule (EJ). Skalen: 1000 Terawattstunden (TWh), Exajoule (EJ) und Milliarden Tonnen Steinkohleneinheiten (Mrd. t SKE). Der Verbrauch fossiler Energieträger würde sich danach bis zum Jahr 2060 gegenüber heute mehr als verdoppeln.
[Quelle: Schutz der Erdatmosphäre – eine internationale Herausforderung, Zwischenbericht der Enquete-Kommission des 11. Deutschen Bundestages, Bonn 1988].

Schlussgedanken

Wir stehen vor der Aufgabe, ein System Mensch–Umwelt zu schaffen, das auch im Technischen Zeitalter gedeihen kann. Die Wissenschaft muss dazu die Randbedingungen erkunden, die Technik sich systemkonform entwickeln.

Aus heutiger Sicht erscheinen die Dimensionen dieser Aufgabe unsere Fähigkeiten zu überfordern. Eine CO_2-Verdoppelung (strahlungsmässig) scheint kaum mehr vermeidbar, neue Freiheitsgrade zur Lösung des Problems zeichnen sich nicht ab. Noch bevor sich der CO_2-Gehalt der Atmosphäre verdoppelt, könnten Folgen des Treibhauseffekts schon drastische Änderungen in der Entwicklung der Menschheit bewirken.

Was sagen wir unseren Kindern und Enkeln? Dass wir in einer Zeit leben, in der uns Möglichkeiten der Entfaltung offenstehen, an die vor wenigen Jahrzehnten kaum jemand geglaubt hätte, und dass wir alles daransetzen, um dies auch in Zukunft sicherzustellen? Homo sapiens, quo vadis?

Was könnte ein besorgter Wissenschaftler heute einem ratsuchenden Politiker sagen? Die folgenden Worte seien zur Beherzigung empfohlen:

What I Would Advise a Head of State about Global Change

*Frank Press**

For the first time in the decades that we scientists have been concerned about global environmental issues, political leaders seem ready to take concrete steps. They are looking to the scientific community for advice.

We are crossing the threshold from experimentalists, observational scientists, theoreticians, and modelers to the realm of advisors, guiding wise policy making. What advice would I give if I were preparing to brief a president or prime minister about to make decisions, or about to go to a summit meeting, perhaps the first environmental summit meeting? Many of us in many nations will have to do something like this – for a head of state, a minister, or a parliamentary committee. Such policy makers will probably say, «Don't give me a scholarly lecture, tell me what to do». I will address myself to a fictitious prime minister. All of the observations that follow have been made before by prominent scientists in our field.

* *Professor Frank Press is the president of the U.S. National Academy of Sciences (NAS). This text is adapted from a talk given at the symposium Planet Earth, held 12–13 June in Paris (first published in Earth-Quest 3 (1989) Nr. 2, p. 1).*

Briefing the Prime Minister

Prime Minister, human-caused global environmental problems and concern about natural disasters are now high on the public agenda, and you must formulate your position. It is your job as a political leader to manage these risks, taking into account such matters as costs and politics, and it is my job as a scientist to assess these risks for you. I realize that this boundary between risk management and risk assessment is a fuzzy one.

With respect to environmental issues, our knowledge and understanding vary problem by problem. I will attempt to tell you what we know, what we don't know, and what we have to do to reduce the uncertainty.

Ozone

The predominant scientific opinion is that halogenated hydrocarbons (CFCs) are destructive to the ozone layer, and the consequences for enhanced ultraviolet radiation on the biota are dangerous. For humans, the increase in skin cancer will be significant; less is known about the effect on crops, trees, and the ocean food chain. But there is reason to worry. Although some scientists have been concerned about the deterioration of the ozone layer for more than a decade, there are new observations this past year or two that have convinced most experts. The Montreal Protocol was a historic first step in regulating CFC production, but it is not enough. The costs of accelerating the elimination of CFC production can be estimated; they are in the hundred-million- to low-billion-dollar range over X years. I personally recommend that you take this next step. You should know that the economic burden on Third World countries will be proportionately greater, and the industrialized nations must take this into account in their aid programs. With respect to ozone monitoring, we need a better system, including a program for ultraviolet radiation monitoring. In view of the consequences, the costs are not high.

Acid Rain

The argument that you have used that more research is needed before acting no longer holds. We now know the principal sources of acid emissions. We know the areas of acid deposition and the kinds of damage to the ecology of water systems. There are international political dimensions to this problem because one nation's acid emission is often another nation's acid deposition. It is appropriate now to set specific goals for reducing emission from combustion of fossil fuels and automobile exhausts. We will need a 50% reduction in emissions to reverse the ecological destruction. Forest dieback is less well understood, but acid deposition seems to be one of several factors. The costs are known. The costs will be up to $5 billion a year over ten years, paid primarily by consumers of electricity and by automobile drivers.

Greenhouse Effect

Prime Minister, the sources of greenhouse gases are well known: CFCs, deforestation, carbon dioxide from fossil fuel combustion, and methane from increased biological activity of humankind. There is little doubt among scientists that global mean temperatures will increase. The latest computer models predict a global average increase of up to 5 °C, with rises of up to 12 °C in polar regions. This temperature change is comparable to the warming since the last Ice Age. Of great concern, and great uncertainty, are regional effects on weather, such as storms, and particularly changing rainfall patterns. Sea level is likely to rise by one meter beyond 2050. Our understanding of this problem – the multiple factors and positive feedback possibilities – is poor. The models are too simple, and it may be at least a decade or two decades before we can do better. There is also a small but worrisome possibility of unwelcome surprises in this highly nonlinear system, i.e., disastrous excursions in climate triggered by small perturbations caused by human activity that could cause serious dislocations over the world.

Prime Minister, humankind's intervention with climate is unprecedented; it is an example of one of the most difficult policy issues – great uncertainty and a spectrum of outcomes ranging from moderate to profound consequences. There are limited options open to you and other leaders to reverse this trend. CFC reduction and reforestation will have only a modest effect, but they are important for other reasons as well. Substantial reduction of CO_2, which is responsible for half of the temperature rise, will require a change at a cost of hundreds of billions to trillions of dollars and may not be technically possible over the next 40 years. I cannot recommend such large investments at this time in view of the uncertainties, but this does not mean doing nothing. I do urge you to undertake the following program as affordable minimum insurance against the possibility of worst-case outcomes:

(1) Support a fast-track initiative to improve the science of climatic change, including studying historic natural changes, improving data acquisition, and enhancing understanding of the atmosphere-ocean system by conducting global experiments, improving modeling (with bigger and more computers), and attracting more scientists to the field.
(2) Undertake initiatives that have merit independent of climatic change, such as improving energy security.

Some examples:
- A major push to reduce CO_2 emissions by energy conservation;
- Improved water conservation in agriculture and industry;
- R&D initiatives in support of non-polluting, safe alternate energy sources, tilting toward them when feasible;
- Biotech initiatives to genetically engineer food plants to use less water and fewer chemicals;
- A survey of the nation's water resources and water use policies, and preparation of preliminary plans for hydrological initiatives;
- Coastal zone management incorporating an anticipation of sea-level rise;
- Reforestation driven by the dual needs to preserve species diversity and to reduce atmospheric CO_2;
- CFC cutoff and replacement by safe alternatives.

The cost of all these steps is a few billion dollars a year, manageable, and justifiable as prudent. As we reduce uncertainties in the years ahead, we will have to adjust our policies accordingly.

Natural Hazard Mitigation

Prime Minister, in the past 20 years, 3 million people have died, 800 million people's lives have been affected, and $300 billion in losses have been sustained as a result of earthquakes, volcanic eruptions, floods, storms, landslides, and other disasters. The situation will get worse with the growing concentration of population in megacities. The time has come to replace fatalism with programs to reduce disaster effects. We know enough now to use a variety of methods to reduce the toll, including prediction and warning in some cases, improved land-use management, implementing construction codes, public education, training, and technology transfer. We know where the gaps in knowledge are and the research required to fill them.

Prime Minister, there are some crosscutting issues you should be aware of. Whether the issue is global environmental change or natural hazards, it is the developing countries that will suffer the most. The advanced nations have the resiliency and wealth to recover from most calamities if they take the right steps. The issue of international economic relations is an integral part of these global problems and their resolution. There is legitimate resentment from Third World countries about proposals for environmental management when they will sustain a high relative proportion of costs for pollution that we have largely caused. With exponential population growth, the global commons is unmanageable. Do not expect scientific and technological advances to solve the enormous environmental, economic, and political problems created by uncontrolled population growth. This issue must be addressed in its political, social, and economic dimensions.

Finally, Prime Minister, if I may cross the line once again from risk assessment to risk management, I remind you that humankind has become a more important agent of environmental change than nature. If we are to manage the global commons well, and at the same time if we are to extend the affluence enjoyed by the few to the many, then we must treat planet earth as a global, closed system in our utilization and management of resources, and in our control of emissions from industrial and agricultural expansions. Global economic development must go forward within this system. But it must be viewed as a positive-sum game, environmentally sound, with the goal of enriching all nations.

Prime Minister, if you make these issues your highest priority, and if you use financial resources released by reduced military budgets to address these new international security issues, you will be viewed as a historic leader.

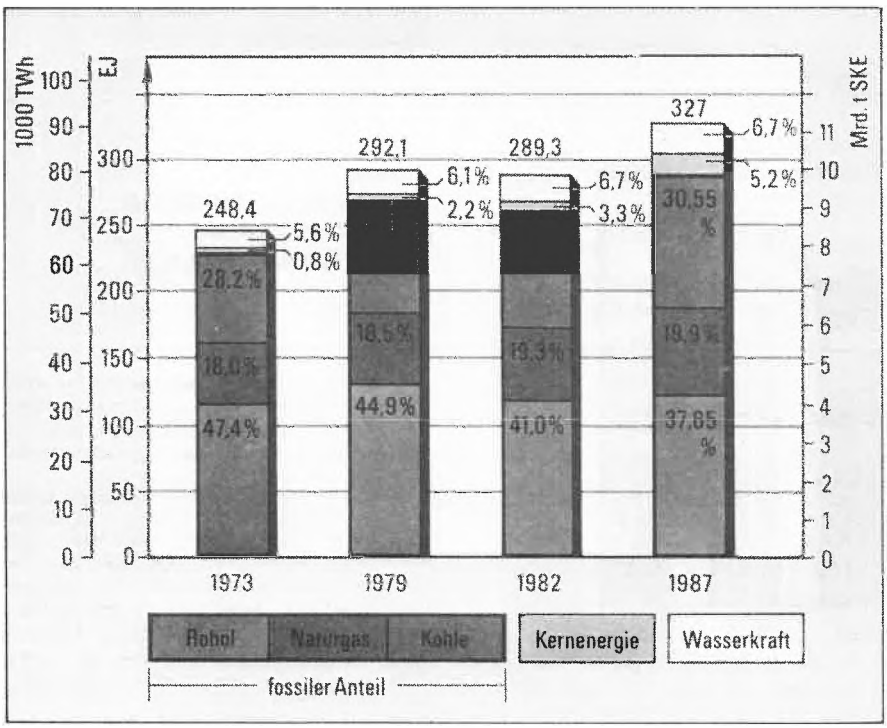


Fig. 8. Jährlicher kommerzieller Primärenergieverbrauch der Welt, aufgegliedert in Energieträger; Angaben in Exajoule (EJ), 1000 Terawattstunden (1000 TWh), Milliarden Tonnen Steinkohleneinheiten (Mrd. t SKE) und prozentualem Anteil (in Klammern). Die Zahlenangaben über den Säulen beziehen sich auf die Summe des Primärenergieverbrauchs in EJ. 88.1% des kommerziellen Energieverbrauchs basierten 1987 auf der Verbrennung fossiler Energieträger.
[Quelle: Schutz der Erdatmosphäre – eine internationale Herausforderung, Zwischenbericht der Enquete-Kommission des 11. Deutschen Bundestages, Bonn 1988].

Chimia 43 (1989) 338–348
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Zeigen die schweizerischen Messungen eine Gefährdung der Ozon-Schicht?

Johannes Staehelin* und Hans U. Dütsch

The world's longest continous series of measurements of total atmospheric ozone (over 60 years) and the most extensive record of «Umkehrmeasurements» (over 30 years) containing information on the vertical structure of the atmospheric ozone has been performed at Arosa. The Swiss record of ozone balloon measurements reaching the middle stratosphere also includes more than 20 years of observations. – The total ozone measurements of Arosa show a clearly negative trend since about 1970 with a decrease of about 4% during the period from 1969 to 1988. – The current knowledge of the chemistry of the stratosphere is discussed taking into account the mechanisms of chain reactions initiated by anthropogenic pollutants reaching the stratosphere, such as chlorofluoro- and bromofluorocarbon compounds and dinitrogen oxide. Also the transport processes explaining the dependence of the stratospheric ozone on season and altitude are briefly discussed. – The information on the ozone-trends at different altitudes strongly supports the theory of the beginning destruction of the ozone shield in the planetary atmosphere by anthropogenic activities. However, there is some indication, that changes in the hemispheric stratospheric circulation also contributed to the observed ozone decrease. These findings are finally compared with the results of the Ozone Trends Panel, which are based on the work of more than 100 scientists and use a combination of satellite and ground based data.

Johannes Staehelin: Born 1949 in Basel. Diploma degree in physical chemistry from the Universität Zürich; 1978–1983 studies in environmental chemistry and Ph. D. thesis with Prof. Jürg Hoigné at the Swiss Federal Institute for Water Resources and Water Pollution Control (EAWAG). Visiting fellow at the Cooperative Institute for Research in Environmental Sciences (CIRES) at Boulder, Colorado, USA (1983/84). Environmental chemist at the Federal Institute for Horticulture and Viniculture in Wädenswil (FAW) employed by the Bundesamt für Umweltschutz (BUS) and Postdoctoral fellow at Ciba-Geigy AG, Basel. Since spring 1988 leader of the group of atmospheric chemistry and ozone research at the Laboratory of Atmospheric Physics, ETH Zürich. He is responsible for the data quality and interpretation of the ozone measurements of Arosa and Payerne, performed by the Swiss Meteorological Office (SMA). Other current research topics are: tropospheric ozone research and field measurements concerning the chemistry of the polluted troposphere in interdisciplinary projects together with atmospheric physicists.

1. Einleitung

Die unseren Planeten umgebende Atmosphäre enthält vor allem in der Stratosphäre als Spurenkomponente Ozon (vgl. Fig. 1). Im Verlaufe der 70er Jahre ist die mögliche Gefährdung der Ozonschicht durch menschliche Tätigkeiten sowohl der Wissenschaft als auch der Öffentlichkeit bewusst geworden. Zu Beginn dieses Jahrzehnts zeigte sich dann aber, dass die ursprünglichen Voraussagen über die Ozonzerstörung durch anthropogene Einflüsse zu hoch gegriffen waren; intensive Forschungen, etwa die genauere Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und die Einbeziehung weiterer Reaktionen in die Modellrechnungen, ergaben weniger gravierende Prognosen. Der leichte Rückgang des Chlorfluormethanverbrauchs im letzten Jahrzehnt wurde in den 80er Jahren jedoch wieder durch eine kräftige Zunahme abgelöst. Dies sowie die folgenden zwei Tatsachen führten dazu, dass die «Ozonfrage» in Politik und Öffentlichkeit wiederum als schwerwiegendes globales Umweltproblem wahrgenommen wurde:

1. Die Entdeckung des antarktischen «Ozonlochs», einer jährlich wiederkehrenden, sehr starken Abnahme des Ozonschilds über dem Südpol[1–4].
2. Nach Auswertungen von Satellitenmessungen (NIMBUS 7: Solar Backscatter Ultraviolet (SBUV) und Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS)) wurde für die Zeit von 1978 bis 1985 die globale Ozonabnahme mit ca. 1% por Jahr angegeben[5,6]. Die letztgenannten alarmierenden Berichte standen im Widerspruch zu Resultaten von Messungen, die vom Boden aus durchgeführt wurden (vgl. Abschnitt 2).

Bei einer Abnahme des O_3-Schilds nimmt die UV-B-Strahlung (Wellenlängenbereich: 280–320 nm) am Erdboden zu; die befürchteten Auswirkungen sind eine starke Erhöhung der Hautkrebsrate sowie Schädigungen von Tieren und Pflanzen, etwa eine Beeinträchtigung des Planktonwachstums und der Nahrungskette im Meer. Eine Verminderung der O_3-Schicht führt auch zu einer veränderten Höhenverteilung von O_3, was klimatische Störungen bewirken kann, deren Ausmass zur Zeit noch nicht abzuschätzen ist.

Es ist nicht beabsichtigt, im folgenden einen umfassenden Überblick über das gesamte Ozonproblem zu geben, worüber bereits viel geschrieben wurde[7–13]. Auch die Diskussion des antarktischen «Ozonlochs» soll nicht Gegenstand unserer Betrachtung sein. Über die Entstehung dieses Phänomens scheint in der Wissenschaft heute zumindest in groben Zügen Konsens zu bestehen[14,15]. Eine ursächliche Beteiligung der Chlorfluoralkane am Entstehen des antarktischen Ozonlochs wird nicht mehr bestritten. Hier wollen wir uns mit den in der Schweiz durchgeführten Ozonmessungen befassen und diese im Zusammenhang mit der globalen Ozonabnahme diskutieren. Dazu werden die langjährigen schweizerischen Ozonmessungen kurz dargestellt, anschliessend soll das Wissen über die in der Stratosphäre ablaufenden chemischen Vorgänge im Hinblick auf die Gefährdung der Ozonschicht skizziert werden. Die Ergebnisse der schweizerischen Ozonmessungen können nicht ohne Ver-

* *Korrespondenz:* Dr. J. Staehelin
Laboratorium für Atmosphärenphysik
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
ETH-Hönggerberg
CH-8093 Zürich

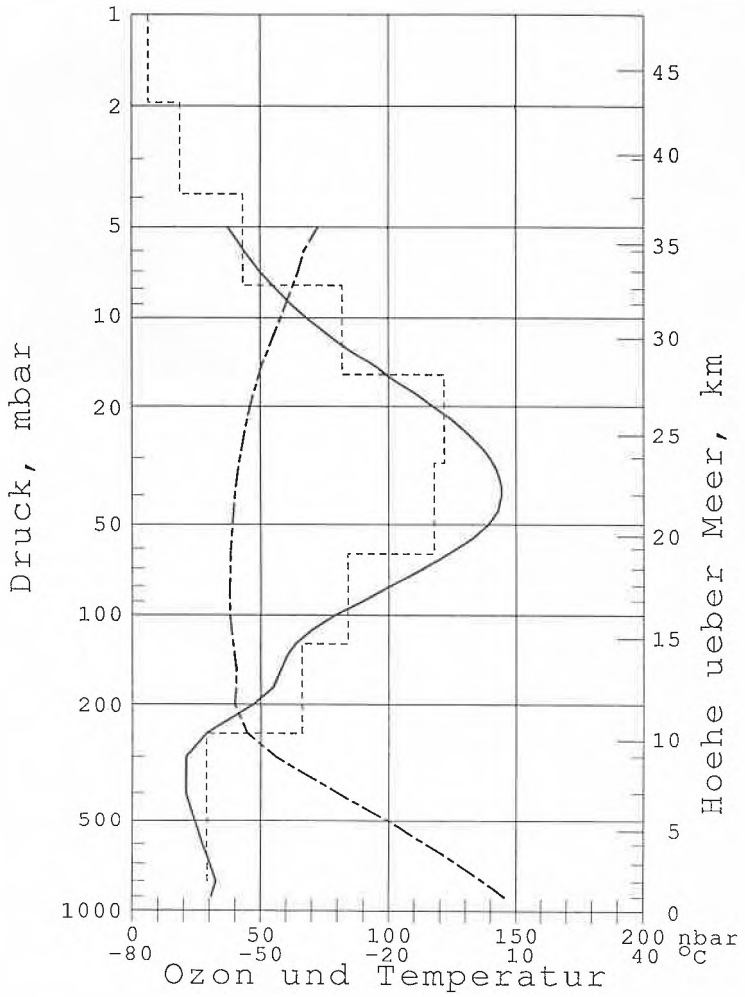


Fig. 1. Vertikale Verteilung von Ozon und Temperatur aus den schweizerischen Messungen (langjährige Mittelwerte 1969–1987). Ozon: —— Ballonsondierungen (Payerne); – – – – Umkehrmessungen (Arosa). Temperatur: ——·——·—— Ballonsondierungen (Payerne). – Troposphäre: Temperatur normalerweise mit zunehmender Höhe kontinuierlich abnehmend. Tropopause: Trennfläche zwischen Troposphäre und Stratosphäre, bei uns im Mittel bei etwa 10 km ü. M., abhängig von Jahreszeit und Witterungsbedingungen. Stratosphäre: Temperatur unten konstant und mit zunehmender Höhe langsam wieder zunehmend. Stratopause: Trennfläche zwischen Stratosphäre und Mesosphäre, in ca. 50 km Höhe. Mesosphäre: Temperatur mit zunehmender Höhe wieder abnehmend (ca. 50–85 km). – Die Bestimmung der vertikalen Verteilung von O_3 und Temperatur basiert bei den Ballonsondierungen auf einer Druckmessung, woraus anhand der Temperaturverteilung einer Standardatmosphäre die Höhe in km berechnet wird (vgl. rechte Skala). Da die physikalisch gemessene Grösse der Druck ist, soll in diesem Bericht, wie in der Atmosphärenphysik üblich, die Höhe in Einheiten des Drucks angegeben werden.

ständnis des globalen Ozontransports diskutiert werden, der ebenfalls kurz erläutert wird. In den Schlussfolgerungen sollen die Ergebnisse der schweizerischen Ozonmessungen zusammengefasst und interpretiert sowie mit denjenigen des sogenannten Ozone Trends Panels verglichen werden. Dieses Gremium erarbeitete im Auftrag offizieller amerikanischer Forschungsstellen sowie der World Meteorological Organization (WMO) und des United Nations Environment Programme (UNEP) das Wissen über die Veränderungen des stratosphärischen Ozons; mehr als 100 Wissenschafter aus der ganzen Welt beteiligten sich an der kritischen Reevaluierung der vom Boden und von Satelliten aus gewonnenen Daten für die Zeitspanne von 1969 bis Mitte der 80er Jahre. Kürzlich wurde das «Executive Summary» dieser Bemühungen veröffentlicht[16], der vollständige Report liegt noch nicht vor.

2. Die schweizerischen Messungen des stratosphärischen Ozons

1926 begann *Götz* im Lichtklimatischen Observatorium in Arosa (LKO) mit Messungen des *«Totalozons»* mittels eines von *Dobson* entwickelten optischen Messverfahrens (die hier diskutierten Messverfahren sind in Fig. 2 schematisch dargestellt). Das Messprinzip beruht auf einer Differenzmessung der Intensitäten des den Erdboden erreichenden direkten Sonnenlichts von zwei benachbarten Wellenlängen[17,18]. Die Messung erfolgt in einem Bereich, wo Ozon der Hauptabsorber der die Erde erreichenden Sonnenstrahlung ist und wo die Absorptionskoeffizienten von O_3 mit zunehmender Wellenlänge rasch abnehmen (300–340 nm). Bei der Berechnung des Totalozongehalts müssen auch die Lichtstreuung durch Luftmoleküle (Rayleigh-Streuung) und Aerosole (Mie-Streuung) berücksichtigt werden, wobei das Ausmass des Einflusses der Mie-Streuung unbekannt ist. In Arosa wird bei den in Tabelle 1 aufgeführten Wellenlängenpaaren gemessen. Für den heutigen Weltstandard wird eine Differenzmessung A – D durchgeführt, wodurch der Einfluss der Mie-Streuung weitgehend eliminiert werden kann; die Messreihe von Arosa, die längste, die der internationalen Forschung zur Verfügung steht, basiert auf der Messung des Wellenlängenpaares C. Das atmosphärische Totalozon wird üblicherweise in Dobson-Einheiten (D) angegeben, einer Skala, die die Schichtdicke des auf dem Erdboden konzentrierten gesamten Ozons bei Normalbedingungen in Einheiten von 10^{-3} cm bezeichnet. Fig. 3 zeigt die Ergebnisse der schweizerischen Totalozon-Messreihe, dargestellt als Jahresmittelwerte.

Bei den *«Umkehrmessungen»* (der «Umkehreffekt» wurde von *Götz* auf einer Expedition nach Spitzbergen entdeckt) wird das den Erdboden erreichende Zenithimmelslicht (nicht die direkt einfallende Sonnenstrahlung) nach dem gleichen Prinzip wie bei den Messungen des Totalozons bei auf- oder untergehender Sonne (quasikontinuierlich bei Sonnenhöhen von 0–30°, Wellenlängenpaar C) gemessen. Mit einer komplexen Theorie, in welcher Ozonabsorption und atmosphärische Mehrfachstreuung (Rayleigh-Streuung) berücksichtigt werden, gelingt es, aus den Umkehrmessungen Informationen über die vertikale Verteilung von Ozon in der Atmosphäre zu erhalten[19]. Mit dieser Methode konnte schon in den 30er Jahren gezeigt werden, dass die maximale O_3-Konzentration in unseren Breiten in einer Höhe von ca. 22 km liegt[20]. In die Auswertung der Umkehrmessungen geht auch der Messwert des Totalozons ein[21,22]. Die Information über die vertikale Verteilung des Ozons wird in neun Schichten ausgedrückt, die bis in eine Höhe von ca. 45 km reichen. Die Ergebnisse von Umkehrmessungen sind jedoch sehr sorgfältig zu interpretieren: Wolken bewirken Störungen in den Messungen, und grosse Vulkanausbrüche, bei welchen viel Material (Staub) in die Stratosphäre gelangt, führen zu Verfälschungen der O_3-Messungen durch Partikelstreuung[23]. Zudem haben der für die Auswertung verwendete mathematische Algorithmus und die zugrundegelegte Schichtstruktur zur Folge, dass die Rechenergebnisse für einzelne Schichten vom Totalozon abhängig sind, und dass die Ergebnisse vom Ozongehalt anderer Schichten beeinflusst werden können (Verschmierungseffekt). Die Ozonkonzentration in

Abhängigkeit von der Höhe wird üblicherweise in Form des vom Druck unabhängigen O_3-Partialdrucks (in nbar) angegeben. Die Grösse in VMR-Einheiten (volume-mixing ratio) kann daraus leicht durch Division durch den Gesamtdruck berechnet werden.

Die schweizerischen Umkehrmessungen werden in Arosa seit 1956 fast ohne Unterbrechung durchgeführt und stellen die umfangreichste Reihe solcher Messungen dar. In Fig. 1 sind langjährige Mittelwerte dieser Messungen wiedergegeben. Sie weichen für gewisse Schichten erheblich von den Resultaten direkter Ballonmessungen ab. Diese bekannte Diskrepanz rührt wahrscheinlich daher, dass bei der Berechnung der Vertikalstruktur der Ozonverteilung aus den Umkehrmessungen Standardverteilungen zugrundegelegt wurden, die heute überholt sind. Das Auswertungsverfahren der Umkehrkurven wird zur Zeit von Wissenschaftern des Ozonweltdatenzentrums in Kanada überarbeitet, wobei auch neue Ergebnisse der Messung von Ozon-Absorptionskoeffizienten und deren Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden. Die heute wichtigste Verwendung der Umkehrmessungen sind Trendanalysen in der oberen Stratosphäre (vgl. Abschnitt 6), für welche Schichten keine langjährigen Ergebnisse aus anderen Messverfahren vorliegen.

Bereits in den 70er Jahren wurden Anstrengungen zur Automatisierung der Dobson-Messgeräte unternommen. Diese Bemühungen wurden seit der Übernahme der Meßstation durch die Schweizerische Meteorologische Anstalt (SMA) verstärkt. Seit Herbst 1988 steht zusätzlich ein neues, vollautomatisches Instrument (Brewer-Gerät[24–26]) zur Messung des Totalozons und der vertikalen Verteilung aus dem Umkehreffekt im Einsatz. Beim Einsatz neuer Messgeräte zur Bestimmung des atmosphärischen Ozons müssen langjährige Parallelmessungen durchgeführt werden, damit die Reihen nicht gebrochen werden.

Bei den Umkehrmessungen sowie noch mehr bei der langen Reihe der Totalozonmessungen stellt sich die Frage, wie zuverlässig die Trendaussagen sind, darf doch die Langzeitdrift der verwendeten Instrumente Prozent-Bruchteile in mehreren Jahren nicht überschreiten. Bei den Ozonmessungen in Arosa kamen in der Vergangenheit verschiedene Instrumente zum Einsatz[27]. In der Zeit von 1926 bis 1949 benutzte *Götz* zwei verschiedene, von *Dobson* entwickelte Geräte mit photographischer oder photoelektrischer Detektion. Seit 1949 bis heute ist ein und dasselbe Messinstrument in Gebrauch, bei dem die Signale mit einem Photomultiplier detektiert werden. Zudem werden ab 1967 die Messungen mit einem zweiten, gleichen Instrument quasi simultan durchgeführt. Bekanntlich gab sich *Götz* grosse Mühe, die Messreihen nahtlos ineinander übergehen zu lassen. Des weiteren wurden die Messergebnisse der Totalozonreihe in einer Dissertation sorgfältig homogenisiert (d. h.

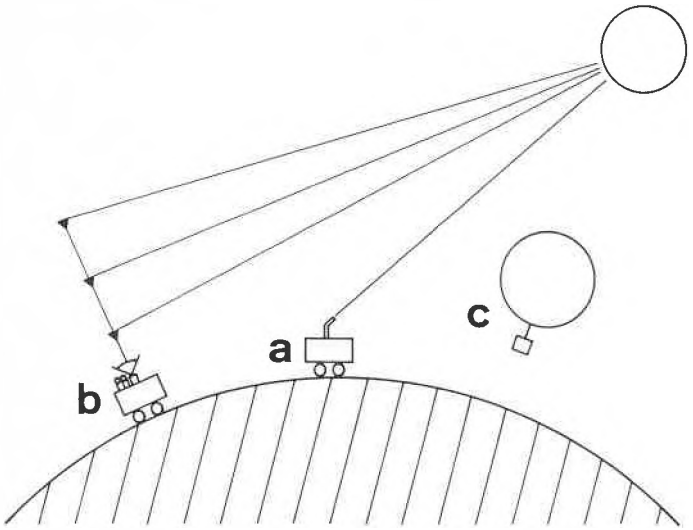


Fig. 2. Veranschaulichung der Messverfahren der langjährigen schweizerischen Messreihen für atmosphärisches Ozon (vgl. Text): a) Totalozonmessung mit Dobson-Instrumenten: Beobachtung des direkten Sonnenlichts; b) Umkehrmessungen mit Dobson-Instrumenten: Messung des Streulichts (Zenithimmelslicht) bei 0–30° Sonnenhöhe, woraus die ungefähre vertikale Verteilung von O_3 bis ca. 45 km berechnet werden kann (der Name «Umkehrmessung» bezieht sich auf die Umkehr des Intensitätsverhältnisses des Wellenlängenpaares C bei untergehender Sonne, bedingt durch die Vertikalverteilung von Ozon); c) Ballonsondierungen: Bestimmung der O_3-Konzentration in situ mit der KI-Methode, womit eine gute Vertikalauflösung bis ca. 30–35 km Höhe erreicht werden kann. – Totalozon und Umkehr werden neuerdings auch mit einem Brewer-Gerät (vgl. Text) gemessen.

Tabelle 1. Wellenlängenpaare der Messungen, die mit den Dobson-Spektrophotometern im LKO Arosa zur Bestimmung des Totalozons und der Umkehr (vgl. Text) durchgeführt werden, sowie die heute international verwendeten Differenzwerte der Koeffizienten der O_3-Absorption und der Rayleigh-Streuung durch Luftmoleküle. 1): Für Totalozonmessungen; 2): für Umkehrmessungen; 3): Messungen ab den 50er Jahren.

Wellenlängenpaar	Messwellenlängen [nm]		Differenzen der Koeffizienten für	
	kurz	lang	O_3-Absorption	Rayleigh-Streuung
A 1), 3)	305.5	325.4	1.748	0.116
C 1), 2)	311.4	332.4	0.800	0.110
D 1), 3)	317.6	339.8	0.360	0.104

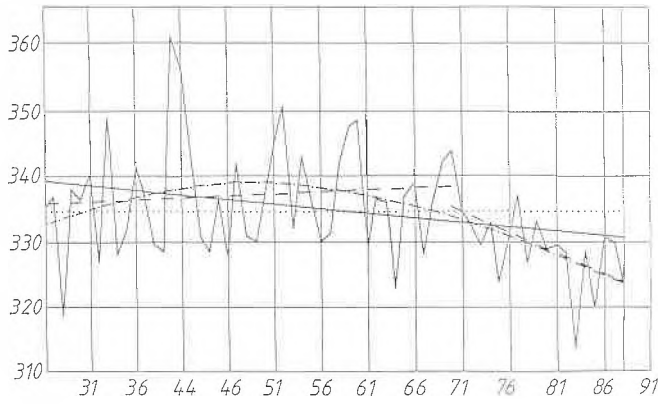


Fig. 3. Ergebnisse der Totalozonmessungen von Arosa (Name des Beobachtungsortes seit 1.1.1988: Lichtklimatisches Observatorium Arosa – Ozonmeßstation der Schweizerischen Meteorologischen Anstalt (LKO)): Wellenlängenpaar C (vgl. Tabelle 1), dargestellt als Jahresmittelwerte in Dobson-Einheiten, sowie Regressionsgeraden und Annäherung durch Kurve 2. Ordnung.

aus den Überlappungen der Messperioden der verschiedenen Messinstrumente wurden Korrekturfaktoren ermittelt) und analysiert[27]. In der Zeit, in welcher das stratosphärische Ozon signifikant abgenommen hat, waren beide Messgeräte im Einsatz, so dass Driften in der Eichung der Geräte erkannt worden wären. Neben routinemässig durchgeführten Lampentests[17,18] wird ein spezielles Verfahren angewendet, um die instrumentellen Konstanten der Messgeräte ständig von Jahr zu Jahr statistisch zu korrigieren[28]. In der Studie des Ozone Trends Panels wurde geschätzt, dass die Messgenauigkeit einer «guten» Dobson-Station, die mit solchen Geräten arbeitet, weniger als 0.7% Abweichung pro Dekade beträgt[16].

Seit Ende 1966 (zuerst von Thalwil, seit Mitte 1968 von der Aerologischen Station der SMA in Payerne gestartet) werden in der Schweiz auch mit *Ballonsondierungen* ca. 3mal wöchentlich Ozonmessungen durchgeführt: An einem Ballon hängt eine Ozonsonde, in welcher in situ (KI-Methode mit elektrochemischer Detektion) die Konzentration des O_3 gemessen wird (Brewer-Mast-Sonde); die Messergebnisse werden durch eine gekoppelte meteorologische Sonde ständig als Funktion des Drucks per Funk zum Erdboden übermittelt. Diese Messungen haben gegenüber der Umkehrmethode den Vorteil einer viel feineren vertikalen Auflösung, was beispielhaft Fig. 4 zeigt. Die Ballonaufstiege erreichen jedoch im Gegensatz zu den Umkehrmessungen nur die mittlere Stratosphäre. Die Ergebnisse der Ballonsondierungen sind als langjährige Mittel von Messungen, die von Payerne aus durchgeführt wurden, in Fig. 1 aufgezeichnet, zusammen mit den bei den Sondierungen gemessenen Temperaturen. Der Anteil des troposphärischen O_3 am Gesamtozon beträgt nur ca. 8%.

Seit Beginn der 80er Jahre wird an der Universität Bern (Institut für Angewandte Physik) durch Radiometrie die Ozonkonzentration von ca. 15 km Höhe bis in die Mesosophäre (ca. 75 km) gemessen[29–31]. Diese Methode der Bestimmung von Höhenprofilen für Spurengase beruht auf der Detektion von druckverbreiterten Emissionslinien von O_3 und anderen Spurengasen im Mikrowellenbereich. Die bisher auf diese Weise erhaltenen Resultate stimmen als Monatsmittel bis auf eine gewisse Differenz im Jahresgang gut mit denjenigen der Umkehrmessungen von Arosa überein[29]. Mit diesem zukunftsträchtigen Verfahren wurden aber noch keine langjährigen Messreihen aufgestellt, aus welchen Ozontrends abgeleitet werden könnten.

3. Die «klassische» Photochemie des stratosphärischen Ozons

1930 gelang es *Chapman*, die Existenz von O_3 in der Stratosphäre mit einer Auf- und Abbau umfassenden Theorie zu beschreiben[32]. Folgende Reaktionen sind dabei von Bedeutung:

Bildung des Ozons

(1) $O_2 \xrightarrow{h\nu} O + O \quad (\lambda < 242\ nm)$

(2) $O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$

Photochemischer Abbau des Ozons

(3a) $O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2 + O \quad (\lambda < 850\ nm)$

(3b) $O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2 + O(^1D) \quad (\lambda < 320\ nm)$

Umwandlung der ungeradzahligen in geradzahlige Sauerstoffteilchen

(4) $O + O_3 \longrightarrow 2\,O_2$

(5) $O + O \longrightarrow O_2$

Der Reaktionskanal (3b) wurde von *Chapman* noch nicht in die Theorie einbezogen. Die $O(^1D)$-Atome spielen nach heutiger Auffassung eine wichtige Rolle im Reaktionssystem der Stratosphärenchemie (vgl. Abschnitt 4). $O(^1D)$ kann durch Stösse (vor allem mit N_2 oder O_2) desaktiviert werden.

Die UV-Absorption von O_2 im Bereich 175–195 nm (Schumann-Runge-Bande) und die damit einhergehende Photolyse von O_2 bestimmt vor allem die Chemie der Mesosphäre, wo der «ungeradzahlige» Sauerstoff vorwiegend in atomarer Form vorliegt. In der Stratosphäre nimmt mit zunehmender Erdnähe die Konzentration von O mehr und mehr ab, wodurch sich die Konkurrenzlage der Reaktionen (5) und (2) zugunsten der Bildung von O_3 (Reaktion (2)) verschiebt. Deshalb ist Reaktion (5) nur in der Mesosphäre wesentlich, in der Stratosphäre jedoch gegenüber (4) vernachlässigbar. Die Absorption und die damit einhergehende Photolyse von O_3 (Reaktion (3)) bestimmt die Abschwächung des Sonnenlichts im UV-B und UV-C ($\lambda < 280$ nm)-Bereich (Huggins- und Hartley-Bande von O_3). In der Stratosphäre sind die Reaktionen (1) und (4) langsam im Vergleich zu den Reaktionen (3) und (2), so dass der während des Tages ablaufenden Photodissoziation von O_3 (Reaktion (3)) vorwiegend die erneute Bildung von O_3 durch Reaktion (2) folgt. Geschwindigkeitsbestimmend für die Bildung von O_3 ist Reaktion (1); für den (Netto-)Abbau von O_3 sind diejenigen Reaktionen geschwindigkeitsbestimmend, die zwei ungeradzahlige Sauerstoffteilchen (O, O_3) in das geradzahlige O_2 umwandeln (in der Stratosphäre Reaktion (4)). Die Reaktionen (1) und (4) bestimmen die Menge der ungeradzahligen Spezies, die Reaktionen (2) und (3) das Verhältnis der Konzentrationen von O und O_3 und damit die Effizienz von (4). Die unterschiedlichen Höhenabhängigkeiten der photochemischen Reaktionen (3) und

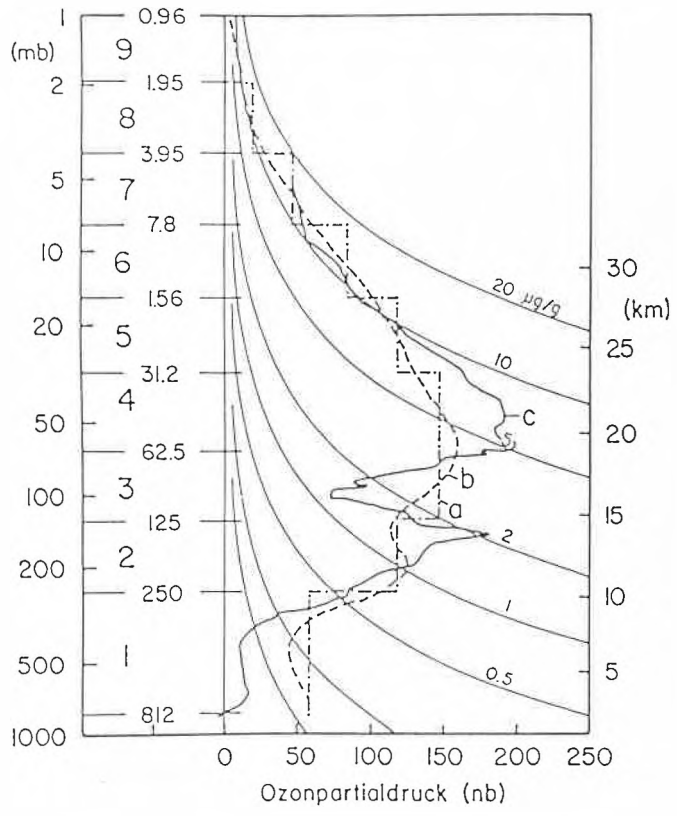


Fig. 4. Vergleich von zwei Messungen der vertikalen Ozonverteilung, die an demselben Tag von einem Ballon (gestartet von Payerne) und mit einer Umkehrmessung (durchgeführt in Arosa) ermittelt wurden. a) Umkehrmessungen; b) aus Umkehrmessungen subjektiv geglättete Kurve; c) Ballonsondierungen.

(1) und die vertikale Änderung der Dichte der Luft erklären die schichtartige Einlagerung von O_3 in der Erdatmosphäre[10–12].

Im Wellenlängenbereich von etwa 200 bis 220 nm sind sowohl O_2 als auch O_3 nur mässige Absorber, so dass relativ hochenergetische Quanten bis in die mittlere und in geringem Masse untere Stratosphäre vordringen können, wodurch auch dort O_3 via die Reaktionen (1) und (2) gebildet werden kann. Die Tatsache, dass für die Abschwächung in diesem Wellenlängenbereich auch die Absorption von O_3 wesentlich ist, hat eine grosse Bedeutung: sie ist der Grund dafür, dass ein Abbau von O_3 in grösserer Höhe zu einem vermehrten Aufbau in tieferen Lagen führt. Dieser auch als «Selbstheilung» des stratosphärischen Ozons bezeichnete Vorgang führt aber nur zu einer teilweisen Kompensation des Verlusts an Ozon insgesamt und bewirkt eine veränderte Höhenverteilung.

Die Relaxationszeit τ ist die Zeit[11,13], in der eine vorhandene Abweichung vom (photochemischen) Gleichgewicht auf den e-ten Teil abfällt. Sie steigt von ca. einer Stunde auf Stratopausenhöhe bis ca. einen Monat in 30 km und mehr als ein Jahr im Bereich von 20 km. Dies bewirkt, dass O_3 in der unteren Stratosphäre bei weitem nicht im photochemischen Gleichgewicht ist, sondern dass die Verteilung des Gases in hohem Masse von Transportvorgängen bestimmt wird.

4. Moderne photochemische Theorie

Charakterisierung der Reaktionsabläufe

Bei späteren Untersuchungen wurde erkannt, dass die Ozonabbaureaktionen im Modell von *Chapman* nur unvollständig die Vorgänge der Stratosphärenchemie erfassen. In der modernen photochemischen Theorie der Gasphasereaktionen in der Stratosphäre wird ein zusätzlicher Ozonabbau durch Radikalkettenreaktionen erklärt. Diese umfassen folgende Reaktionsarten:

1. Durch die *Initiierungsreaktionen* werden in der Stratosphäre aus den *Quellgasen* (vgl. Tabelle 2), die von der Troposphäre in die Stratosphäre gelangen, durch Photolyse oder durch Reaktionen mit $O(^1D)$ sowie OH die reaktiven Radikale, die Kettenträger (YO_x), freigesetzt.

2. In den *Radikalkettenreaktionen* mit den *Kettenträgern* YO_x (vgl. Tabelle 2) werden ungeradzahlige Sauerstoffspezies (O_3, O) in das geradzahlige O_2 umgewandelt; diese Reaktionssequenzen laufen folgendermassen ab:

(6) $YO_n + O_3 \longrightarrow YO_{n+1} + O_2 (n = 0,1)$

(7) $YO_{n+1} + O \longrightarrow YO_n + O_2$

Σ $O_3 + O \longrightarrow 2\,O_2$

oder (weniger bedeutsam):

(6) $YO_n + O_3 \longrightarrow YO_{n+1} + O_2 \quad (n = 1)$

(8) $YO_{n+1} + O_3 \longrightarrow YO_n + 2O_2$

Σ $2O_3 \longrightarrow 3O_2$

Es liegt im Wesen dieser Radikalketten, die auch als katalytische Kreisprozesse charakterisiert werden, dass ein gebildeter Kettenträger in vielen Durchläufen eine Vielzahl von ungeradzahligen Sauerstoffspezies in das geradzahlige O_2 umwandeln kann.

Die Konzentrationen der Kettenträger und damit die Umsätze der Reaktionen, die O_3 und O in O_2 umwandeln, werden durch weitere Reaktionen beeinflusst.

3. In *weiteren Radikalreaktionen* werden Kettenträger ineinander übergeführt ohne Umwandlungen von ungeradzahligen O-Teilchen in O_2. Diese Reaktionen lassen sich in zwei Typen gliedern:
- Weitere Radikalreaktionen 1. Art: In diesen Reaktionen reagieren zwei Kettenträger zu zwei neuen Kettenträgern;
- Weitere Radikalreaktionen 2. Art: Diese Reaktionen sind entweder photochemischer Natur oder enthalten Umsetzungen von Kettenträgern mit nichtradikalischen Verbindungen. Oft sind Reservoirgase (vgl. Abschnitt 5) die Reaktionspartner.

Die weiteren Radikalreaktionen führen zu Verknüpfungen der Radikalketten, da die darin involvierten Spezies meist unterschiedliche Komponenten Y haben.

4. In den *Reservoirgasreaktionen* werden *Reservoirgase* (vgl. Tabelle 2) gebildet oder aus diesen Kettenträger freigesetzt. Bei den Reaktionen, die zur Bildung der Reservoirgase führen, werden (fast immer) aus zwei Kettenträgern die nichtradikalischen Reservoirgase erzeugt, die nicht imstande sind, ungeradzahlige Sauerstoffteilchen in geradzahlige umzuwandeln. Die Reaktivierungsreaktionen sind Photolysereaktionen oder Reaktionen mit M oder O, wodurch die Kettenträger wieder freigesetzt werden*). Dabei sind die Reservoirgase H_2O und H_2 mit Quellgasen der HO_x-Kette identisch. Nur durch den langsamen Rücktransport zur Troposphäre und die dortige Auswaschung durch den Regen können die wasserlöslichen Reservoirgase HNO_3, HCl und H_2O_2 aus der Stratosphäre entfernt werden.

Die wichtigsten Gasphasereaktionen der Stratosphäre werden im folgenden für die verschiedenen Y-Ketten einzeln diskutiert und sind in Fig. 5 graphisch veranschaulicht. Die heute als wichtigste Quellgase, Kettenträger und Reservoirgase eingestuften Teilchen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Diese komplizierten stratosphärenchemischen Zusammenhänge lassen sich nur mittels aufwendiger numerischer Modellrechnungen quantitativ erfassen. Dabei ist zu beachten, dass die Temperatur- und Druckunterschiede in der Stratosphäre gross sind, was sich auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auswirkt; ebenfalls höhenabhängig sind die Dissoziationsgeschwindigkeiten aller photochemischen Reaktionen, was beispielsweise bei der Beurteilung der Abbaupotentiale von Ozon bei Einwirkung verschiedener Chlorfluormethane von grosser Bedeutung ist.

HO_x-Kette

Im Verlaufe der 60er Jahre wurde die Bedeutung der $O(^1D)$-Atome für die Stratosphärenchemie erkannt und der HO_x-Zyklus gefunden[33]. Folgende Reaktionssequenzen werden heute als wichtig angesehen:

Initiierungsreaktionen der HO_x-Kette (Quellgase: H_2O, H_2, CH_4)

(9) $H_2O + O(^1D) \longrightarrow 2OH$

(10) $H_2O \xrightarrow{h\nu} H + OH \quad (\lambda < 203\ nm)$

(11) $H_2 + O(^1D) \longrightarrow H + OH$

(12) $CH_4 + O(^1D) \longrightarrow OH + \ldots$

Tabelle 2. Die wesentlichen Quellgase, Kettenträger und Reservoirgase der Stratosphärenchemie (vgl. Text).

Y	N	H	Cl	(Br)
Quellgase	N_2O	H_2O, H_2 (CH_4)	CF_nCl_{4-n} CH_3Cl	$CBrF_3$ $CBrClF_2$
Kettenträger YO_x	NO, NO_2 (NO_3)	H, OH, HO_2	Cl, ClO	Br, BrO
Reservoirgase	N_2O_5	H_2O, H_2 H_2O_2	HCl	[a]
		HNO_3, HNO_4 $ClONO_2$[b]	HOCl	

[a]) Vgl. Ref.[10]; [b]) gebildet aus NO_x- und ClO_x-Kette.

*) Auch durch Radikalreaktionen 2. Art können Reservoirgase reaktiviert werden. Diese Reaktionen wurden hier nicht als Reservoirgasreaktionen klassifiziert, weil in ihnen die Kettenträger einer Y-Gruppe in die einer anderen umgewandelt werden (keine Neubildung von Kettenträgern aus nichtradikalischen Spezies).

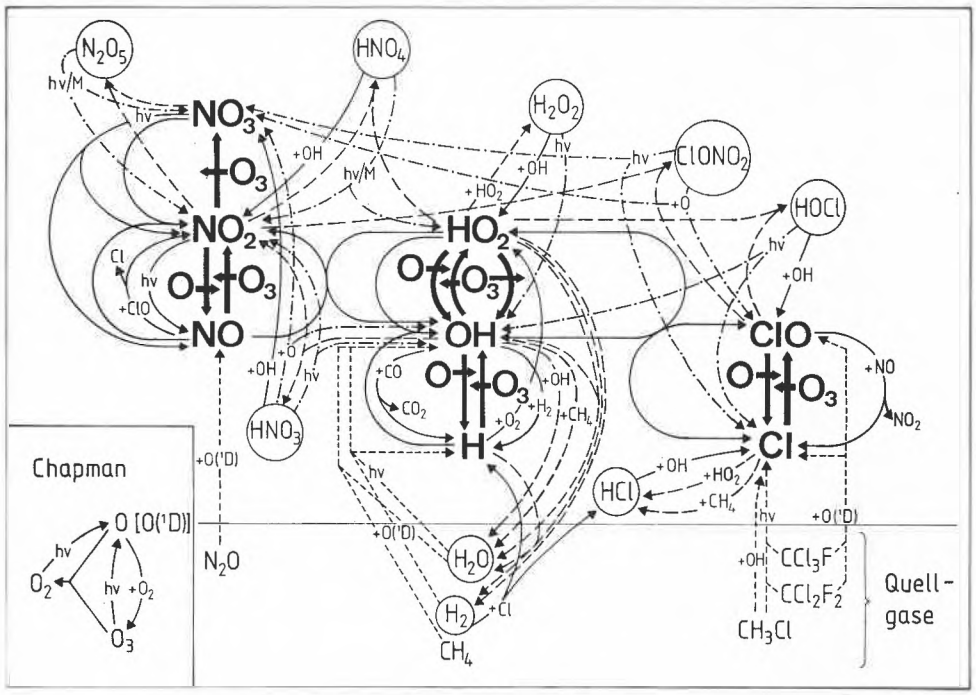


Fig. 5. Übersicht über die wesentlichsten Reaktionen der Stratosphärenchemie (vgl. Text), ohne BrO_x-Kette. Eingerahmt sind die Reservoirgase; ⇆: Reaktionen, in welchen ungeradzahlige Sauerstoffspezies in O_2 umgewandelt werden; ——►: weitere Radikalreaktionen; – – –►: Initiierungsreaktionen; Reservoirgasreaktionen: – – –►: Reaktionen, in welchen Reservoirgase gebildet werden; –·–·–►: Reaktivierungsreaktionen der Reservoirgase (vgl. Fussnote auf Seite 342).

Radikalketten mit HO_x-Radikalen als Kettenträger

– vor allem in der oberen Stratosphäre und Mesosphäre

(13) $H + O_3 \longrightarrow OH + O_2$

Kettenträger: H, OH

(14) $OH + O \longrightarrow H + O_2$

– vor allem in der Stratosphäre

(15) $OH + O_3 \longrightarrow HO_2 + O_2$

Kettenträger: OH, HO_2

(16) $HO_2 + O \longrightarrow OH + O_2$

– unterhalb von ca. 30 km, wo die O_3-Konzentration um mehrere Grössenordnungen höher als diejenige von O ist, wird Reaktion (17) anstelle von Reaktion (16) bedeutsam

(17) $HO_2 + O_3 \longrightarrow OH + 2O_2$

Weitere Radikalreaktionen

1. Art:

(18a) $H + HO_2 \longrightarrow 2OH$

2. Art:

(19) $H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M$

(vor allem in der oberen Stratosphäre und Mesosophäre)

(20) $OH + H_2 \longrightarrow H + H_2O$

(21) $OH + CO \longrightarrow H + CO_2$

(22) $OH + H_2O_2 \longrightarrow HO_2 + H_2O$

Reservoirgasreaktionen

– Reaktionen, die zur Bildung der Reservoirgase (H_2, H_2O und H_2O_2) führen:

(18b) $H + HO_2 \longrightarrow H_2 + O_2$

(18c) $H + HO_2 \longrightarrow H_2O + O$

(23) $OH + OH \longrightarrow H_2O + O$

(24) $OH + HO_2 \longrightarrow H_2O + O_2$

(25) $OH + CH_4 \longrightarrow H_2O + CH_3$

(26) $HO_2 + HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2$

– Reaktivierungsreaktionen:

Die Reaktivierung von H_2O erfolgt durch die Reaktionen (9) und (10);

(27) $H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} OH + OH \quad (\lambda < 355\ nm)$

Eine anthropogene Schädigung des stratosphärischen Ozons wurde erstmals im Zusammenhang mit H_2O-Emissionen aus der Zivilluftfahrt diskutiert. Zu Beginn der 70er Jahre wurde in den USA der Bau einer grossen Flotte von mit Überschallgeschwindigkeit in der Stratosphäre verkehrenden zivilen Flugzeugen geplant (SST: Super Sonic Transporters). Diese Befürchtungen erwiesen sich später als nicht begründet.

NO_x-Kette

Crutzen und *Johnston* waren die ersten, die anfangs der 70er Jahre die stratosphärische Bedeutung des NO_x-Zyklus erkannten[34–36]. Das wesentliche Quellgas für die Bildung von NO_x-Radikalen in der Stratosphäre ist N_2O:

Initiierungsreaktion

(28a) $N_2O + O(^1D) \longrightarrow 2NO$

Zusätzlich wird N_2O in weiteren Reaktionen abgebaut, durch welche keine Kettenträger gebildet werden:

(28b) $N_2O + O(^1D) \longrightarrow N_2 + O_2$

(29) $N_2O \xrightarrow{h\nu} N_2 + O(^1D) \quad (\lambda < 240\ nm)$

Reaktionen der *NO_x-Radialkette*

(30) $NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$

Kettenträger: NO, NO_2

(31) $NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2$

In der unteren Stratosphäre ist ausgehend von Reaktionen (30) auch die folgende Reaktionssequenz wichtig:

(32) $NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2$

(33a) $NO_3 \xrightarrow{h\nu} NO + O_2$ $(\lambda < 640\ nm)$

(33b) $NO_3 \xrightarrow{h\nu} NO_2 + O$ $(\lambda < 640\ nm)$

Dabei gehört Reaktion (33) nach unserer Einteilung zu den weiteren Radikalreaktionen 2. Art.

Weitere Radikalreaktionen

1. Art:

(34) $NO + NO_3 \longrightarrow 2NO_2$

Folgende Reaktion verknüpft die NO_x-mit der HO_x-Kette:

(35) $NO + HO_2 \longrightarrow NO_2 + OH$

2. Art:

– vor allem in der unteren Stratosphäre

(36) $NO_2 \xrightarrow{h\nu} NO + O \quad (\lambda < 420\ nm)$

In Reaktion (36) wird bei der Umwandlung des Kettenträgers NO_2 in NO ein O freigesetzt und nicht verbraucht, wie in Reaktion (31). Dies hat zur Folge, dass beim Durchlaufen der Reaktionssequenz (30) und (36) insgesamt keine Umwandlung von ungeradzahligen Sauerstoffspezies in O_2 erfolgt. Dieser Fall tritt ein, wenn (36) gegenüber (31) überwiegt, was in der unteren Stratosphäre mit kleiner werdender Erddistanz (wegen der starken Abnahme der O-Konzentration) häufiger zutrifft.

(37) $OH + HNO_3 \longrightarrow NO_3 + H_2O$

(38) $OH + HNO_4 \longrightarrow NO_2 + H_2O + O_2$

Reservoirgasreaktionen

- Reservoirgasreaktionen der NO_x-Radikale (Reservoirgas N_2O_5):

(39) $NO_2 + NO_3 + M \longrightarrow N_2O_5 + M$

(40) $N_2O_5 \xrightarrow{h\nu/M} NO_2 + NO_3$ ($\lambda < 380$ nm)

- Reservoirgasreaktionen mit Radikalen der NO_x- und HO_x-Kette (Reservoirgase HNO_3, HNO_4):

(41) $NO_2 + OH + M \longrightarrow HNO_3 + M$

(42) $NO_2 + HO_2 + M \longrightarrow HNO_4 + M$

- Reaktivierungsreaktionen

(43) $HNO_3 \xrightarrow{h\nu} OH + NO_2$ ($\lambda < 320$ nm)

(44) $HNO_3 + O \longrightarrow NO_3 + OH$

(45) $HNO_4 \xrightarrow{h\nu/M} HO_2 + NO_2$ ($\lambda < 330$ nm)

HNO_3 und HNO_4 können ebenfalls durch die Reaktionen (37) und (38) reaktiviert werden (vgl. Fussnote auf Seite 342).

Mit der Entdeckung des NO_x-Zyklus wurden wiederum Bedenken einer anthropogenen Gefährdung der Ozonschicht laut: Diese richteten sich ebenfalls gegen den geplanten Bau einer mit Überschallgeschwindigkeit fliegenden SST-Flotte, die in der Höhe der Stratosphäre grosse NO_x-Emissionen verursachen könnte[35,37]. Auch der Abbau des stratosphärischen Ozons durch grosse NO_x-Injektionen in die Stratosphäre als Folge von Atomexplosionen in grosser Höhe wurde erkannt. Der Nachweis einer Schädigung der Ozonschicht durch die oberirdischen Kernwaffentests der 50er und frühen 60er Jahre blieb jedoch kontrovers[38,39]. Anlass zur Sorge ist auch der steigende Gehalt an N_2O in der Luft, das vor allem aus der Landwirtschaft und aus Verbrennungsprozessen stammt[37,40,41].

ClO_x-Kette

Die Tatsache, dass der ClO_x-Zyklus stratosphärisches Ozon abbauen kann, wurde Mitte der 70er Jahre entdeckt[42–45]. Als Quellgase gelten heute vor allem die anthropogen emittierten Chlorfluorkohlenwasserstoffe, die in der Troposphäre nicht abgebaut werden, wenn sie keine H-Atome enthalten.

Initiierungsreaktionen (wichtigste Quellgase: CCl_3F, CCl_2F_2, CH_3Cl):

(46) $CCl_3F \xrightarrow{h\nu} 3Cl + \ldots$ ($\lambda < 230$ nm)

(47) $CCl_3F + O(^1D) \longrightarrow ClO + 2Cl + \ldots$

(48) $CCl_2F_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl + \ldots$ ($\lambda < 220$ nm)

(49) $CCl_2F_2 + O(^1D) \longrightarrow ClO + Cl + \ldots$

(50) $CH_3Cl \xrightarrow{h\nu} Cl + \ldots$ ($\lambda < 220$ nm)

(51) $CH_3Cl + OH \longrightarrow Cl + \ldots$

CH_3Cl, das natürliche Quellgas für Cl in der Stratosphäre, wird wegen seiner H-Atome grossenteils durch Reaktionen mit OH-Radikalen bereits in der Troposphäre abgebaut. Zusätzliche, weniger ins Gewicht fallende Quellgase sind CH_3CCl_3 und CCl_4.

Reaktionen der *ClO_x-Radikalkette*

(52) $Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$

Kettenträger: Cl, ClO

(53) $ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$

Weitere Radikalreaktionen

1. Art:

(54) $ClO + OH \longrightarrow Cl + HO_2$

(55a) $Cl + HO_2 \longrightarrow ClO + OH$

(56) $ClO + NO \longrightarrow NO_2 + Cl$

In der unteren Stratosphäre, wo die O-Konzentration sehr klein ist, erfolgt die Rückführung von ClO vor allem durch Reaktion (56), vorwiegend gefolgt von Reaktion (36); das Durchlaufen der Reaktionssequenz (56), (36) und (52) hat insgesamt keine Umwandlung ungeradzahliger Sauerstoffspezies in O_2 zur Folge.

2. Art:

(57) $OH + HCl \longrightarrow Cl + H_2O$

(58) $OH + HOCl \longrightarrow ClO + H_2O$

(59) $Cl + H_2 \longrightarrow H + HCl$

Reservoirgasreaktionen

- Reservoirgasreaktionen der ClO_x-Radikale (Reservoirgas HCl):

(60) $Cl + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3$

- ClO_x-/HO_x-Reservoirgasreaktionen (Reservoirgase HOCl, HCl):

(61) $ClO + HO_2 \longrightarrow HOCl + O_2$

(62) $HOCl \xrightarrow{h\nu} Cl + OH$ ($\lambda < 435$ nm)

(vgl. auch Reaktion (58))

(55b) $Cl + HO_2 \longrightarrow HCl + O_2$

Reaktivierung von HCl: Reaktion (57)

- ClO_x-/NO_x-Reservoirgasreaktionen (Reservoirgas $ClONO_2$):

(63) $NO_2 + ClO + M \longrightarrow ClONO_2 + M$

(64) $ClONO_2 \xrightarrow{h\nu} Cl + NO_3$ ($\lambda < 440$ nm)

(65) $ClONO_2 + O \longrightarrow ClO + NO_3$

Das Reservoirgas $ClONO_2$ ist deshalb sehr bedeutsam, weil dadurch ClO_x- und NO_x-Kettenträger inaktiviert werden.

BrO_x-Kette

Die wichtigsten Quellgase der BrO_x-Kette sind Bromfluoralkane, hauptsächlich $CBrF_3$ und $CBrClF_2$ (Handelsname: Halone). Ein zur ClO_x-Kette analoger Zyklus läuft über die folgenden Reaktionen ab:

(66) $Br + O_3 \longrightarrow BrO + O_2$

Kettenträger: Br, BrO

(67) $BrO + O \longrightarrow Br + O_2$

Heute scheinen die Konzentrationen von Br-Radikalen in der Stratosphäre noch zu klein zu sein, um den BrO_x-Zyklus als akute Gefahr für den Ozon-Schirm anzuprangern. Deshalb sei hier für eine ausführlichere Diskussion der Reaktionen des BrO_x-Zyklus auf die Literatur verwiesen[10]. Durch eine erhöhte Emission bromhaltiger Quellgase, etwa infolge eines steigenden Verbrauchs von Halonen, könnte jedoch auch die BrO_x-Kette zu einem stratosphärischen Problem werden.

5. Stratosphärischer Ozontransport

Die Photochemie allein kann die beobachtete Verteilung von Ozon in der Stratosphäre nicht erklären: Dies zeigt sich z. B. in den jahreszeitlichen Schwankungen der vertikalen O_3-Verteilung, wie sie die schweizerischen Ballonmessungen registrieren (Fig. 6). Die photochemische Theorie würde wegen der Reaktionen (1) und (2) ein Maximum an O_3 im Sommer erwarten lassen und nicht im späten Winter, wie beobachtet; die Abnahme der Ozonkonzentration während des Sommers lässt sich nicht mit den photochemischen Reaktionen erklären. Zudem liegt die maximale O_3-Konzentration im vertikalen Profil für die in-situ-Bildung von Ozon in unseren Breiten zu tief. Auch die globale O_3-Verteilung lässt sich mit der Photochemie allein nicht erklären[46]. Die Widersprüche zwischen photochemischer Theorie und Beobachtung waren schon Mitte der 40er Jahre bekannt[47] und zeigen, dass das Verhalten des stratosphärischen Ozons nur als Kombination von Stratosphärenchemie und Transport verstanden werden kann.

Folgendes Modell erklärt heute die globale stratosphärische O_3-Verteilung[11,14]: Die hauptsächlichsten Bildungsgebiete des stratosphärischen Ozons liegen über den Tropen, wo die O_3-bildende UV-Strahlung

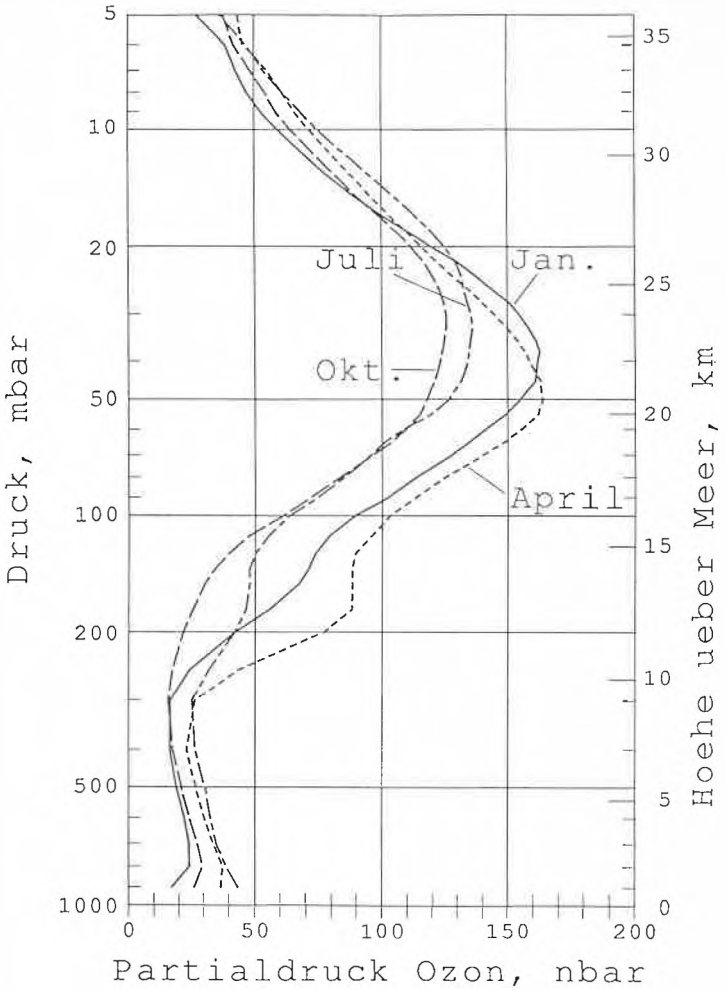


Fig. 6. Saisonale Schwankungen der vertikalen Ozonverteilung, langjährige Mittelwerte (1969–1987) aus den Ballonsondierungen von Payerne.

für Reaktion (1) am intensivsten ist. Der Süd-Nord-Transport aus den Tropen in die Subtropen erfolgt durch den stratosphärischen Ausläufer der Hadleyzelle (Passatwindsystem). Von dort aus gelangt O_3 nur während der kalten Jahreszeit, wenn die Zirkulation der Stratosphäre Westwinde aufweist, nach Norden.

Folgende Vorgänge müssen bei der Interpretation der vertikalen O_3-Verteilung in mittleren nördlichen Breiten berücksichtigt werden:

- Ozon, welches über die stratosphärische, hemisphärische Zirkulation in die mittleren Breiten kommt, erscheint in unserer Atmosphäre vor allem in einer Höhe von ca. 22 km, also dort, wo die maximale O_3-Konzentration im gemittelten vertikalen Profil auftritt.
- Der mit Grosswetterlagen verknüpfte Ozontransport bestimmt die stratosphärische O_3-Konzentration unterhalb 16 km, eine schwächere Beeinflussung ist bis maximal 20 km wirksam. Es ist bekannt, dass die Advektion kalter Polarluft unter zyklonalen Bedingungen (vor allem während des Winters) ozonreiche Luft aus dem Polargebiet in die mittleren Breiten transportiert. Die Verknüpfung des O_3-Transports mit dem Wettergeschehen führt zu starken Schwankungen von Tag zu Tag im Gesamtozon und in seiner Vertikalstruktur.
- Die Photochemie in situ ist wesentlich für die O_3-Konzentrationen in der oberen bis mittleren Stratosphäre, dort, wo die Relaxationszeit der O_3-bildenden und O_3-abbauenden Reaktionen klein im Vergleich zu den Transportzeiten ist. Der Einfluss der Photochemie in situ reicht bis auf maximal 25 km hinunter.

Die für die Stratosphärenchemie wesentlichen vom Erdboden aus emittierten Quellgase gelangen hauptsächlich via Durchquerung der tropischen Tropopause in die Stratosphäre und werden dort ähnlich wie Ozon transportiert.

6. Trends der O_3-Konzentrationen für verschiedene Höhen

Fig. 3 zeigt, dass die Jahresmittelwerte für Totalozon in Arosa bis etwa 1970 bei erheblichen Variationen von Jahr zu Jahr (oft betragen die Abweichungen vom Durchschnitt mehrere Prozente) um einen nahezu konstanten Mittelwert (Zunahme von 0.85% in 45 Jahren) schwankten. Die Auswertung der Messungen von 1969 bis 1988 ergab hingegen eine Regressionsgerade mit einer Ozonabnahme von 4.3% bei einem Korrelationskoeffizienten von 0.65.

Aus Fig. 7 geht hervor, dass die Abnahme von Totalozon seit etwa 1970 vor allem auf die Messwerte der Winter- und Frühjahrsmonate zurückzuführen ist. In diesen Jahreszeiten ist das bei uns gemessene Ozon am stärksten durch den Transport aus den Hauptquellgebieten der Tropen bestimmt.

Wichtige Informationen über den Zustand des stratosphärischen Ozons können aus den Trends der O_3-Konzentrationen in verschiedenen Höhen erhalten werden. Fig. 8 sind die Messungen der Ballonsondierungen der Jahre 1967–1987 zugrundegelegt, die Zahlen beziehen sich auf die Veränderungen des O_3-Partialdrucks[48].

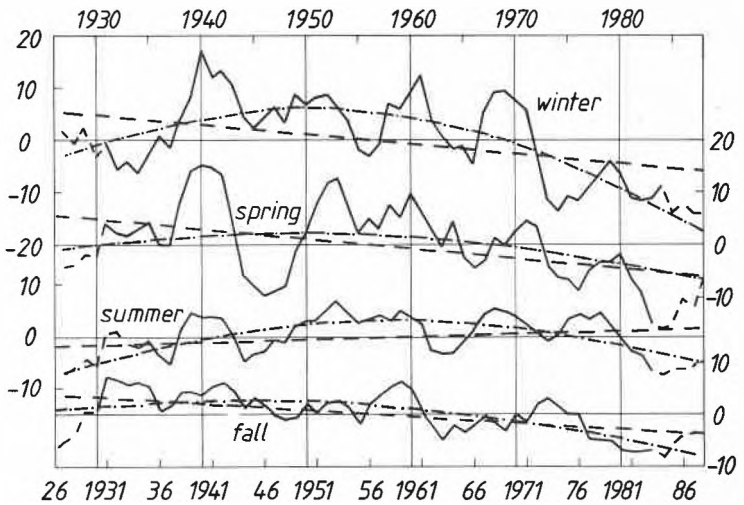


Fig. 7. Saisonale Abhängigkeit der Veränderung des Totalozongehalts aus den Messungen von Arosa: Abweichung von den langjährigen Mittelwerten in Dobson-Einheiten (5 Jahre übergreifende Mittel), Regressionsgeraden und Annäherung durch Kurve 2. Ordnung.

Der Ozongehalt in der freien Troposphäre hat sich in dieser Zeitspanne stark erhöht, was auf die Luftverschmutzung zurückzuführen ist. Einen klar negativen Trend weisen die Schichten auf, in welchen Ozon in unseren Breiten durch die allgemeine, hemisphärische Zirkulation herantransportiert wird (40 mbar, ca. 22 km). In der unteren Stratosphäre, wo die O_3-Konzentration überwiegend durch meteorologische Prozesse (Grosswetterlagen) bestimmt wird, ist über die letzten 20 Jahre kein signifikanter Trend ersichtlich. Für den Bereich der mittleren Stratosphäre sind die Ballonmessungen wegen messtechnischer Schwierigkeiten weniger aussagekräftig; für diese Höhen wird die Unsicherheit in der Druckmessung immer grösser, und ein Korrekturfaktor für die Pumpeneffizienz fällt stärker ins Gewicht als für tiefere Niveaus. Zudem wird seit Ende 1980 ein neues Druckelement verwendet, was wohl wesentlich dazu beigetragen hat, dass der Jahresmittelwert des 10–12-mbar-Niveaus (ca. 30 km) für das Jahr 1981 um 10% grösser war als derjenige des vorhergehenden Jahres. Die vergleichbaren Daten der Umkehrmessungen (15.6–7.8 mbar) zeigen zwischen beiden Jahren einen wesentlich geringeren Anstieg, der kaum 20% desjenigen der Ballonmessungen ausmacht. Reduziert man mit dieser Begründung die sprunghafte Erhöhung der O_3-Konzentrationen aus Ballonmessungen von 1980 auf 1981 um 40%, so ergibt sich ein Trend von minus 2% für 1967–1987. Für die Zeit von 1981 bis 1987 wurde eine kräftige Abnahme von 5–6% gefunden[48]. Die Umkehrmessungen der entsprechenden Höhe zeigen für die 20jährige Periode eine Abnahme von etwa 4%.

Ein Ozonschwund in der oberen Stratosphäre zeigt in unseren Breiten eine Veränderung der stratosphärischen in-situ-Photochemie an, ein starkes Indiz für die Gefährdung der Ozonschicht durch anthropogene Beeinflussung. Dieser Bereich der Stratosphäre wird nur durch die Umkehrmessungen erfasst. Wie in Abschnitt 2 dargelegt ist, sind diese Messungen sorgfältig zu interpretieren. Fig. 9 zeigt die Ergebnisse dieser Beobachtungsreihe für das Niveau 2–1 mbar (42 bis 47 km). Die Ozonmenge in dieser Höhe wird durch den Sonnenfleckenzyklus beeinflusst. Starke Vulkanausbrüche, die bis in die Stratosphäre reichen, verfälschen die Messergebnisse (die wichtigsten, die einen Einfluss auf die Umkehrmessungen hatten, sind: Mt. Agung (1963), Fuego (1974) und El Chichon (1982)). Die Messungen, die mit einer abgeschätzten Korrektur für die Vulkanausbrüche versehen sind, zeigen für die 32 Jahre, die fast 3 Sonnenfleckenzyklen umfassen, einen Ozonabbau von 20%. Wird die Messperiode in zwei Teile zerlegt, einen ersten, der 2 Sonnenzyklen umfasst, und einen zweiten, bestehend aus dem letzten Sonnenzyklus, erhält man für die letzten 10 Jahre einen viel stärkeren Ozonabbau (21%) als für die beiden vorangehenden Jahrzehnte (5%). Dieses Ergebnis

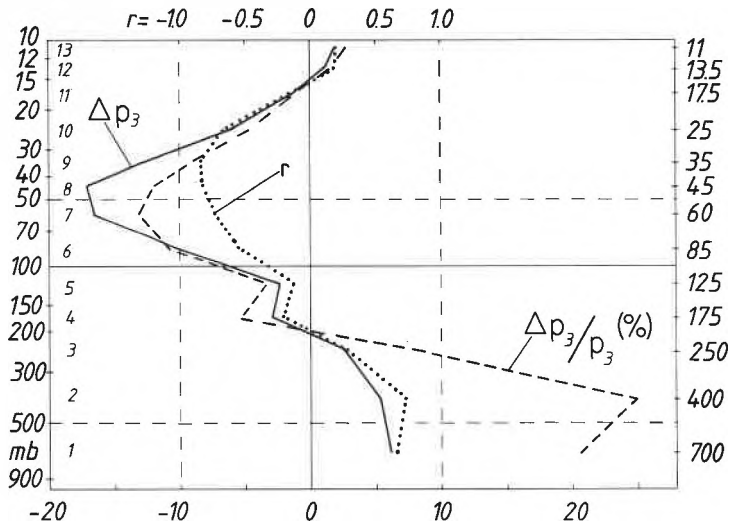


Fig. 8. Veränderungen der Ozonkonzentrationen von 1967 bis 1987 aus den Messungen von Payerne, ausgehend von 13 vertikalen Schichten: Δp_3: Veränderungen der Absolutwerte in nbar (untere Skala); $\Delta p_3/p_3$: Veränderungen in % (untere Skala); r: Korrelationskoeffizienten von O_3 mit der Zeit (obere Skala), zur Charakterisierung der Linearität der Langzeittrends.

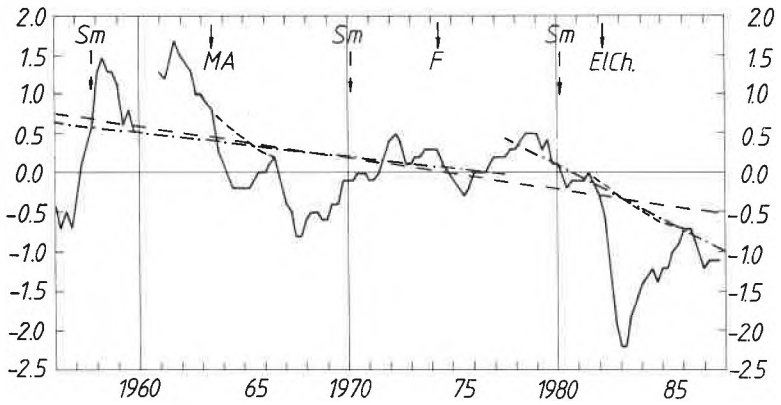


Fig. 9. Ergebnisse der obersten Schicht aus Umkehrmessungen von Arosa (Umkehrschicht 9: 1.95–0.98 mbar (41.9–47.1 km)) als Abweichungen der Monatsmittelwerte vom langjährigen Mittel (nbar): — über 13 Monate gleitende Mittel; – – – subjektiv für den Einfluss der Vulkanausbrüche geglättete Kurve; Regressionsgeraden für die gesamte Periode (– – – –) und 1956–1977 sowie 1977–1987 (–·–·–). Sm: Sonnenfleckenzyklus-Maximum. Grosse Vulkanausbrüche: MA: Mt. Agung; F: Fuego; ElCh: El Chichon.

stimmt damit überein, dass der ClO_x-Gehalt in der oberen Stratosphäre während der letzten 10 Jahre stark zugenommen hat[16].

7. Schlussfolgerungen aus den schweizerischen Ozon-Messungen im Vergleich mit den Ergebnissen des Ozone Trends Panels

In Tabelle 3 sind die Trends der O_3-Veränderungen aus den schweizerischen Messungen zusammengefasst und interpretiert. Berücksichtigt wurden die Ergebnisse von 21 Jahren (1966–1987), für die unteren Schichten bis 20 mbar diejenigen der Ozonsondierungen von Payerne und Thalwil, für diejenigen der Höhen grösser als 20 mbar die Resultate der Umkehrmessungen (Schichten 6–9). Der Bestimmung des prozentualen, vertikalen Anteils des Ozons (Spalte 1) wurde eine gemittelte O_3-Verteilung zugrundegelegt. Spalte 2 gibt die prozentuale Abnahme des Ozonwerts in der betreffenden Schicht wieder, Spalte 3 enthält den Beitrag dieser O_3-Abnahme zur gesamten Änderung (in Prozent des Gesamtozons). In den Spalten 4 und 5 wird versucht, die gefundene O_3-Abnahme zu interpretieren. Wie in Abschnitt 5 erläutert, ist in den oberen Schichten (oberhalb 20 mbar) die Photochemie in situ für die O_3-Konzentration weitgehend bestim-

Tabelle 3. Zusammenfassung der Ergebnisse der schweizerischen Messungen des atmosphärischen Ozons (Zeitspanne 1966–1987) und Abschätzung des Beitrags der Photochemie zu den gemessenen Trends (vgl. Text). % von x: Prozentualer vertikaler Anteil der betreffenden Schicht am Gesamtozon. Trends: P_3: prozentuale O_3-Veränderung in der betreffenden Schicht; x: prozentualer Beitrag zur Gesamtozonveränderung. Beiträge, photochem., circulat.: vgl. Text.

Schicht	Druckniveau	% von x	Trends (in %)		Beiträge	
			P_3	x	photochem.	circulat.
Troposphäre	1000–250 mbar	8	+ 21	+ 1.7	+ 1.7	–
Stratosphäre	250–100 mbar	14	– 3.0	– 0.4	– 0.1	– 0.3
	100–40 mbar	31	– 8.5	– 2.6	– 0.9	– 1.7
	40–20 mbar	24	– 5.0	– 1.2	– 0.7	– 0.5
	oberhalb 20 mbar	23	– 3.5	– 0.8	– 0.7	– 0.1
Total		100		– 3.3	– 0.7	– 2.6
in Stratosphäre		92		– 5.0	– 2.4	– 2.6

mend. Es wurde angenommen, dass die beobachtete O_3-Abnahme von 3.5% zu 7/8 auf die gestörte Photochemie zurückzuführen ist, was für diese einen Beitrag von 3.1% (d. h. 0.7% des Gesamtozons) ergibt. Das Ozon der unteren Schichten der Stratosphäre wird zum grössten Teil in den Tropen gebildet und erreicht die schweizerische Stratosphäre durch Transport. Auch die stratosphärische O_3-Produktion über den Tropen wurde infolge der gestörten Photochemie vermindert. Wir nehmen (in einer groben Abschätzung) an, dass die photochemische O_3-Produktion im tropischen Quellgebiet um denselben Betrag reduziert wurde wie bei der in-situ-Photochemie der schweizerischen höheren Stratosphäre (ca. 3%); dieser Beitrag zum Gesamtozonrückgang über Arosa macht somit zwischen 100 und 40 mbar 0.9% aus, zwischen 40 und 20 mbar, wo zusätzlich noch in-situ-Verluste dazukommen, 0.7%. Der Rest der gefundenen O_3-Abnahme für die Schichten 100–20 mbar muss auf eine veränderte stratosphärische Zirkulation zurückgeführt werden. Mit diesen Annahmen ergibt sich, dass die O_3-Abnahme der Schicht 100–40 mbar, dort wo die O_3-Konzentration und die gefundene Abnahme am grössten sind, zu ca. ⅓ auf die verminderte O_3-Produktion in den Tropen und zu ca. ⅔ auf einen veränderten Transport zurückzuführen sind. Zwischen Tropopause und 100 mbar, wo die wetterbedingten Ozonschwankungen dominieren, wird ein nur noch geringer photochemischer Beitrag angenommen. Damit ergibt sich insgesamt für die 5% Abnahme des stratosphärischen Ozongehalts seit 1967 je ein etwa gleich grosser Anteil von Photochemie und Zirkulationsänderung. Infolge der starken Kompensation durch die andersartigen troposphärischen, photochemischen Vorgänge macht der anthropogene Einfluss auf die Verminderung des Gesamtozons über der Schweiz nur noch 20% aus. Es sei jedoch angemerkt, dass wir nicht in der Lage sind, die Fehler der in Tabelle 3 aufgeführten Werte zu quantifizieren (der Einfluss der veränderten Photochemie wird wahrscheinlich unterschätzt).

Im kürzlich vom Ozone Trends Panel veröffentlichten[16] «Executive Summary» wird festgehalten, dass die aufgrund von Satellitenmessungen für die Zeit von Oktober 1979 bis Oktober 1985 ermittelten globalen Ozon-Abnahmen von ca. 1% pro Jahr[5,6] wesentlich zu gross sind. Die Veränderung der Eichkonstanten der Messinstrumente in den Satelliten kann nicht aus deren Daten allein bestimmt werden. Satellitenmessungen geben zwar eine sehr gute geographische Auflösung und Überdekkung der globalen O_3-Verteilung, doch sind sie für sich allein zur Ermittlung von Langzeittrends ungeeignet. Die einzigen Daten, die Angaben über solche Trends des atmosphärischen Ozons gestatten, stammen aus dem Messnetz der Dobson-Instrumente[49]. Nach einer sehr eingehenden Prüfung und kritischen Reevaluierung dieser Daten wurde befunden, dass die Ergebnisse der Dobson-Messungen für 30–60° nördlicher Breite aussagekräftig sind. Nach Korrektur für Sonnenfleckentätigkeit und quasi-biennale Oszillation (zyklische Veränderung der tropischen Zirkulation der Stratosphäre, Zyklusdauer: 26 Monate, die die Messwerte von Arosa für Totalozon nur wenig beeinflusst) wurde für die Zeitspanne von 1969 bis 1986 ein Ozonabbau von 1.7–3.0% ermittelt. Damit konnten die Resultate der Satellitenmessungen gewissermassen geeicht werden. Die meisten Resultate der angewendeten zweidimensionalen photochemischen Modelle sind mit den Messresultaten kompatibel, bis auf die Ergebnisse, welche für 30–60° N für die Wintermonate (Dezember bis März) berechnet wurden (Ergebnisse der Modellrechnungen: Abnahme 0.8–2.0%), die signifikant tiefer sind als die experimentell gefundenen Werte[16].

Die langen Reihen schweizerischer Messungen des stratosphärischen Ozons zeigen klar, dass ein Abbau des stratosphärischen O_3 über der Schweiz bereits stattgefunden hat. Aus der Höhenverteilung des Ozons in der Atmosphäre ergeben sich deutliche Indizien dafür, dass die Abnahme des Gesamtozons und die Veränderung der Vertikalstruktur zumindest teilweise auf eine anthropogen gestörte Photochemie der Stratosphäre zurückzuführen sind. Diese Ergebnisse für sich allein sind zwar noch nicht beweiskräftig im strengen Sinne; in Anbetracht der Tatsachen, dass die Konzentrationen verschiedener Quellgase in der Atmosphäre ständig steigen und dass der Gesamtgehalt an HCl und HF in der Atmosphäre um 2–3 bzw. 5–10% jährlich zunimmt, kann aber kaum mehr bezweifelt werden, dass diese Verminderung der O_3-Schicht wenigstens zum Teil auf anthropogene Emissionen von Quellgasen zurückzuführen ist. Im Protokoll von Montreal wird versucht, das stratosphärische Ozonproblem international einer Lösung zuzuführen. Die Unterzeichnerstaaten dieser Vereinbarung verpflichten sich, bezogen auf das Referenzjahr 1986 Produktion und Verbrauch der Chlorfluormethane zunächst konstant zu halten und bis 1999 in zwei Etappen auf 50% zu reduzieren. In Anbetracht der sehr langen Verweilzeit der Quellgase und der bereits beträchtlichen O_3-Abnahme sowie der noch weitgehend unbekannten möglichen klimatischen Konsequenzen erscheint es jedoch sehr fraglich, ob die im Protokoll von Montreal vorgesehenen Massnahmen genügend rasch wirksam werden und ausreichend sind, auch wenn wir sie als ersten Schritt zur Lösung der globalen Luftverschmutzungsproblematik sehr begrüssen.

Den beteiligten Mitarbeitern der SMA, insbesondere Kurt Aeschbacher, Hans Gugelmann und Jean Rieker sei für die gewissenhafte Durchführung der Ozonmessungen in Arosa und Payerne, Bruno Högger für die grossen Anstrengungen zur Automatisierung des LKO herzlich gedankt. Ebenfalls bedanken möchten wir uns bei Herbert Schill und Willi Schmid für numerische Auswertungen der Daten, bei Hans H. Schiesser für das Zeichnen von zwei Figuren, sowie bei Jürg Hoigne (EAWAG) für die Durchsicht des Manuskripts.

Eingegangen am 20. April 1989 [FR 67]

[1] S. Chubachi, in C. S. Zerefos, A. Ghazi (Ed.): *Atmospheric Ozone, Proc. Quadr. Ozone Symp., Halkidiki*, Reidel, Dordrecht (1984), p. 285.
[2] J. C. Farman, B. G. Gardiner, J. D. Schanlelin, *Nature (London) 315* (1985) 207.
[3] D. J. Hofmann, J. W. Harder, S. R. Rolf, J. M. Rosen, *Nature (London) 326* (1987) 59.
[4] P. Fabian, *Phys. Bl. 44* (1987) 1.
[5] D. F. Heath, *Nature (London) 332* (1988) 219.
[6] K. P. Bowman, *Science 239* (1988) 48.
[7] R. J. Cicerone, *Science 237* (1987) 35.
[8] P. Fabian: *Atmosphäre und Umwelt*, 2. Aufl., Springer, Berlin (1987).
[9] L. R. Ember, P. L. Layman, W. Lepkowski, P. S. Zurrer, *Chem. Eng. News* (1986) Nov. 24, 14.
[10] *Atmospheric Ozone 1985*, World Meteorological Organization, Global Ozone Research Project, Rep. 16 (1985).
[11] H. U. Dütsch, *Neujahrsbl. Naturforsch. Ges. Zürich 182* (1980) 1.
[12] P. Fabian, *Natrurwissenschaften 67* (1980) 109.
[13] H. U. Dütsch, *Chimia 32* (1978) 149.
[14] H. U. Dütsch, *Vierteljahrsschr. Naturforsch. Ges. Zürich 134* (1989) 85.
[15] *Proc. Polar Ozone Workshop, Snowmass, Colorado*, NASA Conf. Publ. 10014 (1988).
[16] *Executive Summary of the Ozone Trends Panel* (1988).
[17] G. M. B. Dobson, *Ann. Int. Geophys. Year 5* (1957) 49.

[18] W.D. Komhyr: *Operations Handbook – Ozone Observations with Dobson Spectrometer*, WMO Global Ozone Research and Monitoring Project, Rep. 6 (1980).
[19] H.U. Dütsch, *Promet 17* (1987) 10.
[20] F.W.P. Götz, A.R. Meetham, G.M.B. Dobson, *Proc. Roy. Soc. London A 145* (1934) 416.
[21] H.U. Dütsch, *Arch. Meteorol. Geophys. Bioklimatol. A11* (1959) 240.
[22] C.L. Mateer, H.U. Dütsch, National Center of Atmospheric Research (NCAR), Boulder CO, Rep. Oct. (1964).
[23] J.J. De Luisi, *J. Geophys. Res. 84* (1979) 1766.
[24] J.B. Kerr, C.T. McElroy, R.A. Olafson, in J. London (Ed.): *Proc. Quadr. Ozone Symp., Boulder CO* (1980) 74.
[25] C.L. Mateer, J.B. Kerr, W.F. Evans, in C.S. Zerefos, A. Ghazi (Ed.): *Atmospheric Ozone, Proc. Quadr. Ozone Symp., Haldiki* (1985), p. 396.
[26] J.B. Kerr, I.A. Asbridge, W.F. Evans, *J. Geophys. Res. 93* (1988) 11129.
[27] W. Birrer, Laboratorium für Atmosphärenphysik, ETH Zürich, Rep. Nr. 11 (1975).
[28] H.U. Dütsch, *Q. J.R. Meteorol. Soc. 110* (1984) 1079.
[29] E. Lobsiger, K.F. Künzi, H.U. Dütsch, *J. Atmos. Terr. Phys. 46* (1984) 799.
[30] E. Lobsiger, K.F. Künzi, *J. Atmos. Terr. Phys. 48* (1986) 1153.
[31] E. Lobsiger, *J. Atmos. Terr. Phys. 49* (1987) 493.
[32] S. Chapman, *Q. J.R. Meteorol. Soc. 3* (1930) 103.
[33] J. Hampson, *Photochemical Behaviour of the Ozone Layer*, Can. Arm. Res. Develop. Establ., Techn. Note 1627, Valcartier, Quebec (1964).
[34] P.J. Crutzen, *Q. J.R. Meteorol. Soc. 96* (1970) 320.
[35] H.S. Johnston, *Science 173* (1971) 517.
[36] P.J. Crutzen. *J. Geophys. Res. 76* (1971) 7311.
[37] P.J. Crutzen, *Ambio 1* (1972) 41.
[38] H.M. Foley, M.A. Ruderman, *J. Geophys. Res. 78* (1973) 4441.
[39] H. Johnston, G. Whitten, J. Birks, *J. Geophys. Res. 78* (1973) 6107.
[40] P.J. Crutzen, D. Ehalt *Ambio 3* (1974) 201.
[41] P.J. Crutzen, Ambio 6 (1977) 112.
[42] R.S. Stolarski, R.J. Cicerone, *Can. J. Chem. 52* (1974) 1610.
[43] M.J. Molina, F.S. Rowland, *Nature (London) 249* (1974) 810.
[44] F.S. Rowland, M.J. Molina, *Rev. Geophys. Space Phys. 13* (1975) 1.
[45] P.J. Crutzen, *Geophys. Res. Lett. 1* (1974) 205.
[46] H.U. Dütsch, *Pure Appl. Geophys. 116* (1978) 511.
[47] H.U. Dütsch, Dissertation, Universität Zürich (1946).
[48] H.U. Dütsch, J. Staehelin, *Proc. Quadr. Ozone Symp., Göttingen* (1988), in press.
[49] R.D. Bojkov, C.L. Mateer, A.L. Hansson, *J. Geophys. Res. 93* (1988) 9525.

Chimia 43 (1989) 348–350
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Activity of Yeast Cells Solubilized in a Water-in-Oil Microemulsion**

Alejandro Hochköppler, Nestor Pfammatter, Pier Luigi Luisi*

Abstract: The respiration of Baker's yeast solubilized in a water-in-oil microemulsion (water content up to 4% (v:v)) was investigated by following the consumption of oxygen after addition of glucose by a Clark electrode. The activity of cells in the concentration range 1–100 mg /mL (ca. 10^6–10^8 cells/mL) could thus be measured in the organic medium and followed as a function of time. The influence of added ethanol and of fermentable sugars has also been tested. The results show that the polarographic method is reliable for studies of cells solubilized in organic solvents and that yeast in this organic medium although displaying lower rates, has the same behavior as in water concerning the oxygen consumption and ethanol fermentation.

Bacterial cells and cell particles can be solubilized in organic solvents, such as hexadecane, isopropyl palmitate and isooctane, by means of non-ionic surfactants (e.g. Tween®, lecithins, asolectins) which build reverse micelles or water-in-oil microemulsions in such solvents[1–4]. It seems that the solubilization is mediated by a micellarlike system, as in the case of proteins in organic solvents[5,6]. However the picture of a particle, hosted in the water pool of reverse micelles, is hardly applicable for cells being too large to be compatible with the size of thermodynamically stable water droplets in classic reverse micelles. The question of the real structure of these cell-containing microemulsion systems is still open.

In fact cells, up to a concentration of 10^6–10^7 cells/mL (1–10 mg/mL) can be solubilized in a water-in-oil microemulsion yielding a transparent solution with practically no scattering above $\lambda = 300$ nm, and there is no cell sedimentation, even after weeks. Such systems are interesting not only from the scientific but also biotechnological view. On the one hand, as shown for example by *Haag* et al.[7], *Nakamura* et al.[8], and *Fadnavis* et al.[9], these systems are useful for microbial transformations in organic solvents. On the other hand one can also be interested in fundamental questions, such as whether and to what extent the metabolism, the structure, and the growth rate of the cells is changed in the new environment. Presently structural studies by microscopy and light scattering, as well as studies on the growth rate and the basic biological behavior are pursued in our group.

Measurements of cell viability in this new system are usually performed by plating out aliquots on agar-dishes containing normal aqueous growth medium. It would be much better to have a rapid and reliable test of cell viability and activity directly in organic solvents. The aim of this communication is to illustrate one of such a procedure, based on polarography. Polarographic techniques for measuring changes in oxygen concentration dissolved in aqueous solutions have been already used since the 1940's to evaluate photosynthesis or respiration[10], and later the Clark electrode became useful also to study oxidative enzymes, as shown by the example of glucose determination with immobilized glucose-oxidase[11]. Recently, the polarographic determination of cell respiration was proposed as a reliable way to determine cell viability[12]. At the best of our knowledge, polarography has not been applied yet to organic solutions, although the group of *Palmieri* attempts to use this method to follow enzymatical reactions in reverse micelles[13].

Experimental:

Materials and Methods

Commercial Baker's yeast from Eridania Z.N., Genoa, was used for the experiments. Tween 85, ethanol, isopropyl palmitate (IPP), isooctane, glucose,

* *Correspondence:* Prof. Dr. P.L. Luisi
Institut für Polymere
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 6
CH-8092 Zürich

** The financial support of this investigation by the Branco-Weiss-Stiftung is gratefully acknowledged.

bis(2-ethylhexyl) sodium sulfosuccinate (AOT) were from Fluka, lipoxidase (lipoxygenase E.C. 1.13.11.12) and linoleic acid from Sigma. All reagents (at the highest available purity) were used without purification.

The polarographic assays were performed with a Gilson K-IC oxygraph, fitted with a Clark electrode and a water-jacketed cell. The electrode surface was coated with KCl gel (Beckman) and equipped with a Teflon membrane.

The calibration of the oxygen electrode was achieved via the lipoxidase (1.5 mg/mL) catalyzed peroxidation of 2–10 µL 100 mM linoleic acid in 1 mL of a AOT/IPP/isooctane (300 mM AOT in isooctane/IPP, 20:80 v/v) solution, equilibrated at 25°C against air for 3–4 h. Direct calibration in the Tween/IPP system was not possible because lipoxidase is active towards Tween 85. The calibration was repeated every 24 h, finding no change in the electrode response.

Preparation of the Solutions

3 g pressed baker's yeast were resuspended in 25 mL basal medium (110 mM glucose) as described by *Meikle* et al.[14] and shaken for 4 h at room temperature. The solubilization of the yeast cells was carried out by putting 400 µL of the cell suspension into 20 mL of a 100 mM Tween in IPP solution producing an initial w_0 value of 11 ($w_0 = H_2O$/Tween (mol/mol)); the rate of the oxygen uptake is very sensitive to the strain and the way of preparing the aqueous yeast suspension before the solubilization.

Measurements

The reaction was started by adding 20 µL 220 mM glucose solution into the polarographic cell containing 1 mL yeast in the organic medium. Assuming that cells had consumed all the initial glucose fed with the basal medium, the final water-pool concentration of glucose was again 110 mM, while the w_0 raised from the initial value (11) to the final value of 22. This corresponds to 2.2 M water in IPP or ca. 4% (v/v). After a short time of stirring the solution became clear and the oxygen decrease was determined during 15–30 min at 25°C.

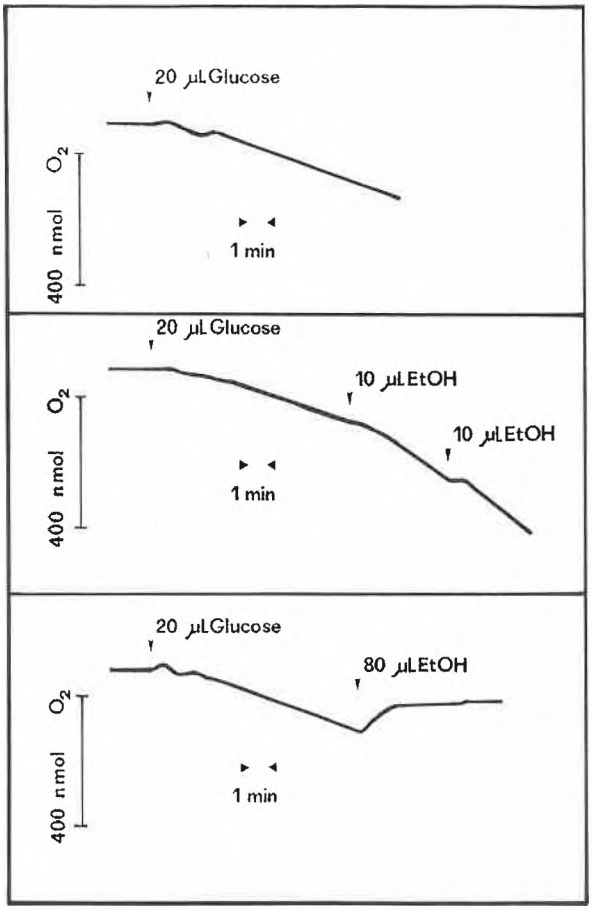


Fig. 1. The actual polarographic recording of oxygen consumption after addition of 220 mM aqueous glucose in a microemulsion system of 100 mM Tween 85/IPP containing 2.5 mg/mL baker's yeast (overall concentration). The final w_0 ($w_0 = H_2O$/Tween 85) is 22. Ethanol is added in pure form.

Fig. 1 shows typical polarographic responses in the organic medium after addition of glucose. The activity (defined as nanomoles of oxygen consumed per minute and milligram of yeast) was 8.1. Yeast is also able to metabolize other sugars under such conditions. The rates with fructose and mannose are equally good as with glucose (the latter surprisingly slightly higher); sucrose and lactose gave 85–89% of the glucose activity, maltose 79%, whereas xylose resulted inactive.

It is known that yeast also grows in media with ethanol as substrate, and that small amounts of ethanol favor the respiration of yeast cells in aqueous solutions[15]. It would be interesting to see whether the same feature was present in IPP microemulsions. Fig. 2 illustrates the influence of added ethanol. The consumption rate of oxygen increases up to a factor of three by an ethanol concentration of 2% v:v (overall concentration), and decreases to ca. 50% of the initial value at a concentration of 5%, i.e. ethanol became more and more toxic.

Fig. 3 shows the respiration rate of solubilized cells as a function of time. The initial increase of rate, perhaps a consequence of the cell growth or adaptation to the higher glucose concentration, is followed by a decrease. This is due to at least two factors: to the diminution of viability and

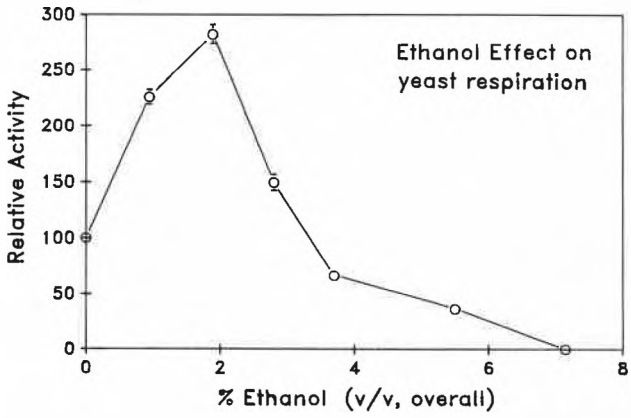


Fig. 2. The influence of concentration of ethanol on the oxygen uptake of yeast cells solubilized in the same system as in Fig. 1 (relative to an ethanol-free microemulsion, take as 100%).

to the consumption of the initial glucose in the stock micellar solution (yeast cells turn into the anaerobic state). In fact, when glucose is again added to the stock solution, the activity rises to the maximal value (even a little higher because of the meanwhile ethanol production).

Another effect which can be usefully studied with the present method is the relation between concentration of cells and activity. One particularly interesting question with this regard is if there is a linear relation between cell concentration and activity, and whether this linearity can be extended even beyond the limits of a solution, i.e. up to very concentrated cell suspensions. Fig. 4 shows some typical data: curve a) represents the absolute oxygen uptake, whereas in curve b the rate is normalized to the cell concentration. The concen-

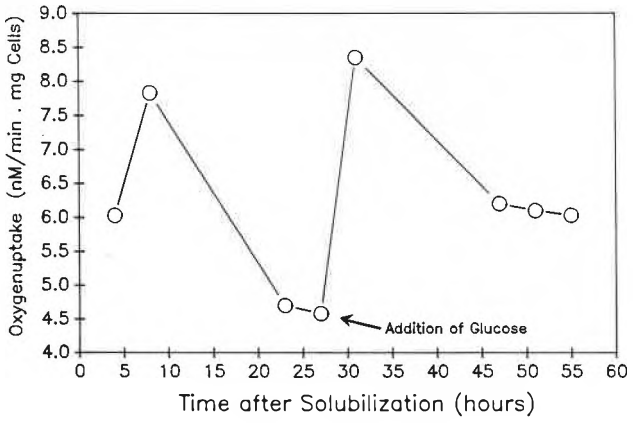


Fig. 3. Oxygen uptake in a cell-containing microemulsion system (as in Fig. 1) as a function of time after yeast solubilization.

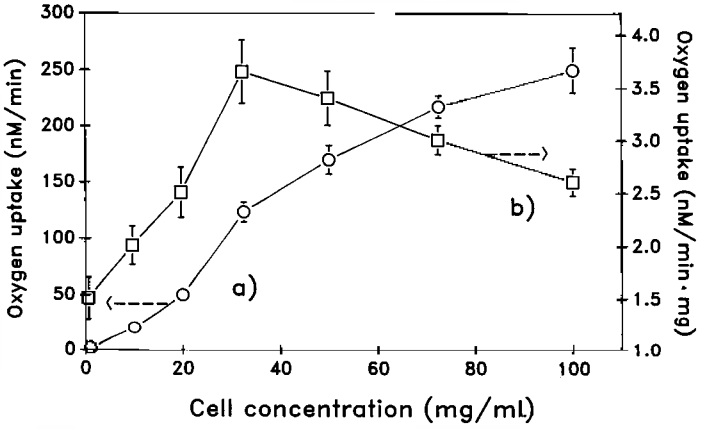


Fig. 4. Dependence of the cell concentration on the oxygen uptake in a water-in-oil microemulsion (as in Fig. 1): a) absolute O_2 uptake; b) uptake normalized to the cell concentration (per mg of fresh cells).

tration of the cells in the organic solution is varied in the range of ca. 10^6–10^8 cells/mL (1 to 100 mg/mL). The limit of a clear solution, as already mentioned, is between 10^6 and 10^7 cells/mL (1–10 mg/mL), so that the higher concentration values in Fig. 4 correspond to suspensions. It is apparent that the linearity is present only in the lower concentration range. After this point, which is near to the change from clear solutions to emulsions, the relative activity begins to decrease and the absolute values tend to reach a plateau.

This tendency also suggests that it is not always advantageous to work with highly concentrated cell systems, to have an optimal turnover, although this statement perhaps is only valid for transformations similar to the investigated reaction under our experimental conditions. It remains to be seen, whether this behavior is a general feature of water-in-oil microemulsion.

Preliminary studies were also made, to see, whether the present method can be extended to other cells. In some experiments, soybean cells were isolated[16] and solubilized in 100 mM Tween/IPP transferring 20 µL of the aqueous cell suspension into 1 mL organic solution. We were able to observe oxygen consumption (even in the presence of sodium hydrogencarbonate). Surprisingly, we observed a threefold increase of oxygen consumption by illuminating the cells (by means of a slide projector lamp). This could be ascribed to photorespiration, as it is well-known that soybean is a C_3-type plant. However, further experiments are necessary to confirm this interpretation. Until now we have been unable to observe oxygen evolution deriving from the photosyntheses of solubilized soybean cells.

This work shows that oxygen, glucose, and ethanol can be utilized as metabolites by yeast cells in microemulsion solutions – in other words, yeast is able to carry out specific reactions in organic media, containing only 4% water (v:v). The good reactivity observed here encourages applied research in this new field of «microbiology in organic solvents» (more precisely in water-in-oil microemulsions) possibly coupled with polarography as a fast and reliable technique to monitor the reactivity.

Received: October 26, 1989 [FC 177]

[1] G. Haering, P.L. Luisi, *Biochem. Biophys. Res. Commun. 127* (1986) 911.
[2] G. Haering, A. Pessina, F. Meussdörffer, A. Hochköppler, P.L. Luisi, *Ann. N.Y. Acad. Sci. 506* (1987) 337.
[3] N. Pfammatter, A.A. Guadalupe, P.L. Luisi, *Biochem. Biophys. Res. Commun. 161* (1989) 1244.
[4] A. Hochköppler, P.L. Luisi, *Biotechnol. Bioeng. 33* (1989) 1477.
[5] P.L. Luisi, L.J. Magid, *Crit. Rev. Biochem. (CRC) 20* (1986) 409.
[6] K. Martinek, A.V. Levashov, N. Klyachko, Y.L. Khmelnitski, I.V. Berezin, *Eur. J. Biochem. 155* (1986) 453.
[7] T. Haag, T. Arslan, D. Seebach, *Chimia 43* (1989) 351.
[8] K. Nakamura, K. Inoue, K. Ushio, S. Ohno, *J. Org. Chem. 53* (1988) 2589.
[9] N.W. Fadnavis, N.P. Reddy, U.T. Bhalerao, *J. Org. Chem. 54* (1989) 3218.
[10] R.W. Estrabook, *Methods Enzymol. 10* (1967) 41.
[11] S.J. Updike, G.P. Hicks, *Nature (London) 214* (1971) 986.
[12] P. Brodelius, in J. Woodward (Ed.): *Immobilized Cells and Enzymes*, IRL Press, Oxford (1985), p. 127.
[13] S. Palmieri, A. Hochköppler, unpublished results.
[14] A.J. Meikle, R.H. Reed, G.M. Gadd, *J. Gen. Microbiol. 134* (1988) 3049.
[15] M. Rieger, «Untersuchungen zur Regulation von Glycolyse und Atmung in Sacch. Cerevisiae», Dissertation, ETH Zürich (1983), p. 41.
[16] Soybean leaves were rinsed with distilled water and excess water absorbed on filter paper. The leaves were then gently peeled with a razor blade and cut into 2–3 cm long pieces, which were then vacuum-infiltrated (25 s) with a solution containing 0.4% pectinase in 0.1 M acetate buffer, pH 4.5. After 90 min of enzymatic digestion, the solution was filtered on a 100 µm filter and the cells were harvested on a bellow-standing 20 µm filter. After prolonged rinsing with Gamborg B-5 medium, the cells were collected from the filter and resuspended in Gamborg B-5 medium, pH 6.5.

Chimia 43 (1989) 351–353
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Preparative β-Ketoester Reductions and Ester Hydrolyses by Yeast, Using Free Cells in Organic Media**

Thierry Haag*, Tuncer Arslan, and Dieter Seebach*

Abstract: Free cells of yeast have been used for preparative β-ketoester reductions and ester hydrolyses in a mixture of isopropyl hexadecanoate and soybean phospholipids. The commercially available pressed lager baker's yeast was used without adding water to the organic medium. In this way, ca. 50 g substrate could be easily converted by 500–700 g yeast in a 1.5 L volume, thus surpassing the reported procedures in aqueous media. Switching from aqueous to organic medium led, in a couple of cases, to an increase of the enantioselectivity from 90% (in water) to > 99% *ee* (in the organic medium) for ketone reduction and from 74% to > 99% *ee* for ester hydrolysis as compared to the best reported data for aqueous conditions.

Introduction and Inspiration

Biotransformations achieved by baker's yeast in aqueous media are currently attracting considerable attention as a useful method in organic synthesis[1]. Despite the importance of organic solvents in biocatalysis[2], there are very few reports on applications of non-aqueous media for microbial transformations[3]. To the best of our knowledge, the only very recently reported synthetic applications of yeast in the presence of organic solvents are those by *Nakamura* et al.[4] and *Fadnavis* et al.[5]. In the former case, cell immobilization techniques were used, and the reaction was performed in hexane in the presence of 20% water. In the latter case, glutaraldehyde-crosslinked yeast was used in reverse micelles of bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt in trichloromethane-isooctane (1:9 volume/volume) in the presence of aqueous phosphate buffer; although the enantioselective hydrolysis of racemic esters was realized, the procedure used was quite complex in this case.

Recently, *Luisi* et al. reported the solubilization of baker's yeast cells in isopropyl hexadecanoate (isopropyl palmitate, IPP)[6] as solvent and 4% soybean phospholipids[7] as surfactant («asolectine»[8]; IPP/asolectine = 25:1 weight/weight)[9]. A significant amount of water (up to $w_0 = 20$)[10] and freshly cultured yeast cells were added together with a nutritive solution. These studies are mainly concerned with the fundamental aspects of solubilization and were performed on a biochemical scale[11] in order to get clear thermodynamically stable solutions (water-in-oil microemulsions). Under these conditions the cells were still alive after several days.

Inspired by these results, we investigated the possibility of using a Luisi-type system in preparative organic synthesis. For practical purposes, we chose to work with large cell concentrations (suspensions) instead of with microemulsions. Also, we used the commercially available non-modified pressed baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiæ*) in IPP/asolectine without adding water or nutrients. The resulting mixture can be regarded as a yeast-containing «microaqueous»[12] organic medium.

Results and Discussion

The preparative-scale reactions were performed using an IPP/asolectine ratio of about 2 (L/kg). More concentrated media with a v/w ratio of 1 could also be used, although the viscosity of the mixtures become very high. In all cases, vigorous agitation is necessary in order to overcome problems caused by excessively high viscosity of the reaction mixtures. The yeast can readily be finely suspended in this medium if the yeast/asolectine ratio is about 1 (w/w)[13]; for a comparison, the cell concentrations employed are about 10^3–10^4 times larger than those used by *Luisi* et al. When higher yeast/asolectine ratios (i.e. 1.5–2 w/w) were used, the «solubilization» was slow, and very strong agitation was required. Although addition of water increases the «solubility» of the pressed lager yeast in this medium, we restrained from adding it in order to keep the conditions as «lipophilic» as possible[14].

The reactions with various substrates were performed at 30°C. The amount of substrate that can be converted under these conditions depends on its structure and toxicity. A typical average yeast/substrate ratio could be 1700–2000 g/mol (ca. 11 w/w in the case of *tert*-butyl 3-oxobutanoate; see Table 1); in the case of ethyl 3-oxobutanoate this ratio could be lowered to 1000–1300 g/mol (ca. 8–10 w/w). When substrates or products are more toxic this ratio becomes higher (up to 800 g/mol; ca. 47 w/w for ethyl 2-oxocyclohexanecarboxylate). If the ratio is too high, the volume of the reaction mixture and the amount of asolectine needed become so large that the technical and economical limitations of this procedure are reached. Up to ca. 50 g of β-ketoester could be reduced by 500–700 g of baker's yeast in a volume of 1.5 L, and 22 g of ester were submitted to saponification by 220 g of yeast in a volume of 0.5 L (see Table 1). The product alcohols **1**–**4** were thus obtained from the corresponding achiral or racemic ketones, and the acetate and octynol **5**, **6** were prepared by hydrolysis of the corresponding racemic acetate *rac*-**5**. All products were isolated by distillation from the reaction medium followed by a second distillation step; sufficient volatility of the products is a necessary condition for the application of the method. The results are collected in Table 1.

It turns out that the yields and the enantio- and diastereoselectivities of these reactions are generally better (compounds **1**, **2**, **4**, **5**) than those obtained in water (see Table 1 and references cited therein). In all cases, the system proved to be applicable on a preparative scale. In the case of the cyclopentane derivative **4**, the specific rotation at room temperature was + 16.0° in trichloromethane (*c* 8.55), and + 25.3° in methanol (*c* 9.52). Careful examination of the literature as well as ^{19}F-NMR spectroscopy of the (*S*) «Mosher» derivatives of **4** and of *rac*-**4** (*cis* + *trans*) led to an assignment of the enantioselectivity > 99% *ee*, which was ca. 10% higher than the enantiomeric excess previously observed in water. The yeast hydrolysis of racemic 1-octyn-3-yl acetate *rac*-**5** [yeast/substrate = 10:1 (w/w) = 1700 g/mol] gave enantiomerically pure (*R*)-(+)-1-octyn-3-yl acetate (*R*)-**5** in 28% yield after 67% conversion (hydrolysis) (i.e. 85% corrected yield). This constitutes an improvement of 26% *ee* compared with the best data reported for aqueous conditions, and this result was obtained in the absence of buffer or pH control.

* *Correspondence:* Prof. Dr. D. Seebach
Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16
CH-8092 Zürich

* Postdoctoral fellow, ETH Zürich (1988/89).

** Part of the master's thesis of T. Arslan, ETH Zürich (1989). – We thank Prof. Dr. P.L. Luisi and N. Pfammatter, Institut für Polymere, ETH Zürich, for helpful discussions and for allowing T. Haag to use special equipment, material and chemicals of the Luisi group.

Conclusion and Implications

We have described in this paper a new way of carrying out preparative biotransformations in organic media. By using baker's yeast as the microorganism and enantioselective ketone reduction as well as ester hydrolysis as model reactions, we have demonstrated that this system may be superior to the classical aqueous one, in terms of the enantioselectivity of the reactions and of the preparative scale applicability. The procedure is only applicable when the products are sufficiently volatile.

A Typical Procedure

Preparation of the Hydroxyester **4**:

Asolectine[7,8] (500 g) was dissolved in isopropyl hexadecanoate[6] (1 L; 1 h, 30°C; 120 rpm shaking) and the resulting solution was evenly distributed to four 2 L Erlenmeyer flasks (with four breaker walls). After addition of the baker's yeast (700 g, Klipfel AG, Rheinfelden, Switzerland; 175 g to each Erlenmeyer flask), ethyl 2-oxocyclopentanecarboxylate was added (50 g, 0.32 mol; 12.5 g or 80 mmol to each flask). The reaction vessels were equipped with 15 cm plastic pipes (∅ 5 cm) and shaken at 190 rpm at 30°C. The reaction was followed by gas chromatography (GC) by taking a 10 mL aliquot from the reaction medium. This aliquot was diluted with acetone and filtered over Celite. The filtrate was cooled at −78°C, filtered again at this temperature, and this procedure was repeated 2–3 times in order to remove all the remaining asolectine and IPP. Acetone was evaporated and the resulting mixture analyzed by GC. In this way the reaction was found to be complete after 19 hours. The entire reaction mixture was centrifuged (7500 rpm, 45 min, at 15–20°C) for separation of the yeast. Product **4** was distilled (160–180°C/0.15 mmHg) from the supernatant and isolated after a second distillation step (120°C/12 mmHg) in 52% yield (26.4 g, 0.167 mol) and in enantiomerically and diastereomerically pure form (> 99% *ee* as determined by the «Mosher» method, and > 99% *cis*). $[\alpha]_D^{24} = +16.0°$ ($c = 2.28$, $CHCl_3$), $[\alpha]_D^{24} = +25.3°$ ($c = 9.52$, MeOH) (lit.[13]: $[\alpha]_D^{23} = +14.4°$ ($c = 1.37$, $CHCl_3$), $[\alpha]_D^{23} = +21.1°$ ($c = 0.36$, MeOH), 89% *ee*).

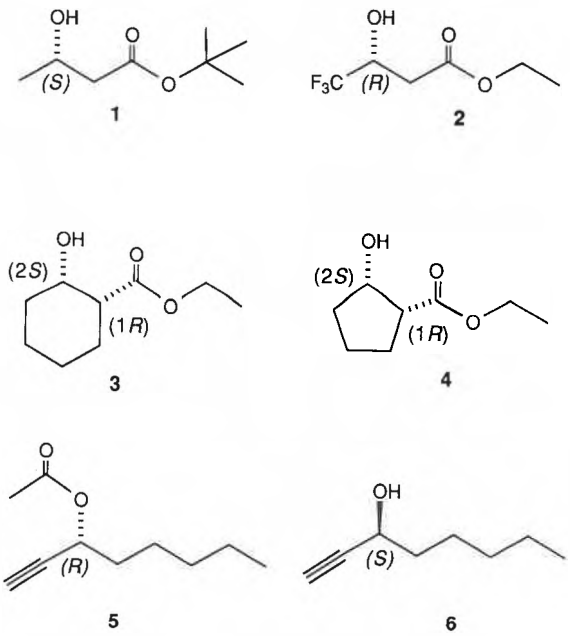


Table 1. Preparative conversions with yeast in the isopropyl hexadecanoate/asolectine medium (IPP:asolectine = 2 L/kg).

Compound[a]	Yield% [b] (Conv. %)	*ee* % (*cis*:*trans*[c])	$[\alpha]_D^{24}$ (*c*, $CHCl_3$)	Time [h]	Amount of substrate used [g]	Concentration [g/L]	Yeast/Substrate w/w [g/mol]
1	72	91[d]	+33.0 (3.33)	> 96[e]	47.7	45	10.6 (1700)
2	50	58[f]	+11.7 (10.22)	120	30.0	39	11.8 (2200)
3	82	≥ 99 (> 99)[g]	+28.4 (5.09)	24	25.0	10	46.6 (7900)
4	52	≈ 99 (> 99)[h]	+16.0 (2.28)[i]	19	50.0	33	14.0 (2200)
5 (from *rac*-**5**)	28(67)	> 99[j]	+82.5 (4.29)	139	22.2	45	9.85 (1700)
6 (from *rac*-**5**)	42(67)	41[k]	−2.72 (3.81)	139	22.2	45	9.85 (1700)
5 (from *rac*-**5**)	30(*46*)	68[j]	+55.8 (4.29)	49	22.2	45	9.85 (1700)
6 (from *rac*-**5**)	34(*46*)	79[k]	−5.2 (5.08)	49	22.2	45	9.85 (1700)

[a] *tert*-Butyl (3*S*)-(+)-3-hydroxybutanoate (**1**), ethyl (3*R*)-(+)-4,4,4-trifluoro-3-hydroxybutanoate (**2**), ethyl (1*R*,3*S*)-(+)-3-hydroxycyclohexanecarboxylate (**3**), ethyl (1*R*,3*S*)-(+)-3-hydroxycyclopentanecarboxylate (**4**), (3*R*)-(+)-1-octyn-3-yl acetate (**5**), (3*S*)-(−)-1-octyn-3-ol (**6**). All compounds were characterized by ^{1}H- and ^{13}C-NMR, MS, IR, and all the C, H analyses were correct. – [b] All the products were distilled from the centrifugated reaction medium and isolated after a second distillation step. Compounds **5** and **6** were separated by distillation using a Fischer separation column apparatus (high-performance distillation apparatus). – [c] For both **3** and **4**, only one diastereoisomer was detected by ^{13}C-NMR (100 MHz) and ^{1}H-NMR (400 MHz). NOE experiments confirmed that both **3** and **4** were *cis*-forms. – [d] By comparison with Ref.[15]. – [e] Not optimized, 90 rpm shaking. – [f] By comparison with Ref.[16]; the reaction was performed in the presence of ethanol (5 mL; yeast/EtOH = 71 g/mL; [EtOH] = 0.6%). The yeast was starved for four days in this medium before the substrate was added. – [g] By comparison with Ref.[17]. – [h] Determined by ^{19}F-NMR analysis of the (*S*)-MTPA ester («Mosher» derivative) of **4** and *rac*-**4** (*cis* + *trans*). This result is consistent with the data reported by *Sato* et al.[18]. – [i] $[\alpha]_D^{24} = +25.3°$ ($c = 9.52$, MeOH) (lit.[18]: $[\alpha]_D^{23} = +21.1°$ ($c = 0.36$!, MeOH), 89% *ee*). – [j] By comparison with Ref.[19]. – [k] Determined by ^{19}F-NMR analysis of the (*S*)-MTPA ester of **6** («Mosher» derivative).

Received: September 8, 1989 [FC 176]

[1] For reviews see D. H. G. Crout, M. Christen in R. Scheffold (Ed.): *Modern Synthetic Methods, Vol. 5*, Springer-Verlag, Berlin (1989), p. 1; H. G. Davies, R. H. Green, D. R. Kelly, S. M. Roberts (Ed.): *Biotransformations in Preparative Organic Chemistry*, Academic Press, London (1989), p. 99. – For our own contribution see J. Ehrler, F. Giovannini, B. Lamatsch, D. Seebach, *Chimia 40* (1986) 172; D. Seebach, M. Eberle, *Synthesis* (1986) 37; D. Seebach, M. A. Sutter, R. H. Weber, M. F. Züger, *Org. Synth. 63* (1984) 1; and references cited therein (see also Ref.[15–17]).

[2] See for example: C.-S. Chen, C. J. Sih, *Angew. Chem. 101* (1989) 711; J. S. Dordick, *Enzyme Microb. Technol. 11* (1989) 194; D. K. Eggers, H. W. Blanch, J. M. Prausnitz, *ibid. 11* (1989) 84; H. Kitaguchi, P. A. Fitzpatrick, J. E. Huber, A. M. Klibanov, *J. Am. Chem. Soc. 111* (1989) 3094; Y. L. Khmelnitski, A. V. Levashov, N. L. Klyachko, K. Martinek, *Enzyme Microb. Technol. 10* (1988) 710; A. Zaks, A. M. Klibanov, *J. Biol. Chem. 263* (1988) 8017; H. W. Blanch, A. M. Klibanov (Ed.): *Enzyme Engineering, Vol. 9*, The New York Academy of Sciences, New York (1988), p. 244 and 250; G. Carrea, S. Riva, R. Bovara, P. Pasta, *Enzyme Microb. Technol. 10* (1988) 333; C. Laane, J. Tramper, M. D. Lilly (Ed.): *Biocatalysis in Organic Media*, Elsevier, Amsterdam (1987); C. Laane, S. Boeren, K. Vos, C. Veeger, *Biotechnol. Bioeng. 30* (1987) 81; A. M. Klibanov, B. Cambou, *Methods Enzymol. 136* (1987) 117; A. N. Semenov, Y. L. Khmelnitski, I. V. Berezin, K. Martinek, *Biocatalysis 1* (1987) 3; C. Laane, *ibid. 1* (1987) 17; P. Adlercreutz, B. Mattiasson, *ibid. 1* (1987) 99; P. J. Halling, *ibid. 1* (1987) 109; L. E. S. Brink, J. Tramper, *Biotechnol. Bioeng. 27* (1985) 1258; see also Ref.[12].

[3] Microbial transformations with microorganisms other than yeast have been carried out with very little water present («microaqueous»[12] media); see J. M. C. Duarte, *NATO ASI Ser. A 128* (1987) 23; M. Ueda, S. Mukataka, S. Sato, J. Takahashi, *Agric. Biol. Chem. 50* (1986) 1533; J. M. C. Duarte, *NATO ASI Ser. C 178* (1986) 371; Y. Takazawa, S. Sato, J. Takahashi, *Agric. Biol. Chem. 48* (1984) 2489; C. W. Seo, Y. Yamada, H. Okada, *ibid. 46* (1982) 405; J. M. C. Duarte, M. D. Lilly, *Enzyme Eng. 5* (1980) 363; B. C. Buckland, P. Dunnill, M. D. Lilly, *Biotechnol. Bioeng. 17* (1975) 815; V. Coty, R. Gorring, I. Heilweil, R. Leawitt, S. Srinivasan, *ibid. 13* (1971) 825.

[4] K. Nakamura, K. Inoue, K. Ushio, S. Oka, A. Ohno, *J. Org. Chem. 53* (1988) 2589.

[5] N. W. Fadnavis, N. P. Reddy, U. T. Bhalerao, *J. Org. Chem. 54* (1989) 3218.

[6] This solvent is available in bulk quantity from Fluka.

[7] This mixture of phospholipids is available in kilogram quantity and is sold by Fluka under the name «asolectine: n° 11145» and by Sigma under the name «phosphatidylcholine type II-S from soybean: n° P 5638». – For a book about plant phospholipids, see H. Pardun (Ed.): *Die Pflanzenlecithine: Gewinnung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung pflanzlicher Phosphatidpräparate*, Verlag für chemische Industrie H. Ziolkowski KG, Augsburg (1988).

[8] Although we always used the «phosphatidylcholine type II-S from soybean: n° P 5638» from Sigma (see previous note) in all our experiments, we still call this mixture of phospholipids «asolectine» for practical reasons.

[9] N. Pfammatter, A. A. Guadelupe, P. L. Luisi, *Biochem. Biophys. Res. Commun. 161* (1989) 1244; see also A. Hochköppler, N. Pfammatter, P. L. Luisi, *Chimia 43* (1989) 348. – For papers related to the solubilization of cells or mitochondria in water-in-oil microemulsions see also A. Hochköppler, P. L. Luisi, *Biotechnol. Bioeng. 33* (1989) 1477; A. Darszon, E. Escamilla, A. Gomez-Puyou, M. Tuena de Gomez-Puyou, *Biochem. Biophys. Res. Commun. 151* (1988) 1074; G. Haering,

A. Pessina, F. Meussdörffer, S. Hochköppler, P. L. Luisi, Ann. N. Y. Acad. Sci. 506 (1987) 337; G. Haering, P. L. Luisi, F. Meussdörffler, *Biochem. Biophys. Res.* Commun. 127 (1985) 911.
[10] w_o = (moles of H_2O)/(moles of surfactant).
[11] I.e. 10^6 cells/mL ≈ 400 µg fresh cells/mL; yeast/asolectine = $2 \cdot 10^8$ cells/g; asolectine/fresh yeast ≈ 14 w/w.
[12] T. Yamane, Y. Kojima, T. Ichiryu, S. Shimizu, in H. W. Blanch, A. M. Klibanov (Ed.): *Enzyme Engineering, Vol. 9*, The New York Academy of Sciences, New York (1988), p. 282; T. Yamane, *Biocatalysis 2* (1988) 1.
[13] I.e. IPP/yeast = 2 L/kg; [yeast] = yeast/(volume IPP + asolectine) ≈ 350 mg/mL ≈ 10^9–10^{10} cells/mL.
[14] The only water which is present in the system comes from the pressed industrial lager yeast itself, which is a compact paste containing only intracellular and extracellular bound water.
[15] D. Seebach, M. F. Züger, *Helv. Chim. Acta 65* (1982) 495.
[16] D. Seebach, P. Renaud, W. B. Schweizer, M. F. Züger, *Helv. Chim. Acta 67* (1984) 1843.
[17] D. Seebach, S. Roggo, T. Maetzke, *Helv. Chim. Acta 70* (1987) 1605.
[18] T. Sato, H. Maneo, T. Noro, T. Fujisawa, *Chem. Lett.* (1988) 1739.
[19] B. I. Glänzer, K. Faber, H. Griengl, *Tetrahedron 43* (1987) 5796.

Chimia 43 (1989) 353–354
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Surface Lipids Isolated from the Leaves of *Boscia salicifolia* Oliv.**

Angelika Walter and Urs Séquin*

Abstract: The surface lipids of the leaves of *Boscia salicifolia* Oliv. were investigated by means of gas chromatography/mass spectrometry. The hydrocarbon fraction contained *n*-alkanes (*n*-$C_{20}H_{42}$ to *n*-$C_{33}H_{68}$) with heptacosane as the main component. Octacosanol proved to be the major constituent of the fraction of the primary *n*-alcohols; the aldehyde fraction consisted of saturated *n*-aldehydes, octacosanal being the main compound here. Furthermore, the phytosterols lupeol, taraxasterol, stigmasterol, and β-sitosterol were isolated.

Boscia salicifolia Oliv., a tropical tree belonging to the Capparidaceae, is quite common in the Ulanga district of Tanzania[1]. Its mashed leaves or the juice obtained from the leaves are used in traditional medicine to aid wound healing processes. So far only few genera of the family Capparidaceae have been investigated with respect to their constituents. The chemotaxonomic knowledge concerning the genus *Boscia* is therefore still rather limited. Since surface lipids are excellent taxonomical markers[2], an investigation of these plant constituents should lead to a better chemotaxonomical description of this genus.

The leaves of *Boscia salicifolia* were extracted exhaustively in succession with petrol ether, chloroform, methanol, and methanol/water. The total surface lipids obtained from the petrol ether extract contained 2.4% hydrocarbons, 44.6% aldehydes, and 51.4% primary alcohols, other lipid classes amounting together to less than 2%. The hydrocarbon fraction contained *n*-alkanes (*n*-$C_{20}H_{42}$ to *n*-$C_{33}H_{68}$) with heptacosane as the main component. Octacosanol proved to be the major constituent of the fraction of the primary saturated unbranched-chain alcohols; the aldehyde fraction consisted of saturated unbranched-chain compounds, octacosanal being the main component here.

The composition of the various classes of compounds is shown in Table 1. The GC signal intensities of the *n*-alkanes are compiled in Table 2. The compounds isolated were in general identified with GC and GC/MS. In the gas chromatograms of the homologous series of unbranched alkanes the separate peaks were assigned using reference compounds[3], as were the main peaks of the alcohol and aldehyde fractions. Use was also made of the fact that, when isothermal chromatograms are run, a linear relationship exists between the retention time and the number of carbon atoms[4].

The sterols lupeol and taraxasterol could be separated from each other by preparative HPLC[5]. They were identified by comparison of their spectral data (^{1}H- and ^{13}C-NMR, MS) with the corresponding values in the literature[6]. Stigmasterol and β-sitosterol could not be separated and were identified by GC/MS with authentic samples.

Experimental

General remarks: HPLC: Spectra-Physics SP 8700 pump and gradient mixer with SP 8400 UV/VIS detec-

Table 1. Composition of surface lipid classes from the leaves of *Boscia salicifolia*.

Chain length	*n*-Alkanes [%][a]	*n*-Alkanols [%]	*n*-Alkanals [%]
20	0.23		
21	0.40		
22	0.63		
23	2.84	5.64	
24	2.64	3.64	1.47
25	6.24	11.82	0.83
26	3.25	2.60	11.05
27	33.27	28.75	3.44
28	4.60	39.68	78.45
29	31.82	4.10	3.05
30	0.88	2.92	
31	3.66		
32	0.33		
33	0.41		
34	0.11		
35	0.06		

[a] Branched-chain alkanes are not mentioned.

* *Correspondence:* Privatdozent Dr. U. Séquin
Institut für Organische Chemie
Universität Basel
St. Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel

** *Acknowledgement:* The authors wish to thank S. Kaliliamoyo and Dr. M. Tanner, Ifakara, for collecting and drying the leaves of *Boscia salicifolia*. Financial support of this work was provided by the Swiss National Science Foundation (grant No 20-5098.86) and the Ciba-Stiftung, Basel.

Table 2. GC signal intensities of the homologous *n*-alkanes.

Retention time [min]	Signal intensity [%]	Assigned chain length C_nH_{2n+2} (n)
2.35	0.23	20
3.12	0.40	21
4.04	0.63	22
5.11	2.84	23
6.27	2.64	24
7.53	6.24	25
8.79	3.25	26
10.26	33.27	27
11.40	4.60	28
12.86	31.82	29
13.92	0.88	30
15.20	3.66	31
16.37	0.33	32
17.56	0.41	33

tor; preparative Lichrosorb RP 18 column (25 cm × 16 mm, 7 µm, Merck); solvent system: hexane saturated with a mixture of water/diisopropyl ether/2-propanol 97.75:2.00:0.25; detection at $\lambda = 205$ nm; flow 4 mL/min. ^{1}H- and ^{13}C-NMR: Bruker WH 90 at 90 and 22.63 MHz, respectively. GC: HP 5790A capillary gas chromatograph with FID and integrator HP 3390A (Hewlett-Packard); 12 m cross-linked dimethylsilicone fused silica column or 25 m cross-linked phenylmethylsilicone fused silica column (Hewlett-Packard); temperature program 1: 200°C (3 min) → +5°C/min → 300°C (3 min); temperature programm 2: 250°C, isothermal. GC/MS: HP 5790A capillary gas chromatograph with HP 5970A mass-selective detector (Hewlett-Packard); columns and temperature programs as above. Column chromatography: Silica gel 60 (40–63 µm, Chemische Fabrik Uetikon). TLC: Alugram SilG/UV_{254} sheets; detection with vanillin/sulfuric acid[7].

Plant material: Boscia salicifolia Oliv. was collected in spring 1984 4.5 km northwest of Ifakara (Ulanga district, Tanzania). The plant material was identified by Dr. *F. Haerdi* (F. Hoffmann-La Roche AG, Basel and Pharmazeutisches Institut der Universität Basel); a voucher specimen was deposited with the Botanisches Institut der Universität Basel.

Extraction and chromatography: The dried leaves of the plant were ground to a fine powder (100 g) and extracted exhaustively in succession with petrol ether, $CHCl_3$, MeOH, and MeOH/H_2O 1:1. During concentration of the petrol ether extract a mixture of aldehydes and alcohols precipitated as a white solid (0.15 g). Separation was achieved on a silica gel column (10 g) with petrol ether containing increasing amounts of diethyl ether as the eluent. The remainder of the petrol ether extract (0.49 g) was fractionated with flash chromatography on 50 g of silica gel using again petrol ether containing increasing amounts of diethyl ether as the eluent. Fractions 1–4 contained the mixture of homologous *n*-alkanes (14.6 mg), fractions 20–24 consisted of a mixture of lupeol and taraxasterol, whereas fractions 29–31 contained stigmasterol and β-sitosterol.

Alkanes: For gas chromatography 1 µL of a ca. 5% solution of the sample in cyclohexane was injected. The reference mixture was obtained by rinsing a small piece of parafilm M (American Can Company, Greenwich, CT 06830) with cyclohexane. The chromatogram of this solution was calibrated with tetracosane ($C_{24}H_{50}$, purum, Fluka AG) and hexatriacontane ($C_{36}H_{74}$, purum, Fluka AG). Samples of this reference mixture and of the alkane fraction from *B. salicifolia* were gas-chromatographed under identical conditions.

Chromatograms (dimethylsilicone column, temperature program 1; retention time [min] (intensity [%], C_nH_{2n+2})); *B. salicifolia alkane fraction:* 2.35 (0.23, $C_{20}H_{42}$), 3.12 (0.40, $C_{21}H_{44}$). 4.04 (0.63, $C_{22}H_{46}$). 5.11 (2.84, $C_{23}H_{48}$), 6.27 (2.64, $C_{24}H_{50}$), 7.53 (6.24, $C_{25}H_{52}$), 8.79 (3.25, $C_{26}H_{54}$), 10.26 (33.27, $C_{27}H_{56}$), 11.40 (4.60, $C_{28}H_{58}$), 12.86 (31.82, $C_{29}H_{60}$), 13.92 (0.88, $C_{30}H_{62}$), 15.20 (3.66, $C_{31}H_{64}$), 16.37 (0.33, $C_{32}H_{66}$), 17.56 (0.41, $C_{33}H_{68}$); *reference mixture + tetracosane + hexatriacontane:* 2.34 ($C_{20}H_{42}$), 3.11 ($C_{21}H_{44}$), 4.03 ($C_{22}H_{46}$), 5.08 ($C_{23}H_{48}$), 6.24 ($C_{24}H_{50}$), 7.47 ($C_{25}H_{52}$), 8.76 ($C_{26}H_{54}$), 10.05 ($C_{27}H_{56}$), 11.35 ($C_{28}H_{58}$), 12.63 ($C_{29}H_{60}$), 13.90 ($C_{30}H_{62}$), 15.14 ($C_{31}H_{64}$), 16.36 ($C_{32}H_{66}$), 17.55 ($C_{33}H_{68}$), 18.70 ($C_{34}H_{70}$), 19.83 ($C_{35}H_{72}$), 20.92 ($C_{36}H_{74}$).

Aldehydes: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 9.76 (t, $J = 2$ Hz, 1 H, CHO), 2.43 (t × d, $J = 8$, $J = 2$, 2H, –CH_2–CH_2–CHO), 1.25 (m, R–CH_2–R), 0.88 (t, $J = 6$, 3H, CH_2–CH_3). – GC (dimethylsilicone column, temperature program 1; retention time [min] (intensity [%], $C_nH_{2n}O$)): 11.34 (8.08, $C_{26}H_{52}O$), 12.65 (2.56, $C_{27}H_{54}O$), 13.96 (69.35, $C_{28}H_{56}O$); 15.18 (2.90, $C_{29}H_{58}O$), 16.42 (12.19, $C_{30}H_{60}O$); (phenylmenthylsilicone columne, temperature program 2; retention time [min] (intensity [%], $C_nH_{2n}O$)): 24.74 (11.05, $C_{26}H_{52}O$), 32.00 (3.44, $C_{27}H_{54}O$), 42.04 (78.45, $C_{28}H_{56}O$), 53.87 (3.05, $C_{29}H_{58}O$). – GC/MS (dimethylsilicone column, temperature program 1): 14.28 min, $C_{26}H_{52}O$: M^+ at m/z 380 not visible, 362 (0.2, $[M-18]^+$, H_2O); 15.62 min, $C_{27}H_{54}O$: M^+ at 394 not visible, 376 (1.7, $[M-18]^+$, H_2O); 17.32 min, $C_{28}H_{56}O$: 408 (0.2, M^+); 390 (2.9, $[M-18]^+$, H_2O); 18.34 min, $C_{29}H_{58}O$: 422 (0.2, M^+); 404 (1.8, $[M-18]^+$, H_2O); 19.74 min, $C_{30}H_{60}O$: 436 (0.2, M^+); 418 (2.3, $[M-18]^+$, H_2O): furthermore, each spectrum contained the typical signals of the series $[C_nH_{2n+1}]^+$, $[C_nH_{2n}]^+$, and $[C_nH_{2n-1}]^+$ with a maximum of intensity around n = 3 and 4[8]: 41, 42, 43 (55.3, 11.3, 110.0 [C_3H_5, C_3H_6, C_3H_7]$^+$); 55, 56, 57 (55.3, 19.4, 90.1, [C_4H_7, C_4H_8, C_4H_9]$^+$); 69, 70, 71 (32.1, 12.1, 36.8, [C_5H_9, C_5H_{10}, C_5H_{11}]$^+$). – Reference sample of *octacosanal:* octacosanol (see below) was oxidized with dimethyl sulfoxide and oxalyl chloride in CH_2Cl_2.

Alcohols: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 3.64 (t, $J = 6$ Hz, 2H, R–CH_2–CH_2–OH), 1.55 (s, br, 1H, OH), 1.26 (m, R–CH_2–R), 0.88 (t, 3H, R–CH_2–CH_3). – GC (phenylmethylsilicone column, temperature program 2; retention time [min] (intensity [%], $C_nH_{2n+2}O$)): 17.38 (5.64, $C_{23}H_{48}O$), 24.84 (3.64, $C_{24}H_{50}O$), 28.91 (11.82, $C_{25}H_{52}O$), 37.56 (2.60, $C_{26}H_{54}O$), 41.74 (28.75, $C_{27}H_{56}O$), 49.09 (39.68, $C_{28}H_{58}O$), 70.24 (4.10, $C_{29}H_{60}O$). – GC/MS (dimethylsilicone column, temperature program 1): 18.20 min, $C_{28}H_{58}O$: 392 (2.1, $[M-18]^+$, H_2O) and the typical signals of the series $(C_nH_{2n+1}]^+$, $[C_nH_{2n}]^+$, and $[C_nH_{2n-1}]^+$ with a maximum of intensity around n = 3 and 4. – Reference sample of *octacosanol:* octacosanoic acid (Fluka AG) was methylated with diazomethane in tetrahydrofuran. The resulting methyl octacosanoate was then reduced with diisobutylaluminum hydride in hexane to octacosanol.

Received: September 22, 1989 [FC 175]

[1] F. Haerdi, *Acta Trop. Suppl. 8* (1964) 1.
[2] G. Eglington, R.J. Hamilton, in T. Swain (Ed.): *Chemical Plant Taxonomy*, Academic Press, New York (1963), chapter 8.
[3] P. Gaskin, J. MacMillan, R.D. Firn, R.J. Pryce, *Phytochemistry 10* (1971) 1155.
[4] G. Eglington, A.G. Gonzales, R.J. Hamilton, R.A. Raphael, *Phytochemistry 1* (1962) 89.
[5] A. Walter, Dissertation, Universität Basel (1989).
[6] W.F. Reynolds, S. McLean, J. Poplawski, R.G. Enriques, L.I. Excobar, I. Leon, *Tetrahedron 42* (1986) 3419.
[7] H. Wagner, S. Bladt, E.M. Zgainski: *Drogenanalyse*, Springer-Verlag, Berlin (1983), p. 305.
[8] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon: *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin (1983), p. M 205.

Chimia 43 (1989) 355–357
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Electrochemical Measurements on Palladium Cathodes in $LiOD/D_2O$ Solutions related to the «Cold Fusion Experiments»

Jan Augustynski*, Martine Ulmann, and Jiangbo Liu

Abstract: The current-voltage behaviour of palladium electrodes, polarized in an electrolysis cell filled up with a diluted solution of lithium deuteroxide in heavy water, is shown to be strongly influenced by the impurities co-depositing at the cathode. Among the impurities, identified on the surface of palladium at the end of the electrolyses, lead and especially zinc cause the shift of the electrode potential making possible lithium deposition and lithium deuteride formation. Some expected interactions of these compounds are discussed.

Strange behaviour of palladium cathodes, submitted to prolonged charging with deuterium in an electrolytic cell containing a relatively diluted (0.1 M) solution of LiOD in heavy water, reported by *Fleischmann, Pons,* and *Hawkins* [1], is still the subject of vigorous controversy [2–6]. In spite of all the uncertainties, it appears quite clearly that rare electrolysis experiments which have up to now led to an «excess heat generation» were conducted at high cathodic current densities exceeding 50 mA/cm^2 [7,8]. The analysis of possible anomalies occurring in the behaviour of the palladium electrodes polarized with such large cathodic currents in 0.1 M $LiOD/D_2O$ solution requires first of all the knowledge of the actual relation between the current density and the electrode potential.

In the present note we report first series of such deuterium overvoltage measurements performed on Pd cathodes electrolytically pre-charged into the β-palladium/deuterium phase.

Experimental

For comparison purposes two sorts of D_2O were used: one from Fluka (99.8%) and the other from Paul Scherrer Institut (PSI) in Villigen (99.7%). The electrolytic solutions were prepared by addition of lithium metal (Fluka, 99%) or LiOH (Merck, 98%).

The cathodic current-overvoltage measurements were carried out in a cylindrical glass cell (Metrohm) containing ca. 30 cm^3 of 0.16 M $LiOD/D_2O$ electrolyte saturated with deuterium. Palladium cathodes were 10 × 10 × 0.5 mm cold worked 99.95% metal foils (Métalor). A large 99.95% platinum foil (Métalor) positioned around the central cathode served as counter-electrode. Potentials were measured with respect to a deuterium (D_2O/D_2, $OD^\ominus$, Pt black) reference electrode in the same solution and, thus, gave directly the overvoltage for each imposed value of current density. The measurements were performed by imposing, point by point, increasing values of current (Amel Model 553 potentiostat). In most cases overvoltages were recorded over 30 s and averaged over final 20 s. For all measured overvoltage values the ohmic drop, between the reference electrode and the Pd cathode interface, was corrected using a current interrupter technique (Amel Model 568 function generator and Nicolet Model 3091 digital oscilloscope). The ohmic drop varied linearly with the current over the entire range of explored current densities. After each current interruption the solution was flushed with a stream of deuterium. Various series of measurements were repeated in a two-compartment cell, up to current densities of several mA/cm^2, leading to the results closely similar to those obtained in the one compartment cell. Negligible effect of mixing of the evolved D_2 and O_2, close to the electrodes, in a cylindrical electrolysis cell having configuration analogous to that employed by *Fleischmann* et al. [1] has been confirmed recently [9].

Results and Discussion

Fig. 1 shows typical cathodic current *(i)* versus overvoltage (η) plots for palladium electrodes pre-charged for 8 days at a current density of 60 mA/cm^2. The principal electrochemical reactions occurring at the Pd cathodes may be summarized as follows:

$$Pd + D_2O + xe^\ominus \rightarrow PdD_x + xOD^\ominus \quad (1)$$

(reaction (1) is essentially completed during the pre-charging period)

$$PdD_x + D_2O + e^\ominus \rightarrow PdD_x\text{–}D_{ad} + OD^\ominus \quad (2)$$

$$PdD_x\text{–}D_{ad} + D_2O + e^\ominus \rightarrow PdD_x + D_2 + OD^\ominus \quad (3)$$

or

$$2\ PdD_x\text{–}D_{ad} \rightarrow 2\ PdD_x + D_2 \quad (4)$$

For overvoltages exceeding ca. 0.08–0.1 V, for which the contribution arising from the partial anodic current becomes negligible, linear η–log *i* Tafel plots are observed. Initial slopes *b* are slightly higher than 0.2 V/dec. but at overvoltages of 0.5–0.6 V they rise drastically to reach ca. 1 V/dec., respectively 2 V/dec. Anomalous Tafel slopes (i.e. *b* higher than ca. 0.18 V/dec.) are frequently associated with poisoning of

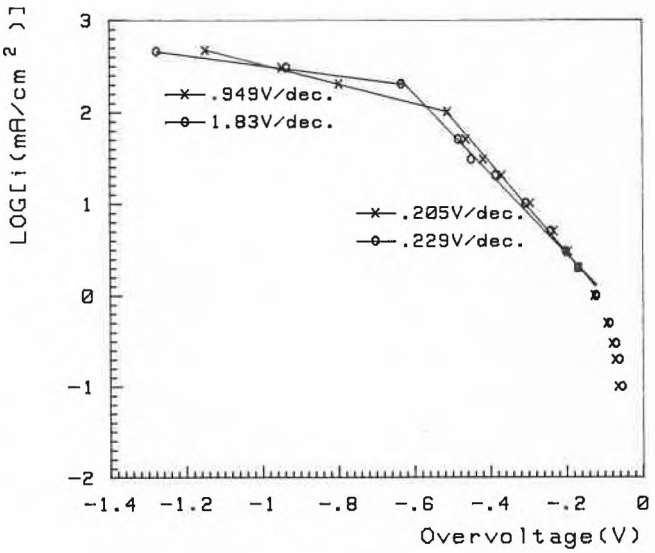


Fig. 1. Semilogarithmic current density–overvoltage plots for Pd cathodes pre-charged for 8 days at 60 mA/cm^2 in a $LiOD/D_2O$ solution having an initial LiOD concentration of 0.1 mol/dm^3. Measurements performed in 0.16 M $LiOD/D_2O$ (sat. D_2) at 25°C. Crosses refer to D_2O (Fluka), circles to D_2O (PSI); the latter electrode revealed Zn contamination two times larger than the former one.

* *Correspondence:* PD Dr. J. Augustynski
Département de Chimie minérale,
analytique et appliquée
Université de Genève
Quai Ernest Ansermet 30
CH-1211 Genève 4

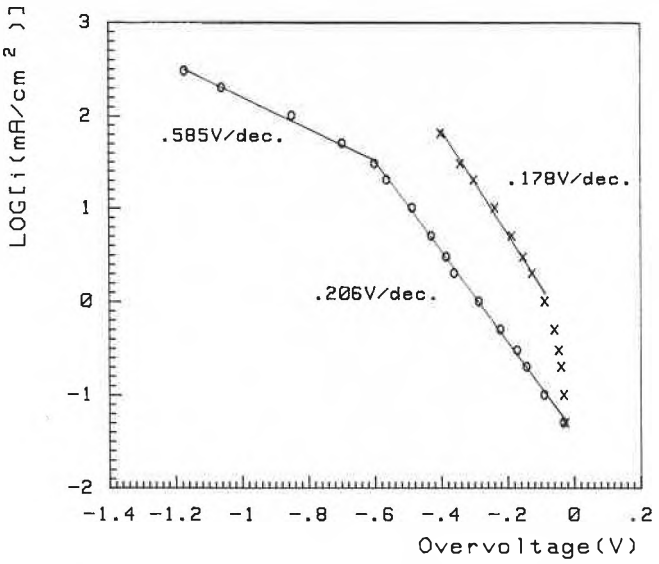


Fig. 2. Effect of poisoning by Pb (circles) on η–log i characteristics of Pd cathodes in 0.16 M $LiOD/D_2O$ (sat. D_2) at 25°C. Electrode pre-charged for 16 h at 64 mA/cm² in a pre-electrolyzed solution.

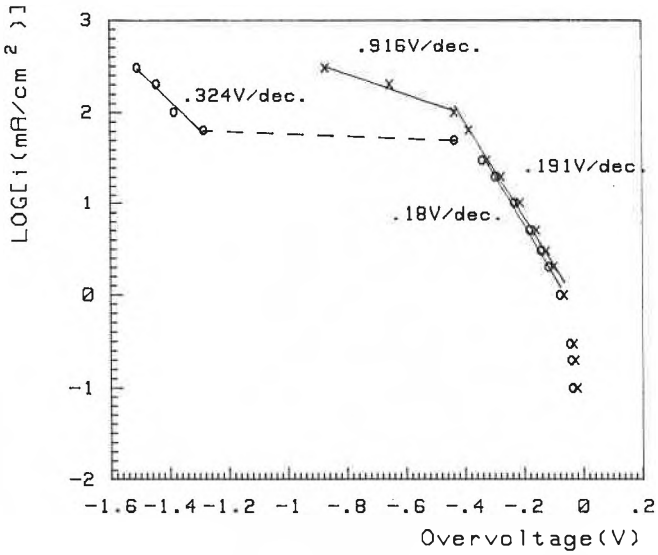


Fig. 3. η–log i relationship for a Pd cathode in 0.16 M $LiOD/D_2O$ (sat. D_2) solution containing 10^{-6} M ZnO addition. Crosses: first run; circles: second run (after 30 min at open circuit). Electrode pre-charged for 16 h at 64 mA/cm² in a pre-electrolyzed solution.

the electrode by the impurities present in the solution. It is well known, since at least 40 years, that certain impurities, at concentrations as low as 10^{-10} mol/dm³, may already affect the rate of hydrogen evolution reaction[10]. The effects of this kind are, consequently, to be expected in the case of Pd electrodes subjected to a sustained charging in $LiOD/D_2O$ solution. As a matter of fact, X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) analyses of the Pd electrodes used for the polarization experiments represented in Fig. 1, which will be described in a forthcoming paper (but see also Ref.[11]), have revealed as principal metallic impurities platinum (arising from the oxidation of the counter-electrode[12]), zinc and lead (originating in the solution). Whilst Pt ist a good catalyst of hydrogen evolution (but see Ref.[12]) this is not at all the case of Zn and Pb.

The effect of poisoning palladium by lead is quite apparent when one compares the η–log *i* relationships in Fig. 2. Prior to the polarization measurements, the Pd electrode had been pre-charged for 16 h at 64 mA/cm² in $LiOD/D_2O$ solution purified by prolonged pre-electrolysis. The η versus *i* measurements performed under such conditions led to well reproducible Tafel slopes of ca. 0.18 V/dec. After the surface of that electrode has been contaminated with less than one monolayer of lead, a sensible increase of overvoltages (of ca. 0.2–0.3V) was observed during the following polarization measurements.

However, much more important modifications of the η versus *i* characteristic were produced by addition to $LiOD/D_2O$ solution of 10^{-6} mol/dm³ of ZnO (cf. Fig. 3). In particular, the second polarization run in Fig. 3 shows a drastical increase of the overvoltage. It is to be mentioned that the observed change of the Tafel slope (cf. also Fig. 1) coincides quite well with the reversible potential of zinc deposition from $ZnO_2^{2\ominus}$ solution of pH 13. The zinc accumulation at the electrode surface actually leads to a pronounced inhibition of the D_2 evolution favouring possibly PbD_2 and ZnD_2[13] formation and Li deposition[14].

The hydride formation should be particularly favoured by the strong supersaturation of the layer adjacent to the cathode with D_2 (in the case of high-current-density hydrogen evolution at a platinum cathode *Shibata*[15] determined local H_2 concentration equivalent to ca. 160 bar).

On the other hand, lithium deposition at the electrode surface may eventually lead to a series of reactions including alloying with zinc and palladium and, possibly, LiD formation. The possibility for lithium to enter into a direct contact with palladium will depend on the thickness of the zinc layer formed on the electrode surface and, so, on the amount of zinc present in the solution. A small amount of Zn (about a monolyaer) is probably necessary to allow Li deposition, thicker layers will slow down its interaction with Pd. Is it only a coincidence that some solutions employed recently in $LiOD/D_2O$ electrolysis experiments[8] contained a small addition of NaCN, a strong complexing agent of zinc?

LiH has been reported to form during lithium deposition on a gold cathode from acetonitrile solutions containing water[16] (according to the suggested model, LiH would be preserved under a protective layer of LiOH). The question arises, however, whether similar mechanism may be applicable to the case of high-current-density charging of the palladium cathode in $LiOD/D_2O$ solution. In particular, is the concentration polarization, occuring under such conditions, sufficiently strong to allow the stabilization of a LiOD film at the outermost electrode surface? (the solubility of LiOH in water is in the range of 5 mol/dm³). The intended formation of LiD at the cathode of a $Pd/LiOD/D_2O/Pt$ electrolysis cell might put into a direct contact the ionic deuteride (LiD), consisting of $Li^{\oplus}$ and $D^{\ominus}$ species, with the metallic PdD_x including positively charged $D^{\oplus}$. In addition to its interactions with PdD_x and also ZnD_2, LiD will obviously react in contact with water ($\Delta H = -132$ kJ/mol) and, at increased temperatures, with silicates (glass). Under certain conditions, both of these reactions become explosive.

At last, one has to mention another, largely investigated, property of LiD – that of undergoing, in the presence of strong electric fields, nuclear $^7Li(d,n)2\alpha$ (and why not $^6Li(d)2\alpha$?) reactions (so-called «exploding» (Li + LiD) wires[17]). Yet, it re-

mains to establish whether a correlation exists between the latter reactions and the experimental observations on the Pd/LiOD/D_2O/Pt electrolysis cells.

Received: November 3, 1989 [FC 178]

[1] M. Fleischmann, S. Pons, M. Hawkins, *J. Electroanal. Chem. 261* (1989) 301 and an appended erratum *263* (1989) 187.
[2] J.F. Ziegler, T.H. Zabel, J.J. Cuomo, V.A. Brusic, G.S. Cargill III, E.J. O'Sullivan, A.D. Marwick, *Phys. Rev. Lett. 62* (1989) 2929.
[3] D. Seeliger, K. Wiesener, A. Meister, H. Marten, D. Ohms, D. Rahner, R. Schwierz, P. Wustner, *Electrochim. Acta 34* (1989) 991.
[4] G. Kreysa, G. Marx, W. Plieth, *J. Electroanal. Chem. 266* (1989) 437.
[5] N.S. Lewis, C.A. Barnes, M.J. Heben, A. Kumar, S.R. Lunt, G.E., McManis, G.M. Miskelly, R.M. Penner, M.J. Sailor, P.G. Santangelo, G.A. Shreve, B.J. Tufts, M.G. Youngquist, R.W. Kavanagh, S.E. Kellogg, R.B. Vogelaar, T.R. Wang, R. Kondrat, R. New, *Nature (London) 340* (1989) 525.
[6] J.-P. Blaser, O. Haas, C. Petitjean, C. Barbero, W. Bertl, K. Lou, M. Mathias, P. Baumann, H., Daniel, J. Hartmann, E. Hechtl, P. Ackerbauer, P. Kammel, A. Scrinzi, H. Zmeskal, T. Kozlowski, R. Kipfer, H. Baur, P. Signer, R. Wieler, *Chimia 43* (1989) 262.
[7] N.J.C. Packham, K.L. Wolf, J.C. Wass, R.C. Kainthla, J.O'M. Bockris, *J. Electroanal. Chem. 270* (1989) 451.
[8] R.C. Kainthla, O. Velev, L. Kaba, G.H. Lin, N.J.C. Packham, M. Szklarczyk, J. Wass, J.O'M. Bockris, *Electrochim. Acta 34* (1989) 1315.
[9] V.J. Cunnane, R.A. Scannell, D.J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem. 269* (1989) 163.
[10] J.O'M. Bockris (Ed.): *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. *I*, Butterworth, London (1954), p. 180–276 and references therein.
[11] A. Fischer, T. Greber, L. Schlapbach, submitted to *Nature* (August 1989).
[12] J. Augustynski, *Chimia 43* (1989) 99.
[13] E.C. Ashby, J.J. Watkins, *Inorg. Synth. 17* (1977) 6.
[14] F. Dalard, M. Ulmann, J. Augustynski, P. Selvam, *J. Electroanal. Chem. 270* (1989) 445.
[15] S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Jpn. 36* (1963) 53.
[16] H. Gerischer, D. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 92* (1988) 1325.
[17] W. Lochte-Holtgreven, *Z. Naturforsch. A 42* (1987) 538.

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.

Chimia 43 (1989) 357–359
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Drei Geburtstagsfeiern und ihre Botschaft für die Analytische Chemie

Der wachsende Erfolg der Instrumentalanalytik ist auf drei Pfeilern begründet: auf der analytischen *Forschung*, die neue Instrumentalmethoden hervorbringt, auf der *Kommerzialisierung* der analytischen Instrumente, durch die nützliche Errungenschaften den potentiellen Nutzniessern überhaupt erst zugänglich gemacht werden, und auf der *Anwendungsfront*, die durch Erweiterung des von der Analytik erfassbaren Substanzspektrums den breiten Einsatz der Methoden ermöglicht.

Zum ersten müssen durch grundlegende *Forschungsarbeiten*, vor allem an der Hochschule, immer wieder neue analytische Methoden und Techniken entwikkelt werden. Es fehlte in den letzten dreissig, fünfunddreissig Jahren wahrlich nicht an Neuerungen – man denke nur an die mannigfachen, sich ergänzenden chromatographischen Methoden oder an die Kernresonanz-Spektroskopie, die längst aus dem rein chemisch-analytischen Anwendungsbereich ausgebrochen ist, in der Medizin mit der Tomographie Fuss gefasst hat und in der Biotechnologie/Molekularbiologie mit der 2D-Technik zu einem unentbehrlichen Werkzeug geworden ist. In diesem Zusammenhang sei auch die Laser-Technologie erwähnt, die sich zwar zu einem analytischen Mittel gemausert, jedoch den grossen Durchbruch zur allgemeinen analytischen Anwendung noch nicht geschafft hat.

Die wesentlichen Fortschritte der modernen Analytik werden fast ausschliesslich durch die Instrumentalanalytik vorangetrieben. Erst sie kann bei industriellen Anwendungen über die Qualitätskontrolle hinausführen zur eigentlichen Überwachung chemischer Systeme, sei es vor, während oder nach dem Syntheseprozess. Solche chemisch-analytische Überwachung wurde zuerst bei medizinischen Anwendungen realisiert. Wie schon der Name sagt, kommt die Instrumentalanalytik nicht ohne Analysengeräte (Hardware) aus. Also muss jemand dafür sorgen, dass zweckdienliche und technisch brauchbare Instrumentierung zur Verfügung steht. Die Leistungen der *Instrumentenhersteller*, so sehr diese von kommerziellen Gesichtspunkten geleitet werden und auch nicht alle Nischen des Bedarfs ausfüllen, sind deshalb genauso zu würdigen wie diejenigen der Forscher, denn ohne die auf den Markt gebrachten Analysengeräte wäre jede analytische Neuentwicklung der Moderne ohne praktische Bedeutung geblieben.

Aber auch bei gut funktionierender Forschung und Instrumentenentwicklung bedarf der analytische Fortschritt auf einer dritten Ebene der Promotion durch die *Applikationsfront*. Die Analytikforscher und Geräteentwickler sind auf Pioniere ange-

wiesen, die ihre fortschrittlichen Methoden an einleuchtenden Beispielen ausprobieren. In der Praxis treten häufig Probleme auf, deren Überwindung weitere Arbeiten notwendig macht.

Bei der ersten Beurteilung einer neuen Instrumentalmethode durch mögliche Anwender fällt diese sehr oft durch. Der potentielle Nutzniesser hat normalerweise seine alltäglichen analytischen Probleme irgendwie gelöst und eine Arbeitsgrundlage geschaffen, mit der er seine Aufgaben erfüllen kann. Jegliche Neuerung brächte zunächst Unruhe in den etablierten Handlungsablauf und würde den Verantwortlichen von seinen Primärzielen abhalten. Der Chemiker und Analytiker wird daher einer neuen Methode eher skeptisch gegenüberstehen. Diese Skepsis wird in unserer Zeit der Spezialisierung noch verstärkt, weil der ausgefuchste Spezialist versucht ist, alle auftretenden Probleme mit «seiner» Methode zu lösen. In der Tat werden heute viel zu oft messtechnische Klimmzüge gemacht und das Letzte aus einer vertrauten Methode herausgeholt, wo vielleicht eine andere, besser geeignete verfügbar wäre, die aber einem bestimmten Spezialisten nicht oder nur ungenügend bekannt ist. Deshalb werden der Ruf nach Generalisten und das Verlangen nach Weiterbildung der berufstätigen Analytiker immer dringlicher.

Die vorherrschende Skepsis hat dazu geführt, dass der Manager in der chemischen Industrie, sei er in der Forschung, Entwicklung, Produktion oder im Marketing beschäftigt, die bestehende «Weltordnung» akzeptiert, in der das Hauptgewicht der analytischen Untersuchung auf das Endprodukt, die Qualitätskontrolle gelegt wird. Das hat historische Gründe. Die traditionelle Analytik, die wir hier als Antipoden der Instrumentalanalytik betrachten, baute auf den nasschemischen Prinzipien der Mikro- und Elementeanalytik auf und verschrieb sich der retrospektiven Erfassung eines chemischen oder biologischen Stoffsystems, weil sie viel Zeit brauchte, um die Resultate zu erarbeiten.

Wenn es heute darum geht, die diagnostische oder gar prognostische Aussagekraft der Instrumentalanalytik zu promovieren und auszunutzen, fehlen vielenorts die Pioniere, die es wagen, zur Lösung ihrer alltäglichen Probleme avantgardistische Lösungswege einzuschlagen. Man verschanzt sich unter den Berufschemikern noch zu häufig hinter dem Argument, für Versuche keine Zeit zu haben, und setzt lieber auf Erprobtes und Bewährtes; der Leistungsdruck wird vorgeschoben, wo es auf ein kalkuliertes Risiko zur Erneuerung ankäme. Und doch haben gerade die letzten dreissig Jahre gezeigt, dass sich das durch die Instrumentalanalytik erschlossene Substanzspektrum um ein Vielfaches erweiterte und im Einsatz der Analytischen Chemie die Grenzen der Chemie überschritten wurden. So ist die Flüssigchromatographie längst zur Untersuchungsmethode für Biopolymere geworden und haben sich elektrochemische Methoden in der klinischen Untersuchung und andere instrumentalanalytische Methoden in umwelt-relevanten Studien bestens bewährt.

Der Mangel an Risikobereitschaft und Mut zur chemisch-analytischen Erneuerung haben wenigstens zum Teil ihren Ursprung in der Ausbildung der Chemiker an der Hochschule, wo bald nach dem Zweiten Weltkrieg die analytische Fachrichtung heruntergespielt und vielenorts entsprechend mangelhaft vermittelt wurde. Damals wurde die chemische Analytik als ein forschungsunwürdiges Fach erachtet – zugegebenermassen teilweise zu Recht, denn selbst die Analytiker jener Zeit behandelten ihr Fachgebiet so, als könnte man es in kochbuchähnlichen Enzyklopädien zusammenfassen. Die integrale Denkweise, die heute die Instrumentalanalytik so stark macht, wurde selbst vom Analytiker verdrängt, der sich im Spezialistentum gefiel, seine Rezepte und Handwerkskünste hütete wie ein Meisterkoch oder Magier, sich somit vom Geschehen und eigentlichen Problem distanzierte, und sich schlussendlich selbst zum Messknecht erniedrigte.

Noch heute wird das Wesen und der Wert der Analytik von den Chemikern allgemein unterschätzt, und es bedarf einer neuen Generation von Chemikern, die das Potential der Analytischen Chemie aufdecken und beweisen, dass diese Wissenschaft auch technische sowie wirtschaftliche Leistungen zu erbringen vermag, und dass analytische Neuerungen einen bestechenden «Return of Investment» aufweisen können.

In der noch kurzen Geschichte der Instrumentalanalytik wurden Beweise der Leistungsfähigkeit häufig von Pionieren aus wissenschaftlichen Disziplinen, die ausserhalb der Chemie und dem angestammten Tätigkeitsgebiet der Analytiker liegen, erbracht. Der vorliegende Kolumnen-Beitrag ist solchen Schweizer Pionieren und einem hervorragenden Analytiker gewidmet.

In kurzem Abstand haben wir die 65sten Geburtstage von *Armin Fiechter* und *Werner Stumm* sowie den 60sten Geburtstag von *Wilhelm Simon* feiern können – Anlässe genug, um einige Gedanken über die Situation auf dem Gebiet der Analytischen Chemie anzustellen und die Leistungen dieser Persönlichkeiten zu würdigen. Ein Geburtstag ist nur dann kein ganz privates Ereignis, wenn sich der Jubilar durch ausserordentliche Leistungen von öffentlichem Interesse hervorgetan hat. Alle drei genannten Wissenschafter haben sich beachtliche Verdienste um das Ansehen und den Wohlstand der Schweiz erworben. Sie haben sich in der Schweiz für Qualität und qualitatives Wachstum engagiert und durch vorbildliche Arbeiten gezeigt, dass wissenschaftlich-technische Fortschritte im Bereich von Biologie und Chemie durchaus umweltschonend und ohne Verschwendung von unwiederbringlichen Ressourcen möglich sind. Sie haben aber auch gezeigt, dass die hinter den Begriffen «Umweltfreundlichkeit», «Chemie ohne Folgen», «auf Wissenschaft begründete Wohlfahrt» und «hoher Lebensstandard» steckenden Ziele nicht ohne das Beiziehen der Analytik erreichbar sein werden. Es gibt hinreichenden Grund zu behaupten, dass für eine den meisten von uns lebenswert erscheinende Welt und die Erhaltung unserer Lebens- und Kulturgüter künftig die Analytische Chemie eine ausschlaggebende Rolle spielen muss, und dass somit ihr wissenschaftliches Prestige sowie ihr politisches Ansehen enorm wachsen werden. Es wäre dem wissenschaftlichen Rang der Schweiz angemessen, wenn diese Disziplin an den Hochschulen wieder mehr Gewicht bekäme, und so in der nächsten Generation auch die Wirtschaft, unter anderem die chemische Industrie, von solcher Ausbildung und Forschung auf hohem Niveau profitieren könnte.

Armin Fiechter, der am 5. Oktober 1924 in der Nähe von Huttwil, Kanton Bern, geboren wurde, ist der Leiter des Instituts für Biotechnologie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich-Hönggerberg. Sein Weitblick bewog ihn nicht nur, frühzeitig internationale Kontakte zu knüpfen, sondern er hat als typischer Emmentaler den Stier an den Hörnern gepackt und ist mit den in der Biotechnologie nach vorne drängenden Japanern intensiv ins Gespräch gekommen. Wenn wir ihm hier ein Kränzchen winden, so deshalb, weil er als einer der ersten Biotechnologen die Bedeutung der Instrumentalanalytik für die Untersuchung und das Beherrschen biotechnischer Prozesse erkannt hat und willens war und es immer noch ist, die neuesten analytischen Methoden dafür einzusetzen. Die Reaktoren in seinem Laboratorium sehen denn auch wie eherne Igel aus, deren Oberfläche mit allerlei analytischen Meßsonden gespickt ist. *Fiechter* liegt mit seinen Erkenntnissen im weltweiten Vergleich an der Spitze der Bio-Verfahrenstechnik.

Werner Stumm wurde am 8. Oktober 1924 in Wolfhalden, Kanton Aargau, geboren. Als ein Schüler der ersten Generation von *Gerold Schwarzenbach* an der Universität Zürich ist er intensiv mit der modernen Komplexchemie in Berührung gekommen, und obwohl sich sein Doktorvater von der Analytischen Chemie eher distanzierte und trotz wichtiger Beiträge zur analytischen Nasschemie gar nicht als Analytiker verstanden werden wollte, hat er es nicht gescheut, komplexe chemische Zusammenhänge in der Natur, insbesondere in aquatischen Ökosystemen, mittels analytischer Untersuchungen zu ergründen. Nach 14jähriger Tätigkeit als Hochschullehrer und Forscher an der Harvard University in Cambridge, Massachusetts, übernahm er 1970 die Leitung der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz

(EAWAG), einer Annexanstalt der ETH Zürich in Dübendorf. Seine internationale Reputation bekräftigte er als Autor des Buchs «Aquatic Chemistry», das er zusammen mit seinem ehemaligen Harvard-Schüler *James J. Morgan* (jetzt Professor of Environmental Engineering Science am California Institute of Technology in Pasadena) geschrieben hatte, und das in vielen Auflagen und Übersetzungen zum Standardwerk der Wasser- und Gewässerchemie geworden ist. *Stumm* hat die EAWAG zu einem Weltzentrum der Umweltwissenschaften gemacht. Der Kolumnist konnte 1973 während eines mehrwöchigen Aufenthalts an der EAWAG selbst erleben, wie sich dort die Fachleute aus aller Welt in den Sommerferien die Türklinken reichten und das Gebäude durch ihre emsige Tätigkeit in ein wahres Bienenhaus verwandelten.

Wilhelm Simon wurde am 26. September 1929 im bernischen Seeland geboren. Seine Verdienste auf dem Gebiet der Analytischen Chemie sind vielfältig. Er kann als der Schweizer Analytiker «par excellence» bezeichnet werden – Hochschullehrer, Forscher und Patriot. Ausgehend von den einzigartigen Arbeiten auf dem Gebiet der ionenselektiven Elektroden (ISE) hat es *Simon* an der ETH Zürich verstanden, die Chemie in die von physikalischen Prinzipien getragene Instrumentalanalytik zurückzuführen und somit eine These von *Herman A. Liebhafsky* (General Electric Co., Schenectady, New York) zu widerlegen, der kurz nach dem Zweiten Weltkrieg bemerkte: «Like it or not, chemistry is going out of analytical chemistry.» ISE erreichten vor allem in der klinischen Anwendung den Durchbruch zum Erfolg, in der chemischen Industrie ist dies nicht vollends gelungen. Sein Forscherdrang führte *Willi Simon* über das Gebiet der ISE und chemischen Sensoren/Biosensoren hinaus, er wurde zum international anerkannten Analytiker, zum Vorbild des generalistischen Analytikers, zum Mentor einer neuen Analytikergeneration.

Alle drei Jubilare zeichnen sich durch ein gemeinsames Merkmal aus: Sie waren zwar mit einem Bein Pioniere auf dem Gebiet der Analytischen Chemie, mit dem andern standen sie aber auf dem Boden anderer Disziplinen. Wir Chemiker, aber auch die Industrie in der Schweiz haben ihre Leistungen ziemlich spät zur Kenntnis genommen. Es fehlt uns immer noch an Pionieren, die neue analytisch-chemische Prinzipien für die rein chemische Anwendung entwickeln oder die bereits bekannten Neuerungen für diese Zwecke verwenden. Mit anderen Worten: Ungeachtet aller Neuerungen, die in der Schweiz entwickelt wurden, eines überaus breiten Applikationspotentials für chemisch-analytische Methoden in der Schweizer Industrie und ungeachtet der Möglichkeiten zur analytischen Instrumentalisierung in der Schweiz haben wir in unserem Land den Weg zu einem erfolgsträchtigen Synergismus dieser drei am Anfang schon erwähnten «Pfeiler» trotz bester Voraussetzungen und vorhandenen Infrastrukturen noch nicht gefunden. Das ist in Worten von Professor *Simon* ausgedrückt «einfach schade» und bedeutet ein krasses Verkennen der wirtschaftlichen Vorteile der modernen Instrumentalanalytik.

Auf dem Gebiet der Biotechnologie sind es nun die Japaner, die zur Prozessentwicklung und -steuerung längst neueste analytische Methoden benutzen, während die Schweizer Industrie ihre analytischen Anstrengungen zumeist immer noch auf die Qualitätskontrolle fokussiert und zur Prozeßsteuerung vorwiegend physikalische Messprinzipien verwendet.

Aber auch in der Umwelt-Untersuchung werden neueste analytische Möglichkeiten noch kaum ausgeschöpft; insbesondere ist die automatisierte Überwachungsanalytik durch die Instrumentenhersteller noch nicht voll erschlossen worden. Aber gerade in der Schweiz hätte es günstige Voraussetzungen dafür bereits vor fünf bis zehn Jahren gegeben.

Schlussendlich ist die Schweiz als Forschungsstätte für chemische Sensoren und Biosensoren als Pionierland anzusehen. Aber die Schweizer Industrie hat diesen technologischen Vorsprung bis jetzt nicht voll auszunutzen verstanden, und andere Nationen, darunter auch Japan, haben sich in dieser Branche schon einen Löwenanteil am Geschäft, das nach seriösen Schätzungen schon in wenigen Jahren mehrere Milliarden Dollar ausmachen wird, gesichert.

Die Geburtstagsfeiern für die drei Wissenschafter mögen uns eine Botschaft hinterlassen, nämlich das von ihnen erarbeitete Gut vermehrt nutzbar zu machen, im Sinne eines schweizerischen Bekenntnisses zur Qualität und zum qualitativen Wachstum, damit wir weiterhin zur Spitze der Wohlfahrtsstaaten gehören können.

Nicht zuletzt durch die Leistungen der drei Wissenschafter in Zürich wurde der Schweiz die Rolle eines Vorbilds zuteil. Die «Chemie», in den letzten Jahren ins Schussfeld der «Naturfreundlichen» geraten, muss sich bemühen, nicht pauschal als «umweltfeindlich» diffamiert zu werden. Wir alle, auch die Chemiker, wollen die Natur und unsere Umwelt schonen; dass es bisher zu einer Verschleuderung der Ressourcen und zu einer Umweltbelastung gekommen ist, ist nicht die Schuld der Chemie, sondern der Unkenntnis der chemischen Abläufe in der Natur und unserer Umwelt, aber auch der unvollständigen Kenntnis technischer Verfahren zuzuschreiben. Hier lassen sich nur durch gediegene Arbeit und interdisziplinäre Denkweise entscheidende Verbesserungen erlangen. Chemie gehorcht Naturgesetzen, die erkannt und zum Wohle der Menschen ausgenutzt werden können. Zum Beobachten und Erkennen brauchen wir eine optimale Messtechnik. Die chemische Messtechnik aber ist die Analytische Chemie. Diese Erkenntnis haben *Armin Fiechter, Werner Stumm* und *Wilhelm Simon* schon in die Praxis umgesetzt. Wir sollten ihnen nacheifern und von ihnen lernen. Wenn wir es nicht tun, so wird es die nächste Generation auf barrikadenstürmende Weise tun: denn ihr gehören die Schüler dieser drei Pioniere an. Wenn wir zögern und noch lange warten, gehen uns inzwischen die aufgezeigten Vorteile im Konkurrenzkampf verloren.

Chimia 43 (1989) 360–361
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Reports from Conferences:

LIGHT AND PHARMACEUTICAL CHEMISTRY

The 6th EPA Summer School 1989 on «Light and Pharmaceutical Chemistry» in Spiez, Berner Oberland, July 30–August 5, was organized by the Swiss section of the European Photochemistry Association (EPA) in cooperation with the Inter American Photochemistry Society (IAPS) and the Japanese Photochemistry Association (JPA). It was the first one in Switzerland as well as the first one of the EPA dedicated to interdisciplinary photochemical research located somewhere between biology, chemistry, physics, medicine, and toxicology.

All together there were 76 participants (including 12 lecturers) coming from all parts of the world (20 countries) having different research interests with respect to academia as well as industry.

The number of participants was just right for an efficient school, thus generating an enthusiastic and private atmosphere at the AC-Centre in Spiez, which provided a perfect infrastructure for the meeting. After a welcome reception on a sunny Sunday afternoon the scientific program started after dinner at 8.30 p.m. with an introduction to the *Basic Principles of Photochemistry*. This already reflected the tight schedule and the high standard program the participants were confronted with during the week. Nevertheless, there was enough time left for recreation and leisure during free afternoons and after the evening lectures. On Tuesday night (August 1), the participants had the chance to celebrate the Swiss National Holiday and they enjoyed the bright and colorful fireworks. The excursion to Stockhorn on Wednesday afternoon contributed enormously to regaining mental strength through physical activity.

After a farewell banquet on Friday night, the scientific program was concluded with a surprise lecture on *The Photochemistry of Beer* followed by a beer-party with retrospective discussions about the past exciting week. On Saturday morning after breakfast, the participants departed having experienced an excellent and satisfying meeting with new scientific and personal contacts. The lecturers who all have agreed spontaneously to take part in the school and who have undertaken the challenging task to prepare abstracts of their lectures, which have been collected in a very useful Workbook, left with new ideas on interdisciplinary photochemical research. The comprehensive workbook facilitated the exchange of information and reflects the high quality of scientific research in an interdisciplinary field. The workbook is available for sFr. 30.– from Dr. T. Oppenländer, F. Hoffmann-La Roche Ltd., Central Research Units, Building 65/607, CH–4002 Basel.

Scientific Program

In the first lecture of the Summer School, Prof. *K. Tokumaru* (University of Tsukuba, Ibaraki, Japan) introduced the participants into *«Basic Principles of Photochemistry»:* The observation of excited states and the importance of electron transfer and isomerization processes in photochemical reactions.

Prof. *W. Adam* (University of Würzburg, FRG) and Prof. *G. Cilento* (University of São Paulo, Brazil) talked about *«Endogenous Photochemistry»,* a new branch of photochemistry/photobiology in which the effects of generated excited states on the cell and/or organelles are investigated. They discussed the types of chemical generation of excited states, the synthesis of dioxetane-labeled biomolecules, excited states produced by the cell machinery when challenged with appropriate substrates (pharmaceuticals, pollutants), and the effects produced by these excited species.

In the presentation of Prof. *I. Saito* (Kyoto University, Japan) on *«Recent Aspects of the Photochemistry of Nucleic Acids and Proteins»* results on the chemical aspects of photo-crosslinking of DNA to proteins and the photoinduced DNA nicking reactions were covered. The design of photochemical DNA cleaving molecules («artificial photonucleases») was also described.

By the lecture of Prof. *R.S. Davidson* (The City University, London, UK) on *«Principles of Fluorescence Immuno-Assays»* the audience was introduced into the methods for quantitating materials by using fluorescence, phosphorescence, and chemiluminescence as a means of detailing and quantifying biologically active materials.

In their talks on *«The Photochemistry of the Eye»* Prof. *J. Dillon* (Columbia University, New York, NY, USA) and Prof. *J.E. Roberts* (Fordham University, New York, NY, USA) examined the implications of ambient irradiation impinging on the human eye and its possible role in ageing and senile disease processes in that organ.

Prof. *I.E. Kochevar* (Harvard Medical School, Boston, MA, USA) showed in her lecture *«Phototoxicity of Drugs»* that it is important to study phototoxicity mechanisms (1) to predict phototoxicity of drugs being developed and (2) to design drugs for phototherapy and cell biology. Several mechanisms for drug phototoxicity and their relevance were discussed.

In a very well illustrated lecture on *«Photodermatology – Clinical Aspects»,* Prof. *N. Mizuno* (Nagoya City University Medical School, Nagoya, Japan) showed that the adverse effect of light on the skin are acute and chronic damages of the normal skin, photodermatoses due to exogenous substances, and endogenous dermatoses.

Dr. *H.-U. Gonzenbach* (Givaudan Co. Ltd., Dübendorf, Switzerland) started his lecture *«Principles of Photoprotection»* with a video. Then the UV-light and its effects were discussed followed by an explanation of the sun protection factor and the structures and spectra of cosmetic UV-absorbers. After the presentation of the requirements for an ideal sunscreen, nobody wondered why no new sunscreen was introduced for more than a decade.

Dr. *I. Cabrera* (Group of Prof. *H. Ringsdorf,* University of Mainz, FRG) showed in his lecture *«Photochemistry of Membranes and Aggregates»* what can be done with photochemistry in self-organized systems. Although the investigations have not yet progressed to the point of modelling closely photobiological processes, it is reasonable to believe that some of the changes described may have real analogies in biological systems.

In the concluding lecture of the Summer School, Prof. *D. De Keukeleire* (State University of Gent, Belgium) fascinated the audience with his favorite topic: *«Photochemistry of Beer»*. Including experiments and tasting a few beers selected from 734 Belgium breweries, he showed that photochemical manipulations are useful in hop and beer chemistry to create new bitter tasting and flavoring compounds from less valuable substrates, thereby enhancing favorably the beer aroma. In practice, the most important effect of light on beer is the instantaneous development of the light-struck flavor due to photochemical formation of 3-methyl-2-butene-1-thiol. The presence of this thiol even in minute quantities is deleterious to the beer quality. Therefore, on hot and sunny summer days *De Keukeleire* recommends to drink the beer quickly.

In addition a workshop on *«Photodynamic Therapy (PDT)»* was organized by Dr. *T. Vidoczy* (Central Research Institute for Chemistry, Budapest, Hungary) on

Thursday afternoon. During the whole week there were exhibits of two posters on *«Vitamin A and Vision»* by Dr. *J. Gmünder* and Dr. *C.E. Reilly* (F. Hoffmann-La Roche Ltd., Basel), and of photochemical equipment by Mr. *H. Mangels* (DEMA, Bornheim, FRG).

After this very stimulating and successful Summer School, the Swiss members of the Organizing Committee (*A.M. Braun*, EPF Lausanne; *B. Frei*, Ciba-Geigy Ltd., Basel; *H.-J. Hansen*, Universität Zürich; *T. Oppenländer*, F. Hoffmann-La Roche Ltd., Basel) would like to have a follow-up «Summer Camp» at the AC-Centre at Spiez and establish such meetings every second summer under the general heading of «Light in Biological Systems».

Bruno Frei
Thomas Oppenländer

Chimia 43 (1989) 361–363
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Reports from Conferences:

International Conference on Chemical Education

Die zehnte dieser von der IUPAC in Zusammenarbeit mit der UNESCO initiierten Konferenzen fand vom 20. bis 25. August 1989 an der University of Waterloo, Ontario, in Kanada statt. Sie wurde von Prof. *Chung Chieh* und seinen Mitarbeitern hervorragend organisiert. Die 1957 gegründete Universität ist mit ihrem schön gelegenen Campus ein nahezu idealer Tagungsort. Die Stadt Waterloo liegt mit ihrer Schwesterstadt Kitchener (zusammen rund 300000 Einwohner) in der sich am schnellsten entwickelnden Region Kanadas, ca. 100 km westlich von Toronto. Die University of Waterloo ist eine der grössten kanadischen Universitäten mit ca. 17000 Ganztagesstudenten und bildet in Kanada am meisten Chemiker aus. Ein besonders interessanter Aspekt ist ihre «Co-operative Education» (s. unten).

Veranstaltet wurde die 10.ICCE vom Committee on Teaching of Chemistry of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) und der Canadian Society for Chemistry in Zusammenarbeit mit der United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO).

Das Thema der Tagung war *«Excellence in Chemistry»*, die Ziele hiessen unter anderem:

- Forschungsergebnisse zur chemischen Ausbildung präsentieren;
- weitere Forschung fördern;
- die Freude am Lehren fördern;
- neue Lehrmethoden entdecken;
- Lehrerfahrungen austauschen;
- Bewertungskriterien entwickeln;
- Kollegen mit ähnlichen Interessen kennenlernen.

Die Tagung wurde von rund 500 Chemiedozenten aus 54 Ländern besucht, vertreten waren High Schools, Colleges und Universitäten. Zahlreich erschienen neben den Nordamerikanern die Mittel- und Südamerikaner. Die Europäer kamen aus fast allen Ländern, doch war der deutsche Sprachraum nur schwach repräsentiert. Afrika, China und Japan stellten grössere Kontingente.

Die Konferenz war folgendermassen gegliedert:

- 11 Plenarvorträge;
- 72 Hauptvorträge (bis zu 5 zeitlich parallel);
- 3 Gespräche am Runden Tisch über Chemie-Olympiaden, Zeitschriften über Chemische Ausbildung, Co-operative Education;
- ca. 190 Posters;
- kommerzielle und nichtkommerzielle Ausstellungen.

Plenarvorträge:

Chemical Knowledge for Every Educated Person

Ronald J. Gillespie (McMaster University, Hamilton) ist einer der angesehensten Anorganiker in Kanada. Er engagiert sich nebst seiner Forschertätigkeit und seiner Arbeit als Autor zahlreicher Lehrbücher sehr für Ausbildungsfragen. In seinem Vortrag ging er der Frage nach, warum Jugendliche so selten Chemie als Studienfach wählen. Das Chemiestudium gilt als streng, abstrakt und langweilig. Grundkurse in «Allgemeiner Chemie» gelten als «zu theoretisch» (zuwenig chemische Reaktionen, zuwenig Demonstrationen, zu stark auf die quantitativen Aspekte fixiert). Prof. *Gillespie* plädierte für neue Lehrpläne mit weniger Physikalische Chemie in den Grundkursen; diese sollten dafür Elemente der Organischen Chemie, Anorganischen Chemie, Polymer- und Biochemie enthalten. Die Verleger von Lehrbüchern, aber auch nationale und andere Prüfungsreglemente sind seiner Meinung nach für Verzögerungen bei der Anpassung der Lehrpläne verantwortlich.

Teaching for Excellence of Learning in Chemistry

Peter J. Fensham (Monash University, Melbourne) ist Professor für «Chemistry Education» und auf diesem Gebiet international bekannt. Nachdem er kurz auf die Elemente einer guten Vorlesung eingegangen war (fesselnd, gut aufgebaut, mit Höhepunkten, im richtigen Tempo), diskutierte er die verschiedenen Qualitäten des Lernens (löst jedes Problem – löst ähnliche Probleme – erklärt Zusammenhänge mit anderen Konzepten – gibt ein Beispiel – kann in einem Text anwenden – hat eine vage Idee – unbekannt). Interessanterweise sehen seine Studenten den Punkt: «erklärt Zusammenhänge mit anderen Konzepten» als wichtigsten an. Auch werden Fragen und Tests mit nur *einer* klaren Antwort als langweilig empfunden. *Fensham* plädierte für offene Fragestellungen mit mehreren richtigen Antworten. Diese Art von «Quality Learning» setzt allerdings ein fundiertes Wissen über die Vorkenntnisse der Studenten und vor allem viel Zeit voraus. Dies mag ein Grund dafür sein, warum die gerade in Nordamerika bei den Korrigierenden so beliebten «Multiple Choice»-Fragen oft erschütternd schlechte Ergebnisse liefern.

Science, Technology, and Society (STS) in Chemistry Education

Frank Jenkins (Harry Ainlay Composite High School, Edmonton) ist in Kanada bekannt für seine Mitarbeit am Lehrplan ALCHEM. Die Klassierung von chemischen Ausbildungsthemen als entweder überwiegend wissenschaftlich, technisch oder gesellschaftlich und ihre Integration in einen Lehrplan sind seine Hauptanliegen. Ermutigende Ergebnisse aus dem beruflichen Alltag des Referenten und aus Ländern, die dieses oder ähnliche Modelle anwenden, wurden vorgestellt.

«The World of Chemistry» – A Telecourse

Roald Hoffmann (Cornell University, Ithaca, NY, Nobelpreis 1981) zeigte einen Teil der 26teiligen Fernsehserie mit obigem Titel, die ab 1990 vom Public Broadcasting System in den USA gesendet wird. Die

Reihe wurde mit Mitteln der Annenberg Foundation für etwa 3 Mio. US$ produziert. Prof. *Hoffmann* selbst und Prof. *Schowalter* von der University of Wisconsin führen durch den Film. Dem Zuschauer sollen darin die Zusammenhänge zwischen Chemie, Technik und Umwelt anschaulich und in leichtverdaulicher Form aufgezeigt werden. Neben den Erwachsenen sollen auch die Jugendlichen angesprochen werden, ist doch an manchen High-Schools in Nordamerika Chemie – sei es aus Mangel an Interesse oder an Lehrern – bestenfalls noch ein Randfach; dies, obwohl die Stellenaussichten glänzend sind. Mit zur Serie gehören ein Textbook, ein Study Guide, ein Laboratory Manual und ein Faculty Guide, in denen der Inhalt des Films vertieft wird.

Mein Eindruck vom vorgeführten Teil (The Driving Forces: Energy, Entropy, Catalysis) war sehr positiv; es scheint dem Team gelungen zu sein, die richtige Mischung von wissenschaftlicher Korrektheit und Verständlichkeit für ein Publikum aus Nichtwissenschaftern zu finden. Hoffen wir, dass auch das Schweizer Fernsehen – vielleicht zusammen mit andern deutschsprachigen Anstalten – die Serie zeigen wird.

Search for Excellence, What We Have and What We Don't

In einem brillanten, ja aufwühlenden Referat zeigte *Carlos M. Castro-Acuña,* Universidad Nacional Autonoma de México, die Probleme, aber auch Lösungsansätze, die ein Entwicklungsland mit einer explodierenden Bevölkerungszahl hat. «Seine» Universität zählt 200000 Studenten, von denen 7000 Chemie und verwandte Disziplinen studieren! Es fehlt überall: an Lehrern, Lehrmitteln, Geld. Entsprechend definiert er «Excellence» als «obtaining the maximum profit from our resources, no matter if these are few or many». In Mexiko sind, dank sich aufopfernder Lehrer und begabter Studenten, einige ausgezeichnete Resultate erreicht worden, doch bleibt noch sehr viel zu tun.

Ähnliche Themen kamen in den Referaten von *Tarekegn Gebreyesus: The Growth of a University Chemistry Department* (Addis Ababa University, Ethiopia) und *Hua Tongwen: Research Projects of University Chemical Education in China* (Peking University) zur Sprache. Es ist den Organisatoren hoch anzurechnen, dass neben den Problemen des Chemieunterrichts in den reichen Industriestaaten auch die der Drittweltstaaten gebührend deutlich gemacht wurden. Doch sei auch ein leiser Tadel erlaubt: Um ja das Programm auf die Minute einhalten zu können, waren bei den Plenarvorträgen keine Fragen gestattet! Immerhin kam wenigstens das Thema «Low-Cost Equipment» in Kurzvorträgen und Posters zum Zuge.

Paradigms in Research and Parables in Teaching

Dudley Herschbach (Harvard University, Cambridge, MA, Nobelpreis 1986) plädierte in seinem lockeren Gespräch mit dem Auditorium für die Förderung des *qualitativen* Verständnisses vor allem bei Studienanfängern. Sowohl Lehre wie Forschung können zur Freude und zum Verstehen dieses «incredible subject of chemistry» beitragen. Zur Untermalung sind Anekdoten, Parabeln und Gedichte geeignet und nötig, wie einer seiner Studenten, *Kerry Bron,* verkündet:

QUANTUM LAND

«Do you know a special secret place
Filling much of invisible space
Where frogs can only jump so far
And the speed of an ordinary bike or car
Can only be ten or twenty miles
And every person has only half or whole smiles
Where dogs bark at specific levels of pitch
And people can only be a certain amount rich.

This world is altered in such a way
That night does not melt into day
But rather jumps from one to the other
As predicted by Bohr – the founding father
To the ordinary man this place seems strange
It's not within an ordinary range
You can't travel there by air, by sea or over sand
But must use imagination to enter Quantum Land!»

Herschbach schloss mit der Botschaft: «The most important thing in life is love ... and the passion, vision, and commitment that attend it».

What and How Should We Teach Chemistry in High School? Some Misleading Concepts

Kenji Tamaru (Science University of Tokyo, Japan), der die Japanische Chemische Gesellschaft präsidiert, stellte in diesem wohl wissenschaftlichsten aller Plenarvorträge einige Fehler vor, die in vielen grundlegenden Lehrbüchern der Chemie vorkommen. Er zeigte Wege auf, wie sie vermieden werden können, wobei hier nach Meinung des Berichterstatters allerdings die mathematisch-quantitative Seite zu schwergewichtig blieb.

Initiatives of the Dutch Chemical Society

J. (Hans) Bouma (Chemiedidactiek Vrije Universiteit, Amsterdam) ist seit vielen Jahren in der Chemieausbildung tätig. Er gehört auch zu den lebhaftesten Befürwortern der Chemie-Olympiaden (s. unten). In seinem blendenden Vortrag stellte er dar, was zur Zeit in Holland unternommen wird, um die Chemie dem Laien, den Medien und den Schulen näherzubringen. Er erwähnte insbesondere folgende Mittel:

- Datenbanken mit Experten für bestimmte Fachgebiete und mit Sprechern;
- ein jährlicher Journalistentag;
- jährliche Publikationen zu aktuellen Fragen wie z. B. Gefahren durch Cadmium, Asbest, Weichmacher;
- Videofilme;
- ein *anwendungsorientiertes* Periodensystem für die Schulen;
- Sicherheitstafeln.

Die Anstrengungen der Holländer auf diesem Gebiet sollten Schule machen!

What's New About Teaching Problem Solving?

In seinem brillanten Vortrag mit anschliessendem Workshop zeigte *Donald R. Woods* (McMaster University, Hamilton), wie «Problem Solving» dem Chemiker, der ja in seiner beruflichen Laufbahn sehr häufig als Problemlöser gefordert wird, nahegebracht werden kann. «Problem Solving» wurde definiert als geistiger Prozess, durch den eine «beste» Lösung, Entscheidung, Antwort für ein bestimmtes Problem unter limitierenden Voraussetzungen (Zeit, Daten) erhalten wird. Mit dem Auditorium als «Klasse» wurde anschliessend an einem Beispiel gezeigt, wie ein solcher Prozess bewusst gemacht werden kann.

Hauptvorträge (sehr begrenzte Auswahl):

Chemical Industry Education Centre (M. Mapleton)

Das der University of York (England) angeschlossene Zentrum will die Bedürfnisse der Gymnasiallehrer nach Informationen aus der chemischen Praxis decken. Es organisiert viertägige Kurse für Chemielehrer in den verschiedenen Industriezweigen, verfasst eigene Dokumentationen für Schulen und vermittelt den Lehrern Gesprächspartner und Arbeitsmaterial aus der Industrie.

Der Personal Computer als Hilfsmittel für Chemielehrer

Eine ganze Reihe von Vorträgen, Posters und Ständen war diesem Thema gewidmet, so beispielsweise das von *A. C. Blizzard* et al. an der McMaster University in Hamilton entwickelte anorganische und organische «Laboratorium». Dabei werden auf dem PC Laborexperimente simuliert. Besonders hervorgehoben wurde, dass der Student auf diese Weise viel freier «experimentieren» könne.

Ein weiterer Schwerpunkt war das *«Molecular Modeling»,* das auf dem PC in Farbe möglich ist. Neue Programme wie ALCHEMY und SYBYL (Tripos Associates) erlauben freie Rotation um beliebige Bindungen und räumliche Vergleiche mit mehreren Molekülen.

Chemische Experimente im Kleinmassstab

Auf diesem Gebiet sind mehrere Schulen aktiv. So stellte *M. Schallies,* Pädagogische Hochschule Heidelberg, sein Projekt MINILAB vor. Für Versuche im Kleinmassstab sprechen: Laborinfrastruktur, Chemikalienkosten, Chemikalienvernichtung, Sicherheit und Einfachheit der Apparaturen.

Gespräche am Runden Tisch:

Internationale Chemie-Olympiade (ICO)

Die ICO findet jährlich seit 21 Jahren statt. Es nehmen daran (1989) 26 Länder teil, zumeist aus Europa, darunter auch die Schweiz seit 1987. Die nächste ICO wird

The International Chemistry Olympiads 1968 - 1989 + participation ⊕ organization	1. Praha 1968	2. Katowice 1969	3. Budapest 1970	4. Moskva 1972	5. Sofia 1973	6. Bucurest 1974	7. Veszprém 1975	8. Halle 1976	9. Bratislava 1977	10. Torun 1978	11. Leningrad 1979	12. Linz 1980	13. Burgas 1981	14. Stockholm 1982	15. Timisoara 1983	16. Frankfurt 1984	17. Bratislava 1985	18. Leiden 1986	19. Veszprém 1987	20. Helsinky 1988	21. Halle 1989	participations
AUSTRALIA																				+	+	2
AUSTRIA							+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	+	+	+	+	+	15
BELGIUM							+	+	+			+				+	+	+	+	+	+	10
BULGARIA		+	+	+	⊕	+	+	+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	+	+	+	+	20
CANADA																		+	+	+	+	4
CHINA																			+	+	+	3
CUBA																	+		+	+	+	4
CZECHOSLOVAKIA	⊕	+	+	+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	21
DENMARK														+	+	+	+	+	+	+	+	8
FINLAND										+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	⊕	+	12
FRANCE													+	+	+	+	+	+	+	+	+	9
F.R.G							+	+	+	+	+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	+	15
G.D.R.			+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	⊕	18
GREAT BRITAIN															+	+	+	+	+	+	+	7
GREECE																+	+	+	+		+	5
HUNGARY	+	+	⊕	+	+	+	⊕	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	⊕	+	+	21
ITALY												+	+	+	+	+			+	+	+	8
KUWAIT																		+	+	+	+	4
NETHERLANDS												+	+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	10
NORWAY														+	+	+	+	+	+	+	+	8
POLAND	+	⊕	+	+	+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	21
ROUMANIA			+	+	+	⊕	+	+	+	+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	+	+	19
SINGAPORE																				+		1
SWEDEN						+	+	+	+	+	+	+	+	⊕	+	+	+	+	+	+	+	6
SWITZERLAND																			+	+	+	3
TURKEY										+												1
U.S.A.																+	+	+	+	+	+	6
U.S.S.R.			+	⊕	+	+	+	+	+	+	⊕		+	+	+	+	+	+	+	+	+	18
YUGOSLAVIA						+	+	+	+					+	+	+	+	+	+			10
participants	3	4	7	7	7	9	12	12	12	12	11	13	14	17	18	20	21	22	26	26	26	

1990 in Frankreich stattfinden. Jedes Land nimmt mit 4 Schülern (unter 20 Jahren), die im Normalfall an nationalen Wettbewerben ausgesucht werden, und 2 Begleitern an den theoretischen und praktischen Prüfungen teil. Der Aufwand für die Vorbereitung ist in den meisten Teilnehmerländern enorm. Dies gilt allerdings nicht für die Schweiz, wo Dr. *M. Cosandey*, Pully, seit Jahren (vgl. *Chimia 41* (1987) 358 und *Neue Zürcher Zeitung* vom 26. Januar 1989, S. 61) versucht, weitere Mittelschullehrer, insbesondere aus der deutschsprachigen Schweiz, für die Olympiade zu begeistern, leider bisher ohne Erfolg. Hingegen finden in Frankreich für die nächste Olympiade 30 nationale Vorolympiaden mit über 3000 Kandidaten und 500 Professoren statt. In China nahmen an den Ausscheidungen gleich 7 Millionen Jugendliche teil! In all diesen Länder schätzt man die Signalwirkung der Olympiade für die Chemie, und die Beteiligten profitieren von den vielfältigen Kontakten und Anregungen während der Prüfungen. Trotz grossen Einsatzes gelang es den Schweizer «Amateuren» bisher nicht, eine Medaille zu erringen. Immerhin erreichte dieses Jahr ein – unvollkommen vorbereiteter – Teilnehmer aus der Schweiz 61 von 100 möglichen Punkten. Bei besserem Training und bei einer viel breiter abgestützten Auswahl an Kandidaten könnte sicherlich mehr erreicht werden. Sollte dies für die reiche Schweiz, deren chemische Industrie bei jeder Gelegenheit über den Mangel an qualifiziertem Nachwuchs klagt, nicht möglich sein?

Chemical Education Journals: A Question and Answer Exchange Between Delegates and Editors

Am Runden Tisch nahmen die Vertreter der «etablierten» Zeitschriften *Journal of Chemical Education* und *Education in Chemistry*, aber auch der ausserordentlich aktive Herausgeber der *CHEM 13 News* (University of Waterloo), *Lew Brubacher*, sowie Vertreter weiterer Zeitschriften aus Irland, Italien und Südamerika teil. Die Diskussion war wenig kontrovers, und allgemein schien Zufriedenheit über die existierenden Zeitschriften vorzuherrschen. Kritisiert wurden die oft zu lange Dauer zwischen Einreichen des Manuskripts und Publikation sowie die Schwierigkeiten, sich umfassend über «Chemical Education» zu informieren.

Co-operative Education in Chemistry

Dieses Modell wurde von Vertretern der University of Waterloo – auch einige Studentinnen und Studenten waren dabei – vorgestellt. Man versteht darunter ein Studium, bei dem der Studierende bis zum Bachelor-Abschluss vier- bis sechsmal jeweils vier Monate in der Praxis (Industrie oder Behörde) durch Vermittlung der Universität auf seinem Studiengebiet arbeiten kann. Dadurch verlängert sich zwar das Studium etwas (ca. 1 Jahr), aber die Studenten lernen die praktische Arbeit und potentielle Arbeitgeber kennen und erhalten während dieser Zeit ein Salär. Auch die Universität profitiert von diesen Praxiskontakten. Jeweils zu Ende eines solchen Praxisaufenthalts schreibt der Studierende einen Abschlussbericht, der von der Schule begutachtet wird. Die University of Waterloo war Pionier dieser Studienart. Jährlich werden rund 10000 Praxisstellen vermittelt; in ganz Kanada gegen 30000. Das Modell wurde von anderen angelsächsischen Hochschulen mit Erfolg übernommen. Im Endeffekt dürfte ein solcher B. Sc.-Abschluss dem schweizerischen HTL-Diplom sehr nahekommen.

Zusammenfassende Eindrücke

Das Niveau der Plenarvorträge sowie auch der meisten übrigen besuchten Vorträge war beachtlich hoch und die Atmosphäre auf dem Campus stimulierend. Nebst den vielen Anregungen durch die Referate waren die Kontakte mit Kollegen aus den unterschiedlichen Schultypen in den verschiedenen Ländern wertvoll. Für den Chemiedozenten besteht ja die Gefahr, dass er mit der meist hohen Stundenverpflichtung und der Verpflichtung, auf seinem Fachgebiet à jour zu bleiben, das didaktische Element nur allzu gerne beiseiteschiebt. Nachdenklich stimmt, dass an der Konferenz ausser dem Berichterstatter, der an einer Ingenieurschule (Technikum Winterthur) tätig ist, kein Schweizer, weder als Vertreter der Mittelschulen, der Gewerbeschulen oder der Universitäten, teilnahm. Auch die Gleichgültigkeit, die der Idee der Chemie-Olympiade seitens der Schweiz entgegengebracht wird, passt schlecht in das Bild einer Gesellschaft, welche die Chemie als wesentlichen Träger ihrer Wirtschaft und ihres persönlichen Wohlergehens braucht.

Heinrich G. Bührer

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SChV)

Abstimmungsprotokoll

Mit Versanddatum vom 11. September 1989 wurden allen Mitgliedern folgende Abstimmungsunterlagen zugestellt:

- Die Absichtserklärung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und des Schweizerischen Chemiker-Verbandes über eine zweijährige Kooperation, die zu einem Zusammenschluss der beiden Fachorganisationen führen soll,
- sowie ein beleuchtender Kommentar im Briefe des Präsidenten.

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

Der Präsident Visp, 11. September 1989

Sehr geehrte Mitglieder
Mit dieser Post erhalten Sie wohl das erste Mal seit Bestehen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Abstimmungsmaterial – nämlich eine Absichtserklärung des Chemiker-Verbandes und der Chemischen Gesellschaft mit einem Stimmzettel zum Abschneiden und Einsenden. Ein Rückantwort-Couvert liegt bei.
Wofür einen Stimmzettel?, werden Sie sich fragen.
Dazu möchte ich Ihnen einige Erklärungen geben und auch ein paar persönliche Gedanken äussern.
Der Vorstand hat sich in der Vergangenheit sehr eingehend damit beschäftigt, ob wir unsere vielfältigen und immer komplexer werdenden Verbandsaufgaben in Zukunft überhaupt noch bewältigen können; ja, tun wir überhaupt das Richtige? Unser Befund lautete: Einiges machen wir sehr gut und anderes können wir nicht optimal erledigen.
Die lobenswerte Initiative des Präsidenten des Comité Suisse de la Chimie [siehe CHIMIA *41*, 369 (1987)], Prof. A. von Zelewsky, führte dazu, dass sich die Vorstände des Chemiker-Verbandes und der Chemischen Gesellschaft zusammentaten und die akuten Probleme der Verbandsarbeit und der schweizerischen Chemie generell besprachen.
Zur Lösung der Probleme, die wir Ihnen in der Absichtserklärung präsentieren, ist vorgesehen, dass wir in den Jahren 1990 bis 1992 eine Kooperationsphase und ab 1992 eine Zusammenlegung beider Organisationen anstreben sollten.
Die Vorstände der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und des Schweizerischen Chemiker-Verbandes sind nach intensiven Gesprächen einstimmig zur Ansicht gelangt, dass in einer zusammengeschlossenen Gesellschaft die Interessen der schweizerischen Chemiker in Zukunft am besten wahrgenommen werden können.
Wie wollen die Vorstände das anspruchsvolle Ziel einer Zusammenlegung angehen?
Wir sehen vor, dass ab Generalversammlung 1990 bis GV 1992 eine *Kooperationsphase* eingeschaltet wird.
In dieser Phase soll ein Koordinationsausschuss von zwei Mitgliedern aus jeder Organisation eingesetzt werden. Dieser ernennt und koordiniert die Arbeitskommissionen für die in der Absichtserklärung erwähnten Tätigkeitsschwerpunkte.
Das Ziel der zweijährigen Arbeit, ist es, einerseits Grundlagen für die zukünftige Verbandsstruktur zu schaffen und anderseits schon in diesen zwei Jahren eine engere Zusammenarbeit anzubahnen. Über den Fortgang dieser Arbeiten sollen Sie laufend in der CHIMIA orientiert werden.
Wichtig für Sie als Mitglied ist es zu wissen, dass Sie am Ende der Kooperationsphase nochmals die Gelegenheit haben werden, sich über eine endgültige Zusammenlegung der Organisationen zu entscheiden.
Die beigelegte Absichtserklärung gibt Ihnen auf viele sich noch stellende Fragen Auskunft.
Im Namen des Vorstandes möchte ich Sie bitten, durch Ihre Zustimmung zur Absichtserklärung uns das Mandat zu erteilen, die Absicht in die Tat umzusetzen.

Absichtserklärung
der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und des Schweizerischen Chemikerverbandes

Die Vorstände der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und des Schweizerischen Chemikerverbandes sind nach intensiven Gesprächen einstimmig zur Ansicht gelangt, dass in einer zusammengeschlossenen Gesellschaft die Interessen der schweizerischen Chemiker in Zukunft am besten wahrgenommen werden können.
Die Fachvereinigungen der Chemie in der Schweiz stehen heute einer Mannigfaltigkeit von Aufgaben gegenüber, die nur durch den Einsatz aller zur Verfügung stehenden Kräfte einer Lösung nähergebracht werden können. Der Aufbau einer effizienten, professionellen Organisation ist dringlich geworden.
Die Vorstände der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und des Schweizerischen Chemikerverbandes schlagen deshalb ihren Mitgliedern ein Vorgehen vor, das geeignet ist, während einer zweijährigen Kooperationsphase 1990–1992 einen Zusammenschluss der beiden Gesellschaften vorzubereiten.
Nach Ablauf dieser Phase werden die Mitglieder Gelegenheit haben, über den Zusammenschluss zu entscheiden.

Die Kooperation wird insbesondere folgende fünf Aktivitäten betreffen:

(1) *Tagungen, Fortbildungskurse, Lehrangebote:* Gemeinsame Durchführung der bisher periodisch von den beiden Gesellschaften veranstalteten Anlässe, Symposien und Kurse, insbesondere für berufstätige Chemiker, und die Organisation neuer Veranstaltungen wie Workshops, Industriebesuche usw.
(2) *Kongresse und Ausstellungen:* Die ILMAC wird gemeinsam weitergeführt. Für weitere Kongresse und Ausstellungen in der Schweiz, insbesondere nach 1992, wird gegebenenfalls das Patronat gemeinsam übernommen.
(3) *Gemeinsame Öffentlichkeitsarbeit:*
   - Intensivierung und Abstimmung der Beziehungen zum Schweizerischen Komitee für Chemie (CSC) als Kontaktstelle zu internationalen Vereinigungen (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Federation of the European Chemical Societies (FECS), etc.)
   - Vertiefung und Abstimmung der Beziehungen zur Schweizerischen Akademie der Naturwissenschaften (SANW) und der Schweizerischen Akademie der Technischen Wissenschaften (SATW)
   - Teilnahme an Vernehmlassungen, die Ausbildung, Weiterbildung und gesetzliche Regelungen auf dem Gebiet der Chemie betreffen, entsprechende öffentliche Stellungnahmen und Koordination dieser Tätigkeit mit dem Schweizerischen Verband der Chemiker HTL (SVCT)
(4) *Publikationstätigkeit:* «Helvetica Chimica Acta» und «CHIMIA» werden wie bisher weitergeführt.
(5) *Koordinationsausschuss:* Die Aufsicht über die gemeinsame Tätigkeit in der zweijährigen Kooperationsphase 1990–1992 und die Vorbereitung des Zusammenschlusses der beiden Gesellschaften wird von einem Ausschuss aus je 2 Vertretern der beiden Vorstände wahrgenommen.

Die Hauptaufgaben des Ausschusses sind:
(a) Die Ausarbeitung eines Entwurfs der Statuten der neu zu schaffenden Gesellschaft. Diese sollen die Möglichkeiten zur Schaffung besonderer Sektionen für Spezialgebiete der Chemie vorsehen. Ferner soll darin die Assoziierung oder der Beitritt weiterer Gesellschaften und Berufsorganisationen, deren Mitglieder auf einem Gebiet der Chemie tätig sind, ermöglicht werden.
(b) Die Erarbeitung eines Finanzplanes für die neu zu schaffende Gesellschaft.
(c) Die Ausarbeitung eines Organisationsstatuts für die neue Gesellschaft, wobei der Schaffung eines permanenten Sekretariats besonderes Gewicht zukommt.
(d) Die Ausarbeitung eines Konzepts für die Redaktion und Herausgabe der beiden Zeitschriften «Helvetica Chimica Acta» und «CHIMIA» durch die neue Gesellschaft, das sowohl die wissenschaftlichen als auch die Informations- und Mitteilungsbedürfnisse der Mitglieder abdeckt.
(e) Periodische und abschliessende Information der Mitglieder sowie Formulierung des Antrags über die Durchführung des Zusammenschlusses.

Der Zusammenschluss der beiden Gesellschaften kann nach Ablauf der Kooperationsphase nur durchgeführt werden, wenn die Mitglieder der Auflösung ihrer Gesellschaft gemäss den Bestimmungen in ihren Statuten und der Gründung und den Statuten der neuen Gesellschaft zustimmen.
Rücksendung bis spätestens *30. September 1989*.

Déclaration d'intention
de la Société Suisse de Chimie et de l'Association Suisse des Chimistes

Les comités de la Société Suisse de Chimie et de l'Association Suisse des Chimistes ont adopté à l'unanimité, après de longues discussions, le point de vue selon lequel, unies, leurs deux sociétés seraient mieux à même de défendre à l'avenir les intérêts des chimistes suisses.
Les associations professionnelles de la chimie en Suisse doivent, aujourd'hui, faire face à une multitude de tâches qui ne peuvent être assumées que par l'engagement de toutes les forces en présence. Dès lors, la mise sur pied d'une organisation professionnelle efficace s'impose d'urgence.
Les comités de la Société Suisse de Chimie et de l'Association Suisse des Chimistes proposent à leurs membres un plan de préparation de la fusion des deux sociétés. Il s'étend sur une phase de coopération de deux ans, de 1990 à 1992.
Après écoulement de cette période, les membres des sociétés se prononceront sur la fusion.

La coopération se réalisera en particulier à travers les cinq activités suivantes:

(1) *Séances, cours de perfectionnement, formation:* La réalisation commune des manifestations, symposiums et cours périodiquement organisés jusqu'ici par les deux sociétés, particulièrement à l'intention spéciale des chimistes engagés dans la vie active et la mise sur pied de nouvelles manifestations, tels que workshops, visites d'industries, etc.
(2) *Congrès et expositions:* L'ILMAC sera poursuivie en commun. Le patronage d'autres congrès et expositions en Suisse, en particulier après 1992, sera, le cas échéant, assumé en commun.
(3) *Travail public commun:*
   - Intensification et coordination des relations avec le Comité Suisse de Chimie (CSC) en tant qu'organe de contact pour les relations avec les associations internationales (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Federation of the European Chemical Societies (FECS), etc.).
   - Approfondissement et coordination des relations avec l'Académie suisse des sciences naturelles (ASSN) et l'Académie suisse des sciences techniques (ASST).
   - Participation à des consultations portant sur la formation, la formation continue et la réglementation légale en matière de chimie, prises de position publiques se rapportant à ces questions ainsi que coordination de ces activités avec celles de l'Association suisse des chimistes diplômés ETS (ASCT).
(4) *Publication:* La publication des périodiques «Helvetica Chimica Acta» et «CHIMIA» sera poursuivie.
(5) *Comité de coordination:* La supervision des activités communes pendant la phase de coordination de 1990 à 1992 et la préparation de la fusion des deux sociétés seront assurées par un comité formé de 2 représentants de chaque comité.

Les tâches principales de ce comité sont les suivantes:
(a) L'élaboration d'un projet de statuts pour la nouvelle société. Ces statuts doivent prévoir la possibilité de mettre sur pied des sections spéciales pour des domaines particuliers de la chimie. L'association ou l'adhésion d'autres sociétés et organisations professionnelles dont les membres travaillent dans la chimie doivent également être prévues.
(b) L'élaboration d'un plan financier pour la société actuellement en voie de fondation.

(c) L'élaboration d'un statut d'organisation pour ladite société, accordant une grande importance à la création d'un secrétariat permanent.
(d) L'élaboration d'un concept pour la rédaction et la publication des deux périodiques «Helvetica Chimica Acta» et «CHIMIA» par la nouvelle société, concept qui doit recouvrir aussi bien les informations scientifiques que répondre aux besoins d'information et de communication des membres.
(e) Délivrer une information périodique et exhaustive à ses membres et formuler la proposition de réalisation de la fusion.

Après la phase de coopération, la fusion des deux sociétés ne pourra se réaliser que si les membres consentent à la dissolution de leur société en vertu des dispositions figurant dans leurs statuts et qu'ils approuvent la fondation et les statuts de la nouvelle société.

Veuillez retourner cette bulletin de vote au plus tard jusqu'au *30 septembre 1989*.

Declaration of Intent

by the Swiss Chemical Society and the Swiss Association of Chemists

Following intensive discussions, the Executive Committees of the Swiss Chemical Society and of the Swiss Association of Chemists have come to the unanimous decision that the interests of Swiss chemists can be best served in the future by merging both bodies into a single organisation.

The professional bodies representing chemistry in Switzerland are confronted at the present time with a multiplicity of tasks and problems which can only be brought within reach of solution by pooling all available resources. The establishment of an efficient professional organisation has become a matter of urgency.

The Executive Committees of the Swiss Chemical Society and of the Swiss Association of Chemists therefore propose to their members a step that is designed, over a cooperation period of two years from 1990–1992, to pave the way for a merger of the two bodies.

Upon expiry of this two year period, the members will have the opportunity to decide on that merger.

The cooperation will focus in particular on the following five activities:

(1) *Meetings, Courses, Teaching Appointments:* Joint implementation of the events, symposia and courses hitherto organised periodically by each of the two associations, especially for working chemists, and organising new events such as workshops, visits to firms etc.
(2) *Congresses and Exhibitions:* The ILMAC will be continued. As regards further congresses and exhibitions, especially after 1992, possible joined sponsorhip will be assumed.
(3) *Joint Public Relations:*
- Intensifying and coordinating relations with the Swiss Committee for Chemistry (CSC) as liaison body for contacts with international associations (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Federation of the European Chemical Societies (FECS) etc.).
- Intensifying and coordinating relations with the Swiss Academy of Natural Sciences (SANW) and the Swiss Academy of Technical Sciences (SATW).
- Participation in hearings relating to training, further training and legal controls in the field of chemistry, official comment on such matters, and coordination of this activity with the Swiss Association of Polytechnic Graduate Chemists (SVCT).

(4) *Publishing:* «Helvetica Chimica Acta» and «CHIMIA» will be published as heretofore.
(5) *Coordinating Committee:* Supervision of the joint activity during the two-year cooperation period from 1990–1992 and the preparatory work in connection with the merger of the two associations will be in the hands of a committee composed of two representatives of each association.

The principal tasks of the committee will be:
(a) To draw up Draft Statutes of the new association. These statutes shall make provision for the creation of special sections to deal with special fields of chemistry. They shall also allow for the possibility of associate membership or membership of other associations and professional bodies with members active in a field of chemistry.
(b) To establish a financial scheme for the new association.
(c) To draw up Organisational Statues of the new association, with particular emphasis on establishing a permanent secretary's office.
(d) To work out concept for the editing and publication of the two journals «Helvetica Chimica Acta» and «CHIMIA» by the new association to meet both the scientific as well as the information needs of the members.
(e) To inform the members periodically and conclusively and also to formulate the proposal for carrying the merger into effect.

The merger of both bodies can only be carried into effect upon conclusion of the cooperation phase if the members vote to dissolve their association in accordance with the provisions of their statutes and if they approve the statutes of the new association.
This card must be returned by *30th September, 1989* at the latest.

Voting Card

Do you support the objectives outlined in the Declaration of Intent and the proposed activities of the Executive Committees of the Swiss Chemical Society and the Association of Swiss Chemists?

YES ☐ NO ☐

Comments and suggestions:

Mit Auszählung vom 18. Oktober 1989 hat die vorerwähnte Abstimmung folgendes Resultat ergeben:

Ausgesandte Stimmzettel	1060	(100 %)
Eingegangene Stimmzettel	640	(60.4%)
davon		
Ja	627	(59.2%)
Nein	7	(0.7%)
Enthaltung	1	(0.1%)
ungültig	5	(0.5%)
Stimmbeteiligung	60.4%	

Ich stelle damit im Namen des Vorstandes fest, dass die Mehrheit (59.2%) aller Verbandsmitglieder dem Vorstand das Mandat erteilt, die zweijährige Kooperationsphase einzuleiten. Wir haben damit den Auftrag, bis spätestens zur Generalversammlung 1992 in einer Urabstimmung über einen Zusammenschluss der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und des Schweizerischen Chemiker-Verbandes befinden zu lassen.

Für den Vorstand des SChV

Dr. *W. Graf*, Präsident

Neue Mitglieder

Auderset Philippe Charles, Dr. phil. (Universität Zürich), Rombachstrasse 41, 5000 Aarau.

Blaser Hans-Ulrich, Dr. sc. nat. (ETH Zürich), Brücklismattstrasse 18, 4107 Ettingen.

Cotting Jacques-Alain, Dr. phil. (Universität Bern), Montécu, 1729 Bonnefontaine.

Zimmermann Heinrich, Dr. sc. nat. (ETH Zürich), Bleichestrasse 36, 9470 Werdenberg.

Personalia

Geburtstage

Hans Batzer, Prof., Dr. rer. nat., Dr. ès sci. h.c., Arlesheim, Mitglied des SChV, feierte am 16.12.89 den 70. Geburtstag.

Max Brenner, Dr. sc. techn., Prof. em. für Chemie an der Universität Basel, feiert am 09.01.90 den 75. Geburtstag.

Carl Bührer, Dr. phil , Muttenz, Mitglied des SChV, feierte am 16.12.89 den 85. Geburtstag.

Aldo Riva, Dr. sc. techn., Bern, Mitglied des SChV, feierte am 13.12.89 den 70. Geburtstag.

Hans Schmid, Chemiker HTL, Muttenz, Mitglied des SChV, feiert am 18.12.89 den 70. Geburtstag.

Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

Digital Micropipette Calibra 822

The *Calibra 822* micropipette is an air interface pipette of the 3rd generation, where the ®*Solid Calibration* technology has been incorporated. Five models are available, covering a wide range of volumes from 0.4 µL to 1000 µL.

Basically, Solid Calibration replaces the usual analog volume setting devices – such as micrometric screws or slide stops – with a cylindrical cam assembly providing a stair-like series of solid stops, each stop corresponding to one fixed volume that has been permanently calibrated during manufacture. Many special features, such as low dead volume of air cushion, air chamber located outside of handpiece, high precision volumetric unit enclosed in a reference capsule, provide a most reliable instrument in the best tradition of Swiss precision and workmanship. A computer print-out shows the correct calibration of each unit, certifying the accuracy and precision

► Socorex Isba SA, Case postale, CH–1020 Renens, Tel.: (021) 634 26 72, Fax: (021) 634 27 83.

Leserdienst 51

Reaktionskinetische Untersuchungen mit pH-Stat-Technik

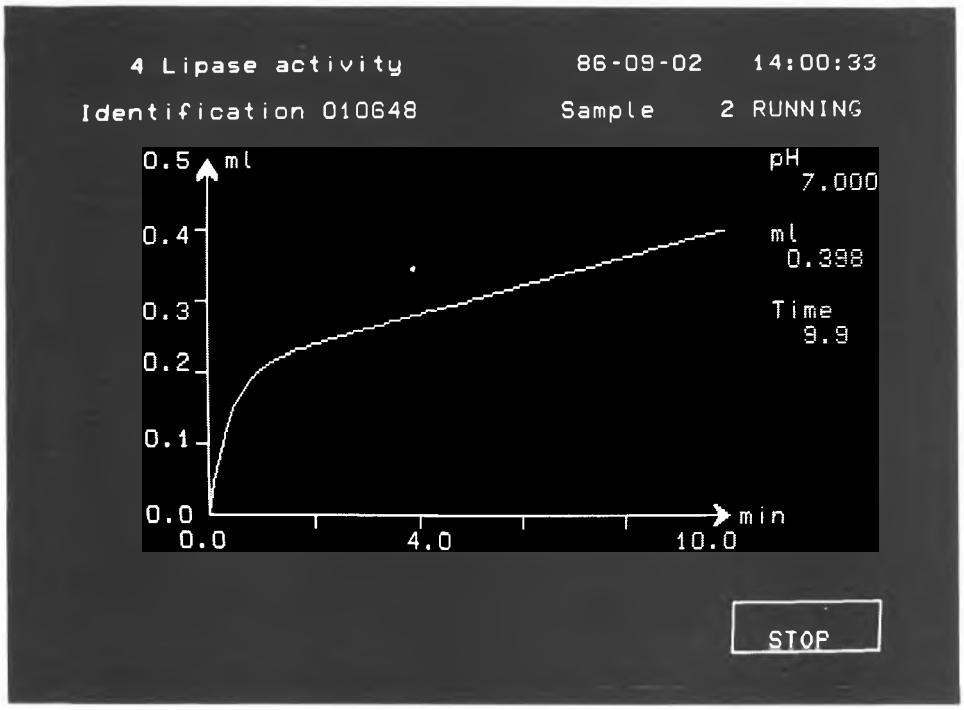
Unter Verwendung der sogenannten pH-Stat-Technik, womit die kontinuierliche Messung des reaktionsabhängigen pH-Werts und dessen Konstanthaltung durch Zudosierung entsprechender Reagentien bezeichnet wird, kann die Kinetik einer Reaktion direkt und quantitativ ermittelt werden.

Das Hochleistungsgerät *TitraLab* von Radiometer vereinfacht pH-Stat-Analysen. Dieses System, bestehend aus dem Videotitrator VIT90, einer Bürette der ABU91/93-Serie und der Probenstation SAM90, ist das Ergebnis jahrzehntelanger Erfahrung. Eine PID-(Proportional, Integral, Differential)-Regelung sorgt dafür, dass das System nahezu abweichungsfrei am eingestellten Soll-pH-Wert bleibt, und gewährleistet, dass die Dosiergeschwindigkeit der aktuellen Reaktionsrate optimal angepasst ist.

Die Besonderheiten der pH-Stat-Technik werden in einer von Radiometer herausgegebenen Broschüre «Reaktionskinetische Untersuchungen mit der pH-Stat-Technik» beschrieben. Diese Broschüre gibt einen Überblick über die wichtigsten Regelmechanismen, Ratschläge zur Optimierung der Analyse, und informiert auch über deren theoretische Grundlagen. Sie ist kostenlos bei der IG Instrumenten-Gesellschaft AG erhältlich.

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

Leserdienst 52



Geschwindigkeit, Genauigkeit und Wirtschaftlichkeit: Das neue Spektralphotometer der Serie PU 8710 von Philips

Die meisten UV/VIS-Anwender sind heute davon überzeugt: Die Einstrahl-Photometrie ist auf einem rapiden Vormarsch. Auch mit der besten Software können Fehler wie Streulicht, Rauschen, Mess-Ungenauigkeiten etc. nicht vermieden und fehlende oder falsche Informationen nicht ersetzt werden. Schon die PU 8700-Serie hat bewiesen, dass nur die Kombination von hochwertigem optischem System und modernster Software Erfolg bringen kann. Das neue Spektralphotometer der Serie PU 8710 von Philips Analytical ist deshalb noch flexibler geworden. Das bewährte, schnelle und genaue optische System in Kombination mit einem Industrie-Standard-PC und der benützerfreundlichen Farbgraphik-Software *FALCON* ermöglicht Resultate und Datenmanipulationen in einer Geschwindigkeit und Genauigkeit, wie sie normalerweise nur in weit teureren Geräten zu finden sind.

Drei Softwarepakete – *FALCON* Scan, *FALCON* Quant und *FALCON* Rate – erlauben die individuelle Anpassung an Bedürfnisse. Eine Kombination von «pop up»-Menus, Hilfsseiten und Hinweisen bietet Gewähr für genaue Resultate in einer minimalen Zeit. Alle Resultate, Methoden, Eichkurven können auf Disketten gespeichert werden. Ein Sechsfarben-Plotter vervollständigt dieses aussergewöhnliche Instrument.

► Philips AG, Postfach, CH–8027 Zürich, Tel.: (01) 488 22 11.

Leserdienst 53

Rauchgasentstickung mit Ammoniak

Die Gebrüder Sulzer Aktiengesellschaft, Winterthur, Produktbereich Thermische Energiesysteme, hat von der Firma Exxon Research + Engineering (ER + E), Florham Park, New Jersey, USA, eine Lizenz zur Entstickung von Rauchgasen in Kesselanlagen erworben. Das dem Lizenzvertrag zugrundeliegende Verfahren basiert auf der von Exxon patentierten Erkenntnis, dass Ammoniak oder ammoniumhaltige Verbindungen in einem Temperaturbereich von 700 bis 1100 °C *ohne zusätzlichen Katalysator* mit den Stickstoffoxiden im Rauchgas reagieren und letztere für die Umwelt unschädlich machen. Dieses nichtkatalytische Verfahren wird seit mehreren Jahren in den USA bei der Abfall- und Kehrichtverbrennung erfolgreich angewandt. Mit der neuen Lizenz erwirbt Sulzer auch das gesamte Know-how für die Auslegung, die Konstruktion und den Betrieb solcher Entstickungsanlagen.

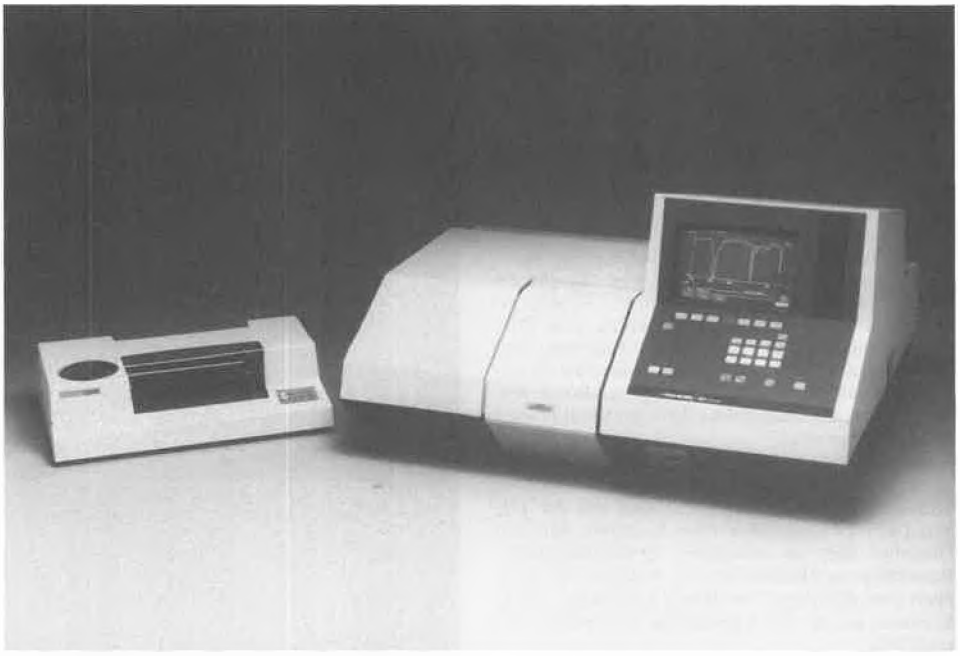
Die jahrzehntelange Erfahrung von Sulzer im Bau von Kessel- und verfahrenstechnischen Anlagen bietet Gewähr, dass das Potential möglicher Prozessverbesserungen ausgeschöpft werden kann. Das Einlenken von Exxon auf die Forderung von Sulzer, eigene Prozessverbesserungen selbst an interessierte Dritte verkaufen zu können, wurde massgeblich von den guten Messresultaten der Sulzer-Pilotanlage zur Stickstoffoxidreduktion in der KVA Ibach, Luzern, beeinflusst.

Das Verfahren eignet sich infolge des sehr kleinen Platzbedarfs und des geringen baulichen Aufwands vor allem für die rasch realisierbare Nachrüstung bestehender Kesselanlagen. Dank der spezifischen Kesselkonstruktion in Kehrichtverbrennungsanlagen können Stickoxid-Emissionen unter 100 mg/Nm^3 erreicht werden. Dies entspricht dem vom Kanton Zürich für 1994 festgelegten Grenzwert.

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

Leserdienst 54

Neues FTIR-Spektrometer Modell 1605 von Perkin-Elmer



Das preisgünstige Modell 1605 ergänzt die FTIR-Spektrometer-Serie 1600 und ist für Routineanwendungen in der Industrie und für Ausbildungsaufgaben vorgesehen. Es enthält einen Lithiumtantalat-Detektor und hat einen Spektralbereich von 4400 bis 450 cm^{-1}. Die hermetisch eingekapselte Optik ermöglicht ein problemloses Arbeiten ohne jegliche Spülung.

Die Software des Spektrometers ist für Multitasking ausgelegt. Dadurch kann z. B. gleichzeitig ein Spektrum gemessen und andere Spektren angeschaut und geplottet werden.

Eine umfangreiche Palette speziell abgestimmten Zubehörs erlaubt die Anwendung verschiedenster Untersuchungsmethoden. Für das Spektrometer werden ein integriertes Diskettenlaufwerk für 1.2 MB, ein Probenwechsler und eine PC-Hilfstastatur angeboten. Die standardmässig eingebaute RS-232C Schnittstelle macht einen PC-Anschluss möglich und dadurch die Verwendung der neuen *PERKIN-ELMER Data Manager IR* PC-Software.

► Perkin-Elmer AG, Kohlrainstrasse 10, CH–8700 Küsnacht, Tel.: (01) 913 31 11, Fax: (01) 910 60 34.

Leserdienst 55

Quantofix®-Teststäbchen jetzt auch mit Reagentien

Bei Quantofix®-Stäbchen handelt es sich um starke Plastikstreifen, auf die am unteren Ende ein Testpapierfeld für halbquantitative Bestimmungen aufgesiegelt ist. Die Auswertung erfolgt durch direkten Farbvergleich mit der Vergleichsskala, die auf der Rollranddose angebracht ist. Solche Teststäbchen erfüllen die Bedingungen eines modernen Schnelltests: schnell, bequem, spezifisch.

Die meisten Tests erfordern keine Vorbehandlung der zu untersuchenden Probe und keine Nachbehandlung der Teststäbchen vor dem Ablesen. In einigen Fällen ist jedoch z. B. eine pH-Einstellung oder eine zusätzliche Behandlung unvermeidlich. Deshalb werden für die Bestimmung von Aluminium, Ammonium, Chromat und Kalium jetzt alle notwendigen Reagentien in einem Testsatz mitgeliefert, damit diese Bestimmungen auch laborunabhängig vor Ort durchgeführt werden können.

Packungseinheit: 100 Teststäbchen 6 × 95 mm in Alurollranddose mit Trocknungsmittel im Stopfen und allen für den Test erforderlichen Chemikalien sowie Zubehörteilen, verpackt in einer zweckmässigen Faltschachtel.

► Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Postfach 10 13 52, D–5160 Düren, Tel.: (0 24 21) 6 98-0; Fax (0 24 21) 6 67 16.

Leserdienst 56

µP-Flowtherm, ein mikroprozessorgesteuertes Handmessgerät für Strömung, Temperatur und Feuchte

Je nach Sensor kann mit *µP-Flowtherm* in Luft, Luft/Gasen und Wasser/Flüssigkeiten gemessen werden. Das Gerät eignet sich auch für Netzmessungen zum Bestimmen des Volumenstroms oder der mittleren Strömungsgeschwindigkeit bei Abnahmeuntersuchungen. Wichtige Merkmale sind: Automatische Umwertung einer Strömungsgeschwindigkeit auf den Volumenstrom mittels Messquerschnitt und Profilfaktor. Automatische Umwertung eines Betriebsvolumenstroms auf den Normvolumenstrom mittels der Messgrössen v und t. Eingabe des Drucks über die Tastatur.

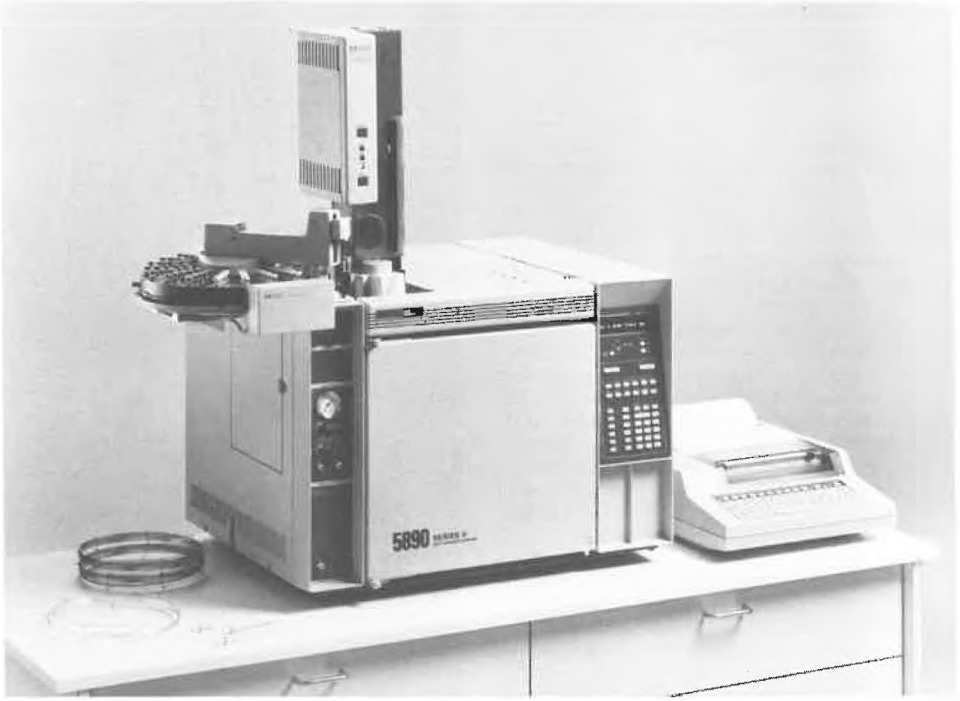
Anwendungsgebiete: Messung von Abluft, Abgasen, Rauchgasen, Prozessgasen – auch von aggressiven Meßstoffen bis 450 °C. Messung in gereinigten Abwässern, in Bächen, Flüssen und Seen. Strömungsmessungen in allen Industriebereichen, bei der kommunalen Wirtschaft und Behörden, in Forschung und Entwicklung. Überwachung/Kontrolle von Kühlräumen, Rein-/Trocken-/Lager-/Arbeits-/Wohnräumen, Gewächshäusern und Museen.

Skalierbarer Spannungsausgang, Druckerausgang, V24 (RS232C) TTL-Ausgang stehen ebenso zur Verfügung wie die Messwertspeicherung und -wiedergabe. Die Stromversorgung erfolgt durch eine 9V-Batterie oder ein Steckerstromversorgungsgerät.

► KELAG Künzli Elektronik AG, Ringstrasse 5, CH–8603 Schwerzenbach, Tel.: (01) 825 02 02.

Leserdienst 57

Neuer Gaschromatograph HP 5890 Serie II



Ein erweiterter Temperaturbereich, neue Steuermöglichkeiten und die Option, einen druckprogrammierbaren «On-Column»-Kapillareinlass anzuschliessen, kennzeichnen das neue GC-Instrument.

Die Erweiterung des Temperaturbereichs des Ofens von 400 auf 450 °C und der «On-Column»-Einlass ermöglichen die Analyse von hochsiedenden Verbindungen, z. B. C_{120}-Wachsen, Steroiden und Triglyceriden. Der elektronisch druckprogrammierte «On-Column»-Kapillareinlass ist mit dem automatischen Probengeber HP 7673A voll kompatibel. Er gestattet die Einstellung des Säulendrucks über die Tastatur, wodurch man eine bessere Reproduzierbarkeit der Retentionszeit erhält. Die Programmierung des Säulendrucks erlaubt die Analyse bei niedrigeren Temperaturen, wobei thermische Zerfallsreaktionen minimiert und die Ergebnisse verbessert werden. Durch die Kombination von Temperaturkontrolle und Druckprogrammierung des Einlasses lassen sich die Geschwindigkeit der Analyse und die Trennleistung bei komplexen Mischungen steigern. Die Tieftemperaturkühlung minimiert die Zeit zwischen zwei Analysen. Zwei zusätzliche Ventilkanäle verdoppeln die Kapazität des HP 5890 Serie II und reduzieren die Kosten für Ventilkonfigurationen.

Der HP 5890 Serie II verbessert die Leistungsfähigkeit in der Gaschromatographie, ohne die Anwendbarkeit existierender Methoden und Prozesse einzuschränken. Benutzer von HP 5890A-Systemen haben die Möglichkeit, ihr System mit den Neuerungen des HP 5890 Serie II ausstatten zu lassen.

► Hewlett-Packard (Schweiz) AG, Abteilung Analytik, Allmend 2, CH-8967 Widen, Tel.: (057) 31 21 11, Fax: (057) 31 24 75.

Leserdienst 58

Hochtemperatur-Heizung für «heisse» Dünnschichtprozesse

Für viele Applikationen in der Vakuum-Dünnschichttechnik ist es notwendig, dass während der Beschichtung Substrattemperaturen von 600 °C und mehr erreicht werden. Etwa bei der Herstellung supraleitender Schichten, wo die Substrate nicht selten auf 800 °C und mehr aufgeheizt werden müssen.

Für solche Zwecke hat Leybold für eine bewährte Laborbeschichtungsanlage (Z 400) eine Hochtemperatur-Heizstation entwickelt. Damit können jetzt Substrattemperaturen bis zu 900 °C erreicht werden. Durch den Standardanschlussflansch und Substratfixierung kann diese Heizstation unten oder oben eingebaut werden und erlaubt das Beschichten von oben nach unten oder von unten nach oben – also auch das Aufdampfen.

Durch geeignete Materialauswahl ist die Heizung problemlos unter O_2-Atmosphäre zu betreiben. Reaktives Kathodenzerstäuben und Aufoxidieren von Schichten wird bei hohen Temperaturen möglich. Die Bedienung der Heizung erfolgt über einen Bedienungseinschub im Schaltschrank.

► Leybold AG, Wilhelm-Rohn-Strasse 25, D-6450 Hanau 1, Tel.: (061 81) 34-0, Fax (061 81) 34-43 30.

Leserdienst 59

Zur Bestimmung des Wassergehalts jetzt KF-Titrino 701

Wasser als «Verunreinigung» kann mitunter die Wirkungsweise einer Rezeptur erheblich beeinflussen. Die Methode der Wahl für die Bestimmung des Wassergehaltes ist heute die Karl-Fischer-Titration.

Der KF-Titrino 701 ist kaum grösser als ein A4-Blatt. Die ganze Elektronik mit Verstärker, Mikroprozessorsteuerung und Antrieb der Bürette ist in einem kompakten, chemikalienresistenten Gehäuse untergebracht. Modernes «Multitasking» ermöglicht es, neben der Titration weitere Funktionen parallel ablaufen zu lassen. So sind Eingaben über die Tastatur («live keyboard») oder via RS 232-Schnittstelle jederzeit möglich, z. B. die Eingabe einer neuen Proben-Identifikationsnummer oder der Probengrösse der laufenden Analyse. Die «analoge» LCD-Balkenanzeige informiert über die laufende Titration.

Der KF-Titrino 701 ist beim KF-Reagens nicht wählerisch. Die flexible Endpunktindikation mit I_{pol} oder U_{pol} kann für alle handelsüblichen Reagentien und methodisch bedingten Modifikationen angewendet werden. Die optimale dynamische Volumensteuerung ermöglicht es, KF-Titrationen in einer Zeit durchzuführen, von der manche früher nur geträumt haben. Ob 1 oder 19 mL Verbrauch an KF-Reagens, die Bestimmungszeit ist praktisch immer gleich kurz und der Endpunkt wird, dank des neuen «Drift Stop»-Kriteriums, jederzeit zuverlässig erkannt.

Der Dialog mit dem KF-Titrino 701 erfolgt über eine abnehmbare Tastatur. Der Titrino selbst verfügt über eine 2 × 24 Zeichen umfassende alphanumerische Flüssigkristall-Anzeige, die in den Sprachen Deutsch, Französisch, Englisch oder Spanisch konfiguriert werden kann. Mit seiner RS 232-Schnittstelle ist die bidirektionale Kommunikation mit Drucker, Waage oder PC oder LIMS gewährleistet. Dies ermöglicht die Weiterverarbeitung und Speicherung der Titrierergebnisse. Der KF-Titrino 701 kann für spezielle Aufgaben direkt mit den im PC gespeicherten Titrationsparametern geladen werden.

Im neuen Titrierstand 703 schliesslich verbirgt sich eine Pumpe für die Zugabe des unverbrauchten sowie das Absaugen des verbrauchten Lösemittels, welches mit den austitrierten Proben zur Entsorgung in eine Flasche transferiert wird.

► Metrohm AG, CH-9100 Herisau, Tel.: (071) 53 11 33, Fax: (071) 52 11 14.

Leserdienst 60

Broschüre stellt Varian Turbomolekularpumpen vor

Eine neue 10seitige Farbbroschüre vermittelt Einzelheiten über die konstruktiven Merkmale und Anwendungen der Turbo-V-Baureihe mit Turbomolekularpumpen für Vakuumanlagen. Diese zuverlässigen Hochleistungspumpen sind mit Saugvermögen von 80 L/s bis 10 000 L/s für den Vakuumbereich von 10^{-3} bis 10^{-10} Torr erhältlich. Dank der geringen Restvibration eignen sich die Pumpen auch für schwingungsempfindliche Anwendungen, etwa für Rasterelektronenmikroskope, fokussierte Ionenstrahlsysteme und andere Systeme im Hochvakuumbereich.

Die Pumpen dieser vielseitigen Baureihe sind als Versionen mit Ölumlaufschmierung für den vertikalen Einbau und mit Fettschmierung für beliebige Einbaulagen verfügbar.

► Varian GmbH, Zettachring 10, Postfach 810649, D-7000 Stuttgart 80.

Leserdienst 61

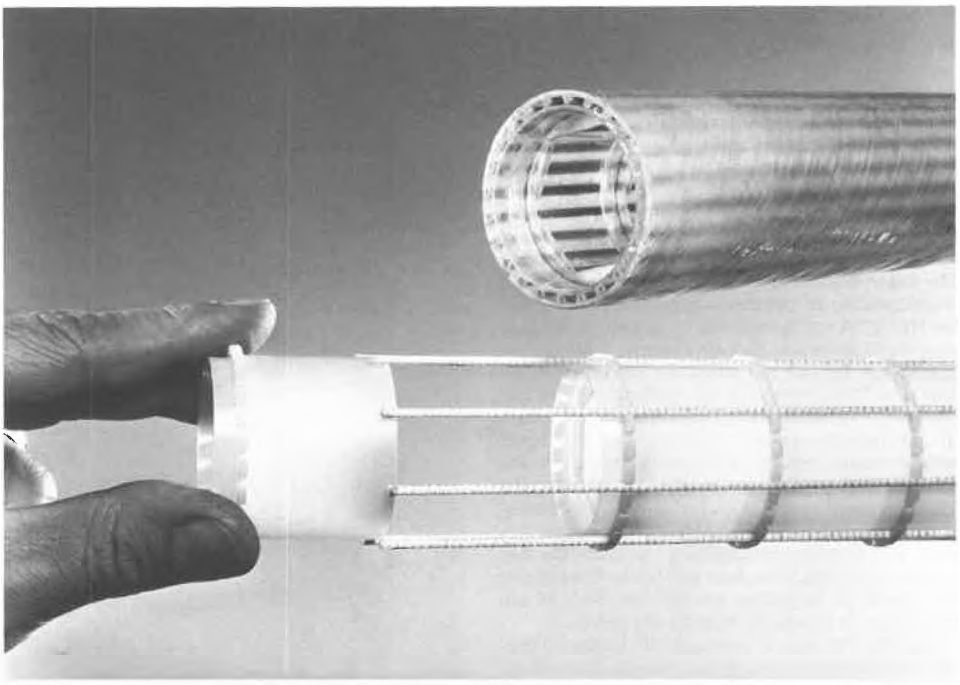
Modular aufgebautes Stabmaterial – Leichte und korrosionsfeste Konstruktionsrohre

Tragende Konstruktionen aus ®*Bamboo-Tech*, einem neuen modular aufgebauten System aus Hochleistungsverbundwerkstoffen von Bayer, bieten in vielen Anwendungsbereichen Vorteile gegenüber Metallkonstruktionen. ®*Polystal*-Rundprofile von Bayer verleihen den Bamboo-Tech-Rohren ihre ausgezeichneten technischen Eigenschaften. Die von der Firma Wilden Verbundwerkstoffe in Pfäffikon bei Zürich entwickelten Leichtbaurohre sind im Gegensatz zu Metall elektrisch isolierend und korrosionsbeständig.

Der Kern der Bamboo-Tech-Rohre kann aus aufeinandersteckbaren, im Spritzgiessverfahren hergestellten Distanzelementen bestehen, die den Querschnitt der Rohre bestimmen und als Führung für Polystal-Rundprofile in axialer Richtung dienen. Das so gebildete Gerippe wird mit einem imprägnierten Glasgewebe-Laminat ummantelt. Zur Verbindung der Rohre werden im Spritzguss hergestellte Elemente aus Thermoplasten verwendet.

Bamboo-Tech-Rohre weisen neben ihrer hervorragenden statischen und dynamischen Belastbarkeit sowie einem günstigen Verhalten bei Biegebeanspruchung auch eine gute Querdruckfestigkeit auf. Die elektromagnetische Neutralität der Ausgangswerkstoffe eröffnet dem System vielfältige Einsatzmöglichkeiten.

Zwischenzeitlich wurde auf dem Killesberg in Stuttgart ein 30 m hoher, frei stehender Mast aus Bamboo-Tech aufgestellt, dessen grösster Aussendurchmesser 290 mm beträgt. Durch die hohe Elastizität des Materials konnte auf eine Abspannung verzichtet werden.



▶ Bayer (Schweiz) AG, Grubenstrasse 6, Postfach, CH-8045 Zürich.

Leserdienst 62

Wir suchen für die Rückstandsanalytik innerhalb unserer Division Agro eine/n

Hochschulchemiker/in

Das Tätigkeitsgebiet umfasst die Planung und Durchführung der Spurenbestimmung von Pflanzenschutzmitteln in biologischem Material, die Entwicklung der dazu nötigen Methoden sowie Kontakte mit den Auftraggebern.

Interessenten sollten folgende Voraussetzungen mitbringen: Hochschulabschluss mit Doktorat in Chemie, Kenntnisse in chromatographischen Techniken, Interesse an EDV, Freude an analytischen Arbeiten. Wir erwarten ferner gute Englischkenntnisse in Wort und Schrift, gute Führungseigenschaften, Organisationstalent und Freude an einer Arbeit im Team. Die Möglichkeit technischer und personeller Unterstützung während der Einarbeitungszeit ist gegeben.

Bewerbungen sind unter Kennwort «Chimia 2596» zu richen an: Herrn H. Schmid, CIBA-GEIGY AG, Personaldienst, Postfach, 4002.

CIBA–GEIGY

Offen für Ihre Einstellung.

03-11508/52381

Leserdienst Nr. 63

EDITORIAL

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

Liebe Mitglieder, liebe Leser,

1989 war ein Jahr der Weichenstellungen. Mit Ihrem Ja zur Zusammenarbeitsphase mit der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft haben Sie eigenhändig die Richtungsänderung vorgenommen, und schon fährt der Kooperationszug mit Volldampf. In den erläuternden Erklärungen zur Abstimmung habe ich Ihnen eine regelmässige Information über alles Neue und über den Stand der Zusammenarbeit versprochen; hier also die zweite Mitteilung.

Die erste Leistung, die wir zusammen mit der Gesellschaft erbringen werden, ist die Herausgabe der CHIMIA. Die beiden Vorstände haben beschlossen, dass die technische Betreuung der Chimia von der Helvetica Chimica Acta-Redaktion übernommen wird unter der Leitung von Dr. M.V. Kısakürek und Frau C. Scheuss.

Dr. Otto Smrekar wird im Laufe des neuen Jahres die Redaktion verlassen, und ab 1. April 1990 übernimmt Professor Dr. Camille Ganter die redaktionelle Verantwortung für die Zeitschrift. Ich möchte es nicht unterlassen, Dr. Smrekar für seine Tätigkeit in der Chimia-Redaktion zu danken. Die Zeitschrift konnte vor allem von seinen vielfältigen wissenschaftlichen Kontakten sehr stark profitieren.

Professor Camille Ganter wurde am 27.4.1934 geboren, hat an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich studiert und anfangs 1963 bei Professor O. Jeger promoviert. 1963/65 hat er drei Postdoktorandenjahre bei J. B. Hendrickson, Brandeis University, und J. D. Roberts, California Institute of Technology, in den USA verbracht. Seit 1966 ist er am Laboratorium für Organische Chemie der ETHZ tätig. 1973 wurden seine Forschungsarbeiten mit dem Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft ausgezeichnet. 1974 erfolgte die Habilitation, und zwei Jahre später wurde Professor Ganter mit dem Ruzicka-Preis geehrt. 1982 verlieh ihm der Bundesrat den Titel eines Professors.

Der Vorstand wünscht Professor Ganter viel Erfolg als wissenschaftlichem Redaktor der CHIMIA.

Zum Schluss möchte ich allen Freunden, Kollegen und Mitarbeitern für ihre tatkräftige Mithilfe bei der Bewältigung der angefallenen Arbeit herzlich danken.

Ihnen, liebe Mitglieder und liebe Leser, wünsche ich ein gutes und gefreutes neues Jahr.

Ihr

Walter Graf
(Präsident)

Chimia 43 (1989) 371–377
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Gas-Phase Organometallic Chemistry: The Challenge and Prospect of Specifically Modelling the Course of a Reaction**

Karsten Eller and Helmut Schwarz*

Chemists are continuously facing questions and problems as follows: Is it possible to direct the course of a reaction according to one's intentions? Is the activation of specific bonds that are either remote or adjacent to a functional group feasible? What factors dictate the different behaviour of transition-metal ions in their reactions with organic substrates? Answers to these and other questions are provided by studying the gas-phase chemistry of «naked» first-row transition-metal ions with aliphatic nitriles. By systematically modifying both the nitriles and the metal ions, a quite detailed insight is achieved into the mechanisms that are operative, and knowledge is accumulated which permits to specify the conditions that are to be met in order to bring about specific processes. «Remote functionalization», the generation of ion/dipole intermediates, and the formation of multi-ligated metal-ion alkene complexes turn out to be the most important mechanisms in the reactions of aliphatic nitriles with transition-metal ions in the gas phase. The studies have been performed by using tandem mass spectrometry techniques in a sector-field mass spectrometer as well as ion/molecule reactions in a Fourier transform ion cyclotron resonance (FTICR) instrument.

Helmut Schwarz: Born 1943 in Nickenich (Rheinland-Pfalz). For biographical information, see: a) Chimia 39 (1985) 376; b) Acc. Chem. Res. 22 (1989) 282. He is the 1989 recipient of the Otto Bayer Award for Chemistry. In addition he has recently received a Leibniz Research Award by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).

Karsten Eller: Born 1965 in Solingen (Nordrhein-Westfalen). Studied chemistry at the Technische Universität Berlin (1984–1988) where he completed his Diploma Thesis under the supervision of Prof. Helmut Schwarz. During his study he was a scholar of the Studienstiftung des Deutschen Volkes and received the Klaus Koch Award of the TU Berlin. In recognition of his outstanding Diploma Thesis, he recently obtained the 1989 Joachim Tiburtius Award of the Land Berlin. Presently, he is working on his Ph. D. Thesis, mainly dealing with several aspects of gas-phase chemistry of transition-metal ions.

1. Introduction

Gas-phase experiments with bare transition-metal ions offer a valuable approach for a better understanding of the intrinsic properties of the metal ions in the absence of disturbing influences that arise from solvent, counter ion, and ligands which are present in the condensed phase and invariably mask the ions' behaviour. Especially the activation of C–H and C–C bonds in organic substrates is important for the control of catalytic processes[1], and a complete understanding of the mechanisms that are operative might help to design «tailored» catalysts in the future.

Although gas-phase organometallic chemistry, a rapidly developing branch of mass-spectroscopic studies, has been reviewed repeatedly[2] very recent results from our group[3] justify a further review which specifically addresses the questions raised in the Abstract.

2. Experimental

Most of the reactions described here have been studied with a triple-sector mass spectrometer (VG ZAB-HF-3F)[4]. The instrumental set-up has been described earlier and will therefore be mentioned only briefly (for details cf. [3] and references cited therein). 1:1 complexes of a transition-metal ion and the organic substrate are formed by different means in the ion source; they are subsequently mass and energy selected with the first two sectors (B_1E), and their metastable or collision-induced dissociations in the third field-free region are monitored by scanning of B_2 (B stands for magnetic and E for electric sector).

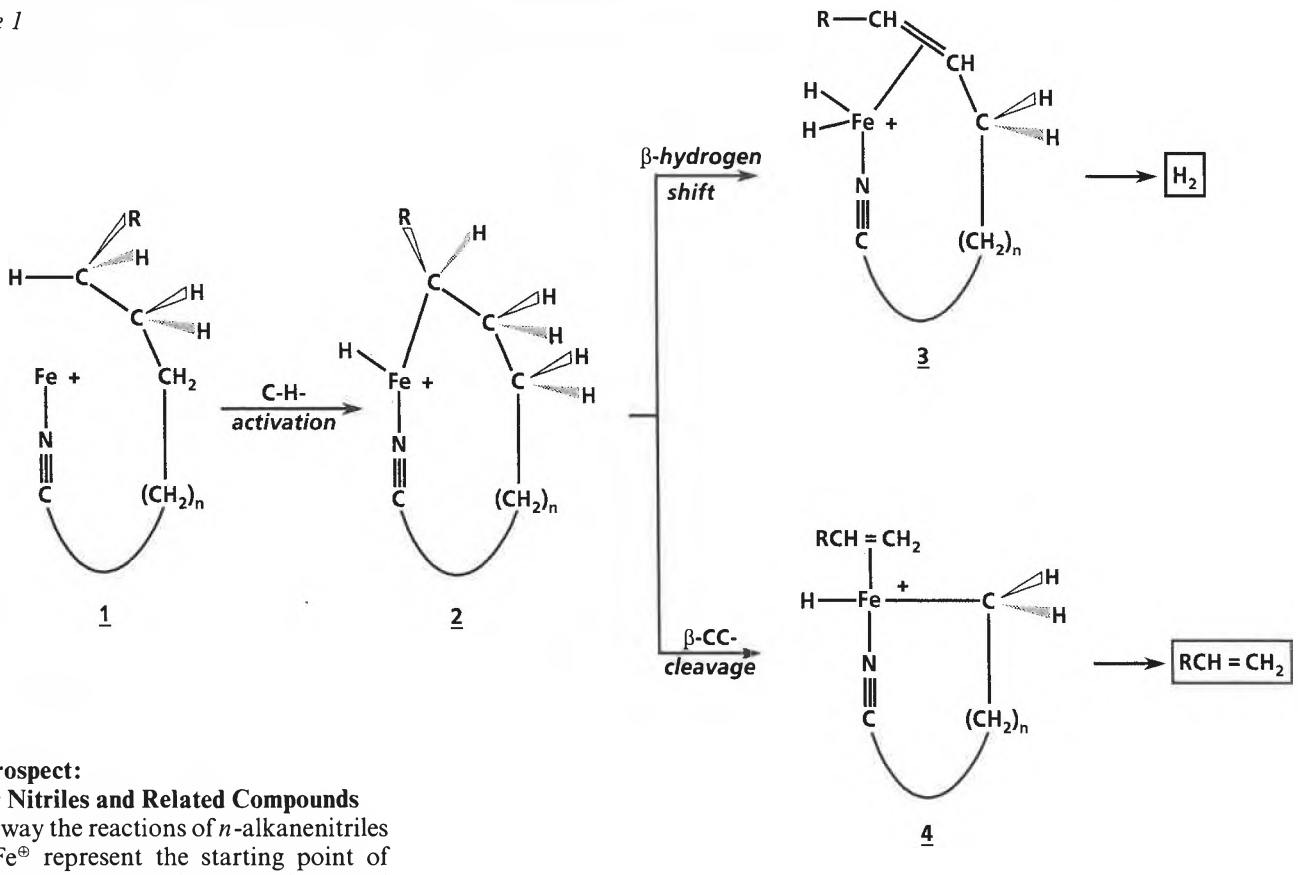
Another approach to investigate the systems of interest are ion/molecule reactions of the bare metal ions with the neutral organic substrate in a Fourier transform ion cyclotron resonance (FTICR) instrument (Spectrospin CMS 47X). The spectrometer and the general operating procedures have also been described earlier[5]. Briefly, metal ions are generated by e.g. laser desorption in the external ion source, transferred into the cell, and reacted with the organic substrate present there.

In general, reasonable agreement was found for the otherwise totally different approaches if several restrictions were kept in mind[5,6].

* *Correspondence:* Prof. Dr. H. Schwarz
Institut für Organische Chemie
Technische 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 (FCI), the Volkswagen-Stiftung, the Graduiertenkolleg Chemie (Berlin), and the Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin is gratefully acknowledged. *K.E.* especially thanks the Stiftung Stipendien-Fonds of the FCI for a scholarship support.

Scheme 1



3. Retrospect: Linear Nitriles and Related Compounds

In a way the reactions of *n*-alkanenitriles with $Fe^{\oplus}$ represent the starting point of this work as a mechanism was discovered that had an enormous impact on the following studies. It was found that $Fe^{\oplus}$ is complexed «end-on» to the functional group and specifically activates a C–H bond of the terminal methyl group[7]. This interaction (Scheme 1) results in the formation of an intermediate metallacycle (**2**, R = H) that rearranges further either by β-hydrogen transfer (**2** → **3**) or by β-CC-cleavage (**2** → **4**). Reductive elimination of molecular hydrogen or ethylene detachment terminates the reaction sequence.

The specific activation of C–H or C–C bonds that are remote from a functional group still represents a challenge for condensed-phase studies; only a few examples are known where this could be achieved for *rigid* molecules. *Breslow* has coined the term «remote functionalization» for this kind of behaviour[8]. Varying the conditions by e.g. extending the chain length of the nitriles and using different metal ions, revealed the following results[9]:

- For longer-chain nitriles the activation of internal C–H bonds is also observed. This leads to the production of higher alkenes and molecular hydrogen from internal methylene groups (Scheme 1, $R = C_nH_{2n+1}$).
- The preferred ring size of the metallacycle **2** differs slightly for $Fe^{\oplus}$ versus $Co^{\oplus}$ and $Ni^{\oplus}$ while many other properties of these three metal ions are quite similar. $Cu^{\oplus}$ on the other hand shows a distinctly different behaviour that has been discussed in terms of a «side-on» coordination[10].

Transition-metal ion mediated reactions that are due to «remote functionalization» are by no means unique to nitriles[3,11]; it was recently shown that this mechanism is also operative for other substrates as well, including isocyanides[12], amines[13], alcohols[14], ketones[15], alkynes[16], and allenes[17].

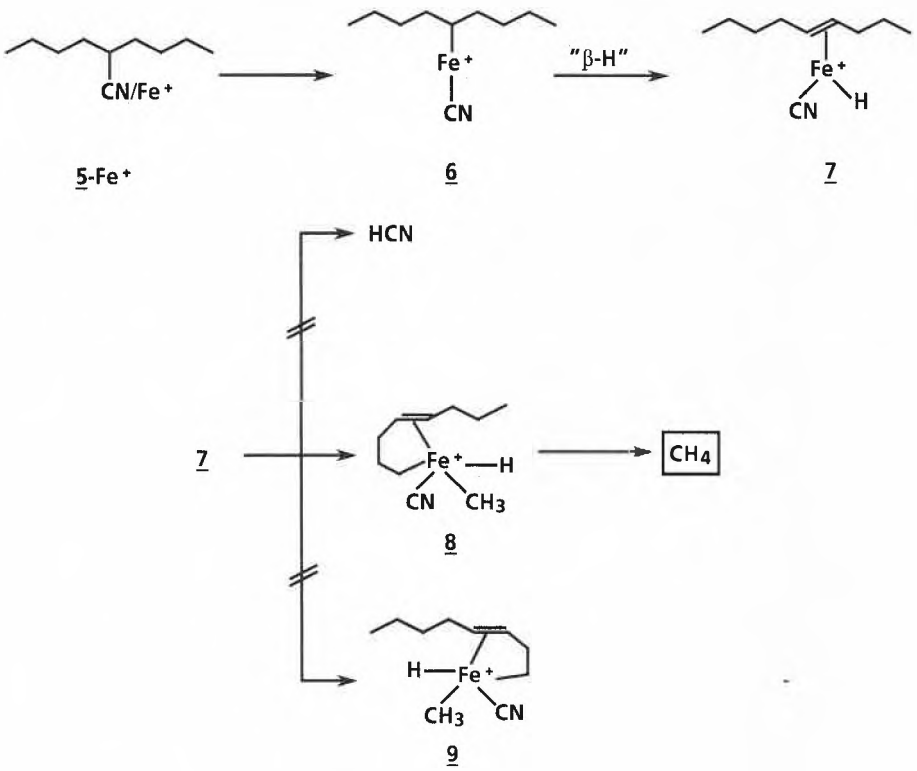
Replacement of the cyanide for the isocyanide function did not result in, as one might have anticipated, a similar behaviour of the molecules; rather, quite large differences were noted in the comparison[12]. The introduction of additional functionalities in the nitriles also leads to a change in the product distribution. For example, in going over to unsaturated nitriles the chemistry observed with $Fe^{\oplus}$ is dominated by an interplay of the double bond and the cyanide group; while the latter serves as an «anchor» for the transition-metal ion, the actual activation occurs at bonds in the vicinity of the double bond, provided the chain length separating the two functional groups is long enough to permit the formation of bidentate complexes. Similar to ordinary alkenes[18], mainly cleavage of the allylic C–C bond is observed[19]. The substitution of the terminal methyl- for a *tert*-butyl group results in a direction of the site of insertion. Initial insertion of the metal ion in a C–C bond of the *tert*-butyl group is followed by β-hydrogen shift for this system[20].

4. Secondary Nitriles

In order to get further information about the kinetics of the individual steps in Scheme 1, symmetric secondary nitriles of the type $R_2CH–CN$ were studied. It could indeed be shown that except for a small signal due to loss of CH_4, which will be discussed in more detail below, the same products are formed for $R_2CH–CN$ and $RCH_2–CN$ ($R = C_4H_9$)[21]. This finding, of course, represents a necessary prerequisite for the determination of *intra*molecular kinetic isotope effects; the latter indicate which of the steps are rate-determining. Using an appropriate set of labeled nitriles it was possible to demonstrate that the first step, i.e. the C–H insertion, is not rate limiting; isotope effects were determined for ethylene detachment ($k_H/k_D = 1.25$ per deuterium atom), β-H-shift ($k_H/k_D = 1.59$), and reductive elimination of H_2 ($k_{H_2}/k_{D_2} = 1.7$ and $k_{HD}/k_{D_2} = 1.44$)[21].

The unimolecular formation of CH_4 is mechanistically particularly intriguing. Loss of methane is observed for linear nitriles $C_nH_{2n+1}CN$ in their reactions with $Fe^{\oplus}$, but only for $n \geq 6$ and provided the complexes are collisionally activated. The collision-free production of CH_4 in the system $(C_4H_9)_2CHCN$ (**5**) therefore points to a special process, possibly due to the secondary nature of the nitrile. Earlier labeling studies had revealed[9a] that for unbranched nitriles CH_4 originates from the ω and $(\omega - 2)$ positions, thus insertion into the $C–CH_3$ bond is followed by β-hydrogen transfer. For secondary nitriles, the fourth hydrogen is *not* supplied by the $(\omega - 2)$ position; rather, it originates from a position *β to the cyanide group!*[22] This is an indication that primarily an insertion of the metal ion into the C–CN bond must have occured (Scheme 2, **5** → **6**), which is

Scheme 2



followed by β-hydrogen transfer (**6** → **7**). The intermediate **7** now activates a *remote* C–CH_3 bond to form the metallacycle **8** from which CH_4 is lost via reductive elimination. Only intermediate **8** is formed, most likely because of the higher ring strain associated with the generation of **9**. Reductive elimination of HCN, which in principle might be feasible from **7** and/or **8** is not observed. This could be due to an unusually large activation barrier for this process; results discussed further below will substantiate this conjecture.

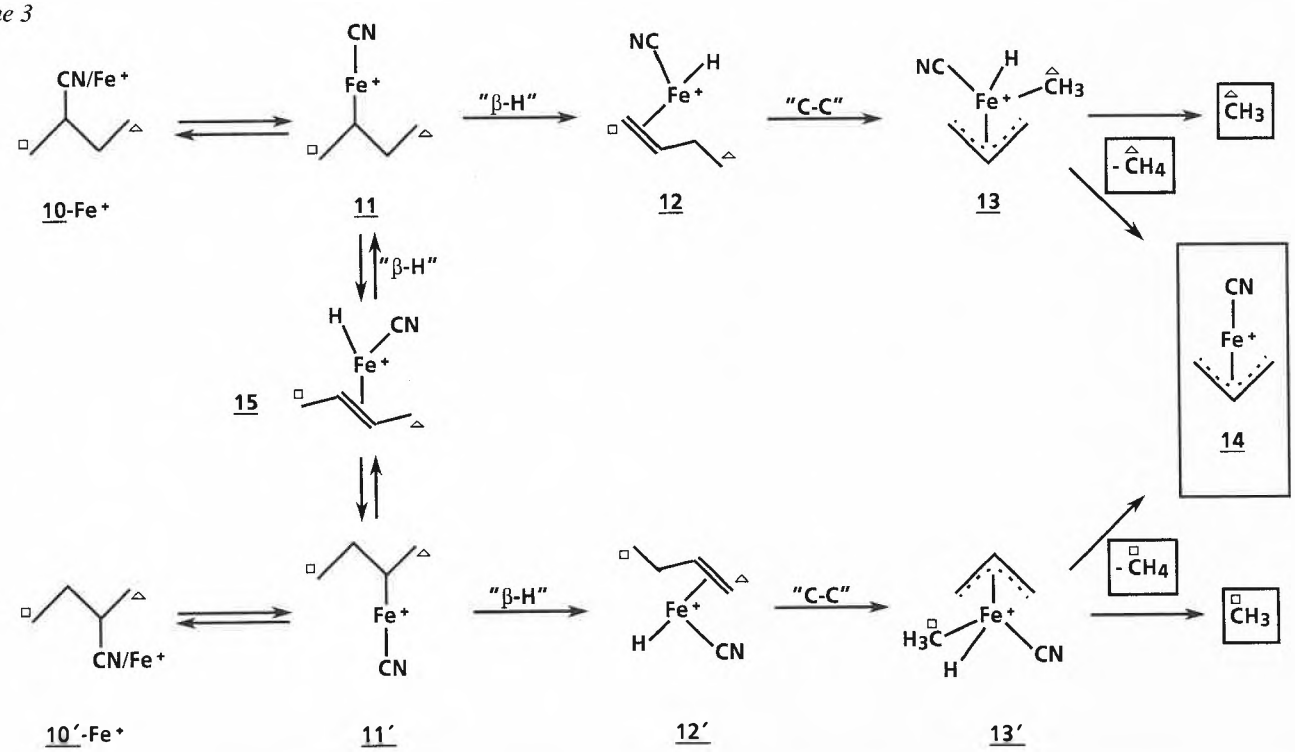
Can the mechanism for the methane loss, described in Scheme 2, be generalized or is it a unique feature of compound **5**? To answer this question, a series of symmetric and unsymmetric secondary nitriles RR′CHCN was examined in their behaviour towards $Fe^{\oplus}$ [22]. It was indeed shown for several systems that generation of CH_4 according to Scheme 2 is observed. While the reaction was absent for R = R′ = CH_3 and for nitriles with at least one R > C_5H_{11}, methane loss was particularly pronounced for R = C_2H_5 and R′ = CH_3, C_2H_5; the reason for this becomes obvious when we inspect Scheme 3 for the particular case of $CH_3CH(CN)C_2H_5$ (**10**). One immediately recognizes that the C–C insertion step now involves the activation of a relatively weak *allylic* C–C bond (**12** → **13**). The labeling experiments revealed also the existence of a degenerate isomerization **10**-$Fe^{\oplus}$ ⇄ **10′**-$Fe^{\oplus}$ in this particular system, which presumably proceeds via **15**. Collisional activation of the cyano-allyl complex **14** as well as the observation of $CH_3^{\odot}$ losses from **13** and **13′** further substantiate the outlined mechanism.

The simplest secondary nitrile, $(CH_3)_2CHCN$, does not give rise to loss of methane as the chain length does not permit the operation of the «allylic mechanism» according to Scheme 3. The only process that is observed in the metastable ion dissociations of $(CH_3)_2CHCN/Fe^{\oplus}$ complexes is ligand detachment, i.e. the loss of the complete ligand under reformation of the bare $Fe^{\oplus}$ ion. Ligand detachment is also present for the higher homologues but significantly reduced in intensity. In combining the data for the three different processes that are observed for RR′CHCN/$Fe^{\oplus}$ complexes, viz. ligand detachment, remote functionalization, and loss of CH_4 through initial insertion of $Fe^{\oplus}$ into the C–CN bond, one obtains the relationship expressed in Fig. 1.

The interplay between the three «mechanisms» and its striking chain-length dependence can be nicely deduced from Fig. 1:

- Remote functionalization is impossible on structural grounds for very small nitriles and gradually gains importance with increasing chain length. For the higher homologues it is in fact the only mechanism that is operative.

Scheme 3



- Ligand detachment, a process that can be viewed as an indication for the *inability* of a metal ion to react via a different pathway, i.e. to activate bonds of the organic substrate[12b], is most pronounced for the smaller nitriles where both, remote functionalization and methane generation, are unfavoured.
- The production of CH_4 reaches an intermediate maximum for those nitriles where the C–C activation step involves an allylic C–C bond; the process decreases in importance when the more favoured remote functionalization becomes possible.

In the metastable ion spectra of $R_2CHCN/Fe^{\oplus}$ complexes with sufficiently long alkyl residues ($R \geq C_5H_{11}$), in addition to the loss of H_2 and alkenes («remote functionalization»), one observes low-intensity signals which are formally due to loss of an alkane. Loss of C_nH_{2n+2} has also been observed for the longer linear aliphatic nitriles, but only upon collisional activation[9a]. A closer inspection revealed, however, that these products only seemingly correspond to the loss of authentic alkane molecules; actually, they correspond to the loss of H_2 followed by elimination of C_nH_{2n}[9a]. This process is observed for sufficiently long chains where loss of H_2 from internal methylene groups results in the formation of an unsaturated nitrile that reacts further via allylic insertion by loss of an alkene. Is the *unimolecular* generation of C_nH_{2n+2} from secondary nitrile/$Fe^{\oplus}$ complexes also due to an identical mechanism? To give the answer in advance, it is not! Labeling experiments and MS/MS/MS studies enabled us to show[15a,22] that:

(*i*) while loss of «C_nH_{2n+2}» for secondary nitriles also corresponds to a combined loss of C_nH_{2n} and H_2, the hydrogen molecule and the alkene originate from *different* alkyl chains!

(*ii*) Loss of the alkene precedes the loss of H_2 in these systems, and not *vice versa*.

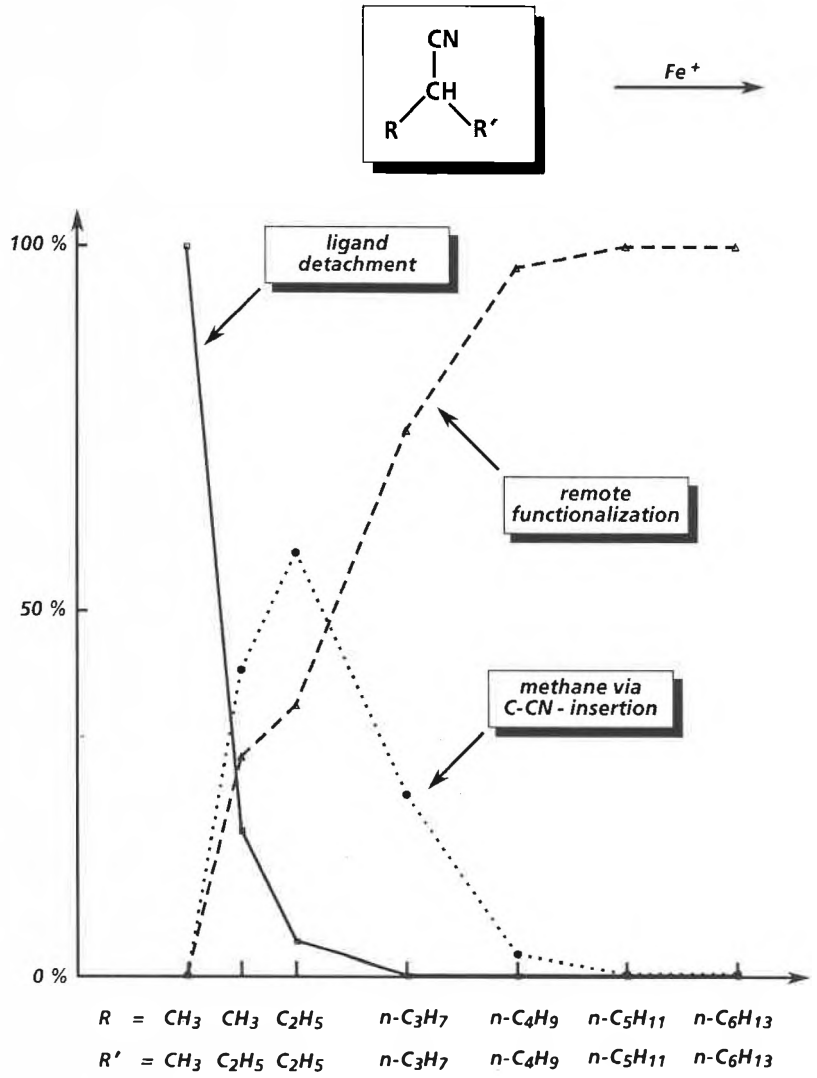
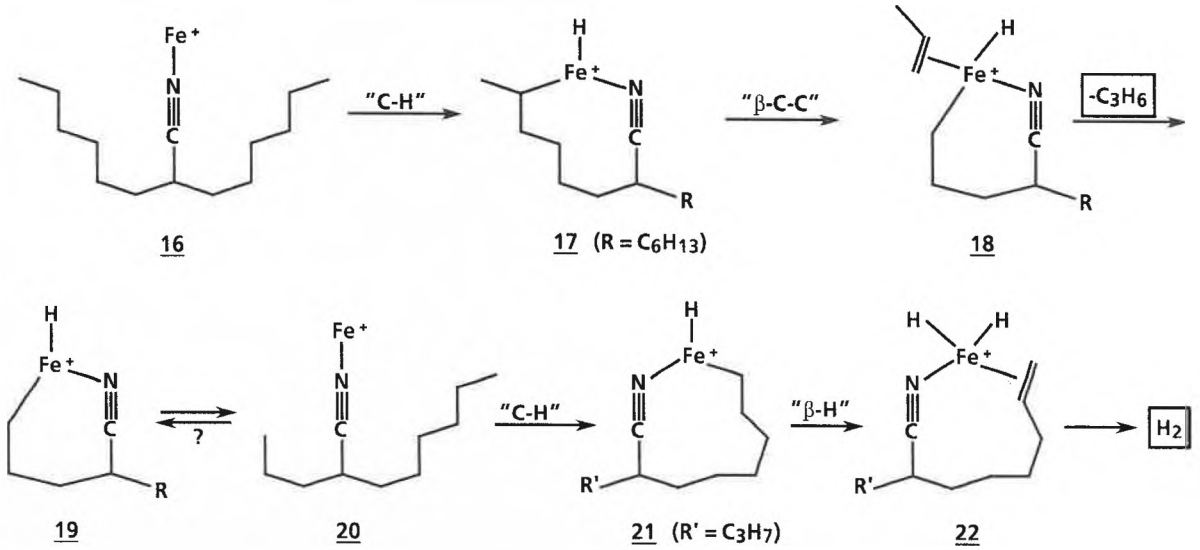


Fig. 1. Effects of alkyl chain-length variation on three types of reactions of secondary nitriles with bare $Fe^{\oplus}$ (cf. text).

An example for this «double remote functionalization» is given in Scheme 4 for the loss of «C_3H_8» from $(C_6H_{13})_2CHCN/Fe^{\oplus}$. The fact that an «anchored» transition-metal ion is capable of *successively activating different sites of a flexible molecule* has no precedent in either gas-phase or solution chemistry[23]. Quite recently[15] we came across a second example. In the reactions of aliphatic ketones RC(O)R, being

Scheme 4



structurally quite close to secondary nitriles RCH(CN)R, with bare $Fe^{\oplus}$ we also observed loss of first an alkene, followed by loss of a hydrogen molecule from the *other* alkyl chain.

5. Tertiary Nitriles

A markedly different chemistry is encountered if the reactions of *tert*-butyl cyanide (**23**), the first example of a tertiary nitrile, with $Fe^{\oplus}$ are studied. Except for a weak signal due to loss of methane that only appears in the metastable ion spectrum but not in FTICR experiments, two completely «new» products are formed[24]. These are a complex of $Fe^{\oplus}$ with {H,C,N} and $[FeC_4H_8]^{\oplus}$ by loss of {H,CN}; the two products are obviously related to each other in that they arise from a common intermediate of the general structure $[(H,CN)Fe^{\oplus}(C_4H_8)]$.

The two reaction products suggest almost automatically themselves to be explained by the insertion/β-hydrogen-shift mechanism, formulated more than 10 years ago by *Allison* and *Ridge* for substrates others than nitriles[25]. If one applies this mechanism to the reactions of **23**-$Fe^{\oplus}$ it would commence with an insertion of the metal ion into the C–CN bond (Scheme 5, **23**-$Fe^{\oplus}$ → **24**), followed by a β-hydrogen shift (**24** → **25**). Rearrangement then leads to the bi-ligated complex **26** which looses its two ligands according to their relative binding energies with respect to the metal ion. Although this mechanism could in principle explain the loss of {H,CN} and the formation of $[Fe\{H,C,N\}]^{\oplus}$, further experiments reveal that it does *not* apply in the present case.

High-energy collisional activation of the $[Fe\{H,C,N\}]^{\oplus}$ ions shows that these ions do *not* possess the structure **27**; rather, they are complexes of hydrogen cyanide with the metal ion, viz. **31**. Distinction between **27** and **31** is possible because both isomers can be independently generated in starting from either aliphatic isocyanides (→ **27**) or tertiary nitriles (→ **31**), respectively[26]. Furthermore, the reactions of $Cu^{\oplus}$ with 2-methylbutanenitrile (**10**)[6] and of $Fe^{\oplus}$ with 2,2-dimethylbutanenitrile[22] also give rise to HCN-$M^{\oplus}$ ions (M = Fe, Cu) and loss of {H,CN}. As in these two substrates the hydrogen atoms are no longer equivalent, labeling reveals that *not only* specifically the β-hydrogen atoms, but *all* positions of the alkyl part contribute to the hydrogen-transfer step, albeit in different amounts. These results were interpreted in terms of an ion/dipole mechanism. Complexation of the metal ion to the nitrogen atom of the cyanide function induces cleavage of the C–CN bond and gives rise to the intermediate ion/dipole complex **29**[27]. The incipient carbenium ion now serves as an intramolecular protonating reagent for the CNM-dipole; this leads to the bi-ligated complex **30** which eventually dissociates reflecting the binding energies of its ligands. As ion/dipole complexes in the gas phase are known to be quite long-lived[28], facile hydrogen rearrangements in the carbenium-ion-like part can take place which explains the observed partial H/D scrambling.

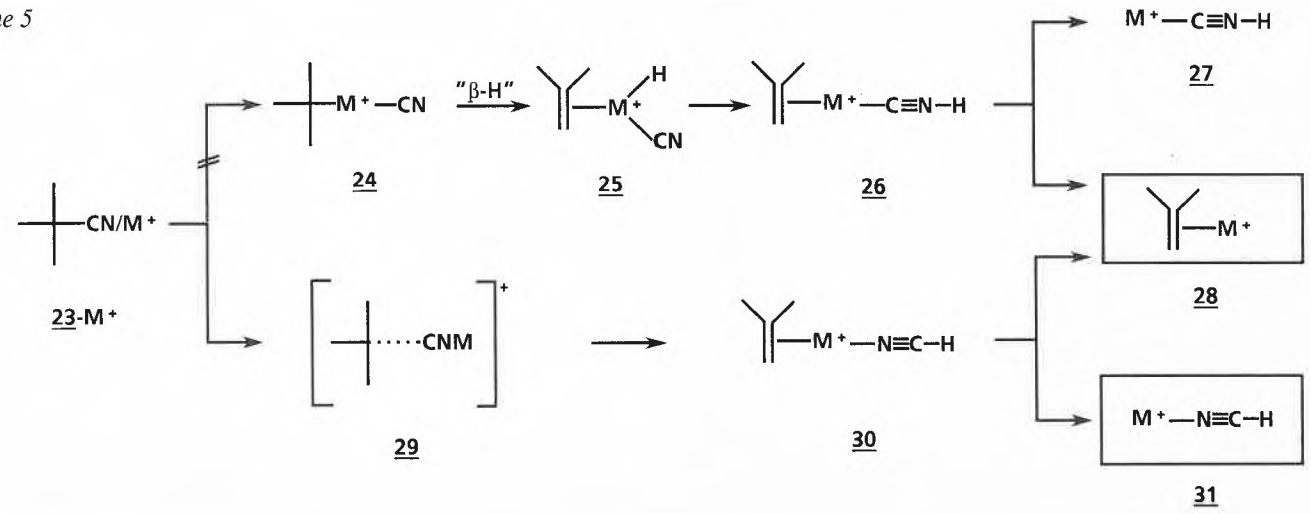
A comparison of the branching ratios for competitive losses of {H,CN} and alkenes from **26** versus **30**, generated from isocyanides and tertiary nitriles, respectively, also supports the ion/dipole mechanism[24]. Starting from *tert*-$C_4H_9CN/Fe^{\oplus}$ (**23**-$Fe^{\oplus}$), the branching ratio reflects the presence of a hydrogen cyanide ligand that is a relatively weaker bound ligand than is hydrogen isocyanide in **27**[29]; it is observed that the ratio for the ion abundance **[28]**/**[31]** is significantly larger for **30** compared with **[28]**/**[27]** from the independently generated **26**. Moreover, the result that it is the degree of substitution at the α-carbon atom, which determines whether $Fe^{\oplus}$ reacts with a given nitrile via the ion/dipole mechanism is a clear indication that the strength of the C–CN bond is a vital factor. With *secondary* nitriles, $Fe^{\oplus}$ is unable to react via this mechanism; a tertiary nitrile is required to induce the cleavage. On the other hand, $Cu^{\oplus}$, which is known to be a much stronger Lewis acid than $Fe^{\oplus}$, is able to react already with secondary nitriles under formation of HCN–$Cu^{\oplus}$ and {H,CN}.

6. How Do Different Transition-Metal Ions Affect the Reactions of Nitriles?

As alreadys mentioned above, different metal ions afforded slightly different products with linear nitriles; a much more dramatic effect is noted for secondary and tertiary nitriles. The totally different products that resulted from the rections of $Fe^{\oplus}$ and $Cu^{\oplus}$ with 2-methylbutanenitrile (**10**) caused us to use this compound as a model substance for a comparative study of most of the first d-row transition-metal ions. While for $Fe^{\oplus}$ the dominant reaction corresponds to the generation of methane according to Scheme 3 and a slightly smaller amount of remote functionalization (Scheme 1), for $Cu^{\oplus}$ only the two products of the ion/dipole mechanism (Scheme 5) were observed. It was gratifying to see that ions of the two elements in-between, i.e. $Co^{\oplus}$ and $Ni^{\oplus}$, nicely fit into the picture as a gradual *switching between the three mechanisms* could be noted[6]. For $Co^{\oplus}$, products due to all three mechanisms were present, and for $Ni^{\oplus}$ remote functionalization and ion/dipole mechanism applied. The relative amount by which each mechanism contributes to the formation of products can be seen for the four metal ions, $M^{\oplus} = Fe^{\oplus}$, $Co^{\oplus}$, $Ni^{\oplus}$, and $Cu^{\oplus}$, in Fig. 2. While for $Fe^{\oplus}$ the «allylic mechanism», i.e. loss of CH_4 and the CH_3 radical via insertion into the newly formed allylic bond, is the most prominent one, it sharply drops for $Co^{\oplus}$ and is already absent for $Ni^{\oplus}$. In contrast, the ion/dipole mechanism, that is not observed for $Fe^{\oplus}$ and secondary nitriles, continuously increases in importance in going over from $Fe^{\oplus}$ to $Cu^{\oplus}$, where it even represents the only mechanism operative. Remote functionalization, already second-most important for $Fe^{\oplus}$, reaches a maximum for $Co^{\oplus}$, slightly drops for $Ni^{\oplus}$, and disappears for $Cu^{\oplus}$.

For other first-row metal ions a different behaviour was noted[6]. «Early» transition-

Scheme 5



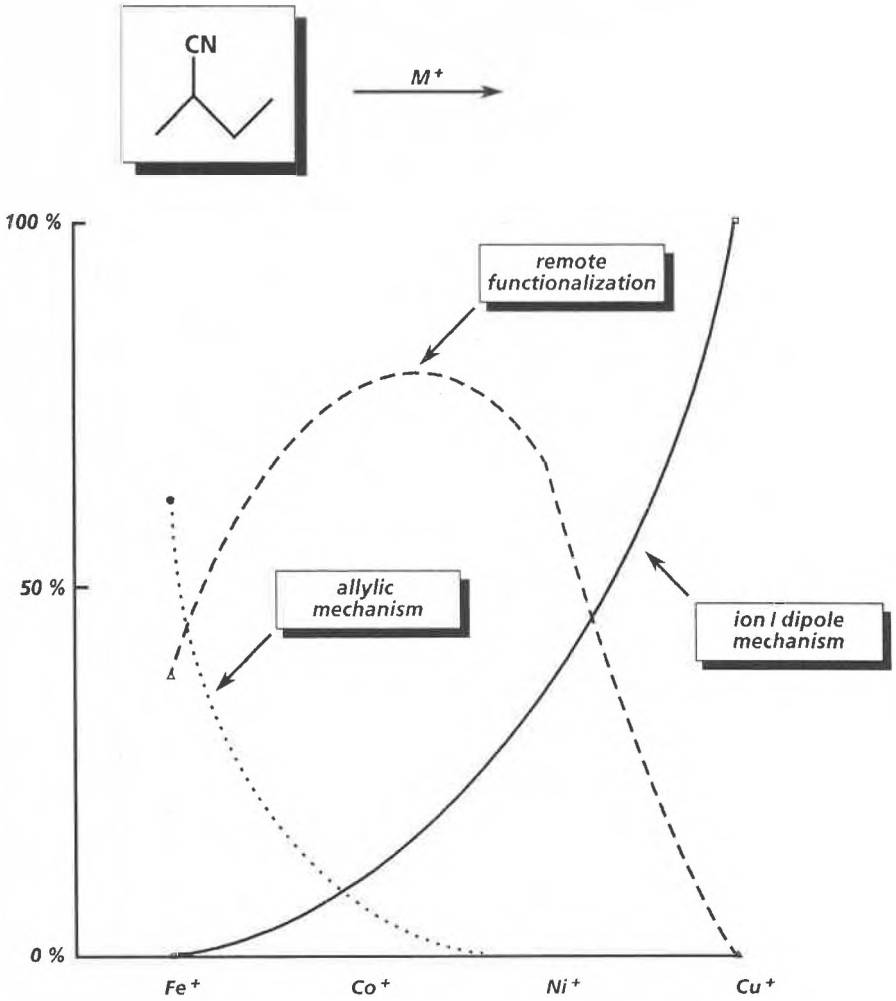


Fig. 2. Effects of different transition-metal ions on the relative contribution of different types of reactive mechanisms operative in $CH_3CH(CN)C_2H_5/M^{\oplus}$ complexes (M = Fe, Co, Ni, Cu).

metal ions like $Ti^{\oplus}$ and $V^{\oplus}$ do not activate C–C bonds; rather they almost exclusively react via C–H activation. For example, losses of H_2, $2H_2$, and H_2 together with other neutrals are observed in the reactions of **10**. Labeling studies reveal the operation of several competing processes that are in no obvious manner related to the ones already discussed[6]. The strong tendency for dehydrogenations induced by $Ti^{\oplus}$ and $V^{\oplus}$ is completely in line with results from other groups on different substrates[30].

$Cr^{\oplus}$ is totally unreactive with **10**; under FTICR conditions only adduct formation ($[Cr(C_4H_9CN)_x]^{\oplus}$; x = 1, 2) is observed[6]. Low-energy collisional activation of **10**-$Cr^{\oplus}$ in the FTICR as well as metastable ion dissociations of this complex only result in $Cr^{\oplus}$, i.e. ligand detachment. This inability of $Cr^{\oplus}$ towards CH/CC-activation[12b] with a variety of substrates has been observed quite often[30a,c,d,31] and is usually attributed to the half-filled d-shell of this ion in its ground state. One can, however, force $Cr^{\oplus}$ also to reactions by providing sufficient internal energy; encounter complexes of ligands with a high binding energy to the metal ion are able to react. The gas-phase chemistry of 4-octyne represents a case in point in that reactivity has been observed for $Cr^{\oplus}$[16b, 32]. *tert*-C_4H_9CN (**23**) also reacts with $Cr^{\oplus}$ and the two products of the ion/dipole mechanism are observed[33]; thus the energy gained by the complexation of $Cr^{\oplus}$ is sufficient to cleave the weak *t*-C–CN bond via Scheme 5, while, analogous to $Fe^{\oplus}$, secondary nitriles cannot react by this or other mechanisms.

For $Zn^{\oplus}$, adduct formation with **10** is the dominant pathway; in addition, only small amounts of products due to charge-transfer reactions[34] and the ion/dipole mechanism are observed[6].

7. Conclusions and Outlook

We have demonstrated that by systematically modifying a substrate, a variety of different gas-phase processes can be induced by bare transition-metal ions. By using linear nitriles and $Fe^{\oplus}$, specific activation of remote C–H and C–C bonds is observed; the usage of $Co^{\oplus}$ or $Ni^{\oplus}$ enables one to vary the ring size to a certain degree. Secondary nitriles can be activated by, depending on the chain lengths, various combinations of methane generation via initial insertion into the C–CN bond and remote functionalization of C–C bonds. Small tertiary nitriles react preferentially via the ion/dipole mechanism; however, increasing the chain length affords a combination of all three mechanisms (cf. 2,2-dimethylbutanenitrile/$Fe^{\oplus}$ [22]), and, as new studies indicate, it is even possible to trade off ion/dipole against remote functionalization[33]. By changing the metal ion the chemistry can be influenced very strongly indeed. Using «early» transition-metal ions results in preferential activation of C–H bonds while with the group 8–11 metal ions a switching between all three mechanisms is possible (Fig. 2). Steric effects can make a nitrile more or less reactive (ligand detachment vs. activation, Fig. 1), and can in part influence the kind of mechanism that is operative.

It can be safely proposed that further controlled variation of the experimental conditions of the type described in this review will greatly enhance our understanding of inherent transition-metal properties. Thus, it seems feasible that in a not too distant future chemists will be in a position to reliably predict the course of gas-phase organometallic chemistry. No doubt that quite distinct areas will benefit from the progress made in this seemingly narrow field of chemistry.

Received: July 12, 1989 [FR 68]

[1] Selected references: a) G.W. Parshall, *Catalysis 1* (1977) 335; b) E.L. Muetterties, *Chem. Soc. Rev. 11* (1982) 283; c) A.E. Shilov: *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, D. Reidel, Dordrecht (1984); d) R.G. Bergman, *Science 223* (1984) 902; e) R.H. Crabtree, *Chem. Rev. 85* (1985) 245; f) J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta 68* (1985) 1461; g) M.L.H. Green, D. O'Hare, *Pure Appl. Chem. 57* (1985) 1897; h) D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin, T. Fillebeen-Khan, Y. Gault, R. Holmes-Smith, L. Yingrui, J. Zakrzewski, in J. Streith, H. Prinzbach, G. Schill (Ed.): *Organic Synthesis*, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1985), p. 25; i) M. Ephritikhine, *Nouv. J. Chim. 10* (1986) 9; j) J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton, R.G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA (1987); k) L. Dahlenburg, *Nachr. Chem. Tech. Lab. 36* (1988) 899; l) A. de Meijere, H. tom Dieck (Ed.): *Organometallics in Organic Synthesis: Aspects of a Modern Interdisciplinary Field*, Springer, Heidelberg (1988); m) J.M. Brown, *Chem. Br. 25* (1989) 276; n) K.A. Jørgensen, *Chem. Rev. 89* (1989) 431.

[2] a) J. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11* (1972) 653; b) J. Müller: *The Organic Chemistry of Iron*, Vol. *1*, Academic Press, New York (1978), p. 145; c) J.L. Beauchamp, A.E. Stevens, R.R. Corderman, *Pure Appl. Chem. 51* (1979) 967; d) B.S. Freiser, *Talanta 32* (1985) 697; e) J. Allison, *Prog. Inorg. Chem. 34* (1986) 627; f) P.B. Armentrout, in P. Ausloos, S.G. Lias (Ed.): *Structure/Reactivity and Thermochemistry of Ions*, D. Reidel, Dordrecht (1987) No. 193; p. 97; g) D.P. Ridge, *ibid.* (1987) No. 193, p. 165; h) D.H. Russell: *Gas-Phase Inorganic Chemistry*, Plenum, New York (1989); i) R.R. Squires, *Chem. Rev. 87* (1987) 623; j) J.L. Beauchamp, in R.E. Suslick (Ed.): *High-Energy Processes in Organometallic Chemistry*, ACS Symp. Ser. *333* (1987); k) S.W. Buckner, B.S. Freiser, *Polyhedron 7* (1988) 1583; l) P.B. Armentrout, R. Georgiadis, *ibid. 7* (1988) 1573; m) P.B. Armentrout, J.L. Beauchamp, *Acc. Chem. Res. 22* (1989) 315; n) B.S. Freiser, *Anal. Chim. Acta 178* (1985) 137; o) B.S. Freiser, *Chemtracts – Anal. Phys. Chem. 1* (1989) 65.

[3] For earlier reviews on other aspects, see: a) G. Czekay, T. Drewello, K. Eller, C.B. Lebrilla, T. Prüsse, C. Schulze, N. Steinrück, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz, in H. Werner, G. Erker (Ed.): *Organometallics in Organic Synthesis 2.*

Springer, Heidelberg (1989), p. 203; b) H. Schwarz, *Acc. Chem. Res. 22* (1989) 282.
[4] For a description, see: a) T. Weiske, Ph. D. Thesis, Technische Universität Berlin, D83 (1985); b) J. K. Terlouw, T. Weiske, H. Schwarz, J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom. 21* (1986) 665.
[5] K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 93* (1989) 243.
[6] K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
[7] C. B. Lebrilla, C. Schulze, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc. 109* (1987) 98.
[8] a) R. Breslow, *Chem. Soc. Rev. 1* (1972) 553; b) *Acc. Chem. Res. 13* (1980) 170; c) R. Breslow, A. Adams, T. Guo, J. Hunger, *Lect. Heterocycl. Chem. 9* (1987) 43; d) For an industrial application of this concept, see: U. Kerb, M. Stahnke, P. E. Schulze, R. Wiechert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20* (1981) 88.
[9] a) C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc. 109* (1987) 5639; b) *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 79* (1987) 287; c) T. Drewello, K. Eckart, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, *ibid. 76* (1987) R1.
[10] C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *Organometallics 6* (1987) 2450.
[11] R. M. Stepnowski, J. Allison, *Organometallics 7* (1988) 2097.
[12] a) K. Eller, C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc. 110* (1988) 3068; b) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Ber.*, in press.
[13] a) S. Karrass, K. Eller, C. Schulze, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 607; b) S. Karrass, T. Prüsse, K. Eller, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc. 111* (1989) 9018; c) S. Karrass, H. Schwarz, *Organometallics*, in press.
[14] T. Prüsse, H. Schwarz, *Organometallics 8* (1989) 2856.
[15] a) G. Czekay, K. Eller, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 1277; b) D. Schröder, H. Schwarz, *Chimia 43* (1989) 317; c) D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
[16] a) C. Schulze, H. Schwarz, D. A. Peake, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc. 109* (1987) 2368; b) C. Schulze, H. Schwarz, *Chimia 41* (1987) 29; c) *J. Am. Chem. Soc. 110* (1988) 67; d) C. Schulze, T. Weiske, H. Schwarz, *Organometallics 7* (1988) 898.
[17] N. Steinrück, H. Schwarz, *Organometallics 8* (1989) 759.
[18] a) B. S. Larsen, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc. 106* (1984) 1912; b) D. A. Peake, M. L. Gross, D. P. Ridge, *ibid. 106* (1984) 4307; c) D. A. Peake, M. L. Gross, *Anal. Chem. 57* (1985) 115; d) D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc. 105* (1983) 7484.
[19] T. Prüsse, T. Drewello, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc. 111* (1989) 2857.
[20] T. Prüsse, C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc. 110* (1988) 5986.
[21] G. Czekay, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc. 111* (1989) 4561.
[22] G. Czekay, T. Drewello, K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *Organometallics 8* (1989) 2439.
[23] Only recently, an example for double remote functionalization of a *rigid* molecule in the condensed phase has been reported: R. Batra, R. Breslow, *Tetrahedron Lett. 30* (1989) 535.
[24] K. Eller, H. Schwarz, *Organometallics 8* (1989) 1820.
[25] a) J. Allison, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc. 98* (1976) 7445; b) J. Allison, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc. 101* (1979) 4998.
[26] A detailed discussion and the CA spectra can be found in: K. Eller, D. Sülzle, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett. 154* (1989) 443, for the related case of the $[Cu\{H,CN\}]^{\oplus/0}$ isomers. The CA spectra for $[Fe\{H,CN\}]^{\oplus}$ are, except for the mass shift ($^{65}Cu^{\oplus} \rightarrow {}^{56}Fe^{\oplus}$), virtually identical.
[27] There is considerable precedent for ion/(induced) dipole complexes as intermediates in unimolecular reactions of gaseous cations. For pertinent reviews, see: a) T. H. Morton, *Tetrahedron 38* (1982) 3195; b) D. J. McAdoo, *Mass Spectrom. Rev. 7* (1988) 363; c) N. Heinrich, H. Schwarz, in J. P. Maier (Ed.): *Ion and Cluster Ion Spectroscopy and Structure*, Elsevier, Amsterdam (1989), p. 329; d) N. Heinrich, F. Louage, C. Lifshitz, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc. 110* (1988) 8183; e) For criteria of their intermediacy, see: S. Hammerum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1988) 858.
[28] a) P. Longevialle, R. Botter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1980) 823; b) *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 47* (1983) 179; c) *Org. Mass Spectrom. 18* (1983) 1.
[29] Due to intensity reasons we were unable to further support the mechanism by performing the appropriate CIDI experiment to establish the identity of the produced neutral [a) P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. K. Terlouw, *Chem. Phys. Lett. 102* (1983) 2]. We are aware, however, that loss of HNC is at least 10 kcal mol^{-1} more unfavourable than loss of HCN [b) G. Frenking, H. Schwarz, *Naturwissenschaften 69* (1982) 446; c) W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, *ibid. 71* (1984) 473].
[30] a) R. Tonkyn, M. Ronan, J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem. 92* (1988) 92; b) R. Tonkyn, J. C. Weisshaar, *ibid. 90* (1986) 2305; c) H. Mestdagh, N. Morin, C. Rolando, *Tetrahedron Lett. 27* (1986) 33; d) D. A. Peake, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc. 109* (1987) 600; e) N. Aristov, P. B. Armentrout, *ibid. 108* (1986) 1806; f) G. D. Byrd, R. C. Burnier, B. S. Freiser, *ibid. 104* (1982) 3565; g) M. A. Tolbert, J. L. Beauchamp, *ibid. 108* (1986) 7509; h) J. Allison, R. B. Freas, D. P. Ridge, *ibid. 101* (1979) 1332; i) L. Sanders, S. D. Hanton, J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem. 91* (1987) 5145; j) T. C. Jackson, T. J. Carlin, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc. 108* (1986) 1120; k) S. D. Hanton, L. Sanders, J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem. 93* (1989) 1963; l) J. Allison, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc. 99* (1977) 35; m) L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 94* (1989) 149.
[31] a) R. B. Freas, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc. 102* (1980) 7129; b) L. F. Halle, P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Organometallics 1* (1982) 963; c) L. F. Halle, P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc. 103* (1981) 962; d) P. B. Armentrout, L. F. Halle, J. L. Beauchamp, *ibid. 103* (1981) 6501; e) J. B. Schilling, J. L. Beauchamp, *Organometallics 7* (1988) 194; f) R. Georgiadis, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 89* (1989) 277.
[32] C. Schulze, H. Schwarz, *Chimia 42* (1988) 297.
[33] K. Eller, H. Schwarz, unpublished results.
[34] Charge transfer from $Zn^{\oplus}$ to organic substrates has been observed before: a) Ref. [30d]; b) R. Georgiadis, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc. 108* (1986) 2119.

Chimia 43 (1989) 377–379
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Very Lipophilic $Ca^{2\oplus}$-Selective Ionophore for Chemical Sensors of High Lifetime**

Peter Gehrig, Bruno Rusterholz, and Wilhelm Simon*

Abstract: Ionophores based on 3-oxapentane-1,5-diamide derivatives with water/1-*n*-octanol partition coefficients up to 10^{22} were synthesized. They have sufficient lipophilicity to be used in solvent polymeric membranes for optodes, ISFET's, and ion-selective electrodes with a lifetime from 600 to $4 \cdot 10^6$ hours even in permanent contact with whole blood or undiluted blood serum. Selectivities of $Ca^{2\oplus}$ over $Mg^{2\oplus}$, $Na^{\oplus}$ and $K^{\oplus}$ of $10^{4.2}$, 10^6 and 10^8, respectively, were obtained.

Only very recently it has been realized[1] that chemical sensors such as optodes[2] and ion-selective field effect transistors (ISFET's)[3] based on ionophore-doped solvent polymeric membranes require membrane components of extremely high lipophilicity to achieve an analytically relevant lifetime. To confine ionophores over an adequate period of time to such liquid membrane phases, water/1-*n*-octanol partition coefficients[4] of more than 10^{15} are necessary for an application in typical ISFET's or optodes in contact with whole blood or undiluted blood serum[1,2]. Since no such ion carriers exhibiting relevant selectivities have been known, we designed suitable representatives. Here we report on the synthesis of a lipophilic $Ca^{2\oplus}$-selective ionophore and on the electromotive behaviour of membranes based on it.

Experimental

Reagents:
For all experiments, doubly quartz distilled water and chemicals of *puriss.* or *p.a.* grade were used.

Lipophilicity Determinations:
The lipophilicities of the ionophores were determined by thin layer chromatography (TLC) on reversed phase silica plates according to the procedure described previously[5]. The P_{TLC} values obtained by this method are closely related to water/1-*n*-octanol partition coefficients.

Electromotive Force Measurements:
The membrane preparation and measuring technique are described in detail elsewhere[5]. Membrane

* *Correspondence:* Prof. Dr. W. Simon
Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16
CH-8092 Zürich

** *Acknowledgement:* This work was partly supported by the Swiss National Science Foundation and by Ciba-Corning Diagnostics Corp.

composition: 1 wt% ligand, 64–66 wt% *o*-nitrophenyl octyl ether (*o*-NPOE; puriss. p.a., Fluka AG, Buchs, Switzerland) and 33 wt% poly(vinyl chloride) (PVC high molecular; purum p.a., Fluka). As lipophilic anionic sites, potassium tetrakis(*p*-chlorophenyl)borate (KTpClPB; purum p.a., Fluka) was added in a ratio of 46 mol% relative to the ligand. The membrane thickness was about 0.2 mm.

The electromotive force (E) measurements were taken at 21 ± 1 °C on cells of the type Hg; Hg_2Cl_2, KCl (sat.)/3 M KCl/sample//membrane//10^{-2} M $CaCl_2$, AgCl; Ag. The external half-cell was a free flowing free diffusion liquid-junction calomel reference electrode[6]. The solvent polymeric membranes were mounted in electrode bodies Philips IS-561 (N.V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland). The measured E values were corrected for changes in the liquid-junction potential using the Henderson formalism[7]. The activity coefficients used are described in detail in Ref.[8].

Selectivity Determinations:

Separate Solution Method (SSM): The selectivity coefficients, log K^{Pot}_{CaM}, were determined in 10^{-1} M unbuffered metal chloride solutions.

Fixed Interference Method (FIM): The selectivity factor, log K^{Pot}_{CaK}, was evaluated from the electrode response function for the primary ion determined in solutions with a fixed concentration of the interfering ion. The solutions were buffered with pH buffers and $Ca^{2\oplus}$ buffers and contained 125 mM $K^{\oplus}$ as background electrolyte. The preparation of the buffer solutions is described in Ref.[9].

Interference by Hydrogen Ions:

About 50 mL of a $CaCl_2$ solution of a given concentration (10^{-3}, 10^{-2}, or 10^{-1} M) was used for the measurements. By stepwise addition of small amounts of NaOH and HCl solutions, the pH was gradually changed to about 12 and 1, respectively. The E values were corrected for changes in the liquid-junction potential and in the activity due to the ionic strength.

Membrane Resistance:

Resistance measurements were carried out as described in Ref.[10], the membrane resistance R having a precision of $\Delta(\log R) < 0.2$.

Practical Response Time:

The electrodes were conditioned in 20 mL of 10^{-4} M $CaCl_2$ solution 1–2 min. Then 0.2 mL of 0.1 M $CaCl_2$ solution was added and a magnetic stirrer was turned on for approximately 2 s. E values were taken at 100 ms intervals.

Stability/Drift:

E stabilities and E drift were examined by use of a cell assembly in a thermostated beaker containing a 10^{-3} M $CaCl_2$ solution at 21 ± 1 °C. The total measuring time was 16 h.

Synthesis of the Ionophore N,N-dicyclohexyl-N',N'-dioctadecyl-3-oxapentane-1,5-diamide (ETH 5234):

3-Oxapentanoic acid-*N*,*N*-dicyclohexylamide: A solution of 3-oxapentanedioic acid anhydride (4.0 g, 31 mmol; Aldrich) and *N*,*N*-dicyclohexylamine (5.6 g, 31 mmol; Fluka, puriss. p.a.) in toluene (150 mL; Fluka, puriss. p.a.) was stirred at room temperature for 4 h and then at 100 °C for 2 h. The solvent was evaporated and the residue recrystallized from ethyl acetate/hexane 4:1 to yield the product (3.5 g, 11.8 mmol, 38%).

N,*N*-Dicyclohexyl-*N'*,*N'*-dioctadecyl-3-oxapentane-1,5-diamide: To a solution of 3-oxapentanoic acid-*N*,*N*-dicyclohexylamide (1.19 g, 4 mmol) in CH_2Cl_2 (80 mL; Fluka, puriss. p. a.), triethylamine (0.81 g, 8 mmol; Fluka, puriss. p.a.), bis(2-oxo-3-oxazolidinyl)phosphinic acid chloride (1.02 g, 4 mmol; Fluka, purum), and freshly recrystallized dioctadecylamine (2.09 g, 4 mmol; Fluka) were added at room temperature. After stirring for 16 h, the reaction mixture was washed with 100 mL saturated aqueous $NaHCO_3$ solution, the organic phase filtered and the solvent evaporated. The residue was purified by filtration through silica gel 60 (30 g, Fluka) with hexane/ethyl acetate 3:2 to yield ligand ETH 5234 (2.3 g, 2.87 mmol, 71.8%). – The ^{1}H-NMR, IR and mass spectra correspond to the constitution of the ionophore. Elemental analysis, calculated for $C_{52}H_{100}N_2O_3$ (801.3): C 77.94%, H 12.58%, N 3.50%; found: C 77.75%, H 12.54%, N 3.48%.

Scheme

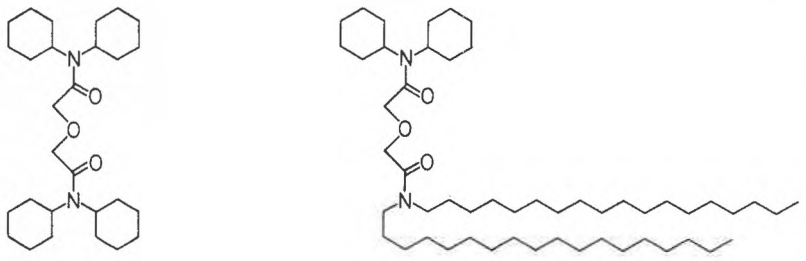


Table 1. Properties of $Ca^{2\oplus}$-selective ionophores.

	ETH 129	ETH 5234
Lipophilicity log P_{TLC}	7.5 ± 0.4	22.6 ± 3.7
Electric resistance of membranes [Ω]	$2.4 \cdot 10^5$	$5.2 \cdot 10^5$
Response time $t_{90\%}$ of membranes [s] (10^{-4} to 10^{-3} M $CaCl_2$)	1.1	1.2
Drift [μV/h]	≤ 60	≤ 20
Sensor detection limit log $a_{Ca2\oplus}$ at 0.125 M KCl ion background (see also Fig. 2)	−10.1	−9.7
Slope of electrode response [mV] ($10^{-8.5}$ to 10^{-1} M $Ca^{2\oplus}$); theoretical: 29.1 mV	29.0 ± 1.9	29.7 ± 1.7

Results and Discussion

Although the new ionophore ETH 5234 (see Scheme) is about 10^{15} times more lipophilic than the isolog ETH 129, it induces electromotive properties in membranes which are very similar (see Table 1). The almost identical and very high selectivities (see Fig. 1) are the major reason for the low detection limit, which is at about 10^{-10} M $Ca^{2\oplus}$ even at an ion background of 0.125 M $K^{\oplus}$ (Fig. 2, see also Ref.[11]). The optimal pH working range of the $Ca^{2\oplus}$ electrodes with ETH 5234 was evaluated by the fixed primary ion method (Fig. 3). The data, which have been corrected for changes in the liquid-junction potential

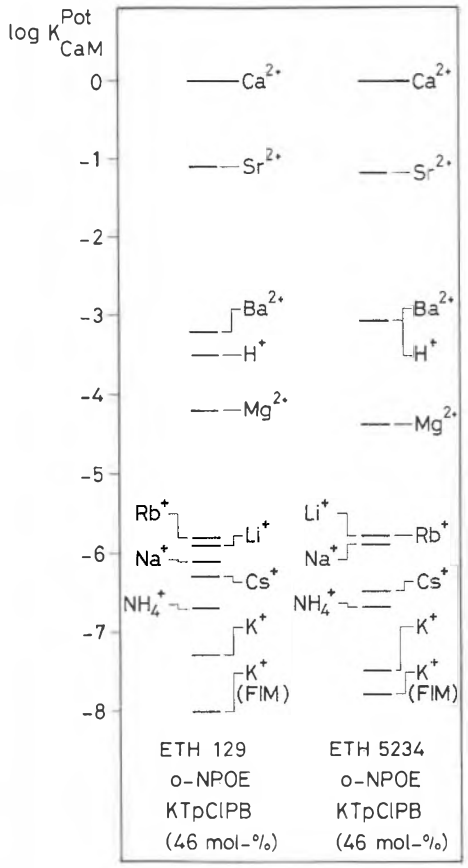


Fig. 1. Selectivity factors, log K^{Pot}_{CaM}, for solvent polymeric membranes with the carriers ETH 129 or ETH 5234, o-nitrophenyl octyl ether (o-NPOE) as membrane solvent, and incorporated lipophilic anionic sites [potassium tetrakis(p-chlorophenyl)borate (KTpClPB), mol-% given].

and the activity coefficients, clearly show that even in millimolar $Ca^{2\oplus}$ solutions no relevant $H^{\oplus}$ interference occurs at pH values of about 2.

The slowdown of the ion transfer between the sample solution and the membrane phase, which is often observed when ionophores with a given constitution of coordinating ligand atoms are replaced by more lipophilic isologues, is fortunately not observed here[12]. Because of the design features of the ionophore ETH 5234 with the lateral lipophilic units on only one amide nitrogen atom, such a behaviour could be expected[13,14]. The ion carrier is therefore suitable for realizing optodes and ISFET's of very long lifetime.

On the basis of such variables as the lipophilicity, the thickness of the membrane, and hydrodynamic conditions, theoretical models and calculations can be used to quantify the loss of membrane components into the sample[2,15]. The lifetime of sensors based on carrier ETH 5234 in permanent contact with whole blood or undiluted blood serum was estimated by such calculations. The resulting lifetime values for typical optodes, ISFET's and ion-selective electrodes are 600, $1.7 \cdot 10^5$ and $4 \cdot 10^6$ hours, respectively.

Received: November 1, 1989 [FC 179]

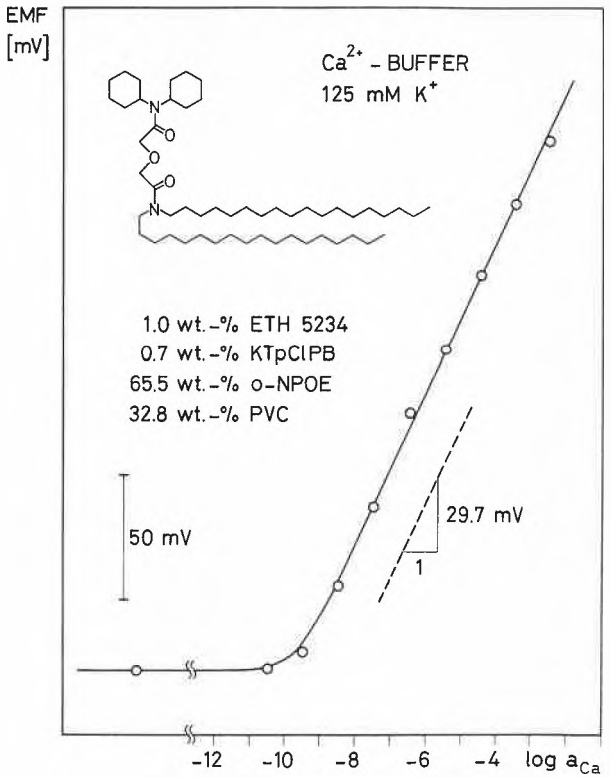


Fig. 2. Electrode response of membrane electrode cell assemblies based on the carrier ETH 5234 in $Ca^{2\oplus}$-buffered solutions containing 125 mM $K^{\oplus}$. The detection limit is at −9.7 log a units.

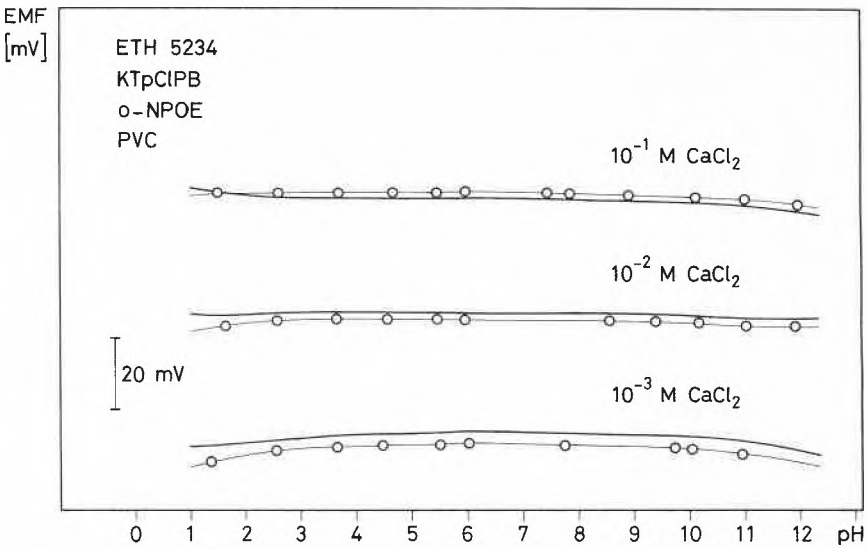


Fig. 3. Dependence of the electromotive force of the $Ca^{2\oplus}$ electrode cell assembly based on the carrier ETH 5234 on the pH of the sample solution for different $CaCl_2$ concentrations: points, experimental values (uncorrected); thick line, E response after corrections for changes in liquid-junction potentials and $Ca^{2\oplus}$ activity coefficients.

[1] U. Oesch, W. Simon, «Opportunities of Planar ISE Membrane Technology», in: *The 4th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '87)*, Institute of Electrical Engineers of Japan (1987), p. 755.
[2] O. Dinten, N. Chaniotakis, P. Gehrig, W. E. Morf, B. Rusterholz, U. Spichiger, W. Simon, publication in preparation.
[3] A. K. Convington, A. Sibbald, *Philos. Trans. R. Soc. London B316* (1987) 31.
[4] C. Hansch, A. Leo: *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, Wiley, New York (1979), p. 18.
[5] U. Oesch, Z. Brzózka, A. Xu, B. Rusterholz, G. Suter, H. V. Pham, D. H. Welti, D. Ammann, E. Pretsch, W. Simon, *Anal. Chem. 58* (1986) 2285.
[6] R. E. Dohner, D. Wegmann, W. E. Morf, W. Simon, *Anal. Chem. 58* (1986) 2585.
[7] P. C. Meier, D. Ammann, W. E. Morf, W. Simon, in J. Koryta (Ed.): *Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices*, Wiley, New York (1980), p. 13.
[8] P. C. Meier, *Anal. Chim. Acta 136* (1982) 363.
[9] D. Ammann, T. Bührer, U. Schefer, M. Müller, W. Simon, *Pflügers Arch, 409* (1987) 223.
[10] U. Oesch, W. Simon, *Anal. Chem. 52* (1980) 692.
[11] U. Schefer, D. Ammann, E. Pretsch, U. Oesch, W. Simon, *Anal. Chem. 58* (1986) 2282.
[12] R. Bissig, U. Oesch, E. Pretsch, W. E. Morf, W. Simon, *Helv. Chim. Acta 61* (1978) 1531.
[13] U. Oesch, D. Ammann, E. Pretsch, W. Simon, *Helv. Chim. Acta 62* (1979) 2073.
[14] P. Gehrig, W. E. Morf, E. Pretsch, W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, in press.
[15] U. Oesch, P. Anker, D. Ammann, W. Simon, in E. Pungor, I. Buzás (Ed.): *Ion-Selective Electrodes*, Akadémiai Kiadó, Budapest (1985), p. 81.

Chimia 43 (1989) 380–382
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Scyllitol-hexahexylether, erstes vollgesättigtes Discogen**

Klaus Praefcke*, Bernd Kohne, Werner Stephan und Peer Marquardt

Abstract: Numerous inositol ethers have been synthesized. Among them is the hexahexyl ether (**6**) of syclitol, the first fully saturated discotic liquid crystal. This hexa*ether* **6** exhibits a stable D_{ho} mesophase range of > 72 K. In comparison of **6** with the hexa*ester* **7** of scyllitol, the importance of electronic interactions to the stability of the discophase is discussed briefly.

Hexaester aus natürlich vorkommendem *scyllo*-Inositol[1,2] (Scyllitol) und aliphatischen Carbonsäuren sind die ersten und bisher einzigen thermotrop discotischen Flüssigkristalle mit alicyclischem «Kern» (Cyclohexan)[3], die im Vergleich zu Discogenen mit sogar grösserem, aromatischem «Kern» (z.B. Triphenylen[4]) weitaus breitere Bereiche thermodynamisch stabiler Mesophasen[3b] aufweisen.

Da Bildung, Art/Ordnung und Stabilität des flüssigkristallinen Zustandes von Faktoren beeinflusst werden, die sich aus einer günstigen Kombination von Molekülform mit Art, Grösse und Orientierung der zwischenmolekularen elektronischen und sterischen Wechselwirkungen ergeben, sollte der Vergleich eines dieser Ester (**7**) mit einem Hexaalkylether (**6**) dieser im Molekül-«Kern» gesättigten Scyllitol-Derivate vor allem den Einfluss von π-Elektronen in Carboxygruppen auf die Molekülaggregation in ihrer Discophase erkennen lassen[5].

Wie bereits in einer früheren Mitteilung angekündigt[3c], haben wir deshalb den ersten aliphatischen Hexaether (**6**) des Scyllitols synthetisiert. Zwar waren uns sowohl vom Scyllitol als auch vom Thio- und Selenoscyllitol bereits Perether – mehrere Multibenzylether[6,7], davon zwei Thioalkyl-Derivate[6] mit *monotrop* bzw. Scyllitol-Verbindungen[8] mit *enantiotrop* discotisch-flüssig-kristallinen Eigenschaften – bekannt, die jedoch aus geometrischen und elektronischen Gründen für den beabsichtigten Vergleich ausscheiden. Hingegen ist der Hexaether **6** der erste π-elektronenfreie und somit *vollgesättigte* alicyclische, discotische Flüssigkristall covalenter Struktur[9]. Die Seitenketten des Ethers **6** und des Esters **7** sind nahezu gleich lang (OC_6), auch die Raumerfüllungen[3b] beider Verbindungen unterscheiden sich nur wenig.

Die für **7** nachgewiesene D_{ho}-Phase[3c,d] liegt nach analogen Röntgen-Strukturuntersuchungen auch im Falle von **6** vor: Bei 22°C betragen hier die intra- und intercolumnaren Abstände zwischen zwei Molekülen 4.55 Å bzw. 17.73 Å; sein spezifisches Volumen beträgt 1.1 cm^3/g. Wie unsere polarisationsmikroskopischen Studien gezeigt haben, sind beide Scyllitol-Derivate **6** und **7** in ihren D_{ho}-Phasen auch tatsächlich mischbar.

Gegenüber **7** hat der Hexaether **6** jedoch einen etwa nur halb so breiten D_{ho}-Mesophasenbereich, der zudem 50 K tiefer beginnt (vgl. Tabelle 1). Auch die Phasenumwandlungsthalpien von **6** und **7** (Tabelle 1) unterscheiden sich signifikant: Die Klärenthalpie von **6** beträgt nur 7% des Gesamtwertes, die von **7** aber 30% bei ca. 109 K höherer Umwandlungstemperatur $D_{ho} \rightarrow I$, woraus folgt, dass der Zusammenhalt der Moleküle des Hexaethers **6** in seiner D_{ho}-Phase wesentlich geringer ist als beim Hexaester **7**. Ein in der Tendenz ähnlicher, wenngleich nicht ganz so starker Unterschied wurde bei discotisch-flüssigkristallinen Hexaethern und Hexaestern mit Triphenylen als Mesogen-«Kern» beobachtet[4].

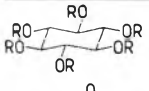
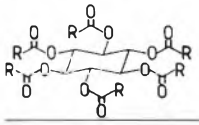
Die Synthese des Hexaethers **6** ist uns nicht durch direkte Veretherung von Scyllitol[2] mit Hexylbromid, sondern erst über sieben Stufen nach Schema 1 gelungen. Hierbei erfolgte die Umwandlung des *myo*-Inositol-Pentaethers **3** über dessen Methansulfonsäureester mit Kaliumsuperoxid[7] in den *scyllo*-Inositol-Pentaether **4**, der sich nun leicht mit Hexylbromid zu **6** umsetzen liess.

Der zu **6** isomere neue Hexaether **2** des *myo*-Inositols (**1**) wurde ebenfalls synthetisiert, auch der Pentaether **5** der *myo*-Inosose durch Oxidation des Pentaethers **3** des *myo*-Inositols. Im Unterschied zum *scyllo*-Inositol-Hexaether **6** ist erwartungsgemäss keiner der anderen Hexylether **2**, **3**, **5** und der Methansulfonsäureester von **3** thermotrop flüssigkristallin. Die Verbindungen **2**, **3** und der Methansulfonsäureester von **3** haben *axiale* Gruppen, die – wie von anderen Beispielen bekannt[10] – die Bildung discotischer Mesophasen verhindern[11]. Dem Inosose-Derivat **5** fehlt zur Bildung flüssigkristalliner Phasen eine sechste geeignete äquatoriale Seitenkette[3b,12].

Anders ist es beim Pentaether **4** mit einer äquatorialen (e) OH-Gruppe, der nach polarisationsmikroskopischen Beobachtungen bei relativ sehr tiefen Temperaturen (Schmelzpunkt −4.2°C) *monotrop* discotisch-flüssigkristallin ist (vgl. hiermit das *enantiotrop* discogene Verhalten eines Thiols, des Penta-*O*-acetyl-thioscyllitols[12].

Die aus Tabelle 1 ersichtliche Abnahme der Mesogenität vom Ester **7** zum Ether **6** hat uns veranlasst, auch einen *gesättigten discotischen Kohlenwasserstoff* analoger Stereochemie und mit Cyclohexan als Molekül-«Kern» zu synthetisieren[13], um aus dem Vergleich seines Schmelzverhaltens mit dem des Ethers **6** auf die Bedeutung der *nichtbindenden Elektronen* in **6** für die Bildung einer discotischen Mesophase schliessen zu können.

Tabelle 1. Phasenumwandlungstemperaturen [°C][a]) und -enthalpien [kJ/mol][b]) der Scyllitol-Derivate **6** und **7**[3] (K: kristalline Phase; D_{ho}: discotische, hexagonale geordnete Mesophase; I: isotrope, flüssige Phase).

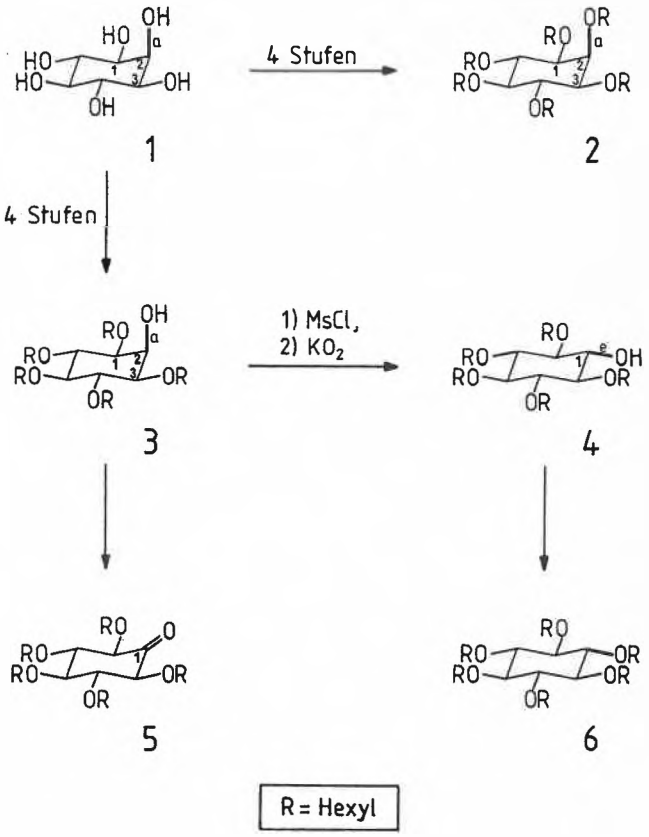
		R	Schmelzpunkt (K → D_{ho})	Klärpunkt (D_{ho} → I)	stabiler Mesophasenbereich ΔT [K]
	**6**	C_6H_{13}	18.4 (56.7)	90.8 (4.1)	72.4
	**7**[3a,c]	C_5H_{11}	68.0 (21.1)	198.0 (8.8)	130.0

[a]) Thermoanalytisch aufheizend bestimmte Werte; verwendete Geräte: für **6** Mettler TA 3000 (Heizrate 5 K/min), für **7** DSC Du Pont 1090 (Heizrate 10 K/min).
[b]) Enthalpieangaben in runden () Klammern.

* *Korrespondenz:* Prof. Dr.-Ing. K. Praefcke
Institut für Organische Chemie, C3
Technische Universität Berlin
Strasse des 17. Juni 135
D-1000 Berlin 12

** 54. Mitteilung über flüssigkristalline Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt C3, Sfb 335), der Firma E. Merck, Darmstadt, und der Technischen Universität Berlin (UP, K und PA 1) gefördert. Für die röntgenographischen Untersuchungen des Hexaethers **6** danken wir Frau Dr. A.-M. Levelut, Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, Orsay Cédex, Frankreich. – 53. Mitteilung: K. Praefcke, B. Kohne, B. Gündogan, D. Demus, S. Diele, G. Pelzl, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, im Druck.

Schema 1



Experimentelles

Hexa-O-hexyl-myo-inositol (**2**): Ein Gemisch aus 517 mg (1 mmol) 1,4,5,6-Tetra-*O*-hexyl-*myo*-inositol[8] – erhältlich in drei Stufen aus *myo*-Inositol (**1**) –, 2.8 g (50 mmol) Kaliumhydroxid-Pulver und 10 mL 1-Bromhexan wurde 8 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von Eiswasser, Abtrennen der organischen Phase, Extrahieren der wässrigen Phase mit Benzol, Waschen der vereinigten organischen Fraktionen mit Wasser, Trocknen über Magnesiumsulfat, Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum, Konzentration bei 0.1 Torr und 100°C sowie Säulenchromatographie an 150 mL Kieselgel unter Elution mit Petrolether (30–70°C)/Essigsäureethylester 10:1 erhielten wir 520 mg (76%) **2** als gelbliches Öl, $n_D^{25} = 1.4523$. – ^{1}H-NMR (Bruker WM 400, $CDCl_3$): $\delta = 3.78$ (dd, $J \approx 2$ Hz; 2-H), 3.78–3.45 (m; 6 OCH_2), 3.52 (dd, jeweils $J \approx 9.5$ Hz; 4-H und 6-H), 2.99 (dd, jeweils $J \approx 9.5$ Hz; 5-H), 2.95 (dd, $J \approx 2$ und 9.5 Hz; 1-H und 3-H), < 1.64 bis 0.88 mehrere m für Methylen- und Methylprotonen. – ^{13}C-NMR-Teilspektrum (Bruker AM 270, Off-Resonance, $CDCl_3$): $\delta = 83.73$, 81.40, 81.33 un 74.95 (4 d, 6 Ring-C im Intensitätsverhältnis 1:2:2:1),74.07, 73.78, 73.11 und 70.84 (4 t, 6 *O*-Methylen-C im Intensitätsverhältnis 1:2:1:2) und 14.05 (1 q; 6 CH_3). – MS-Teilspektrum (80°C): *m/z* 684 (M^+, < 1%), 481 (1), 354 (13), 255 (13), 254 (77), 241 (38), 204 (15), 189 (13), 161 (12), 89 (44), 86 (66), 85 (100), 83 (88), 77 (18). – $C_{42}H_{84}O_6$ (685.1): ber. C 73.63, H 12.36; gef. C 73.10, H 12.20.

1,3,4,5,6-Penta-O-hexyl-myo-inositol (**3**; $C_{36}H_{72}O_6$, 601.0): Ein Gemisch aus 8.79 g (17 mmol) 1,4,5,6-Tetra-*O*-hexyl-*myo*-inositol[8] – erhältlich in drei Stufen aus *myo*-Inositol (**1**) –, 4.2 g (25.4 mmol) 1-Bromhexan und 48 g (Überschuss) Kaliumhydroxid-Pulver wurde mit 300 mL Benzol 8 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung wie oben für **2** beschrieben und Säulenchromatographie an 300 mL Kieselgel unter Elution mit Heptan/Essigsäureethylester 10:1 erhielten wir 5.3 g (52%) **3** als schwach gelbes Öl, $n_D^{25} = 1.4562$. – IR ($CHCl_3$) $\tilde{\nu} = 3550$ cm^{-1} (OH, schwach). – ^{1}H-NMR (Bruker WM 400), 1) in $CDCl_3$: $\delta = 4.17$ (dd, $J \approx 2.5$ Hz; 2-H), 3.78–3.50 (m; 5 OCH_2), 3.51 (dd, $J \approx 9.5$ Hz; 4-H und 6-H), 3.06 (dd, $J \approx 2.5$ und 9.5 Hz; 1-H; und 3-H), 3.02 (dd, $J \approx 9.5$ Hz, 5-H), < 1.65 bis 0.89 mehrere m der Methylen- und Methylprotonen; 2) in $(CD_3)_2SO$: unlöslich. – ^{13}C-NMR-Teilspektrum (Bruker AM 270, Off-Resonance, $CDCl_3$): $\delta = 83.18$, 80.86, 80.46 und 67.29 (4 d im Intensitätsverhältnis 1:2:2:1, 6 Ring-C), 74.03, 73.88 und 71.08 (3 t im Intensitätsverhältnis 1:2:2, 5 *O*-Methylen-C). – MS-Teilspektrum (100°C): *m/z* 600 (M^+, < 1%), 354 (26), 270 (28), 254 (100), 241 (100), 228 (26), 170 (46), 85 (100).

2-O-Methansulfonyl-1,3,4,5,6-penta-O-hexyl-myo-inositol: Aus 4.81 g (8 mmol) **3** und 1.83 g (16 mmol) Methansulfonsäurechlorid in 70 mL Pyridin erhielten wir nach 2 d Rühren bei Raumtemperatur, üblicher Aufarbeitung, Konzentration bei 0.1 Torr und Säulenchromatographie des öligen Rückstands an 300 mL Kieselgel unter Elution mit Heptan/Essigsäureethylester 10:1 4.9 g (90%) des gewünschten *myo*-Inositol-Methansulfonsäureesters als schwach gelbes Öl, $n_D^{25} = 1.4579$. – ^{1}H-NMR (Bruker WM 400, $CDCl_3$): $\delta = 5.15$ (dd, $J \approx 2.5$ Hz; 2-H), 3.79–3.64 und 3.49–3.43 (mehrere m; 5 OCH_2), 3.41 (dd, $J \approx 9.5$ Hz; 4-H und 6-H), 3.13 (s; SO_2CH_3), 3.11 (*dd*, $J \approx 2.5$ und 9.5 Hz; 1-H und 3-H), 3.05 (dd, $J \approx 9.5$ Hz; 5-H), < 1.68 bis 0.89 mehrere m der Methylen- und Methylprotonen. – ^{13}C-NMR-Teilspektrum (Bruker AM 270, Off-Resonance, $CDCl_3$): $\delta = 82.97$, 80.97, 78.53 und 78.38 (4 d im Intensitätsverhältnis 1:2:2:1, 6 Ring-C), 74.11, 74.00 und 71.16 (3 t im Intensitätsverhältnis 1:2:2, 5 *O*-Methylen-C), 39.17 (q, CH_3SO_7). – MS-Teilspektrum (100°C): *m/z* 678 (M^+, < 1%), 481 (4), 354 (7), 267 (22), 254 (100), 241 (44), 228 (73), 215 (26), 85 (89). – $C_{37}H_{74}O_8S$ (679.1): ber. C 65.44, H 10.98; gef. 65.59, H 10.81.

Penta-O-hexyl-scyllo-inositol (**4**; $C_{36}H_{72}O_6$, 601.0): Zu 1.07 g (15 mmol) Kaliumsuperoxid und 0.4 g (1.5 mmol) 18-Krone-6 in 30 mL wasserfreiem Dimethylsulfoxid (DMSO) wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 3.4 g (5 mmol) vorstehend beschriebenen *myo*-Inositol-Methansulfonsäureesters in 20 mL DMSO gegeben – oder in umgekehrter Reihenfolge KO_2 zuletzt zum Reaktionsgemisch hinzugefügt – und das Gemisch unter Feuchtigkeitsausschluss 70 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Giessen auf Eiswasser und Extraktion mit Chloroform wurde wie üblich aufgearbeitet, bei 0.1 Torr konzentriert sowie an 300 mL Kieselgel in einer Säule unter Elution mit Heptan/Essigsäureethylester 10:1 chromatographiert. Wir isolierten 1.71 g (57%) **4** als nahezu farbloses Öl, $n_D^{25} = 1.4568$, *m.p.* –4.2°C (DSC-Gerät Mettler TA 3000). – IR ($CHCl_3$): $\tilde{\nu} = 3550$ cm^{-1} (OH, schwach). – ^{1}H-NMR (Bruker WM 400), 1) in $CDCl_3$: $\delta = 3.83$–3.65 (m; 5 OCH_2), 3.31 (dd, $J \approx 9.5$ Hz; 1-H), 3.11–2.98 (m; 2-H bis 6-H), < 1.64 bis 0.89 mehrere m für Methylen- und Methylprotonen; 2) in DMSO-d_6: unlöslich. – ^{13}C-NMR-Teilspektrum (Bruker AM 270, Off-Resonance, $CDCl_3$): $\delta = 83.23$, 82.84, 82.25 und 73.89 (4 d im Intensitätsverhältnis ca. 1:2:2:1, 6 Ring-C), 74.08, 73.89 und 73.67 (3 t im Intensitätsverhältnis 1:2:2, 5 *O*-Methylen-C). – MS-Teilspektrum (160°C): *m/z* 600 (M^+, 1%), 354 (29), 270 (42), 254 (40), 241 (100), 228 (27), 170 (35), 85 (56).

myo-Inosose-pentahexylether (**5**, $C_{36}H_{70}O_6$, 599.0): 3.0 g (5 mmol) **3** in 50 mL Eisessig wurden tropfenweise zu einer auf 100°C erhitzten und gerührten Lösung von 1.75 g (17.5 mmol) Chromtrioxid in 350 mL Eisessig gegeben. Nach Rühren während 2 h bei 100°C wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit 20 g Kaliumcarbonat in 200 mL Wasser gerührt und das Gemisch mit Benzol extrahiert. Säulenchromatographie des Konzentrats an 300 mL Kieselgel unter Elution mit Heptan/Essigsäureethylester 15:1 lieferte 1.83 g (61%) **7** als schwach gelbes Öl, $n_D^{25} = 1.4550$. – IR ($CHCl_3$): $\tilde{\nu} = 1735$ cm^{-1} (C=O). – ^{1}H-NMR (Bruker WM 400, $CDCl_3$): $\delta = 3.83$ (d, $J \approx 10$ Hz; 2-H und 6-H), 3.81–3.63 und 3.38–3.33 (mehrere m; 5 OCH_2), 3.48 (dd, $J \approx 9.5$ Hz; 4-H), 3.16 (dd, $J \approx 9.5$ Hz; 3-H und 5-H), < 1.7 bis 0.89 mehrere m für Methylen- und Methylprotonen. – ^{13}C-NMR-Teilspektrum (Varian CFT 20, Off-Resonance, $CDCl_3$): $\delta = 202.96$ (C=O), 85.04, 82.62 und 81.60 (3 d im Verhältnis 2:1:2, C-2 bis C-6), 74.39, 74.17 und 72.22 (3 t im Verhältnis 1:2:2; 5 *O*-Methylen-C). – MS-Teilspektrum (120°C): *m/z* 598 (M^+, 8%), 496 (1), 394 (76), 142 (45), 85 (44), 69 (30), 57 (39), 56 (100), 55 (78). – *4-Nitrophenylhydrazon*: Ein 0.5 mmol Ansatz lieferte nach Säulenchromatographie unter Elution mit Petrolether (30–70°C)/Essigsäureethylester 15:1 65% Produkt als gelbes Öl, das bei Raumtemperatur kristallisierte. Aus Ethanol bei –10°C erhielten wir feine gelbe Nadeln, *m.p.* 45°C. – IR ($CHCl_3$): $\tilde{\nu} = 3290$ (N–H), 1590 und 1322 cm^{-1} (NO_2). – ^{1}H-NMR (Bruker WM 400 $CDCl_3$): $\delta = 10.26$ (s, breit: N–H), 8.14 und 7.01 (AA'BB'-System, $J \approx 9$ Hz: Aryl-H), 4.14 (d, $J \approx 10$ Hz: 2-H und 6-H), 3.83–3.13 (mehrere m; 3 Ring-H und 5 OCH_2), < 1.73 bis 0.89 mehrere m für Methylen- und Methylprotonen. – ^{13}C-NMR-Teilspektrum (Bruker AM 270, Off-Resonance, $CDCl_3$): $\delta = 149.80$ (*s*; C=N), 141.96 und 140.16 bzw. 126.01 und 111.50 (2 s bzw. 2 d im Intensitätsverhältnis 1:1:2:2 für 2 quart. Aryl-C bzw. 2 Aryl-CH-Paare), 84.01, 82.99, 80.18, 79.83 und 78.91 (5 d, 5-Ring-C), 72.70, 72.16, 71.75, 70.06 und 69.62 (5 *t*, 5 *O*-Methylen-C). – MS-Teilspektrum (175°C): *m/z* 733 (M^+, 30%), 597 (42), 394 (46), 341 (100). – $C_{42}H_{75}N_3O_7$ (734.0): ber. C 68.72, H 10.30, N 5.73; gef. C 68.91, H 10.04, N 5.44.

Hexa-O-hexyl-scyllo-inositol (**6**): Analog der Synthesevorschrift für den *myo*-Inositol-Hexaether **2** wurden 601 mg (1 mmol) **4** 70 h bei 100°C umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde das bei 250°C und 0.05 Torr (Kugelrohrdestillationsgerät) konzentrierte Rohprodukt durch zweifache Säulenchromatographie an 1) 150 mL und 2) 80 mL Kieselgel unter Elution mit 1) Heptan/Essigsäureethylester (EE) 10:1 bzw. 2) Pentan/EE 10:1 gereinigt; Ausbeute 322 mg (47%) **6** als farbloses Öl, das bei Raumtemperatur zu einem hochviskosen, discogenen Material erstarrte. Die Phasenumwandlungsdaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. – ^{1}H-NMR (Bruker WM 400, $CDCl_3$): $\delta = 3.71$ (*t*, $J \approx 7$ Hz; sämtliche OCH_2), 3.02 (s; 1-H bis 6-H), < 1.63 bis 0.88 mehrere m für Methylen- und Methylprotonen. – ^{13}C-NMR (Bruker AM 270, Off-Resonance, $CDCl_3$): $\delta = 82.82$ (1 d; C-1 bis C-6), 74.07 (1 t, sämtliche *O*-Methylen-C), 31.82, 30.52, 25.90 und 22.64 (4 *t*, 4 CH_2-Signale) und 14.04 (1 q; 6 CH_3) – MS-Teilspektrum (130°C): *m/z* 684 (M^+, ≪ 1%), 481 (2), 354 (73), 255 (19), 254 (100), 242 (14), 241 (82), 215 (16), 85 (57), 73 (24). – $C_{42}H_{84}O_6$ (685.1): ber. C 73.63, H 12.36; gef. C 74.00, H 11.95.

Eingegangen am 6. November 1989 [FC 180]

[1] T. Posternak: *Les Cyclitols*, Hermann, Paris (1962).
[2] B. Kohne, K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.* (1985) 866.
[3] a) B. Kohne, K. Praefcke, *Angew. Chem. 96* (1984) 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23* (1984), 82;

b) *Chem. Ztg. 109* (1985) 121; c) B. Kohne, K. Praefcke, J. Billard, *Z. Naturforsch. B 41* (1986) 1036; d) H.W. Neuling, H. Stegemeyer, K. Praefcke, B. Kohne, *Z. Naturforsch. A 42* (1987) 631.

[4] C. Destrade, M.C. Mondon, J. Malthête, *J. Phys. (Paris) 40* (1979) C3–17.

[5] Weitere Vergleiche von **6** und **7** z.B. mit entsprechenden Derivaten von Hexahydroxybenzol entfallen, da dessen Hexahexylether unbekannt bzw. dessen Hexahexanoat nicht flüssigkristallin ist: S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva. K.A. Suresh, *Pramana 9* (1977) 471; S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh, N.V. Madhusudana, S. Kumar, R. Shashidar, G. Venkatesh, *J. Phys. (Paris) 40* (1979) C3–120.

[6] B. Kohne, P. Marquardt, K. Praefcke, P. Psaras, W. Stephan, K. Turgay, *Chimia 40* (1986) 360: *S*-Hexyl-penta-*O*-benzyl-monothioscyllitol und *S,S'*-Decamethylen-bis(penta-*O*-benzyl-monothioscyllitol).

[7] K. Praefcke, W. Stephan. *Liebigs Ann. Chem.* (1987) 645.

[8] K. Praefcke, B. Kohne et al., unveröffentlichte Ergebnisse.

[9] Es sei hier darauf hingewiesen, dass seit kurzem auch auf intermolekularer Wasserstoffbrücken-Bildung beruhende, z.T. *nicht*-covalente, gesättigte discotische Flüssigkristall-Strukturen bekannt sind: a) Diisobutylsilandiol: J.D. Bunning, J.E. Lydon, C. Eaborn, P.M. Jackson, J.W. Goodby, G.W. Gray, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 78* (1982) 713; nach J.E. Lydon (persönliche Mitteilung vom 22. Juni 1989) wird die Mesophase dieses geminalen Diols von *Trimeren* gebildet. b) Aldose-*S,S*-acetale: A. Eckert, B. Kohne, K. Praefcke, *Z. Naturforsch. B 43* (1988) 878; K. Praefcke, A.-M. Levelut, B. Kohne, A. Eckert, *Liq. Cryst. 6* (1989) 263. – c) Inosose-*S,S*-acetale: K. Praefcke, B. Kohne, A. Eckert, J. Hempel, *Z. Naturforsch. B*, im Druck. – d) Seit 1986 partiell veretherte Inositole: unveröffentlichte Ergebnisse unserer Arbeitsgruppe, siehe dazu Zitate in R. Eidenschink, *Angew. Chem. Adv. Mater. 101* (1989) 1454.

[10] B. Kohne, K. Praefcke, W. Stephan, P. Nürnberg, *Z. Naturforsch. B 40* (1985) 981.

[11] Im Unterschied zum Pentahexylether **3** mit einer axialen OH-Gruppe zeigen jedoch *myo*-Inositol-Alkylether mit vicinalen *cis*-Diol-Gruppierungen – z.B. der 1,4-Dihexyl- oder der 1,4,5,6-Tetrahexylether – thermotrope Mesophasen infolge wasserstoffbrückengestützter Aggregation: neue Ergebnisse unserer Arbeitsgruppe.

[12] B. Kohne, P. Marquardt, K. Praefcke, P. Psaras, W. Stephan, *Chimia 41* (1987) 63.

[13] K. Praefcke, B. Kohne, P. Marquardt, P. Psaras, W. Stephan, A. Eckert, A.-M. Levelut, 18. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, März 1989, Beitrag 22, IAF, Freiburg i. Br.

Chimia 43 (1989) 382–385
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Synthese von partiell hydrierten 2-Phenylnaphthalinen mit nematischer Mesophase**

Urs Lauk*, Doris Dürst und Fabio Valeri

Professor Heinrich Zollinger zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: In order to check the tendency of decreasing phase transition temperatures – full aromatic versus partially saturated derivative – a set of partially hydrogenated 2-phenylnaphthalenes (**1–6**) was synthesized. The model compounds had roughly the same overall dimensions, i.e. constant side chain lengths and the same «nucleus». The results found for our particular system can be summarized as follows: One observes a steady decrease in phase transition temperatures from **1** to **6**, i.e. the more alicyclic the character the lower the transition temperatures. These findings are in full agreement with the already published data on comparable systems[9].

Flüssigkristalline Verbindungen mit partiell gesättigten Strukturteilen zeigen im Vergleich zu ihren vollaromatischen Homologen meist höhere Phasenumwandlungstemperaturen[1–17], selten auch tiefere[5,9,12]. Um den Einfluss der Struktur auf das Verhalten der Mesophase systematisch untersuchen zu können, haben wir eine lückenlose Reihe partiell hydrierter 2-Phenylnaphthaline **1–6** hergestellt. Diese Modellverbindungen zeichnen sich dadurch aus, dass zwischen dem aromatischen Gerüstteil und olefinischen Doppelbindungen immer Konjugation besteht und gleichbleibende Seitenkettensubstituenten die Gesamtdimension der Moleküle in erster Näherung unverändert lassen.

Alle Verbindungen der Reihe **1–6** bilden eine enantiotrope nematische Phase (Tabelle 1). Wie die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen die Phasenumwandlungstemperaturen beeinflusst, zeigt Fig. 1. Die Variation der Doppelbindungszahl bei praktisch konstanter Formanisotropie[18], äussert sich deutlich im veränderten Mesophasenverhalten: Die N/I-Übergangstemperaturen sinken, und zwar stetig, bei Zunahme des cyloaliphatischen Charakters, ausgehend von der Grundstruktur **1**.

Als Schlüsselverbindung zur rationellen Herstellung der Reihe **1–6** (Schema 1) bot sich das Dihydronaphthalin **5** an, zugänglich über die Vorstufen **7** und **8**, welche nach *Nahm* und *Weinreb*[19] synthetisiert wurden. Die Umsetzung von **8** zum Enolether **9** (*E*/*Z*-Gemisch) erfolgte durch Wittig-Reaktion mit Methoxymethyl-triphenylphosphoniumchlorid und Kalium-*tert*-butoxid in Tetrahydrofuran (THF). Unerwartet leicht gelang die direkte Cyclisierung **9** → **5** in einem Aceton/THF/Salzsäure-Gemisch; die Ausbeute über zwei Stufen (C und D in Schema 1) betrug 65%.

Das Dihydronaphthalin **5** konnte durch Niederdruck-Hydrierung mit Pd/C-Katalysator zu **6** reduziert werden, ebenso gut und sehr selektiv verlief die Oxidation zum Naphthalinderivat **4** in CCl_4 mit aktiviertem MnO_2. Hingegen misslangen die Versuche, **4** durch radikalische Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und anschliessende HBr-Eliminierung (mittels DBU) direkt in **3** umzuwandeln; es resultierten Produktgemische, die sich präparativ nicht auftrennen liessen. Die Verbindung **3** musste deshalb aus 2-Brom-6-methoxynaphthalin und **10** durch eine Grignard-Reaktion und anschliessende Wasserabspaltung synthetisiert werden[6]. Zur Herstellung von **1** wurde **2** mit 2,3-Dichlor-

* *Korrespondenz:* Dr. U. Lauk
Forschungsabteilung der Division Farbstoffe und Chemikalien
Ciba-Geigy AG, K-410.502
CH-4002 Basel

** Diese Arbeit wurde grösstenteils im Laboratorium für Technische Chemie der ETH Zürich ausgeführt (*U.L.* und *F.V.*) und in den Zentralen Forschungslaboratorien der Ciba-Geigy AG abgeschlossen (*U.L.* und *D.D.*).

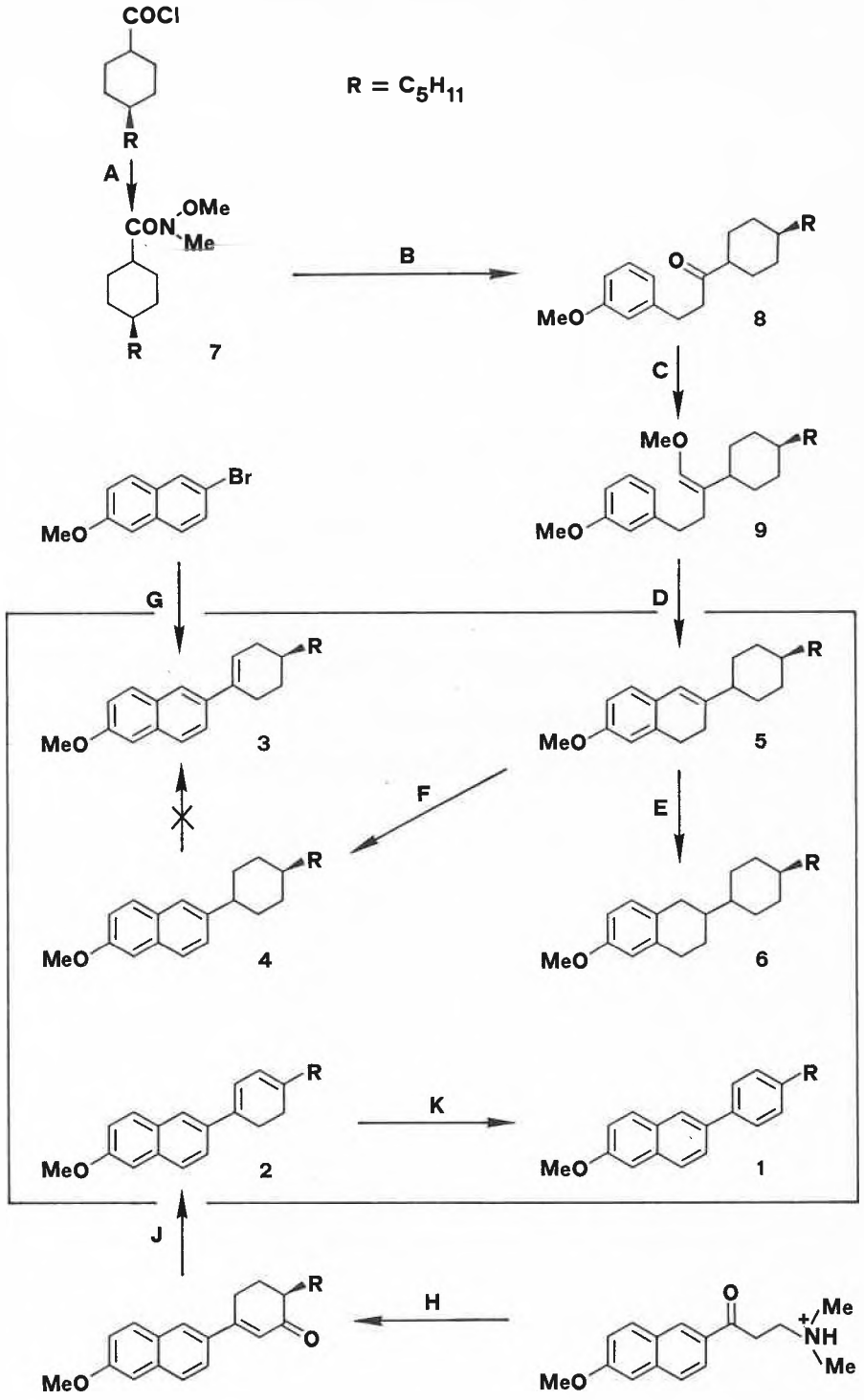
Tabelle 1. Phasenumwandlungstemperaturen [°C] und Mesophasenintervalle der 2-Phenylnaphthalinderivate **1–6**.

Verbindung	K	N	I	ΔT
1	131	150		19
2	116	134		18
3	99	120		21
4	97	112		15
5	65	106		41
6	42	91		49

Fehlergrenze der Phasenübergangstemperatur ± 0.5 °C.
K = kristallin, N = nematisch, I = isotrop; ΔT = Mesophasenintervall ± 1.0 °C.

Schema 1: Synthese der 2-Phenylnaphthalinderivate **1–6**

A) MeO-NH-Me, $MeCl_2$, 0°C, 1 h (70%). – B) **11**/Mg, THF, ↑↓, 3.5 h; dann **7**/THF, RT, 2 h (91%). – C) $[Ph_3PCH_2OMe]Cl$/*t*-BuOK, THF, −15°C, 0.5 h; dann **8**/THF, RT, 3.5 h. – D) Aceton/THF/HCl, RT→ 65°C, 0.5 h (Stufe C + D: 65%). – E) H_2, Pd/C-Kat., EtOH/THF, 50°C (73%). – F) $MnO_2.nH_2O$, CCl_4, ↑↓, 6 h (70%). – G) Mg/THF, ↑↓, 3 h; dann **10**/THF, RT, 1 h; dann TsOH/Tol, ↑↓, 1 h (57%). – H) $CH_3COCH(C_5H_{11})COOEt$/*i*-PrOH/KOH, ↑↓, 48 h (47%). – J) $LiAlH_4$/THF, RT, 1 h; dann HCl (46%). – K) DDQ/Bz, ↑↓, 4 h (49%).



5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) in Benzol dehydriert. Das Cyclohexadienderivat **2** ist via H und J (Schema 1) zugänglich[20]. In Schema 2 sind die Wege zum Keton **10** und zum Alkylbromid **11** skizziert, die für die Synthese von **3** bzw. **8** benötigt wurden. Aus 4-Pentylphenol wird **12** durch katalytische Reduktion erhalten, die anschliessende Jones-Oxidation ergab in guter Ausbeute **10**. Die Bildung des Tosylats **13** sowie dessen Umsetzung zum Alkylbromid **11** liessen sich nach Standardverfahren problemlos durchführen.

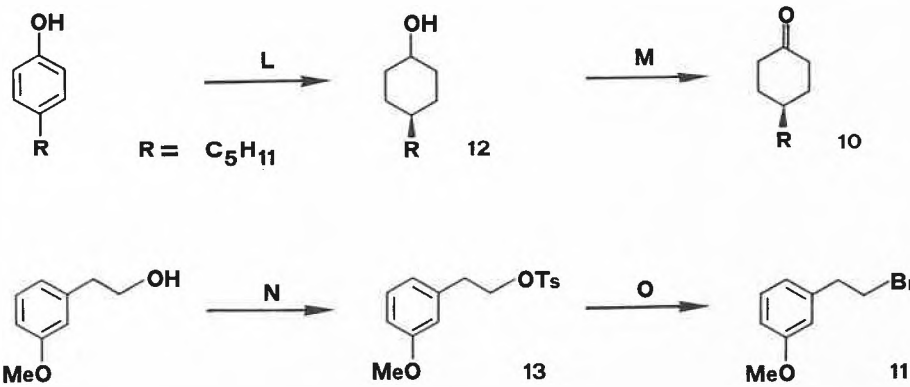
In Schema 3 ist der vermutete Mechanismus der Ringschlussreaktion **9** → **5** dargestellt. Die säurekatalysierte Cyclisierung läuft bei Raumtemperatur in wenigen Minuten ab, sie ist merklich exotherm.

Experimentelles

[1] H-NMR-Spektren: Bruker AM-300 WB; die chemischen Verschiebungen sind in σ-Werten (ppm, Signalzentrum oder Bereich) bezüglich TMS als internem Standard angegeben.

(E/Z)-4-Pentylcyclohexanol (**12**): 19.5 g (118 mmol) 4-Pentylphenol[21] wurden in 195 mL Isopropanol gelöst und bei 100°C/ 100 bar H_2 mit 2 g Rh/Alox 5% als Katalysator hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand am Kugelrohr destilliert; Ausbeute 18.5 g (92%) farbloses Öl als *E/Z*-Gemisch von **12**. IR: 3345, 2965, 2850, 1455, 1060, 980 cm^{-1}. MS: 170 (2, M^+): 152(24), 96(75), 81(100), 71(45), 57(80), 41(35).

4-Pentylcyclohexanon (**10**): Zu 16 g (94 mmol) **12** in 420 mL Aceton wurden bei 10–20°C (Eisbad) tropfenweise 46.06 g Jones-Reagens[26] gegeben. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch vom Chromoxid abfiltriert, das Aceton abgedampft, mit Wasser versetzt und mit Ether extrahiert. Trocknen und Eindampfen der organischen Phase, Destillieren des Rückstands am Kugelrohr; Ausbeute 13.6 g (86%) farbloses viskoses Öl. IR: 2940, 2850, 1715, 1455, 1330, 1170, 1125 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 2.45–2.33 (m, H–C(2), H–C(6)), 2.13–1.96 (m, H–C(1)'), 1.79–1.60 (m, H–C(4)), 1.49–1.19 (m, 10 H), 0.97–0.82 (m, CH_3). MS: 168(27, M^+), 126(57), 97(100), 83(58), 71(30), 70(60), 69(32), 57(54), 55(97), 43(60), 41(70).



Schema 2. Synthese der Vorstufen **10** *und* **11**

L) *i*-PrOH, Rh/Alox-Kat., H_2 100 bar, 100°C (92%). – M) CrO_3/H_2SO_4/Aceton, RT, 24 h (86%). – N) Et_3N/DMAP/TosCl, $MeCl_2$, 0°C, 2.5 h. – O) LiBr/DMF, 80°C, 1 h (Stufe M + N: 84%).

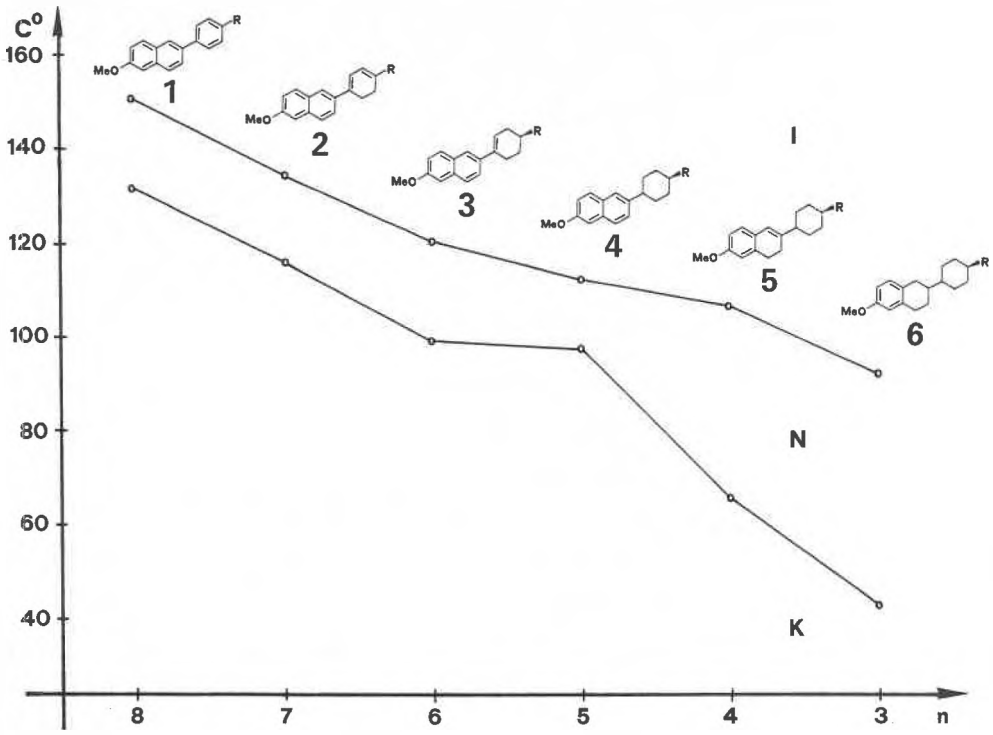
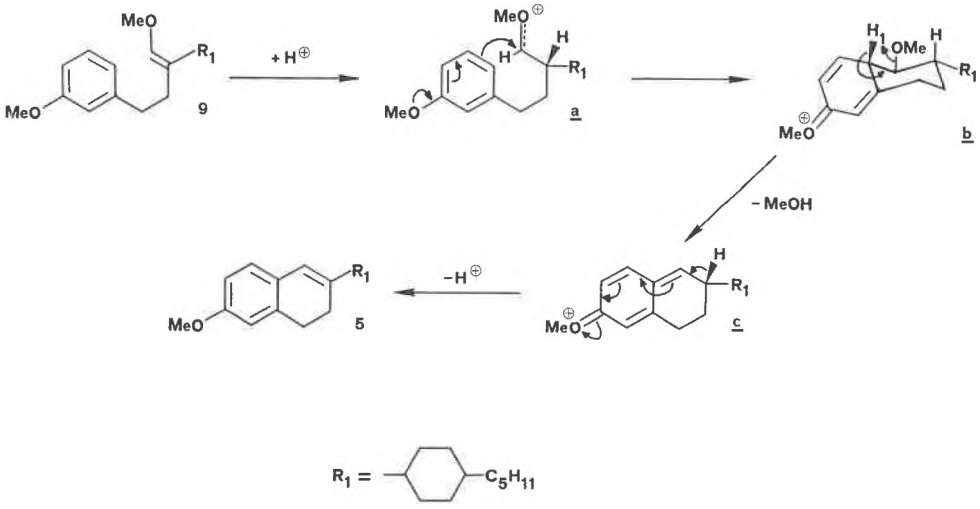


Fig. 1. Phasenumwandlungstemperaturen [°C] der 2-Phenylnaphthalinderivate **1**–**6** *als Funktion der Anzahl n konjugierter Doppelbindungen.*

Schema 3: Vermuteter Reaktionsmechanismus der Cyclisierung von **9** *zu* **5**.



2-(3'-Methoxyphenyl)-1-ethyl tosylat (**13**): 18.8 g (120 mmol) 2-(3'-Methoxyphenyl)-1-hydroxyethan[22], 12.39 g (122 mmol) Triethylamin und 1.47 g (12 mmol) DMAP wurden in 80 mL CH_2Cl_2 gelöst und auf 0°C abgekühlt. Dann wurden 23.3 g (122 mmol) Tosylchlorid in 40 mL CH_2Cl_2 bei 0–5°C innert 2.5 h zugetropft. Anschliessend liess man 1 h ausreagieren und goss das Gemisch auf 200 mL Wasser. Nach der Phasentrennung und Abdampfen des Lösungsmittels wurden 39.5 g Rohprodukt isoliert, welches noch Lösungsmittelreste enthielt.

2-(3'Methoxyphenyl)-1-bromethan (**11**): Zu 39.5 g Rohprodukt **13** in 60 mL Dimethylformamid wurden unter Rühren 36.5 g (420 mmol) wasserfreies Lithiumbromid gegeben. Die Reaktion ist stark exotherm, die Temperatur stieg auf 70–80°C an. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 45 min auf 80°C erwärmt. Das Gemisch goss man auf 300 mL Wasser und extrahierte mit 100 mL Hexan. Die organische Phase wurde mit 2N Salzsäure und Natriumhydrogencarbonatlösung (10%) gewaschen. Nach Trocknen und Eindampfen wurde der Rückstand über eine kurze Vigreux-Kolonne bei 102–103°C/6 mbar destilliert; Ausbeute 21.7 g (84%, 2 Stufen) farbloses Öl mit penetrantem Geruch nach Karotten, *b.p.* 102–103°C/6 mbar. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) 7.13–6.43 (m, 4H aromat.), 3.72 (s, CH_3O), 3.63–3.25 (m, H_2–C(2)), 3.25–2.83 (m, H_2–C(1)). MS: 216 (42, M^+), 214(43), 135(68), 134(75), 121(86), 105(33), 91(100), 77(43), 65(62), 51(37), 39(45).

(E)-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-N-methoxy-N-methylamid (**7**): Zu einer auf −5°C abgekühlten Lösung von 13.8 g (226 mmol) Methoxymethylamin in 150 mL getrocknetem CH_2Cl_2, wurde innert 1 h bei −5 bis +5°C eine Lösung von (*E*)-4-Pentylcyclohexancarbonsäurechlorid[23] (23.84 g, 110 mmol) in 50 mL CH_2Cl_2 getropft. Nach 1 h wurde vom ausgefallenen Ammoniumsalz abfiltriert, die organische Phase mit 2N Salzsäure und $NaHCO_3$-Lösung (10%) extrahiert, eingedampft und der Rückstand destilliert; Ausbeute 18.6 g (70%) reines **7**; *b.p.* 115°C/2·10^{-2} mbar. IR: 2920, 2850, 1660, 1445, 1385, 1335, 1175, 1005, 970 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 3.52 (s, CH_3O), 3.18 (s, CH_3N), 2.72–2.50 (m, H–C(1)), 1.89–1.71 (m, H_2–C(2), H_2–C(6)), 1.40 (dq, J = 14.0, 4.0, H_2–C(2')), 1.41–1.11 (m, H–C(4), H_2–C(3), H_2–C(5), H_2–C(1')), H_2–C(4')), 0.93 (dq, J = 14.0, 4.0, H_2–C(3')), 0.87 (t, J = 8.0, H_3–C(5')). MS: 241 (5, M^+), 181(49), 153(38), 133(17), 119(19), 111(22).

(E)-1-(4'-Pentylcyclohexyl)-3-(3'-methoxyphenyl)-1-propanon (**8**)[11][21]: 6.67 g (31 mmol) **11** und 2.34 g (96 mmol) Magnesium wurden in 27 mL getrocknetem THF unter Argon bis zum Anlaufen der Grignard-Reaktion erwärmt. Dann wurden unter Rückfluss innert 1.5 h weitere 12.7 g (56 mmol) **11**, gelöst in 67 mL THF, zugetropft. Nach 2 h Rückflusserhitzen und Filtration unter Schutzgas wurde die so erhaltene Lösung während 45 min zu 11.27 g (47 mmol) **7**, gelöst in 120 mL THF, getropft. Die nach 1.5 h erhaltene weisse Suspension wurde auf verdünnte Salzsäure (200 g Eiswasser und 100 mL Salzsäure 18%) gegossen, die ölige Ausfällung mit Ether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Chromatographie an Kieselgel (Ether/Hexan 1:1) und anschliessende Destillation bei 220–240°C/10^{-2} mbar ergab 13.46 g (91%) reines Produkt. **8**. IR: 2930, 2850, 1710, 1605, 1585, 1490, 1455, 1265, 1155, 1050, 780, 645 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 7.24–7.14 (m, H–C(5')), 6.81–6.66 (m, H–C(2'), H–C(4'), H–C(6')), 3.8 (s, CH_3O), 2.92–2.79 (m, H_2–C(3)); 2.79–2.66 (m, H_2–C(2)), 2.35–2.18 (m, HC–CO), 1.92–1.75 (m, H_2–C(2'), H_2–C(6')), 1.14–1.00 (m, 11 H), 1.00–0.78 (m, 5 H). MS: 316 (30, M^+), 163(17), 135(100), 121(54), 105(12), 97(17), 91(22), 82(18), 77(14), 69(15), 55(30), 41(30).

(E)-2(4'-Pentylcyclohexyl)-4-(3'-methoxyphenyl)-(E/Z)-1-methoxy-1-buten (**9**): Zu 10.3 g (20 mmol) Methoxymethyltriphenylphosphoniumchlorid in 60 mL getrocknetem THF wurden bei −15°C unter Argon 3.6 g (32 mmol) frisch sublimiertes *t*BuOK gegeben und während 30 min bis −5°C erwärmt. Zu dieser orangebraunen Ylid-Lösung wurden bei −15°C 6.33 g (20 mmol) **8**, gelöst in 50 mL THF, gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur innert 3.5 h wurde das Reaktionsgemisch mit 200 mL Natriumcarbonatlösung (2%) verdünnt und mit Ether extrahiert. Die getrocknete und eingeengte organische Phase (sirupartiger Rückstand) wurde mit 100 mL Hexan aufgekocht und nach Abkühlen auf 0°C vom ausgefallenen Triphenylphosphanoxid getrennt. Filtration durch Kieselgel und Eindampfen ergaben 6.35 g (92%) **9** als gelbliches Öl. Dieses Rohprodukt wurde für die Umsetzung zu **5** verwendet.

(E)-3-(4'-Pentylcyclohexyl)-7-methoxy-1,2-dihydronaphthalin (**5**): Zu 15.55 g (45 mmol) **9**, gelöst in einer Mischung von 145 mL Aceton und 145 mL THF wurden unter Rühren 16.5 mL konz. HCl gegeben. Zur Vervollständigung der exothermen Cyclisierungsreaktion wurde noch 0.5 h auf 65°C erwärmt, danach mit 600 mL Wasser verdünnt und mit Ether (2 × 150 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft. Reinigung des Rohprodukts (13 g) durch Chromatographie an Kieselgel mit (Hexan/CH_2Cl_2 1:1) ergab 9.2 g (65%) **5**; K/N 65°C, N/I 106°C. IR (CH_2Cl_2): 2920, 2850, 1605, 1495, 1235, 1040, 870 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$: 6.97–6.86 (m, 1 H arom.), 6.73–6.62 (m, 2 H arom.), 6.16 (s, H–C(1)), 3.79 (s, CH_3O), 2.82–2.67 (m, H_2–C(4)), 2.28–2.13 (m, H_2–C(3)), 2.07–1.90 (m, H–C(1')), 1.90–1.74 (m, H_2–C(2'), H_2–C(6')), 1.43–1.09 (m, 11 H), 1.09–0.80 (m, 5 H). MS: 312 (100, M^+), 199 (45), 186 (10), 173 (14), 159 (20), 145 (6), 55 (6), 41 (8).

(E)-2-(4'-Pentylcyclohexyl)-6-methoxynaphthalin (**4**): 0.5 g (1.6 mmol) **5** wurden in 10 mL CCl_4 gelöst und mit 0.25 g aktivem $MnO_2 \cdot nH_2O$ (Merck) 4 h am Rückfluss erhitzt, dann nochmals 0.25 g MnO_2 zugegeben und weitere 2 h erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde durch Cellit filtriert und eingedampft. Der Rückstand (0.45 g) wurde aus EtOH (≈ 13 mL/g) kristallisiert. Ausbeute 0.35 g (70%) reines **4**; K/N 97°C, N/I 112°C. IR (KBr): 2910, 2850, 1625, 1605, 1485, 1445, 1275, 1230, 1160, 1035, 850, 815 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 7.73–7.56 (m, H–C(3), H–C(4)), 7.56 (s, H–C(1)), 7.53 (dd, J = 9, 2.5, H–C(8)), 7.16–7.06 (m, H–C(5), H–C(7)), 3.9 (CH_3O), 2.68–2.49 (m, H–C(1')), 2.05–1.83 (m, H_2–C(2'), H_2–C(6')), 1.63–0.96 (m, 13 H), 0.9

(t, $J = 7$, CH_3). MS: 310 (100, M^+), 197 (46), 184 (25), 171 (31), 165 (11), 141 (15), 43 (26).

(E)-2-(4'-Pentylcyclohexyl)-6-methoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**6**): 3.0 g (9.6 mmol) **5** wurden in 30 mL Ethanol und 20 mL THF gelöst und bei 50°C und Normaldruck mit 0.6 g Pd/C 5% bis zum Ende der H_2-Aufnahme hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen wurde der Rückstand am Kugelrohr bei ca. 230°C/2.10^{-2} mbar destilliert. Die Ausbeute betrug 2.21 g (73%). **6** lässt sich aus wenig EtOH kristallisieren; K/N 42°C, N/I 91°C. IR (KBr): 2960, 2840, 1610, 1270, 1155, 1125, 1035 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 6.97 (d, $J = 9$, H–C(8)), 6.67 (dd, $J = 9$, 2.5, H–C(7)), 6.60 (d, $J = 2.5$, H–C(5)), 3.76 (s, CH_3O), 2.85–2.63 (m, 3 H), 2.53–2.33 (m, 1 H), 2.00–0.78 (m, 15 H). MS: 314 (100, M^+), 161 (16), 134 (32), 55 (8).

2-(4'-Pentylcyclohex-1-enyl)-6-methoxynaphthalin (**3**)[6]. Zu einer Grignard-Lösung[20] aus 8.14 g (33 mmol) 2-Brom-6-methoxynaphthalin[24,25] in 27 mL getrocknetem THF wurden innert 45 min bei Raumtemperatur 5.05 g (30 mmol) **10**, gelöst in 100 mL THF, getropft. Das Gemisch wurde 15 h gerührt und zur Aufarbeitung auf ein Gemisch von 800 mL Wasser und 30 mL konz. HCl gegossen, die ölige Ausscheidung schliesslich mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen (Na_2SO_4), Filtration und Eindampfen wurde ein gelbes Öl erhalten (10.7 g). Dieses Rohprodukt (tertiärer Alkohol) wurde mit 200 mL Toluol verdünnt und nach Zugabe von 0.8 g TsOH am Rückfluss 45 min gekocht. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser gewaschen, die abgetrennte organische Phase nach dem Eindampfen an Kieselgel (mit Hexan/CH_2Cl_2 3:1) chromatographiert. Aus 7.9 g (85%) Rohprodukt wurden durch Kristallisation aus Ethanol 5.3 g (57%) reines **3** erhalten; K/N 99°C, N/I 120°C. IR (KBr): 2920, 2850, 1625, 1600, 1480, 1265, 1235, 1200, 1165, 1030, 890, 860, 845, 810 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 7.71 (s, H–C(1)), 7.71–7.60 (m, H–C(5), H–C(8)), 7.56 (dd, $J = 10.0$, 2.5, H–C(3)), 7.12 (dd, $J = 10.0$, 3.0, H–C(7)), 6.27–6.18 (m, H–C(2')), 3.92 (s, CH_3O), 2.67–2.45 (m, H_2–C(6')), 2.45–2.29 (m, 1 H), 2.03–1.77 (m, 2 H), 1.60–1.54 (m, 9 H), 0.91 (t, $J = 7.0$, CH_3). MS: 308 (100, M^+), 237 (12), 210 (61), 209 (18), 171 (12).

2-(4'Pentylphenyl)-6-methoxynaphthalin (**1**): 0.613 g (1 mmol) **2**[20] wurden in 8 mL Benzol gelöst und zu einer Lösung von 0.522 g (2.3 mmol) Dichlordicyanbenzochinon (DDQ) in 10 mL Benzol gegeben. Nach 4 h Erhitzen auf 80°C erfolgte die Aufarbeitung durch Chromatographie an Kieselgel mit CH_2Cl_2. Die Ausbeute betrug 0.3 g (49%) **1**; K/N 131°C, N/I 150°C.

Eingegangen am 10. November 1989 [FC 181]

[1] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, *Angew. Chem. 89* (1977) 103.
[2] M.J.S. Dewar, R.M. Riddle, *J. Am. Chem. Soc. 97* (1975) 6658.
[3] H.J. Deutscher, B. Laaser, W. Dölling, H. Schubert, *J. Prakt. Chem. 320* (1978) 191.
[4] M. Osman, L. Revesz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 56* (1979) 105.
[5] M. Osman, L. Revesz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 82* (1982) 41.
[6] J. Krause, R. Römer, L. Pohl, *DE Pat. 2949080A1*, Merck AG, 6.12. (1979).
[7] M. Petrzilka, K. Schleich, *Helv. Chim. Acta 65* (1982) 1242.
[8] M. Cerghetti, R. Marbet, K. Schleich, *Helv. Chim. Acta 65* (1982) 1318.
[9] G.W. Gray, D. Lacey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 99* (1983) 112.
[10] W. Sucrow, H. Wolter, *Chem. Ber. 118* (1985) 2250.
[11] G.W. Gray, S.M. Kelly, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 75* (1981) 109.
[12] V.S. Bezborodov, V.A. Konovalov, V.I. Lapanik, A.A. Minko, *Liq. Cryst. 4* (1989) 209.
[13] A. Boller, M. Schadt, A. Villiger, *EP 0047817*, F. Hoffmann-La Roche AG, 26.6. (1981).
[14] H. Zaschke, W. Schäfer, H.J. Deutscher, D. Demus, G. Pelzl, *DE Pat. 3131593A1*, VEB Werk für Fernsehelektronik, 10.8. (1981).
[15] M. Osman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 82* (1982) 47.
[16] W. Sucrow, H. Minas, H. Stegemeyer, P. Geschwinder, H.-R. Murawski, C. Krüger, *Chem. Ber. 118* (1985) 3332.
[17] D. Varech, H.J. Brienne, J. Jacques, *Tetrahedron Lett. 26* (1985) 61.
[18] Die Bindungswinkel, Torsionswinkel und Bindungslängen des ungesättigten Gerüstes werden durch die Hydrierung natürlich verändert ($sp^2 \rightarrow sp^3$-Hybridisierung); dies beeinflusst die lokale Geometrie der Moleküle und damit die intermolekularen Wechselwirkungen: M. Osman, *Z. Naturforsch. A 38* (1983) 693.
[19] S. Nahm, S. Weinreb, *Tetrahedron Lett. 22* (1981) 3815.
[20] U. Lauk, P. Skrabal, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta 68* (1985) 1406.
[21] L.Y. Ivanovskaya, M.I. Gorfunkel, Zh. *Org. Khim. 4* (1968) 1227.
[22] S. Brandt, A. Marfat, P. Helquist, *Tetrahedron Lett. 20* (1979) 2193.
[23] G.W. Gray, D.G. McDonell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 53* (1979) 147.
[24] C.F. Koelsch, *Org. Synth. 3* (1955) 132.
[25] A. McKillop, J.C. Fiaud, R.P. Hug, *Tetrahedron 30* (1974) 1379.
[26] Jones-Reagens: 20 g CrO_3 in 37 mL Wasser lösen, dann 17.3 mL H_2SO_4 (96%) zutropfen (Eiskühlung), mit 10 mL Wasser verdünnen.

Chimia 43 (1989) 385–387
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Luminescence of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Incorporated at Moderate Temperature in Sol-Gel Glasses and Various Low-Melting Glasses**

Renata Reisfeld, David Brusilovsky, Marek Eyal, and Christian K. Jørgensen*

Abstract: The luminescent and higher excited states of $[Ru(bpy)_3]^{2\oplus}$ are critically discussed, and compared with new measurements in sol-gel glasses, a lead tin fluorophosphate glass (made at 280°C), boric acid (230°C), and polyvinylalcohol film (90°C). The effects that decrease the luminescence yield to below 0.2 at 25°C are considered.

* *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, D. Brusilovsky, Dr. M. Eyal
Department of Inorganic Chemistry
The Hebrew University
91904 Jerusalem (Israel)

** *Acknowledgements:* The grant no. 2.5377.87 (previously 2.629–0.87) from the Swiss National Science Foundation made the collaboration possible between the universities in Jerusalem and Genève. The work in Israel was supported by the Volkswagen Foundation.

Around 1930 (that is well before any extended rationalization of transitions within a partly filled d shell as grew up[1,2] after 1952) a great number of strong absorption bands were described[2–4] as *electron transfer bands* where one (or several) reducing ligands (collectively) lose an electron to an empty (say chromium(VI), manganese(VII), molybdenum(VI)...] or partly filled d shell. The wave-number of the first strong electron transfer band increases in the series iodide, bromide, chloride, and fluoride (bound to a definite central atom in a given oxidation state) as a linear function of the Pauling halogen electronegativity with the slope 30000 cm^{-1} (3.7 eV) per unit.

Williams[5] pointed out in 1955 that conjugated, but colourless, organic ligands (such as 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline, and even pyridine[6]) may form strongly coloured complexes of fairly reducing central atoms having a partly filled [e.g. iron(II)] or full [copper(I)] d shell, and showing *inverted electron transfer* bands, one d-like electron jumping to an empty, delocalized orbital of the (usually heterocyclic) conjugated system. It is common to speak[7] about MLCT (metal to ligand charge transfer) excited states (the transfer from reducing ligands to M being LMCT in a desire for a symmetric notation). For whatever reason, the inverted electron transfer bands (i.e. MLCT) are only known for organic ligands (including cyanide) and are far closer related to the conventional organic colorants[8] than to the familiar orange to red or brown colours of most iron(III) compounds, here excepting practically colourless $[FeF_6]^{3\ominus}$ and very pale violet $[Fe(OH_2)_6]^{3\oplus}$. Some conjugated ligands, such as acetylacetonate[9] show both normal and inverted electron transfer bands, varying as one would expect with the oxidizing or the reducing character of M.

In this communication, we concentrate attention on the tomato-red, diamagnetic

$4d^6$ ruthenium(II) complex of 2,2′-bipyridine (previously[6] also called 2,2′-dipyridyl; the abbreviations of this ligand bpy, bipy, dipy, and dip occur in literature). There is no doubt that the intense band observed very close to $\lambda = 452$ nm (molar extinction coefficient $\varepsilon = 14300$) in 28 different solvents[10] is due to a singlet MLCT state. However, the band does not vanish in any clear-cut way toward lower energy and allows one to suspect shoulders in the region 500 to 600 nm. One explanation might be internal $4d^6$ transitions well known from the isoelectronic rhodium(III) complexes[1,11]. The two weak bands ($\varepsilon = 11.5$ and 13.5) at 535 and 393 nm of $[Ru(OH_2)_6]^{2\oplus}$ indicate[12] the sub-shell energy difference $\Delta = 20050\ cm^{-1}$ when identified as transitions to $^1T_1$ and to $^1T_2$. A comparison with the nickel(II) aqua and bpy complexes[1,2] suggests Δ close to $26700\ cm^{-1}$ in $[Ru(bpy)_3]^{2\oplus}$, providing $^1T_1$ not far from 400 nm. The regularities[1,13] in the distance from $^1T_1$ to the lowest $4d^6$ triplet $^3T_1$ should put it so close to the intense MLCT maximum at 452 nm as to be undetectable, and with certainty below 500 nm.

For our purpose, it is important that *Paris* and *Brandt*[14] detected a narrow emission band at $\nu = 17000\ cm^{-1}$ from a frozen 10^{-4} M solution of $[Ru(bpy)_3]^{2\oplus}$ kept at 77 K, ascribing it to the lowest MLCT state. It turned out[15] that the quantum yield is as high as $\eta = 0.4$ in ethanol-methanol glass (77 K) combined with a life-time of 5.2 microseconds (μs). The concomitant radiative life-time 14 μs corresponds to an oscillator strength P close to $4 \cdot 10^{-4}$ (some 0.3 percent of P observed for the $22100\ cm^{-1}$ spin-allowed absorption). It is generally agreed[10] that the luminescent state is the lowest (essentially) triplet MLCT state. In aqueous solution, η decreases from 0.05 at 5°C to 0.01 at 82°C, and full deuteriation (eight D per bpy ligand) only increases the yield slightly[16], at most by a factor 2. It was pointed out that $^2T_2$ of $4d^5$ combined with the two e and one a_2 orbital (point-group D_3) among the lowest unoccupied MO of bpy ligands provide altogether 36 states, of which three out of four, 27, have essentially triplet character. The energies corresponding to these 36 wave-functions were calculated[17] to be situated between 18300 and $23300\ cm^{-1}$ with a plausible choice of parameters. This is compatible with the three[18] distinct MLCT levels (A_1 lowest, E 8 cm^{-1} higher, and A_2 56 cm^{-1} above A_1) with the parametric life-times 208, 35, and 1 μs derived from the observed variation of the life-time with temperature (below 50 K). It is unexpected how little the replacement of one or two 2,2′-bipyridine ligands with substituted, similar heterocyclic ligands modify these life-time parameters[18]. It may also be noted that $[Ru(phen)_3]^{2\oplus}$ containing the much more rigidly planar ligand 1,10-phenanthroline has a slightly *smaller* quantum yield in aqueous solution[10].

Besides more common processes of non-radiative relaxation, the Ru^{II} complexes in many cases undergo various photochemical reactions. In principle, four molecules retaining an optical excitation energy even as low as 2.1 eV (the lowest triplet MLCT state of $[Ru(bpy)_3]^{2\oplus}$ would be able to split water[19] into $2\ H_2 + O_2$, and the standard oxidation potential $E^0 = +1.26$ V of the ground state is decreased (by the triplet excitation energy) to -0.80 V in the fluorescent state. By the same token, $E^0 = -1.3$ V of $[Ru(bpy)_3]^{\oplus}$ (known as a deep purple transient by flash illumination) *increases* by the same amount, to +0.8 V, meaning that the excited $[Ru(bpy)_3]^{2\oplus}$ is not only quite reducing (and would evolve H_2 if it had time) but at the *same moment also* oxidizing to a stronger extent that $[Fe(CN)_6]^{3\ominus}$.

It is well known that excited J-levels of $4f^q$ in glasses[20] and both $^4T_2$ and ^2E of $3d^3$ chromium(III) in glass-ceramics[21] show much higher propensity to luminescence than aqueous or other solutions of low viscosity. One way of circumventing this problem for organic compounds (or d-group metal complexes of organic ligands) is to soak solutions into porous glasses, separating each lumophore in a small, confining volume[22] or to synthesize sol-gel glasses[23–25] by hydrolysis of mixed alkoxides of boron, aluminium, silicon,... by quite moderate heating, originally having the luminescent compounds dissolved in the starting (usually methanolic) solution. A new laser[26] is a composite glass of polymethylmethacrylate containing a highly fluorescent molecule, dispersed in a silica sol-gel glass.

$[Ru(bpy)_3]^{2\oplus}$ does not show the dramatic decrease of fluorescence yield with mildly increasing temperature[16] so characteristic[21] for $^4T_2$ broad-band emission of Cr^{III}. Nevertheless, it is an obvious advantage to get η above 0.04 at 20°C. In 1983, the porous Vycor glass was studied[27,28] having the cation $[Ru(bpy)_3]^{2\oplus}$ bound to anionic silanol sites, without co-adsorbing the counter-ion (here $Cl^{\ominus}$). At 23°C, the life-time of «dry» (almost dehydrated) samples of $\lambda = 610$ nm emission is 0.74 μs, and when saturated with N_2-deaerated distilled water, 0.50 μs, values obtained for aqueous solutions too[10]. The main result of this study[28] was the quenching of fluorescence by low concentrations of quinones such as *p*-benzoquinone and 1,4-naphthoquinone. Since these molecules have their lowest triplet state above $19000\ cm^{-1}$, the quenching cannot be due to energy transfer from the MLCT triplet $2000\ cm^{-1}$ below, but is rather due to electron transfer to the quinone and formation of $[Ru(bpy)_3]^{3\oplus}$.

Another photochemical deactivation of excited $[Ru(bpy)_3]^{2\oplus}$ was found in 1973, oxygen[29,30] being excited from its triplet ground state to the first singlet of O_2. This is a recognized problem for the triplet state of Bengal Rose and other luminescent colorants[31]. The superoxide anion $O_2^{\ominus}$ does not seem to form. Energy transfer from excited $[Ru(bpy)_3]^{2\oplus}$ is also known[10] to $^4A_2$ of $[Cr(CN)_6]^{3\ominus}$ forming ^2E at $12400\ cm^{-1}$ higher energy.

Sol-gel glasses were made from a starting solution of 4.7 mL CH_3OH, 3.7 mL $Si(OCH_3)_4$, and 1.8 mL water (like in a previous study[32] of incorporated pyrene) being $7 \cdot 10^{-4}$ molar of $[Ru(bpy)_3]^{2\oplus}$, to which 0.1 mL strong hydrochloric acid was added as catalyst for the hydrolysis and silicate polycondensation. The gelation proceeded at room temperature; glass plates were covered with 1 mm thickness of gel and kept for two weeks. The fluorescent life-time is 1.34 μs (indicating a quantum yield close to 0.1 if the radiative life-time[10] remains unchanged). Thin sol-gel films[33] containing organic lumophores can show high yields of luminescence.

A 12 weight percent polyvinylalcohol (BDH) in water, containing 10^{-3} M

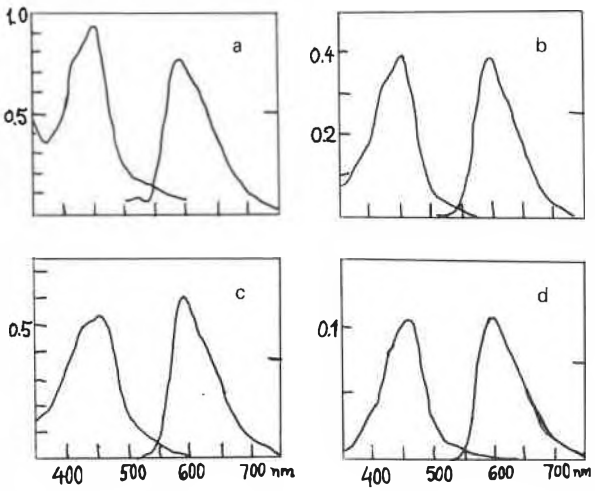


Fig. 1. Absorption and luminescence spectra of $[Ru(bpy)_3]^{2\oplus}$ (1) at room temperature. The optical density $lg_{10}(I_0/I)$ is plotted on the left, and the normalized luminescence on the right. The samples (see the text) are 1 *dissolved in (a) sol-gel glass; (b) polyvinylalcohol glass; (c) boric acid, after having being molten at 230°C; (d) tin(II) lead(II) fluorophosphate glass, having been molten at 400°C, cooled to 280°C, and* 1 *added.*

$[Ru(bpy)_3]^{2\oplus}$ was heated to 90°C and allowed to wet a microscope slide, which was subsequently cooled for 24 h. This system (which may have problems of photochemical degradation over a long time-scale) shows $\tau = 1.74$ μs. Even slightly longer life-times are observed in a tin lead fluorophosphate glass molten at 400°C, having the initial molar ratios 52.2 SnF_2:10.5 SnO:5.1 PbF_2:32.2 $PO_{2.5}$ [derived from $NH_4^{\oplus}$ $(HO)_2PO_2^{\ominus}$], cooled to 280°C, and then made 10^{-5} molar $[Ru(bpy)_3]^{2\oplus}$ chloride, showing $\tau = 1.98$ μs; 10^{-3} molar, $\tau = 1.89$ μs; and 0.003 molar, $\tau = 1.74$ μs, showing very little concentration quenching. The complex dication can hence be heated some minutes to 280°C without significant decomposition. This is, of course, less than the most heat-resistant organic compounds, such as the dark blue pigment copper(II) phthalocyanine, but still unexpected.

Boric acid (Merck) mixed with $[Ru(bpy)_3]^{2\oplus}$ to make final concentrations in differing samples 10^{-6} to 10^{-3} M was molten at 230°C and allowed to cool in a glass test-tube. The viscous liquid can be poured on a microscope slide, and pressed with another, preheated, slide. At 25°C, $\tau = 2.00$ μs.

Contrary to non-radiative relaxation of many excited states of 4f- and d-group compounds, the presence of OH groups does not seem to be a main obstacle for luminescence (which is brilliant[15,18] at 77 K). It may be added that the quite high C-C and C-N vibrational frequencies cannot be avoided in the large heterocyclic ligands. Still, one gets the impression that much of the non-radiative rate may be due to mild (perhaps self-repairing) photochemistry. Conceptually, the quenching by oxygen[29] is intermediate between photochemistry and energy transfer, and it may be prevented in the tin lead fluorophosphate glass by the reducing Sn^{II}. We are now studying controlled argon or nitrogen atmospheres to find out whether O_2 intruding into sol-gel glass may decrease τ significantly.

The excellent review[7] by *Thomas J. Meyer* «Chemical Approaches to Artificial Photosynthesis» considers $[Ru(bpy)_3]^{2\oplus}$ and related complexes as (more or less remote) inorganic analogs to chlorophyll. In both cases, it may be easier to obtain photochemistry than luminescence. Another problem[16] may be the multi-dimensional $^3T_1$ potential surfaces of $4d^6$, distorting strongly[21] from the octahedral symmetry of the $^1A_1$ ground state, and contributing a rapid de-excitation of the triplet MLCT state at some 4000 cm^{-1} lower energy (by vertical projection up from the $^1A_1$ potential surface) via thermal equilibration at room temperature.

At the scale of resolution (and $T > 270$ K) used here, it is not too relevant what the time-scale is of change of localization of the promoted electron on *one* ligand (it should be remembered that both $(bpy)^{\ominus}$ and $M(bpy)_3$ with uncertain oxidation state[2] play a definite role in 2,2'-bipyridine chemistry) to a delocalized MO situation[10,34,35]. This dilemma has been probed with Raman spectra[36,37]. The related problem of the three first MLCT states[18] within 60 cm^{-1} has no real impact above 200 K[7,10] but fortunately, $[Ru(bpy)_3]^{2\oplus}$ can be diluted in the isotypic zinc salts $[Zn(bpy)_3]X_2$ for each choice of X being[38] $PF_6^{\ominus}$, $BF_4^{\ominus}$, and $ClO_4^{\ominus}$. The time-resolved luminescence and the magnetic circularly polarized luminescence has been measured in the transition range between a rigid glass and a fluid[39] and various techniques of magnetic circular dichroism have been applied[40] to $[Ru(bpy)_3]^{2\oplus}$ diluted in zinc salts, and[41] to the sharp zero-phonon lines at $\lambda = 561.4$ and 561.7 nm in the undiluted hexafluorophosphate. The Zeeman effect[42] of these two lines has been measured in luminescence and in absorption, and picosecond resonance Raman lines[43] investigated in view of the «one ligand $bpy^{\ominus}$ hypothesis». The detailed structure of the visible absorption spectrum of $[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$ between the (non-luminescent) origin at 18770 cm^{-1} up to 28000 cm^{-1} is rationalized[44] by distorted bond lengths and angles in the excited ligand. *Ghosh* and *Chakravorty*[45] recently reviewed the redox properties and spectral band positions of a large number of ruthenium complexes of conjugated ligands.

Much of the argumentation[46] derived from high-resolution spectra at cryogenic conditions is based on energy differences from 10 to below 1 cm^{-1}. This may very well involve hyperfine effects from the ^{99}Ru and ^{101}Ru nuclei, isotope shifts enhanced by vibrational energy differences[47,48] and in a more general sense, perceptible deviations from the approximation of Born-Oppenheimer factorization of the wave-functions. Two further reviews[49,50] appeared late this month.

Received: October 2, 1989 [FC 182]

[1] C.K. Jørgensen, *Adv. Chem. Phys. 5* (1963) 33.
[2] C.K. Jørgensen: *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer, Berlin (1969).
[3] C.K. Jørgensen, *Prog. Inorg. Chem. 12* (1970) 101.
[4] A. Müller, E. Diemann, C.K. Jørgensen, *Struct. Bonding (Berlin) 14* (1973) 23.
[5] R.J.P. Williams, *J. Chem. Soc.* (1955) 137.
[6] C.K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand. 11* (1957) 151, 166.
[7] T.J. Meyer, *Acc. Chem. Res. 22* (1989) 163.
[8] C.K. Jørgensen, *Top. Curr. Chem. 150* (1989) 1.
[9] C.K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand. 16* (1962) 2406.
[10] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev. 84* (1988) 85.
[11] L.H. Skibsted, *Coord. Chem. Rev. 94* (1989) 151.
[12] F. Joensen, C.E. Schäffer, *Acta Chem. Scand. A38* (1984) 819.
[13] K.A. Schröder, *J. Chem. Phys. 37* (1962) 2553.
[14] J.P. Paris, W.W. Brandt, *J. Am. Chem. Soc. 81* (1959) 5001.
[15] J.N. Demas, G.A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc. 93* (1971) 2841.
[16] J. Van Houten, R.J. Watts, *J. Am. Chem. Soc. 98* (1976) 4853.
[17] J. Ferguson, F. Herren, *Chem. Phys. 76* (1983) 45.
[18] W.H. Elfring, G.A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc. 103* (1981) 2683.
[19] H. Dürr, G. Dörr, K. Zengerle, B. Reis, A.M. Braun, Chimia 37 (1983) 245.
[20] R. Reisfeld, M. Eyal, C. Jacoboni, C.K. Jørgensen, *Chimia 42* (1988) 145.
[21] R. Reisfeld, C.K. Jørgensen, *Struct. Bonding (Berlin) 69* (1988) 63.
[22] U. Even, K. Rademann, J. Jortner, N. Manor, R. Reisfeld, *Phys. Rev. Lett. 52* (1984) 2164.
[23] D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld, *J. Phys. Chem. 88* (1984) 5956.
[24] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem. 18* (1988) 259.
[25] R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids*, in press.
[26] R. Reisfeld, D. Brusilovsky, M. Eyal, E. Miron, Z. Burstein, J. Ivri, *Chem. Phys. Lett. 160* (1989) 43.
[27] R. Reisfeld, N. Manor, D. Avnir, *Sol. Energy Mater. 8* (1983) 399.
[28] A. Basu, H.D. Gafney, D.J. Perettle, J.B. Clark, *J. Phys. Chem. 87* (1983) 4532.
[29] J.N. Demas, D. Diemente, E.W. Harris, *J. Am. Chem. Soc. 95* (1973) 6865.
[30] J.N. Demas, J.W. Addington, *J. Am. Chem. Soc. 98* (1976) 5800.
[31] D.G. Neckers, *J. Chem. Educ. 64* (1987) 649.
[32] D. Brusilovsky, R. Reisfeld, *Chem. Phys. Lett. 141* (1987) 119.
[33] D. Avnir, V.R. Kaufman, R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids 74* (1985) 395.
[34] E. Krausz, *Comments Inorg. Chem. 7* (1988) 139.
[35] E. Krausz, *J. Lumin. 42* (1988) 283.
[36] E. Krausz, *Chem. Phys. Lett. 116* (1985) 501.
[37] H.-B. Kim, N. Kitamura, S. Tazuke, *Chem. Phys. Lett. 143* (1988) 77.
[38] M. Kato, S. Yamauchi, N. Hirota, *Chem. Phys. Lett. 157* (1989) 543.
[39] J. Ferguson, E. Krausz, *Chem. Phys. Lett. 127* (1986) 551.
[40] J. Ferguson, E. Krausz, J. Vrbancich, *Chem. Phys. Lett. 131* (1986) 463.
[41] H. Riesen, E. Krausz, *Chem. Phys. Lett. 151* (1988) 71.
[42] E. Krausz, *Chem. Phys. Lett. 135* (1987) 249.
[43] L.K. Orman, J.B. Hopkins, *Chem. Phys. Lett. 149* (1988) 375.
[44] T. Schönherr, J. Degen, E. Gallhuber, G. Hensler, H. Yersin, *Chem. Phys. Lett. 158* (1989) 519.
[45] B.K. Ghosh, A. Chakravorty, *Coord. Chem. Rev. 95* (1989) 239.
[46] H. Yersin, E. Gallhuber, G. Hensler, D. Schweitzer, *Chem. Phys. Lett. 161* (1989) 315.
[47] G.F. Imbusch, W.M. Yen, A.L. Schawlow, G.E. Devlin, J.P. Remeika, *Phys. Rev. 136* (1964) A481.
[48] G.F. Imbusch, S.R. Chinn, S. Geschwind, *Phys. Rev. 161* (1967) 295.
[49] M.K. DeArmond, M.L. Myrick, *Acc. Chem. Res. 22* (1989) 364.
[50] E. Krausz, J. Ferguson, *Prog. Inorg. Chem. 37* (1989) 293.

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.

Chimia 43 (1989) 388–395
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Neochromatographic Technologies: 3. Field-Flow Fractionation (Part 2)

For Part 1 see Chimia 43 (1989) 320–324

Under the use of high-field and high-flow conditions in a sedimentation FFF system, *Thomas Koch* and *Giddings* (1986) were able to effect baseline resolution of seven different sizes of latex particles (2–45 μm diameter) in about 3.5 minutes (Fig. 3). *Chen, Wahlund,* and *Giddings* (1988) were later able to achieve comparable results in a flow FFF system.

Of all FFF subtechniques, by far the most thoroughly studied have been thermal and sedimentation FFF. Sedimentation FFF has undergone years of intensive development, primarily by *Kirkland, Wallace,* and *W.C. Yau* at DuPont in Wilmington, Delaware, and *Giddings* and coworkers at the University of Utah in Salt Lake City. In 1986 this work finally culminated in the introduction to the market of the first commercial FFF instrument by DuPont. This instrument, the Model 1000 SF[3] particle fractionator, represented a milestone in FFF history because it finally enabled industrial laboratories to explore the potential of sedimentation FFF for their own applications. In 1988, FFFractionation, Inc. in Salt Lake City, a company instituted by *Giddings,* began to market the University of Utah design.

Particles of around 1 μm or greater, and of sufficient density, can undergo separation in sedimentation FFF under the influence of the earth's gravitational force alone. However, the force generated by the spinning of a modified centrifuge around whose axis the channel has been curved is considerably more powerful and more easily controllable. This configuration, depicted in Fig. 4, greatly extends the range of applicability of the method and forms the basis for the two commercial instruments named above. The system manufactured by DuPont is capable of maintaining fields well over 30000 gravities, making it possible to retain particles as small as about 0.01 μm (assuming a sufficient particle density). The FFFractionation system, while only able to maintain a field of about 1500 gravities and thus applicable to a narrower range of particle sizes, should exhibit somewhat higher resolution due to its larger rotor radius. It should be mentioned that both systems could theoretically be used for steric sedimentation FFF as well, since the transition of this alternative oper-

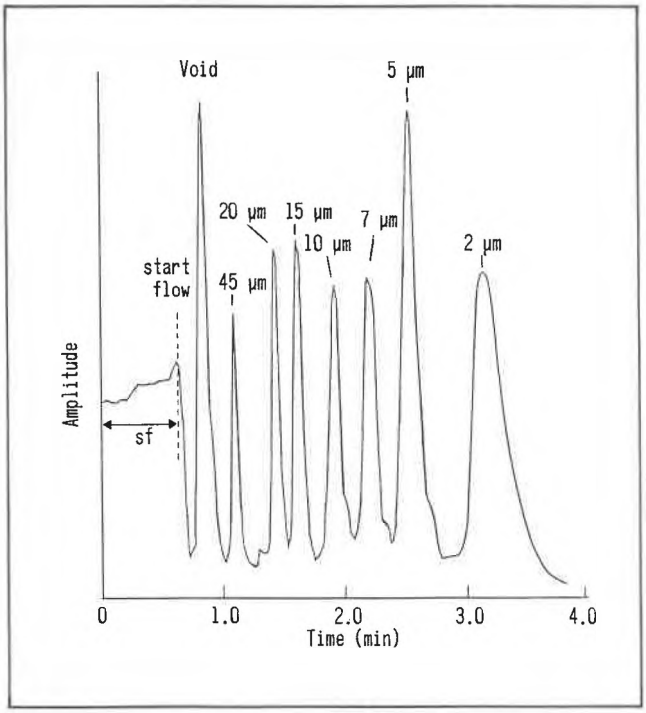


Fig. 3. Separation of latex particles by steric sedimentation FFF (with permission from T. Koch, J.C. Giddings, Anal. Chem. 58 (1986) 994).

Lori Koch-Kellner is presently a postgraduate fellow at Ciba-Geigy AG in Basel, where she is engaged in research focussed on field-flow fractionation. She received her Master of science degree from the University of Utah in Salt Lake City, where she was a graduate student with Professor J. Calvin Giddings.

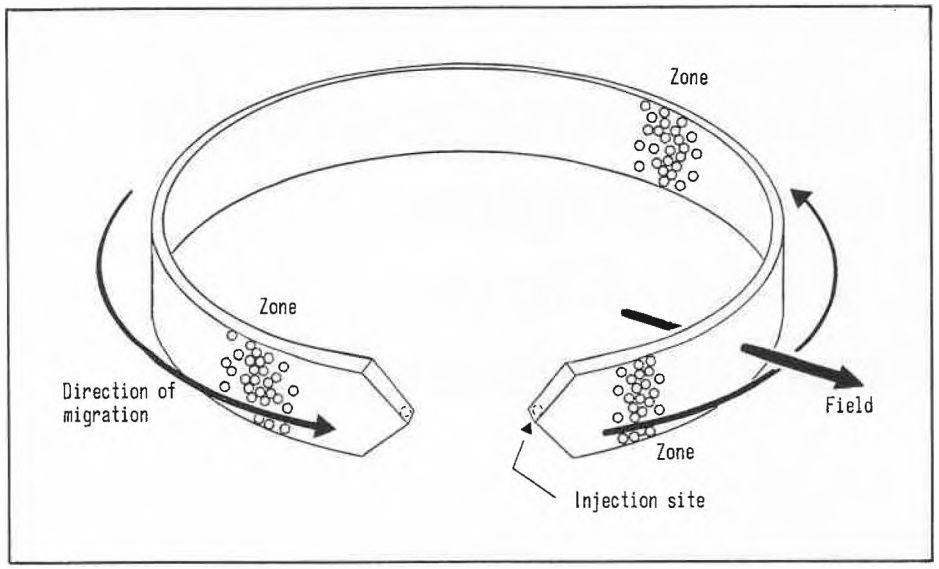


Fig. 4. Arrangement of FFF channel around the core of a centrifuge in sedimentation FFF.

ating mode for large particles relies upon careful adjustment of flow and field conditions rather than any instrumental modification. In practice, however, the success of steric FFF in these systems may require deactivation of the accumulation wall.

Following injection into the *sedimentation FFF* system, the particles are centrifuged towards one wall in the absence of flow. This process of relaxation and formation of the steady-state layers has already been described, and is common to all FFF subtechniques operating in the normal mode. Assuming that the particles are more dense than the carrier, the largest (or most dense) particles in the sample will be compressed closest to the accumulation wall; smaller (or less dense) particles extend further towards the center of the channel. Particles which are less dense than the carrier do not pose a problem; although they will be forced to the opposite wall, they will undergo predictable retention since the parabolic flow profile is symmetric around the center of the thin dimension of the channel. The density of the carrier has a significant effect on retention and should be accurately known for high precision work. Adjustment of the carrier density through the addition of density modifiers can be utilized to induce or shift retention, but technical limitations generally require the carrier be aqueous.

When the relaxation process is complete, carrier flow is reinitiated and the particles proceed down the channel, eluting in an order determined by their size or density. The equation for the retention parameter in sedimentation FFF is

$$\lambda = D/(sGw) \qquad (10)$$

where s is the sedimentation coefficient and G the acceleration. By carrying out runs with various (but accurately known) carrier densities, it is possible to determine both particle size and density simultaneously (*Kirkland* and *Yau*, 1983). In general, a good densitometer can be considered indispensible for any laboratory hoping to do high-precision FFF work.

Sedimentation FFF has proved to be particularly reliable. Reinjection studies (*Giddings* and *Feng S. Yang*, 1985) of collected fractions of PVC latex particles demonstrate the excellent reproducibility of retention data (see Fig. 5). It has been successfully used for the sizing of latex samples of various polydispersities (*Giddings, George Karaiskakis, Caldwell*, and *Myers*, 1983; *Yang, Caldwell*, and *Giddings*, 1983), and for the characterization of aggregated polymethylmethacrylate samples (*Jones, B. N. Barman*, and *Giddings*, 1988) (see Fig. 6). It served for the molecular weight determination of several viruses (*Giddings, Yang*, and *Myers*, 1975; *Caldwell, Thanh T. Nguyen, Giddings*, and *H. M. Mazzone*, 1980; *Caldwell, Karaiskakis*, and *Giddings*, 1981) including T4D virus, for which it was shown that the infectivity of the virus remained essentially unaffected by its passage through the channel and detector system. It was capable of fractionating polymerized serum albumin microspheres (*Caldwell, Karaiskakis, Myers*, and *Giddings*, 1983), and several oil-in-water emulsions (*Yang, Caldwell, Myers*, and *Giddings*, 1983) including perfluorocarbon blood substitutes (*Yang, Caldwell, Giddings*, and *Lynn Astle*, 1984). From liposomes (*Caldwell, Karaiskakis*, and *Giddings*, 1981) to DNA (*Schallinger, Yau*, and *Kirkland*, 1984)

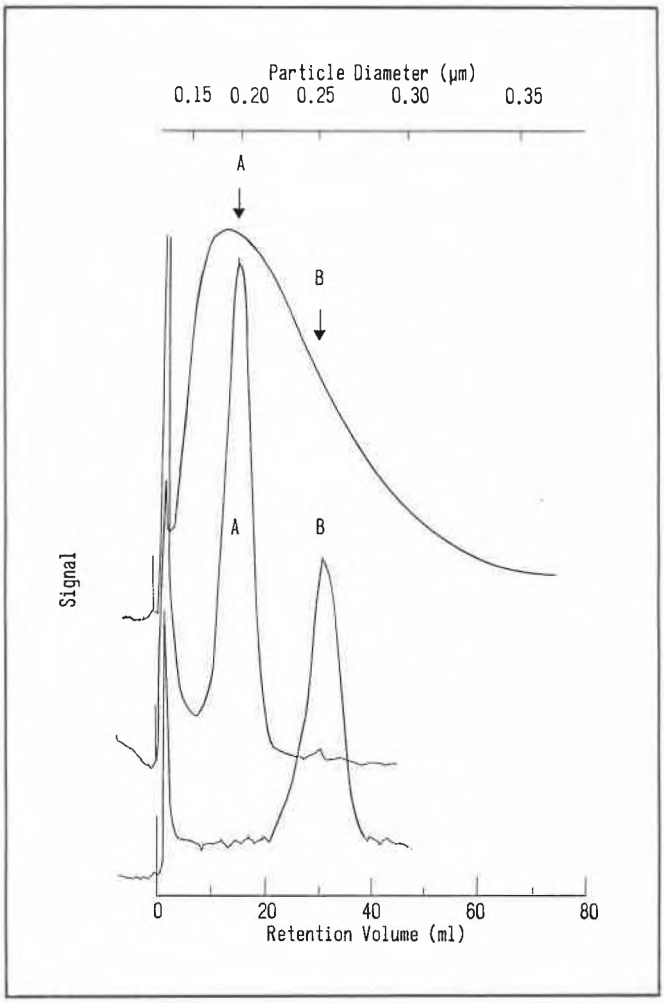


Fig. 5. Separation of PVC latex particles and characterization of collected fractions by sedimentation FFF (with permission from J. C. Giddings, F. S. Yang, J. Colloid Interface Sci. 105 (1985) 55).

from human and animal cells (*Caldwell, Cheng, Hradecky,* and *Giddings,* 1984) to natural water samples (*Beckett,* 1984), from gold and silver sols (*Larry E. Oppenheimer* and *Gregory A. Smith,* 1988) to cartilage proteoglycans (*Schallinger, E.C. Arner,* and *Kirkland,* 1988), the method has proven its ability to separate and characterize industrial, biological, and environmental samples of all kinds.

Although seemingly infinite in scope, sedimentation FFF does have practical limits dictated by particle size. Polymers, in particular, which are too small to be adequately affected by the centrifugal forces of sedimentation FFF can often be successfully characterized by thermal FFF instead.

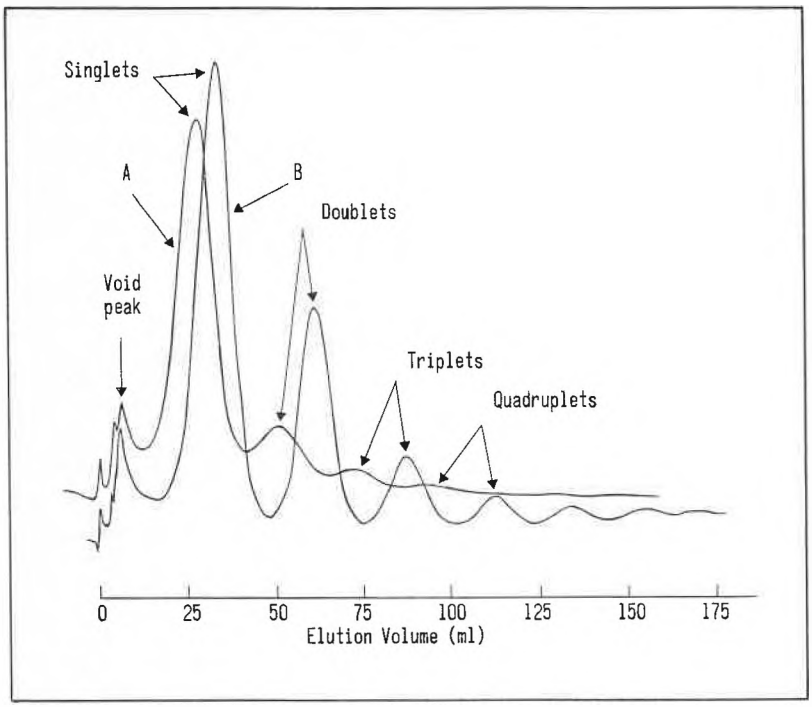


Fig. 6. Characterization of polymethylmethacrylate aggregates by sedimentation FFF (with permission from H. K. Jones, B. N. Barman, J. C. Giddings, J. Chromatogr. 455 (1988) 1).

Thermal FFF was the first of the FFF subtechniques to demonstrate success as a tool for macromolecular analysis when two polystyrene fractions were partially separated in 1967 (*Gary H. Thompson, Myers,* and *Giddings*). Since that time, it has been the subject of fairly extensive study and has become one of the most well developed of the FFF subtechniques. The simplicity of the apparatus has certainly been a contributing factor to its success and reliability. The walls of the channel are made of copper bars, one of which contains a heating element and one of which is machined to allow the circulation of coolant (usually tap water). The system is schematically represented in Fig. 7. By adjusting the temperature of the hot wall, it is possible to regulate the temperature drop across the thin channel dimension. For the time being, only one commercial instrument is available; that produced by FFFractionation in Salt Lake City, Utah.

Thermal diffusion is the process by which a molecule in solution undergoes migration relative to its solvent in the presence of a temperature gradient. However, very few samples seem to undergo thermal diffusion in aqueous carriers (*Kirkland* and *Yau,* 1986), and most experiments so far have focused on separations of synthetic polymers in organic solvents. These polymers tend to accumulate at the cold wall under the influence of the thermal gradient, with the highest molecular weight polymers driven closest to the wall and thus retained the longest. Unfortunately, a reliable physical model for the process of thermal diffusion has yet to be developed, making retention in thermal FFF somewhat unpredictable and necessitating the use of standards to calibrate the system and enable the conversion of observed retention times into physically meaningful particle size or molecular weight data.

The standard features of FFF channels are particularly advantageous for shear-sensitive macromolecular polymer chains which would otherwise degrade in the high-shear flow characteristic of the packed beds of GPC columns. Reinjection analysis of linear polymers in GPC (*Yau* and *Kirkland,* 1979) showed disruption of samples with molecular weight greater than 1 million, but no such effects were observed for similar studies in the thermal FFF (*Gao, Caldwell, Myers,* and *Giddings,* 1985). In addition, a study by *Judy J. Gunderson* and *Giddings* (1986) showed that for polymers within the operating range considered optimal for thermal FFF (greater than about 50000 molecular weight), resolution in thermal FFF was considerably higher than that of GPC. The technique has been extended to the fractionation of ultra-high molecular weight ($2 \cdot 10^7$) polystyrenes (*Gao, Caldwell, Myers,* and *Giddings,* 1985).

Retention in thermal FFF has been shown to be dependent both upon molecular size and composition. The layer thickness can be expressed as

$$\lambda = D/D_T w(\mathrm{d}T/\mathrm{d}x) \qquad (11)$$

where D_T is the coefficient of thermal diffusion. Differences in polymer size are reflected in D (according to the Stokes-Einstein equation) while differences in chemical properties are reflected in D_T. High molecular weight polymers are driven closer to the accumulation wall by virtue of their low diffusion coefficients, and thus

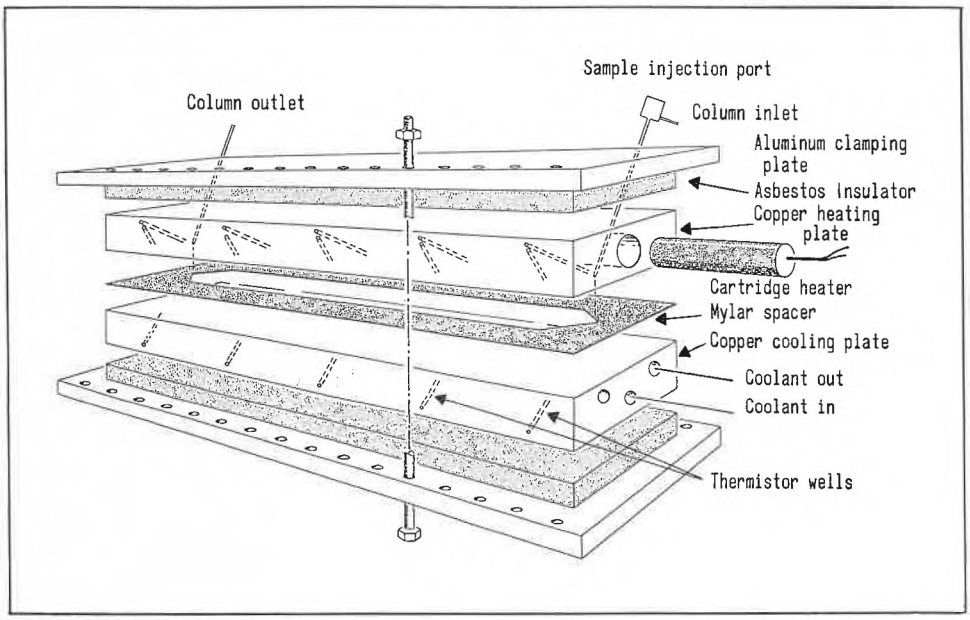


Fig. 7. Schematic view of a thermal FFF apparatus.

retained longer, than those of lower molecular weight, enabling determination of their weights and polydispersities (*Martin E. Schimpf, Myers,* and *Giddings*, 1987). *Schimpf* and *Giddings* (1987) showed that differential retention in thermal FFF on the basis of differences in the branching configurations of polymers is also a result of the normal diffusion coefficient. They also showed (1986) that thermal diffusion coefficients appear to depend on a combination of the chemical nature of the polymer and solvent system, and can not be correlated to one or the other alone. It has been proposed to use the combination of GPC and thermal FFF to simultaneously study size and compositional variations (*Gunderson* and *Giddings,* 1986). This shows promise for samples which are intrinsically quite complex: block copolymers, whose behavior lies somewhere between that of the two component polymers and is a function of the compositional distribution as well as molecular weight.

Using Equation (11), thermal FFF retention data can be used to calculate thermal diffusion coefficients if the concentration diffusion coefficient is determined from GPC data (*Gunderson* and *Giddings,* 1986). In this context, the combination of GC and thermal FFF is an ideal one, and can lead to better understanding of the processes underlying thermal diffusion.

Biological samples and samples requiring aqueous carriers clearly require another method and this need is fulfilled by flow FFF. Although *flow FFF* is of special interest because it is, in principle, universally applicable, the selectivity range largely overlaps that of thermal FFF. Fundamentally, a flow FFF system can function under use of any type of carrier as long as care is taken to ensure compatibility with the materials used to construct the system. The limiting factor is normally the composition of the accumulation wall, which consists of a semipermeable membrane of molecular weight cut-off low enough to ensure that sample components won't pass through, supported by a porous frit (see Fig. 8). In 1984 it was shown that solvent-compatible membranes could extend the applicability of flow FFF systems to separations requiring organic carriers (*Brimhall, Myers, Caldwell,* and *Giddings*).

The «field» in this case is actually a cross-flow of carrier, which permeates the membrane and forces the sample components to be differentially distributed over the channel thickness by virtue of their diffusion coefficients alone. Since essentially all particles are affected by this type of force, the limit is only dictated by the molecular weight cut-off of the membrane. Using a membrane with a 10 000 molecular weight cut-off, *Beckett, Zhang Jue* and *Giddings* (1987) were able to characterize fulvic and humic acids (nonglobular species) down to 300 molecular weight.

In addition to a reasonably low and very homogeneous permeability, the accumulation wall must be rigid enough to ensure that it neither bows under the influence of the cross-flow nor bulges into the channel when the instrument is clamped together. Its surface must be very flat and must not interact with the particles in the sample. Although these are demands placed on all of the FFF subtechniques, they are particularly difficult to meet when the accumulation wall is covered by a membrane. These technical limitations are primarily manifested by extreme zone broadening and correspondingly severe losses of resolution.

Since zone broadening dramatically decreases with increasing retention, an effective way of counteracting this effect is to ensure that all species in the sample are well retained. This necessitates longer run times under normal operating conditions. As mentioned earlier, field programming can help to shorten run times while maintaining a satisfactory level of retention for all components. Another, newer, approach is to operate under conditions of high field and flow. This approach was successfully applied by *Wahlund, Helen S. Winegarner, Caldwell,* and *Giddings* (1986), who used field programming and flow rates of roughly an order of magnitude higher than those previously used in flow FFF to optimize separation performance of water-soluble polystyrene samples. However, this approach also has its limits, since extremely high flow rates lead to perturbations in the parabolic flow profile.

Early developmental work had focused on systems for which not only the lower (accumulation) wall was permeable, but the upper (depletion) wall as well. The cross-flow entered the channel from behind that upper wall, and passed through it, the channel space, and finally the lower, semipermeable wall. In 1987, *Wahlund* and *Giddings* greatly simplified the system by replacing the upper wall with a block of solid glass, rendering the contents visible. In this configuration, the cross-flow and longitudinal flow enter the channel through one inlet (that through which the sample is injected), but exit in two separate streams, one of which permeates the membrane. Although the theoretical formulation of retention in this «simplified» system is quite complicated, since it must make provisions for both longitudinal and transverse flow velocity gradients, the experimental results have shown great promise. In 1989, *Wahlund* and *Litzen* used such a system for the separation of a protein from its dimer and for the characterization of nucleic acids, polysaccharides, and unicellular algae. They also showed the convenience of on-column concentration to enable the loading of large volumes of dilute sample.

In 1989, *Jan A. Joensson* and *Alf Carlshaf* developed a new version of a flow FFF system which deviated from other FFF systems through its use of a cylindrical hollow fiber as a channel rather than the traditional spacer between parallel plates. This configuration leads to a technically-uncomplicated system whose efficacy was experimentally verified by separations of polystyrene latex beads and viruses. However, just as development of the more traditional system depends to a large extent on the properties of the porous accumulation wall, improvements in this system will almost certainly rely on improvements in the availability of high-quality hollow fibers.

The thickness of the steady-state layer in flow FFF is given by

$$\lambda = DV^0/V_c w^2 \qquad (12)$$

where V_c is the volumetric cross-flow rate. In this equation, D is the only molecular-weight-dependent parameter influencing

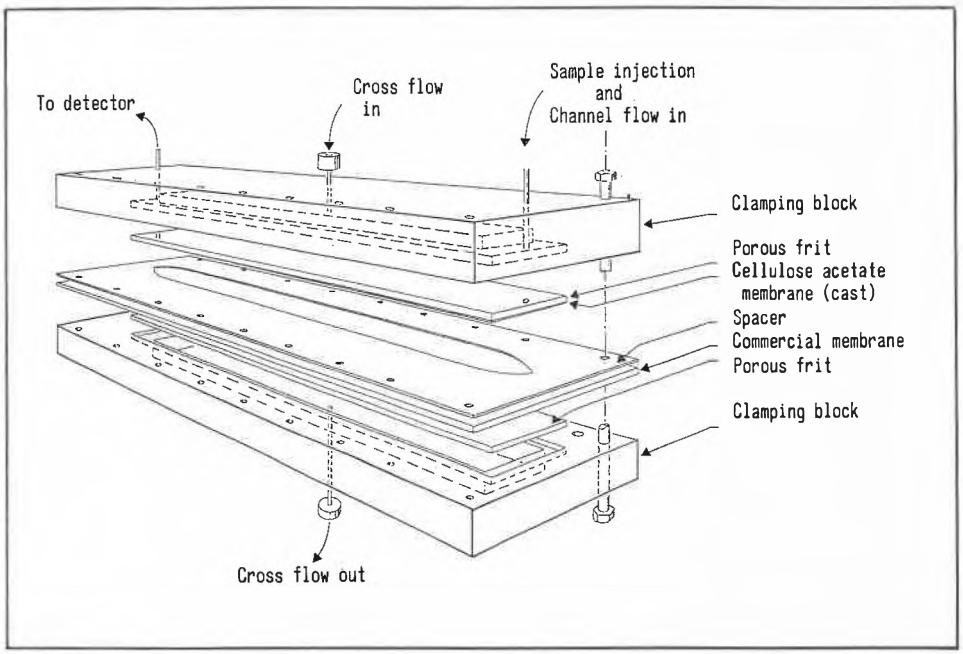


Fig. 8. Schematic view of a flow FFF apparatus.

retention. Separation in the process is thus governed solely by the diffusion coefficient of the component species.

Although *electrical FFF* showed early promise for protein separations (*Caldwell, Laya F. Kesner, Myers,* and *Giddings,* 1972), progress has been slow, and today the technique faces strong competition from *capillary electrophoresis* (see *Chimia 43* (1989) 134). Research and development has largely centered on the three techniques described above. As more laboratories become interested in these methods, spurred on the availability of commercial instrumentation, the rate of progress is likely to increase dramatically. Moreover, it is certainly only a matter of time and hard work until other, newer FFF subtechniques and modes establish their niches in the repertoire of particle characterization methods.

Lori Koch-Kellner
H. Michael Widmer

Literature on Field-Flow Fractionation

(See also Part 1, Chimia 43 (1989) 324)

J.C. Giddings, M.N. Myers, F.J.F. Yang, L.K. Smith, *Proc. Int. Conf. Colloid Interface Sci.* (M. Kerker, Ed.), Academic Press, New York (1976), Vol. 4, 381: «Mass Analysis of Particles and Macromolecules by Field-Flow Fractionation».
L.K. Smith, *Diss. Abstr. Int. B 37* (1976) 3444: «Studies in Thermal Field-Flow Fractionation».

F.J.F. Yang, M.N. Myers, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 49* (1977) 659: «Peak Shifts and Distortion Due to Solute Relaxation in Flow Field-Flow Fractionation».
L.K. Smith, M.N. Myers, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 49* (1977) 1750: «Peak Broadening Factors in Thermal Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, M.N. Myers, G.-C. Lin, M. Martin, *J. Chromatogr. 142* (1977) 23: «Polymer Analysis and Characterization by Field-Flow Fractionation (One-Phase Chromatography)».
S. Krishnamurthy, R.S. Subramanian, *Sep. Sci. 12* (1977) 347: «Exact Analysis of Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, F.J.F. Yang, M.N. Myers, *Sep. Sci. 12* (1977) 381: «Criteria for Concentration Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, F.J.F. Yang, M.N. Myers, *Sep. Sci. 12* (1977) 499: «The Flow Field-Flow Fractionation Channel as a Versatile Pressure Dialysis and Ultrafiltration Cell».
F.J.F. Yang, M.N. Myers, J.C. Giddings, *J. Colloid Interface Sci. 60* (1977) 574: «High-Resolution Particle Separations by Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, F.J.F. Yang, M.N. Myers, *Anal. Biochem. 81* (1977) 395: «Flow Field-Flow Fractionation as a Methodology for Protein Separation and Characterization».

J.C. Giddings, M.N. Myers, J.F. Moellmer, *J. Chromatogr. 149* (1978) 501: «Fine-Particle Separation and Characterization by Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, M. Martin, M.N. Myers, *J. Chromatogr. 158* (1978) 419: «High-Speed Polymer Separation by Thermal Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, G.-C. Lin, M.N. Myers, *J. Liq. Chromatogr. 1* (1978) 1: «Fractionation and Size Distribution of Water Soluble Polymers by Flow Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, *Sep. Sci. Technol. 13* (1978) 251: «Displacement and Dispersion of Particles of Finite Size in Flow Channels with Lateral Forces. Field-Flow Fractionation and Hydrodynamic Chromatography».
R.S. Subramanian, K. Jayaraj, S. Krishnamurthy, *Sep. Sci. Technol. 13* (1978) 283: «On the Interpretation of Some Field-Flow Fractionation Experiments».
J.C. Giddings, L.K. Smith, M.N. Myers, *Sep. Sci. Technol. 13* (1978) 367: «Surface Barriers for Retention Enhancement in Field-Flow Fractionation».
K. Jayaraj, R.S. Subramanian, *Sep. Sci. Technol. 13* (1978) 791: «On Relaxation Phenomena in Field-Flow Fractionation».
G. Westermann-Clark, *Sep. Sci. Technol. 13* (1978) 819: «Note on Nonisothermal Flow in Field-Flow Fractionation».
R.S. Subramanian, *J. Colloid Interface Sci. 63* (1978) 49: «Hydrodynamic Amplification of Field Separations».
J.C. Giddings, G.-C. Lin, M.N. Myers, *J. Colloid Interface Sci. 65* (1978) 67: «Fractionation and Size Analysis of Colloidal Silica by Flow Field-Flow Fractionation».
B. Mahn, R. Berger, G. Langhammer, *Plaste Kautsch. 25* (1978) 575: «Flow Behavior of Concentrated Polyethylene Solutions in a Laminar, Stationary Flow Field. III. Calculation of the Bulk Frequency Distribution, Based on the Normalized Frequency Distribution h1(M) of the Molecular Weight of Long-Chained Branched Polyethylene from Column Elution Fractionation Data».
J.C. Giddings, S.R. Fisher, M.N. Myers, *Am. Lab. 10* (1978) 15: «Field-Flow Fractionation. One-Phase Chromatography for Macromolecules and Particles».

J.C. Giddings, K.D. Caldwell, J.F. Moellmer, T.H. Dickinson, M.N. Myers, M. Martin, *Anal. Chem. 51* (1979) 30: «Flow Programmed Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, M.N. Myers, K.D. Caldwell, J.W. Pav, *J. Chromatogr. 185* (1979) 261: «Steric Field-Flow Fractionation as a Tool for the Size Characterization of Chromatographic Supports».
J.C. Giddings, M.N. Myers, J. Janca, *J. Chromatogr. 186* (1979) 37: «Retention Characteristics of Various Polymers in Thermal Field-Flow Fractionation».
M. Martin, M.N. Myers, J.C. Giddings, *J. Liq. Chromatogr. 2* (1979) 147: «Nonequilibrium and Polydispersity Peak Broadening in Thermal Field-Flow Fractionation».
A.S. Chiang, E.H. Kmiotek, S.M. Langan, P.T. Noble, J.F.G. Reis, E.N. Lightfoot, *Sep. Sci. Technol. 14* (1979) 453: «Preliminary Experimental Survey of Hollow-Fiber Electropolarization Chromatography (Electrical Field-Flow Fractionation) for Protein Fractionation».
A.B. Shah, J.F.G. Reis, E.N. Lightfoot, R.E. Moore, *Sep. Sci. Technol. 14* (1979) 475: «Modeling Electroretention of Proteins During Electropolarization Chromatography».
J.C. Giddings, M. Martin, M.N. Myers, *Sep. Sci. Technol. 14* (1979) 611: «Thermogravitational Field-Flow Fractionation: An Elution Thermogravitational Column».
J.C. Giddings, *Sep. Sci. Technol. 14* (1979) 871: «Basic Approaches to Separation: Steady-State and Layers».
K.D. Caldwell, T.T. Nguyen, T.M. Murray, M.N. Myers, J.C. Giddings, *Sep. Sci. Technol. 14* (1979) 935: «Observations on Anomalous Retention in Steric Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, *Pure Appl. Chem. 51* (1979) 1459: «Field-Flow Fractionation of Polymers: One-Phase Chromatography».
M.R. Doshi, W.N. Gill, *Chem. Eng. Sic. 34* (1979) 725: «Pressure Field-Flow Fractionation or Polarization Chromatography».
M.N. Myers, J.C. Giddings, *Powder Technol. 23* (1979) 15: «A Continuous Steric FFF Device for the Size Separation of Particles».
W.-C. Liauh, *Diss. Abstr. Int. B 40* (1979) 4920: «Mass Transfer in Laminar Flow Field with Ultrafiltration and its Application in Polymer Fractionation».

H. Inagaki, T. Tanaka, *Anal. Chem. 52* (1980) 201: «Sedimentation Field-Flow Fractionation in Macromolecule Characterization».
B. Cassatt, *Anal. Chem. 52* (1980) 873A: «Advanced Analytical Concepts for the Clinical Laboratory».
J.J. Kirkland, W.W.C. Yau, W.A. Doerner, J.W. Grant, *Anal. Chem. 52* (1980) 1944: «Sedimentation Field-Flow Fractionation of Macromolecules and Colloids».
M. Martin, R. Reynaud, *Anal. Chem. 52* (1980) 2293: «Polymer Analysis by Thermal Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, K.A. Graff, M.N. Myers, K.D. Caldwell, *Sep. Sci. Technol. 15* (1980) 615: «Field-Flow Fractionation: Potential Role in the Analysis of Energy Related Materials».
T.M. Vickrey, J.A. Garcia-Ramirez, *Sep. Sci. Technol. 15* (1980) 1297: «Magnetic Field-Flow Fractionation: Theoretical Basis».
T. Takahashi, W.N. Gill, *Chem. Eng. Commun. 5* (1980) 367: «Hydrodynamic Chromatography: Three-Dimensional Laminar Dispersion in Rectangular Conduits with Transverse Flow».
J.C. Giddings, M.N. Myers, K.D. Caldwell, S.R. Fisher, *Methods Biochem. Anal. 26* (1980) 79: «Analysis of Biological Macromolecules and Particles by Field-Flow Fractionation».
J. Janca, J.C. Giddings, *Macrotest* (1980) 123: «Thermal Field-Flow Fractionation with Recycle – A Method for Determination of Polydispersity of Polymers with Narrow Molecular Weight Distribution».
K.D. Caldwell, T.T. Nguyen, J.C. Giddings, H.M. Mazzone, *J. Virol. Methods 1* (1980) 241.
M.N. Myers, K.A. Graff, J.C. Giddings, *Nucl. Technol. 51* (1980) 147: «Application of Field-Flow Fractionation to Radioactive Waste Disposal».
T. Kokugan, *Kagaku Kogaku 44* (1980) 431: «Fractionation of High Polymer Solutions by Thermal FFF Method».

J.C. Giddings, *Anal. Chem. 53* (1981) 1170A: «Field-Flow Fractionation. A Versatile Method for the Characterization of Macromolecular and Particulate Materials».
G. Karaiskakis, M.N. Myers, K.D. Caldwell, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 53* (1981) 1314: «Verification of Retention and Zone Spreading Equations in Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J.J. Kirkland, S.W. Rementer, W.W.C. Yau, *Anal. Chem. 53* (1981) 1730: «Time-Delayed Exponential Field-Programmed Sedimentation Field-Flow Fractionation for Particle-Size-Distribution Analyses».
K.D. Caldwell, G. Karaiskakis, J.C. Giddings, *J. Chromatogr. 215* (1981) 323: «Characterization of T4D Virus by Sedimentation Field-Flow Fractionation».
W.W.C. Yau, J.J. Kirkland, *J. Chromatogr. 218* (1981) 217: «Comparison of Sedimentation Field-Flow Fractionation with Chromatographic Methods for Particulate and High-Molecular-Weight Macromolecular Characterizations».
J.J. Kirkland, W.W.C. Yau, *Eur. Pat. Appl.* EP 35396 (Sept. 1981): «Method and Apparatus for Field-Flow Fractionation».
J.W. Grant, W.W.C. Yau, J.J. Kirkland, *Eur. Pat. Appl.* EP 35394 (Sept. 1981): «Apparatus for Field-Flow Fractionation».
C.H. Dilks, Jr., W.W.C. Yau, J.J. Kirkland, *Eur. Pat. Appl.* EP 35395 (Sept. 1981): «Channel for Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J.W. Grant, *Eur. Pat. Appl.* EP 35397 and 35398 (Sept. 1981): Rotor for Sedimentation Field-Flow Fractionation».
K.D. Caldwell, M.N. Myers, *Sep. Sci. Technol. 16* (1981) 195: «Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, M.N. Myers, K.D. Caldwell, *Sep. Sci. Technol. 16* (1981) 549: «Field-Flow Fractionation: Methodological and Historical Perspectives».
W.W.C. Yau J.J. Kirkland, *Sep. Sci. Technol. 16* (1981) 577: «Retention Characteristics of Time-Delayed Exponential Field-Programmed Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, G. Karaiskakis, K.D. Caldwell, M.N. Myers, *Sep. Sci. Technol. 16* (1981) 607: «Density and Particle Size of Colloidal Materials Measured by Carrier Density Variations in Sedimentation Field-Flow Fractionation».
E.N. Lightfoot, P.T. Noble, A.S. Chang, T.A. Ugulini, *Sep. Sci. Technol. 16* (1981) 619: «Characterization of an Improved Electropolarization Chromatographic System Using Homogeneous Proteins».
J. Janca, K. Kleparnik, *Sep. Sci. Technol. 16* (1981) 657: «Determination of Molecular Weight Distribution of Polymers by Thermal Field-Flow Fractionation».
S.L. Brimhall, M.N. Myers, K.D. Caldwell, J.C. Giddings, *Sep. Sci. Technol. 16* (1981) 671: «High-Temperature Thermal Field-Flow Fractionation for the Characterization of Polyethylene».
M. Martin, A. Jaulmes, *Sep. Sci. Technol. 16* (1981): «Peak Capacity in Field-Flow Fractionation».

J.C. Giddings, G. Karaiskakis, K.D. Caldwell, *Sep. Sci. Technol 16* (1981) 725: «Concentration and Analysis of Dilute Colloidal Samples by Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J. Janca, J.C. Giddings, *Sep. Sci. Technol. 16* (1981) 805: «Non-Newtonian Flow for Retention Control in Field-Flow Fractionation».
M. Martin, J.C. Giddings, *J. Phys. Chem. 85* (1981) 727: «Retention and Nonequilibrium Peak Broadening for a Generalized Flow Profile in Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, M. Martin, M.N. Myers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 19* (1981) 815: «High-Resolution Polymer Separations in a Four-Pass Hairpin Thermal Field-Flow Fractionation Column».
K.D. Caldwell, G. Karaiskakis, J.C. Giddings, *Colloids Surf. 3* (1981) 233: «Characterization of Liposomes by Sedimentation Field-Flow Fractionation».
K.D. Caldwell, G. Karaiskakis, M.N. Myers, J.C. Giddings, *J. Pharm. Sci. 70* (1981) 1350: «Characterization of Albumin Microspheres by Sedimentation Field-Flow Fractionation».
H. Brenner, L.J. Gajdos, *Can. J. Chem. 59* (1981) 2004: «London-Van der Waals Forces and Torques Exerted on an Ellipsoidal Particle by Nearby Semi-Inifinite Slab».
S.K. Sanyal, M. Adhikari, *J. Indian Chem. Soc. 58* (1981) 1055: «"Hold-Up" in Nonisothermal Flow in Thermal Field-Flow Fractionation».
H. Hatano, *Kagaku 36* (1981) 488: «Development of Field-Flow Fractionation (FFF) and Counter Current Chromatography (CCC)».
F.S. Yang, *Diss. Abstr. Int. B42* (1981) 4041: «Sedimentation Field-Flow Fractionation for Characterization of Polydisperse Colloidal Samples».

M.N. Myers, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 54* (1982) 2284: «Properties of the Transition from Normal to Steric Field-Flow Fractionation».
M. Martin, *Chromatographia 15* (1982) 426: «Polymer Analysis by Fractionation with On-Line Light Scattering Detectors».
D.C. Prieve, *Sep. Sci. Technol. 17* (1982/83) 1587: «Axial Dispersion of Sedimented Colloids».
J.J. Kirkland, W.W.C. Yau, *Science 218* (1982) 121: «Sedimentation Field-Flow Fractionation: Applications».
J. Janca, *Makromol. Chem., Rapid Commun. 3* (1982) 887: «Sedimentation-Flotation Focusing Field-Flow Fractionation».
G. Karaiskakis, K.A. Graff, K.D. Caldwell, J.C. Giddings, *Int. J. Environ., Anal. Chem. 12* (1982) 1: «Sedimentation Field-Flow Fractionation of Colloidal Particles in River Water».
J. Janca, *Chem. Listy 76* (1982) 785: «Field-Flow Fractionation».
W.A. Romanauskas, *Eur. Pat. Appl.* EP 61 781 (Oct. 1982): «Apparatus for Separating Particulates Suspended in a Fluid Medium According to Their Effective Masses and Rotor for Sedimentation Field-Flow Fractionation».

J.J. Kirkland, W.W.C. Yau, *Anal. Chem. 55* (1983) 2165: «Simultaneous Determination of Particle Size and Density by Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J.J. Kirkland, C.H. Dilks Jr., W.W.C. Yau, *J. Chromatogr. 255* (1983) 255: «Sedimentation Field-Flow Fractionation at High Force Fields».
J.C. Giddings, J.P. Chang, M.N. Myers, J.M. Davis, K.D. Caldwell, *J. Chromatogr. 255* (1983) 359: «Capillary Liquid Chromatography in Field Flow Fractionation-Type Channels».
J. Janca, V. Jahnova, *J. Liq. Chromatogr. 6* (1983) 1559: «Sedimentation-Flotation Focusing Field-Flow Fractionation in Channels with Modulated Cross-Sectional Permeability. I. Theoretical Analysis».
J.C. Giddings, G.-C. Lin, K.D. Caldwell, M.N. Myers, *Sep. Sci. Technol. 18* (1983) 293: «Outlet Stream Splitting for Sample Concentration in Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, *Sep. Sci. Technol. 18* (1983) 765: «Hyperlayer Field-Flow Fractionation».
R. Smith, *J. Fluid Mech. 129* (1983) 347: «Field-Flow Fractionation».
J. Janca, *TrAC 2* (1983) 278: «Field-Flow Fractionation in Biopolymer Analysis».
J.C. Giddings, K.A. Graff, K.D. Caldwell, M.N. Myers, *Adv. Chem. Ser. 203* (Polymer Characterization) (1983) 257: «Field-Flow Fractionation. Promising Approach for the Separation and Characterization of Macromolecules».
T.H. Maugh II, *Science 222* (1983) 259: «A Survey of Separative Techniques».
J.C. Giddings, G. Karaiskakis, K.D. Caldwell, M.N. Myers, *J. Colloid Interface Sci. 92* (1983) 66: «Colloid Characterization by Sedimentation Field-Flow Fractionation. I. Monodisperse Population».
F.S. Yang, K.D. Caldwell, J.C. Giddings, *J. Colloid Interf. Sci. 92* (1983) 81: «Colloid Characterization by Sedimentation Field-Flow Fractionation. II. Particle Size Distribution».
F.S. Yang, K.D. Caldwell, M.N. Myers, J.C. Giddings, *J. Colloid Interface Sci. 93* (1983) 115: «Colloid Characterization by Sedimentation Field-Flow Fractionation. III. Emulsions».
F. Brochard-Wyart, *Macromolecules 16* (1983) 149: «How to Separate Polydisperse Polyelectrolytes by Thermal Field-Flow Fractionation Techniques».
L.J. Mathias, R. Vaidya, *Polym. News 9* (1983) 115: «Polymer Characterization and Spectroscopy: Field-Flow Fractionation – A Novel Chromatographic Technique».
G.S. Karaiskakis, *Chem. Chron., Genike Ekdose 48* (1983) 75: «One-Phase Chromatography. A New Method for Separation and Characterization of Small Particles and Macromolecules».
S.L. Brimhall, *Diss. Abstr. Int. B44* (1983) 2742: «Polymer Characterization by Field-Flow Fractionation».

W.W.C. Yau, J.J. Kirkland, *Anal. Chem. 56* (1984) 1461: «Nonequilibrium Effects in Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, K.D. Caldwell, *Anal. Chem. 56* (1984) 2093: «Field-Flow Fractionation: Choices in Programmed and Nonprogrammed Operation».
J.C. Giddings, M.R. Schure, M.N. Myers, G.R. Velez, *Anal. Chem. 56* (1984) 2099: «End Effects in Field-Flow Fractionation Channels: Theory and Means for Reducing Incremental Zone Broadening».
J. Janca, J. Chmelik, *Anal. Chem. 56* (1984) 2481: «Focusing in Field-Flow Fractionation».
L.E. Oppenheimer, T.H. Mourey, *J. Chromatogr. 298* (1984) 217: «Use of an Evaporative Light-Scattering Mass Detector in Sedimentation Field-Flow Fractionation».
C.H. Dilks Jr., W.W.C. Yau, J.J. Kirkland, *J. Chromatogr. 315* (1984) 45: «Sampling and Flow Effects in Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J. Janca, K. Kleparnik, V. Jahnova, J. Chmelik, *J. Liq. Chromatogr. 7 (Suppl. 1)* (1984) 1: «Progress in Field-Flow Fractionation: Theory, Methodology, and Applications».
R.E. Peterson II, M.N. Myers, J.C. Giddings, *Sep. Sci. Technol. 19* (1984) 307: «Characterization of Steric Field-Flow Fractionation Using Particles of 100 µm Diameter».
J.J. Gunderson, K.D. Caldwell, J.C. Giddings, *Sep. Sci. Technol. 19* (1984) 667: «Influence of Temperature Gradients on Velocity Profiles and Separation Parameters in Thermal Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, S.L. Brantley, *Sep. Sci. Technol. 19* (1984) 631: «Shear Field-Flow Fractionation: Theoretical Basis of a New, Highly Selective Technique».
T.C. Schunk, J. Gorse, M.F. Burke, *Sep. Sci. Technol. 19* (1984) 653: «Parameters Affecting Magnetic Field-Flow Fractionation of Metal Oxide Particles».
M. Martin, J. Hes, *Sep. Sci. Technol. 19* (1984) 685: «On-Line Coupling of Thermal Field-Flow Fractionation with Low-Angle Laser Light Scattering».
J. Janca, F. Stehlik, V. Slavik, *Sep. Sci. Technol. 19* (1984) 709: «Experimental Study of Extrachannel Zone Spreading in Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, *Sep. Sci. Technol. 19* (1984) 831: «Field-Flow Fractionation».
J. Gorse, T.C. Schunk, M.F. Burke, *Sep. Sci. Technol. 19* (1984) 1073: «The Study of Liquid Suspensions of Iron Oxide Particles with a Magnetic Field-Flow Fractionation Device».
L.E. Schallinger, W.W.C. Yau, J.J. Kirkland, *Science 225* (1984) 434: «Sedimentation Field-Flow Fractionation of DNA's».
S.L. Brimhall, M.N. Myers, K.D. Caldwell, J.C. Giddings, *Polym. Mater Sci. Eng. 50* (1984) 48: «Polymer Characterization by Flow Field-Flow Fractionation».
S.L. Brimhall, M.N. Myers, K.D. Caldwell, J.C. Giddings, *Polym. Mater. Sci., Lett. Ed. 22* (1984) 339: «Separation of Polymers by Flow Field-Flow Fractionation».
K.D. Caldwell, in P.J. Elving, J.D. Winefordner (Ed.): *Chemical Analysis, Volume 73,* Wiley, New York (1984), Chapt. 7, 211: «Field-Flow Fractionation of Particles».
A. Hamielec, K.D. Caldwell, in P.J. Elving, J.D. Winefordner (Ed.): *Chemical Analysis, Volume 73,* Wiley, New York (1984), Chapt. 8, 251: «Detection Systems for Particle Chromatography».
H. Coll, S.C. Haseler, *J. Colloid Interface Sci. 99* (1984) 591: «Differential Particle Size Distribution from Centrifugation Experiments».
F.S. Yang, K.D. Caldwell, J.C. Giddings, L. Astle: *Anal. Biochem. 138* (1984) 488: «Stability of Perfluorocarbon Blood Substitutes Determined by Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J. Janca, *New Compr. Biochem. 8* (1984) 497: «Field-Flow Fractionation».
K.A. Graff, K.D. Caldwell, M.N. Myers, J.C. Giddings, *Fuel 63* (1984) 621: «Characterization of Fine Coal Particles by Steric Field-Flow Fractionation».
H. Meng, K.D. Caldwell, J.C. Giddings, *Fuel Process. Techn. 8* (1984) 313: «Examination of Residues from Coal Liquefaction by Steric Field-Flow Fractionation».
Y. Gao, *Huaxue Tongbao 22* (1984) 45: «Field-Flow Fractionation».
M. Martin, R. Reynaud, *Collect. Colloq. Semin. Inst. Fr. Pett. 40 (Caract. Huiles Lourdes Residus Pet.)* (1984) 263: «Analysis of Asphaltenes by Thermal Field-Flow Fractionation (FFF)».

J.C. Giddings, *Anal. Chem. 57* (1985) 945: «Optimized Field-Flow Fractionation System Based on Dual Stream Splitters».
J.J. Kirkland, L.E. Schallinger, W.W.C. Yau, *Anal. Chem. 57* (1985) 2271: «Effect of Particle Conformation on Retention in Sedimentation Field-Flow Fractionation».
L.E. Schallinger, J.E. Gray, L.W. Wagner, S. Knowlton, J.J. Kirkland, *J. Chromatogr. 342* (1985) 67: «Preparative Isolation of Plasmid DNA with Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J. Janca, J. Chmelik, D. Pribylova, *J. Liq. Chromatogr. 8* (1985) 2343: «Optimization of Field-Flow Fractionation with Respect to Relaxation and Use of Stop-Flow Technique at Constant Field Operation».
J.M. Davis, J.C. Giddings, *Sep. Sci. Technol. 20* (1985) 699: «Influence of Wall-Retarded Transport on Retention and Plate Height in Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, *Sep. Sci. Technol. 20* (1985) 749: «A System Based on Split-Flow Lateral-Transport Thin (SPLITT) Separation Cells for Rapid and Continuous Particle Fractionation».
J.M. Davis, J.C. Giddings, *J. Phys. Chem. 89* (1985) 3398: «Retention Theory for Field-Flow Fractionation in Annular Channels».
Y.S. Gao, K.D. Caldwell, M.N. Myers, J.C. Giddings, *Macromolecules 18* (1985) 1272: «Extention of Thermal Field-Flow Fractionation to Ultra-High ($20 \cdot 10^6$) Molecular Weight Polystyrenes».
J.J. Kirkland, W.W.C. Yau, *Macromolecules 18* (1985) 2305: «Thermal Field-Flow Fractionation with Polymers with Exponential Temperature Programming».
J.C. Giddings, K.D. Caldwell, H.K. Jones, M.N. Myers, *Polym. Mater. Sci. Eng. 53* (1985) 246: «Determination of Particle Size Distribution of Simple and Complex Colloids by Sedimentation Field-Flow Fractionation».
M.R. Schure, J.C. Giddings, *Polym. Mater. Sci. Eng. 53* (1985) 252: «Advances in the Calculation of Particle Size Distribution by Sedimentation Field-Flow Fractionation».
M.E. Koehler, T. Provder, *Polym. Mater. Sci. Eng. 53* (1985) 256: «Comparative Particle Size Analysis».
K. Kleparnik, J. Janca, *Plasty Kauc. 22* (1985) 166: «Some Aspects of the Analysis of Synthetic Polymers by Thermal Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, F.S. Yang, *J. Colloid Interface Sci. 105* (1985) 55: «Colloid Characterization by Sedimentation Field-Flow Fractionation. IV. Reinjection Field-Flow Fractionation for Polydisperse Systems».
A. Fox, L.E. Schallinger, J.J. Kirkland, *J. Microbiol. Methods 3* (1985) 273: «Sedimentation Field-Flow Fractionation of Bacterial Cell Wall Fragments».
L.E. Schallinger, L.A. Kaminski, *BioTechniques 3* (1985) 124: «Sedimentation Field-Flow Fractionation: A Promising New Bioseparations Technique».
M.R. Schure, M.N. Myers, K.D. Caldwell, C. Byron, K.P. Chan, J.C. Giddings, *Environ. Sci. Technol. 19*

(1985) 686: «Separation of Coal Fly Ash Using Continuous Steric Field-Flow Fractionation».
J. M. Davis, *Diss. Abstr. Int. B. 46* (1985) 1145: «Theoretical Innovations in Separation Science».

J. M. Davis, *Anal. Chem. 58* (1986) 161: «General Retention Theory for Sedimentation Field-Flow Fractionation».
K.G. Wahlund, H.S. Winegarner, K.D. Caldwell, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 58* (1986) 573: «Improved Flow Field-Flow Fractionation System Applied to Water-Soluble Polymers: Programming, Outlet Stream Splitting, and Flow Optimization».
J.C. Giddings, *Anal. Chem. 58* (1986) 735: «Simplified Nonequilibrium Theory of Secondary Relaxation Effects in Programmed Field-Flow Fractionation».
T. Koch, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 58* (1986) 994: «High-Speed Separation of Large (> 1 μm) Particles by Steric Field-Flow Fractionation».
M.R. Schure, K.D. Caldwell, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 58* (1986) 1509: «Theory of Sedimentation Hyperlayer Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, *Anal. Chem. 58* (1986) 2052: «Cyclical-Field Field-Flow Fractionation: A New Method Based on Transport Rates».
P.S. Williams, S.B. Giddings, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 58* (1986) 2397: «Calculation of Flow Properties and End Effects in Field-Flow Fractionation Channels by Conformal Mapping Procedure».
C.H. Evans, A.P. Russell, V.C. Westcott, *J. Chromatogr. 351* (1986) 409: «Demonstration of the Principle Paramagnetic Chromatography for Resolving Mixtures of Particles».
J.J. Kirkland, W.W.C. Yau, *J. Chromatogr. 353* (1986) 95: «Thermal Field-Flow Fractionation of Water-Soluble Macromolecules».
S.N. Semenov, A.A. Kuznetsov, P.P. Zolotarev, *J. Chromatogr. 364* (1986) 389: «Theoretical Examination of Focusing Field-Flow Fractionation».
S. Mori, *Chromatographia 21* (1986) 642: «Magnetic Field-Flow Fractionation Using Capillary Tubing».
J. Chmelik, J. Janca, *J. Liq. Chromatogr. 9* (1986) 55: «Sedimentation-Flotation Focusing Field-Flow Fractionation in Channels with Modulated Cross-Sectional Permeability. II. Experimental Implementation».
J. Janca, D. Pribylova, K. Bouchal, V. Tyrackova, E. Zurkova, *J. Liq. Chromatogr. 9* (1986) 2059: «Characterization of Polystyrene and Poly(Styrene-Glycidylmethacrylate) Copolymer Latexes by Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J.J. Gunderson, J.C. Giddings, *Anal. Chim. Acta 189* (1986) 1: «Comparison of Polymer Resolution in Thermal Field-Flow Fractionation and Size-Exclusion Chromatography».
B.J. McCoy, *AIChE J. 32* (1986) 1570: «Counteracting Chromatographic Electrophoresis and Related Imposed-Gradient Separation Processes».
J. Janca, M. Janicek, D. Pribylova, M. Klesnil, *Anal. Instrum. 15* (1986) 149: «Adaptable Instrumentation for Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, *Sep. Sci. Technol. 21* (1986) 831: «Crossflow Gradients in Thin Channels for Separation by Hyperlayer FFF, SPLITT Cells, Elutriation, and Related Methods».
J.M. Davis, J.C. Giddings, *Sep. Sci. Technol. 21* (1986) 969: «Feasibility Study of Dielectrical Field-Flow Fractionation».
J.J. Gunderson, J.C. Giddings, *Macromolecules 19* (1986) 2618: «Chemical Composition and Molecular-Size Factors in Polymer Analysis by Thermal Field-Flow Fractionation and Size Exclusion Chromatography».
S.L. Brimhall, M.N. Myers, K.D. Caldwell, J.C. Giddings, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 23* (1986) 2443: «Study of Temperature Dependence of Thermal Diffusion in Polystyrene/Ethylbenzene by Thermal Field-Flow Fractionation».
M.E. Schimpf, J.C. Giddings, *Polym. Prepr. 27* (1986) 158: «Measurement of Effects of Polymer Composition and Solvent Parameters on Thermal Field-Flow Fractionation».
K.D. Caldwell, H.K. Jones, J.C. Giddings, *Colloids Surf. 18* (1986) 123: Measurement of the Size and Density of Colloidal Particles by Combining Sedimentation Field-Flow Fractionation and Quasi-Elastic Light Scattering».
E.K. Kim, I.J. Chung, *Chem. Eng. Commun. 42* (1986) 349: «Transient Convective Mass Transfer in Rectangular Field-Flow Fractionation Channels».
S.N. Semenov, P.P. Zolotarev, *Zh. Fiz. Khim. 60* (1986) 747: «Form of the Elution Curves for Continuous Fractionation in a Transverse Field».
S.N. Semenov, *Zh. Fiz. Khim. 60* (1986) 1227: «Flotational-Sedimentational Focusing Flow Fractionation in Systems with Uniformly Dense Media».
S.N. Semenov, *Zh. Fiz. Khim. 60* (1986) 1231: «Flow Fractionation in a Transverse High-Gradient Magnetic Field».
V.L. Kononenko, S.N. Semyenov, *Zh. Fiz. Khim. 60* (1986) 2553: «Analytical Flow Fractionation in a Transverse Field by Using Doppler Anemometry».
V.P. Andreev, L.S. Reifman, *Nauchn. Appar. 1* (1986) 3: «Analytical Capabilities of Field-Flow Fractionation in the Fields of Variable Physical Nature».
K.C. Song, E.K. Kim, I.J. Chung, *Korean J. Chem. Eng. 3* (1986) 171: «Measurement of Thermal Diffusion Parameters of Polystyrene Using a Thermal Field-Flow Fractionation Method».
D.A. Saville, *NASA Contract. Rep., NASA-CR-179241, NAS1.26* (1986) 19: «Mathematical Model of Continuous Flow Electrophoresis: Electrophoresis Technology. Final Report».
Y. Gao, J. Wang, J. Shen, *Gaofenzi Tongxun 3* (1986) 231: «Comparison of Gel Permeation Chromatography and Thermal Field-Flow Fractionation Methods for Linear and Star-Branched Polystyrene Samples».
J.C. Giddings, *Chem. Sep., Dev. Sel. Pap. Int. Conf. Sep. Sci. Technol., Volume 1* (C.J. King and J.D. Navratil Eds.), Litarvan Lit., Denver, Colorado (1986) 3: «Separation in Thin Channels: «Field-Flow Fractionation and Beyond».
M.N. Myers, *Chem. Sep., Dev. Sel. Pap. Int. Conf. Sep. Sci. Technol., Volume 1* (C.J. King and J.D. Navratil Eds.), Litarvan Lit., Denver, Colorado (1986) 21: «Instrument Development of Field-Flow Fractionation».
K.D. Caldwell, *Chem. Sep., Dev. Sel. Pap. Int. Conf. Sep. Sci. Technol., Volume 1* (C.J. King and J.D. Navratil Eds.) Litarvan Lit., Denver, Colorado (1986) 41: «Field-Flow Fractionation in Biomedical Analysis».
K.D. Caldwell, S.M. Mozersky, G. Nagahashi, R.A. Barford, *Chem. Sep., Dev. Sel. Pap. Int. Conf. Sep. Sci. Technol., Volume 1* (C.J. King and J.D. Navratil Eds.), Litarvan Lit., Denver, Colorado (1986) 59: «Sedimentation Field-Flow Fractionation of Corn Root Membranes».
J.J. Gunderson, *Diss. Abstr. Int. B 47* (1986) 601: «Polymer Analysis by Thermal Field-Flow Fractionation».
J.J. Gunderson, M.N. Myers, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 59* (1987) 23: «Thermal Field-Flow Fractionation Using Supercritical Fluids».
J.C. Giddings, P.S. Williams, R. Beckett, *Anal. Chem. 59* (1987) 28: «Fractionating Power in Programmed Field-Flow Fractionation: Exponential Sedimentation Field Decay».
V. Jahnova, F. Matulik, J. Janca, *Anal. Chem. 59* (1987) 1039: «Correction for Zone Spreading in Sedimentation Field-Flow Fractionation».
K.G. Wahlund, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 59* (1987) 1332: «Properties of an Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation Channel Having One Permeable Wall».
J.M. Davis, F.R.F. Fan, A.J. Bard, *Anal. Chem. 59* (1987) 1339: «Retention by Electrical Field-Flow Fractionation of Anions in a New Apparatus with Annular Porous Glass Channels».
J.C. Giddings, X. Chen, K.G. Wahlund, M.N. Myers, *Anal. Chem. 59* (1987) 1957: «Fast Particle Separation by Flow/Steric Field-Flow Fractionation».
P.S. Williams, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 59* (1987) 2038: «Power Programmed Field-Flow Fractionation: A New Program Form for Improved Uniformity of Fractionating Power».
A. Berthod, D.W. Armstrong, *Anal. Chem. 59* (1987) 2410: «Theoretical Study on the Use of Secondary Equilibria for the Separation of Small Solutes by Field-Flow Fractionation».
C.R. Yonker, H.K. Jones, D.M. Robertson, *Anal. Chem. 59* (1987) 2574: «Nonaqueous Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J. Gilbart, A.F. Wells, M.H. Hoe, A. Fox, *J. Chromatogr. 387* (1987) 428: «Sedimentation Field-Flow Fractionation and Gas Chromatography-Mass Spectrometry for Characterization of Streptococcal Cell Wall Particles».
J.C. Giddings, *J. Chromatogr. 395* (1987) 19: «Transport, Space, Entropy, Diffusion, and Flow. Elements Underlying Separation by Electrophoresis, Chromatography, Field-Flow Fractionation, and Related Methods».
T. Hoshino, M. Suzuki, K. Ysukawa, M. Takeuchi, *J. Chromatogr. 400* (1987) 361: «Effects of Detergent on the Elution Profiles of Latex Beads in Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J. Janca, *J. Chromatogr. 404* (1987) 23: «Flow Velocity Profile in Channels with Modulated Cross-Sectional Permeability for Sedimentation-Flotation Field-Flow Fractionation Using Step Density Gradients».
J.J. Kirkland, R.M. McCormick, *Chromatographia 24* (1987) 58: «Liquid Phase Separation Methods: HPLC, FFF, Electrophoresis».
J. Janca, D. Pribylova, V. Jahnova, *J. Liq. Chromatogr. 10* (1987) 767: «Separation and Dispersion in Sedimentation Field-Flow Fractionation».
P.S. Williams, J.C. Giddings, R. Beckett, *J. Liq. Chromatogr. 10* (1987) 1961: «Fractionating Power in Sedimentation Field-Flow Fractionation with Linear and Parabolic Field Decay Programming».
J. Janca, N. Nadezda, *J. Liq. Chromatogr. 10* (1987) 2869: «Sedimentation-Flotation Focusing Field-Flow Fractionation in Channels with Modulated Corss-Sectional Permeability. III. Application of Step Density Gradient».
C. Van den Broeck, D. Maes, *Sep. Sci. Technol. 22* (1987) 1269: «Retention and Peak Width in Field-Flow Fractionation with Wall Effects».
J.C. Giddings, *Sep. Sci. Technol. 23* (1987) 119: «Continuous Particle Separation in Split-Flow Thin (SPLITT) Cells Using Hydrodynamic Lift Forces».
J. Janca, D. Pribylova, C. Konak, B. Sedlacek, *Anal. Sci. 3* (1987) 297: «Micropreparative Sedimentation Field-Flow Fractionation and Quasi-Elastic Light Scattering Spectrometry of Narrow Particle Size Distribution Polystyrene Latexes».
M.E. Schimpf, M.N. Myers, J.C. Giddings, *J. Appl. Polym. Sci. 33* (1987) 117: «Measurement of Polydispersity of Ultra-Narrow Polymer Fractions by Thermal Field-Flow Fractionation».
H.K. Jones, K. Phelan, M.N. Myers, J.C. Giddings, *J. Colloid Interface Sci. 120* (1987) 140: «Colloid Characterization by Sedimentation Field-Flow Fractionation. V. Split Outlet System for Complex Colloids of Mixed Density».
E. Dalas, K. Karaiskakis, *Colloids Surf. 28* (1987) 169: «Characterization of Inorganic Colloidal Materials by Steric Field-Flow Fractionation. I. Determination of Particle Size Distribution».
M.E. Schimpf, J.C. Giddings, *Macromolecules 20* (1987) 1561: «Characterization of Thermal Diffusion in Polymer Solutions by Thermal Field-Flow Fractionation: Effects of Molecular Weight and Branching».
J. Janca, *Macromol. Chem. Rapid Commun. 8* (1987) 233: «Elutriation Focusing Field-Flow Fractionation».
C.M. Keary, D. Shepherd, *U.S. Pat.* US 4657676 (April 1987): «Sedimentation Field-Flow Fractionation».
T. Allen, R. Davies, *Adv. Ceram. 21* (1987) 721: «Modern Aspects of Particle-Size Analysis».
J. Janca, *TrAC 6* (1987) 147: «Progress in Applications of Field-Flow Fractionation in Biopolymer Analysis».
J. Janca, *Chem. Listy 81* (1987) 1034: «Instrumentation Technique for Field-Flow Fractionation».
R. Beckett, Z. Jue, J.C. Giddings, *Environ. Sci. Technol. 21* (1987) 289: «Determination of Molecular Weight Distributions of Fulvic and Humic Acids Using Flow Field-Flow Fractionation».
R. Beckett, *Environ. Technol. Lett. 8* (1987) 339: «The Application of Field-Flow Fractionation Techniques to the Characterization of Complex Environmental Samples».
M. Martin, I. Ignatiadis, R. Reynaud, *Fuel 66* (1987) 1436: «Thermal Field-Flow Fractionation of Asphaltenes».
J.C. Giddings, M.R. Schure, *Chem. Eng. Sci. 42* (1987) 1471: «Theoretical Analysis of Edge Effects in Field-Flow Fractionation».
L.Z. Vilenchik, B.G. Belen'kii, V.V. Nesterov, E. Chubarova, V.A. Noskin, M.A. Ivanova, E.P. Piskareva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR 295* (1987) 119: «Distributions of Macromolecules and Microparticles in a Wide Range of Size and Molecular Weights of Polymers Studied by Exclusion Chromatography in Combination with Correlative Dispersion of Laser Beam or Field-Flow Fractionation».
V.P. Andreev, S.N. Semenov, A.A. Kuznetsov, L.S. Reifman, *Zh. Fiz. Khim. 61* (1987) 1: «Method of Flow Fractionation of Compounds in Fields of Different Physical Natures. II. Theoretical Model of the Flow-Fractionation Process».

S.N. Semenov, *Zh. Fiz. Khim. 61* (1987) 703: «Theory of Flowing Fractionation in a Transverse Field; Columns with Porous Walls».
P.P. Zolotarev, N.V. Kolosov, *Zh. Fiz. Khim. 61* (1987) 1031: «Thermal Flow Fractionation in a Channel with a Nonsymmetric Velocity Profile».
G.B. Levy, *Am. Lab. 19* (1987) 84: «Sedimentation Field-Flow Fractionation: an Overview».
J.C. Giddings, K.D. Caldwell, H.K. Jones, *ACS Symp. Ser. 332* (1987) 215: «Measuring Particle Size Distribution of Simple and Complex Colloids Using Sedimentation Field-Flow Fractionation».
M.E. Koehler, T. Provder, *ACS Symp. Ser. 332* (1987) 231: «Comparative Particle Size Analysis».
T. Provder, *Proc. Water-Borne Higher-Solids Coat. Symp. 14th* (1987) 1: «Overview of Particle Size Distribution Characterization Methods».
J.J. Kirkland, W.W.C. Yau, *Int. GPC Symp. '87* (1987) 199: «Quantitative Molecular Weigth Distribution of Polymers by Time-Delay Exponential-Decay Thermal Field-Flow Fractionation».
M.E. Schimpf, *Diss. Abstr. Int. B48* (1987) 781: «Characterization of Polymers and Their Thermal Diffusion by Thermal Field-Flow Fractionation».
M.E. Hansen, *Diss. Abstr. Int. B48* (1987) 1130: «Optimization of Sedimentation Field-Flow Fractionation for the Analysis of River Water Particulates».
X. Chen, K.G. Wahlund, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 60* (1988) 362: «Gravity-Augmented High-Speed Flow/Steric Field-Flow Fractionation: Simultaneous Use of Two Fields».
J.J. Kirkland, S.W. Rementer, W.W.C. Yau, *Anal. Chem. 60* (1988) 610: «Molecular-Weight Distribution of Polymers by Thermal Field-Flow Fractionation with Exponential Temperature Programming».
M.R. Shure, *Anal. Chem. 60* (1988) 1109: «Digital Simulation of Sedimentation Field-Flow Fractionation».
S. Lee, M.N. Myers, R. Beckett, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 60* (1988) 1129: «Particle Separation and Characterization by Sedimentation/Cyclical-Field Field-Flow Fractionation».
M.E. Hansen, J.C. Giddings, M.R. Shure, R. Beckett, *Anal. Chem. 60* (1988) 1434: «Corrections for Secondary Relaxation in Exponentially Programmed Field-Flow Fractionation».
A. Berthod, D.W. Armstrong, M.N. Myers, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 60* (1988) 2138: «Use of Secondary Equilibria for the Separation of Small Solutes by Field-Flow Fractionation».
S. Lee, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 60* (1988) 2328: «Experimental Observation of Steric Transition Phenomena in Sedimentation Field-Flow Fractionation».
K.D. Caldwell, *Anal. Chem. 60* (1988) 959A: «Field-Flow Fractionation».
S.N. Semonov, *J. Chromatogr. 446* (1988) 131: «Near-Wall Field-Flow Fractionation. Application of Surface Forces and Transversal Voltage to Fractionation in Laminar Flow».
S.N. Semonov, V.L. Kononenko, Ya.K. Shimkus, *J. Chromatogr. 446* (1988) 141: «Integral Doppler Anemometry and Analytical Field-Flow Fractionation».
S.N. Semonov, K.I. Maslow, *J. Chromatogr. 446* (1988) 151: «Acoustic Field-Flow Fractionation».
S. Wicar, *J. Chromatogr. 448* (1988) 456: «Flow Velocity Profiles in Rectangular Channels Containing Two Liquid Layers of Different Densities and Viscosities for Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J. Janca, N. Novakova, *J. Chromatogr. 452* (1988) 549: «Retention in Sedimentation-Flotation Focusing Field-Flow Fractionation Using a Step Density Gradient».
H.K. Jones, B.N. Barman, J.C. Giddings, *J. Chromatogr. 455* (1988) 1: «Resolution of Colloidal Latex Aggregates by Sedimentation Field-Flow Fractionation».
G. Karaiskakis, E. Dalas, *J. Chromatogr. Sci. 26* (1988) 29: «Characterization of Dilute Colloidal Samples by Frontal Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J. Janca, *J. Chromatogr. Sci. 39* (1988) 336: «Field-Flow Fractionation. Analysis of Macromolecules and Particles».
A. Koliadima, G. Karaiskakis, *J. Liq. Chromatogr. 11* (1988): «Sedimentation Field-Flow Fractionation: A New Methodology for the Concentration and Particle Size Analysis of Dilute Polydisperse Colloidal Samples».
P.S. Williams, L. Kellner, R. Beckett, J.C. Giddings, *Analyst 113* (1988) 1253: «Comparison of Experimental and Theoretical Fractionating Power for Exponential Field Decay Sedimentation Field-Flow Fractionation».
S.M. Mozersky, K.D. Caldwell, S.B. Jones, B.E. Maleeff, R.A. Barford, *Anal. Biochem. 172* (1988) 113: «Sedimentation Field-Flow Fractionation of Mitochondrial and Microsomal Membranes from Corn Roots».
R. Dryer, E. Hawrot, A.C. Sartorelli, P.P. Constantinides, *Anal. Biochem. 175* (1988) 433: «Sedimentation Field-Flow Fractionation of Fused Unilamellar Vesicles: Comparison with Electron Microscopy and Gel Filtration».
E. Schallinger, E.C. Arner, J.J. Kirkland, *Biochim. Biophys. Acta 966* (1988) 231: «Size Distribution of Cartilage Proteoglycans Determined by Sedimentation Field-Flow Fractionation».
T. Tomida, B.J. McCoy, *AIChE J. 34* (1988) 341: Separations in Conventional, Hyperlayer, and Steric Field-Flow Fractionation».
M. Ungarish, *J. Fluid Mech. 193* (1988) 27: «On Shear Layers in Mixture Separation in Rotating Containers with Inclined Walls».
K.D. Caldwell, S.L. Brimhall, Y. Gao, J.C. Giddings, *J. Appl. Polym. Sci. 36* (1988) 703: «Sample Overloading Effects in Polymer Characterization by Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, *Polm. Mater. Sci. Eng. 59* (1988) 1: «Polymer Characterization by Thermal Field-Flow Fractionation and Related Methods».
W.W.C. Yau, J.J. Kirkland, *Polym. Mater. Sci. Eng. 59* (1988) 4: «Characterization of Macromolecules by Analytical Separation Techniques Using a Continuous Viscosity Detector».
J.C. Giddings, *Polym. Mater. Sci. Eng. 59* (1988) 156: «Characterization of Colloid-Sized and Larger Particles by Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, S. Li, P.S. Williams, M.E. Schimpf, *Makromol. Chem. Rapid Commun. 9* (1988) 817: «High-Speed Separation of Ultra-High-Molecular-Weight Polymers by Thermal/Hyperlayer Field-Flow Fractionation».
L.E. Oppenheimer, G.A. Smith, *Langmuir 4* (1988) 144: «Characterization of Gold and Silver Sols by Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J.C. Giddings, *Chem. Eng. News 66* (1988) 34: «Field-Flow Fractionation».
R. Beckett, G. Nicholson, B.T. Hart, M. Hansen, J.C. Giddings, *Water Res. 22* (1988) 1535: «Separation and Size Characterization of Colloidal Particles in River Water by Sedimentation Field-Flow Fractionation».
V.V. Ugrozov, *Zh. Fiz. Khim. 62* (1988) 1091: «Theory of the Flow Fractionation Method in the Regime of Interrupted Flow».
L.B. Lockhart, *Am. Lab. 20* (1988) 32: «Analytical Separations: Two Decades of Explosive Growth».
G.B. Levy, A. Fox, *Am. Biotechnol. Lab. 6* (1988) 14: «Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J.A. Joensson, A. Carlshaf, *Anal. Chem. 61* (1989) 11: «Field-Flow Fractionation in Hallow Cylindrical Fibers».
A. Berthod, D.W. Armstrong, M.N. Myers, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 61* (1989) 90: «Use of Secondary Equilibria for the Separation of Small Solutes by Field-Flow Fractionation [Erratum to Document Cited in CA 109 (1989) 914, 116694c]».
H.K. Jones, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 61* (1989) 741: «Separation and Characterization of Colloidal Materials of Variable Particle Size and Composition by Coupled Column Sedimentation Field-Flow Fractionation».
M.E. Hansen, J.C. Giddings, *Anal. Chem. 61* (1989) 811: «Retention Perturbations Due to Particle-Wall Interactions in Sedimentation Field-Flow Fractionation».
J. Chmelik, M. Deml, J. Janca, *Anal. Chem. 61* (1989) 912: «Separation of Two Components of Horse Myoglobulin by Isoelectric Focusing Field-Flow Fractionation».
K.G. Wahlund, A. Litzen, *J. Chromatogr. 461* (1989) 73: «Application of an Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation Channel to the Separation and Characterization of Proteins, Plasmids, Plasmid Fragments, Polysaccharides, and Unicellular Algae».
W. Thormann, M.A. Firestone, M.L. Dietz, T. Cecconie, R.A. Mosher, *J. Chromatogr. 461* (1989) 95: «Focusing Counterparts of Electrical Field-Flow Fractionation and Capillary Zone Electrophoresis. Electrical Hyperlayer Field-Flow Fractionation and Capillary Isoelectric Focusing».
L.E. Oppenheimer, G.A. Smith, *J. Chromatogr. 461* (1989) 103: «Sedimentation Field-Flow Fractionation of Colloidal Metal Hydrosols».
M.E. Schimpf, P.S. Williams, J.C. Giddings, *J. Appl. Polym. Sci. 37* (1989) 2059: «Accurate Molecular Weight Distribution of Polymers Using Thermal Field-Flow Fractionation with Deconvolution to Remove System Dispersion».
J.M. Davis, *Sep. Sci. Technol. 24* (1989) 219: «Nonequilibrium Theory for Field-Flow Fractionation in Annular Channels».
M.A. Afromowitz, J.E. Samaras, *Sep. Sci. Technol. 24* (1989) 325: «Pinch Field-Flow Fractionation Using Flow Injection Techniques».
J.C. Giddings, *Sep. Sci. Technol. 24* (1989) 755: «A Pinched Inlet System for Reduced Relaxation Effects and Stopless Flow Injection in Field-Flow Fractionation».
R. Beckett, J.C. Bigelow, Z. Jue, J.C. Giddings, *Adv. Chem. Ser. 219: Aquat. Humic Subst.*, (1989) 65: «Analysis of Humic Substances Using Flow Field-Flow Fractionation».
J. Chmelik, J. Janca, *Chem. Listy 83* (1989) 321: «Isoelectric Focusing Field-Flow Fractionation – A New Method of Separation of Amphoteric Compounds».
S.N. Semenov, *Zh. Fiz. Khim. 63* (1989) 432: «Boundary Flow Fractionation: Use of Near-Surface Forces for Fractionation in Laminar Flow».
S.N. Semenov, *Zh. Fiz. Khim. 63* (1989) 438: «Use of Near-Surface Forces and Transverse Potential Differences for Fractionation in Laminar Flow».
S. Lee, *Diss. Abstr. Int. B49* (1989) 3724: «Fundamentals of Sedimentation Field-Flow Fractionation: Steric Transition, Relaxation, Lift Forces, and Cylindrical Operation».

Literature on Ion Mobility Spectrometry

Supplementing the «Columna Analytica» article by M.A. Morrissey and H.M. Widmer, *Chimia 43* (1989) 268–277, a comprehensive list of references may be obtained from the authors on request.

Chimia 43 (1989) 396–403
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

The Lignin Biopolymer: Products and Potential Applications of Lignin Biodegrading Systems

Wolfgang Zimmermann*

Dedicated to Professor Armin Fiechter on the occasion of his 65th birthday

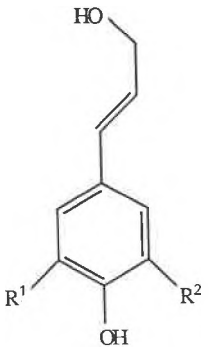
Lignin is next to cellulose the most abundant renewable carbon source on earth. This biopolymer, arising from phenolic coupling of aromatic C_6-C_3 units related to coniferyl alcohol, is a main component of lignocellulosic biomass and constitutes a valuable resource of organic chemicals. Its building blocks are linked in a random and non-linear fashion forming a heterogeneous network of high molecular weight which is very resistant to microbial attack. Increasing knowledge of the mechanisms of its biological degradation has stimulated research interest in biotechnology in novel products from lignin, and in potential applications of lignin biodegrading systems.

Wolfgang Zimmermann: Born 1953 in Heidelberg, Baden-Württemberg. Studied chemistry, biochemistry, and microbiology at the Medizinisch-Naturwissenschaftliche Hochschule Ulm and at the Universität Heidelberg, receiving his Diplom degree 1981 and doctorate 1984 from the Universität Heidelberg. Research associate at the Washington State University, USA (Prof. P. Kolattukudy). From 1985 to 1987 post-doctoral fellow in biochemistry at the University of Manchester, Institute of Science and Technology, UK. Since 1988 project leader at the Department of Biotechnology, Swiss Federal Institute of Technology in Zürich. – Research interests: enzyme technology including studies on the degradation and modification of polysaccharides and lignin by microbial enzymes, application of enzymes in biotechnology, and degradation of recalcitrant aromatic compounds by actinomycetes.

1. Introduction

The cell walls of higher plants consist of the three biopolymers: lignin, cellulose, and hemicellulose. While cellulose and hemicelluloses are linear or branched polysaccharides built from hexoses or pentoses linked by a single type of bond, lignin is composed of phenylpropane units connected by many different types of linkages. Lignin is located in the primary and secondary cell wall and in the middle lamella and can make up to 35% of the total cell wall material in fully lignified tissues. It forms a cement-like matrix which encrusts the cellulose microfibrils. Lignin allows the transport of water in the conductive tissues by decreasing the water permeability of the cell walls and provides the mechanical strength properties necessary for the growth of all land-inhabiting plants.

It has been estimated that about 2×10^{10} tons of lignin are biosynthesized annually[1]. Lignin is therefore an important resource of renewable organic biomass. In spite of increased research efforts over the last years, processes for major industrial utilizations of lignin have not evolved, mainly because they could not compete economically with products based on petrochemicals. Research on the biological decomposition of lignin has provided insight in some of the mechanisms by which fungi and bacteria are able to degrade lignin in nature. Although at present only a part of the biochemistry of the complex biological degradation process is known, some of the results have been used to find possible applications of such systems. Examples are found in the pulp and paper industry, in the manufacture of novel materials, and in biological waste treatment.



1: $R^1 = R^2 = H$
2: $R^1 = OCH_3$, $R^2 = H$
3: $R^1 = R^2 = OCH_3$

Fig. 1. The lignin polymer precursors p-coumaryl alcohol (**1**)*, coniferyl alcohol* (**2**)*, and sinapyl alcohol* (**3**).

2. Lignin Structure and Composition

Lignin is composed of guaiacyl-, syringyl-, and *p*-hydroxyphenylpropane units connected to each other by various carbon-carbon and ether linkages[2]. The polymer is synthesized in the plant from the three phenylpropane precursors *p*-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol, and sinapyl alcohol (Fig. 1). These building blocks are derived from phenylalanine, which is converted to *trans*-cinnamic acid. *p*-Coumaric acid, ferulic acid, and syringic acid are formed from *trans*-cinnamic acid by further hydroxylation and methylation steps. The acids are then reduced to the alcohols via the corresponding aldehydes[3]. The alcohols are dehydrogenated by peroxidase enzymes to phenoxyl radicals in mesomeric forms which couple randomly to form so-called quinone methides. These dimeric species are subsequently converted to different dilignols by intramolecular nucleophilic attack of hydroxy and quinone groups on their benzyl carbons. Peroxidase-catalyzed further dehydrogenation and radical formation of the dilignols leads to the formation of oligomeric and polymeric lignin (Fig. 2). The complex thermodynamically controlled chemistry involved in the synthesis of the various dimers and oligomers results in a polymer which has a statistic distribu-

* *Correspondence:* Dr. W. Zimmermann
Institut für Biotechnologie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
ETH-Hönggerberg/HPT
CH-8093 Zürich

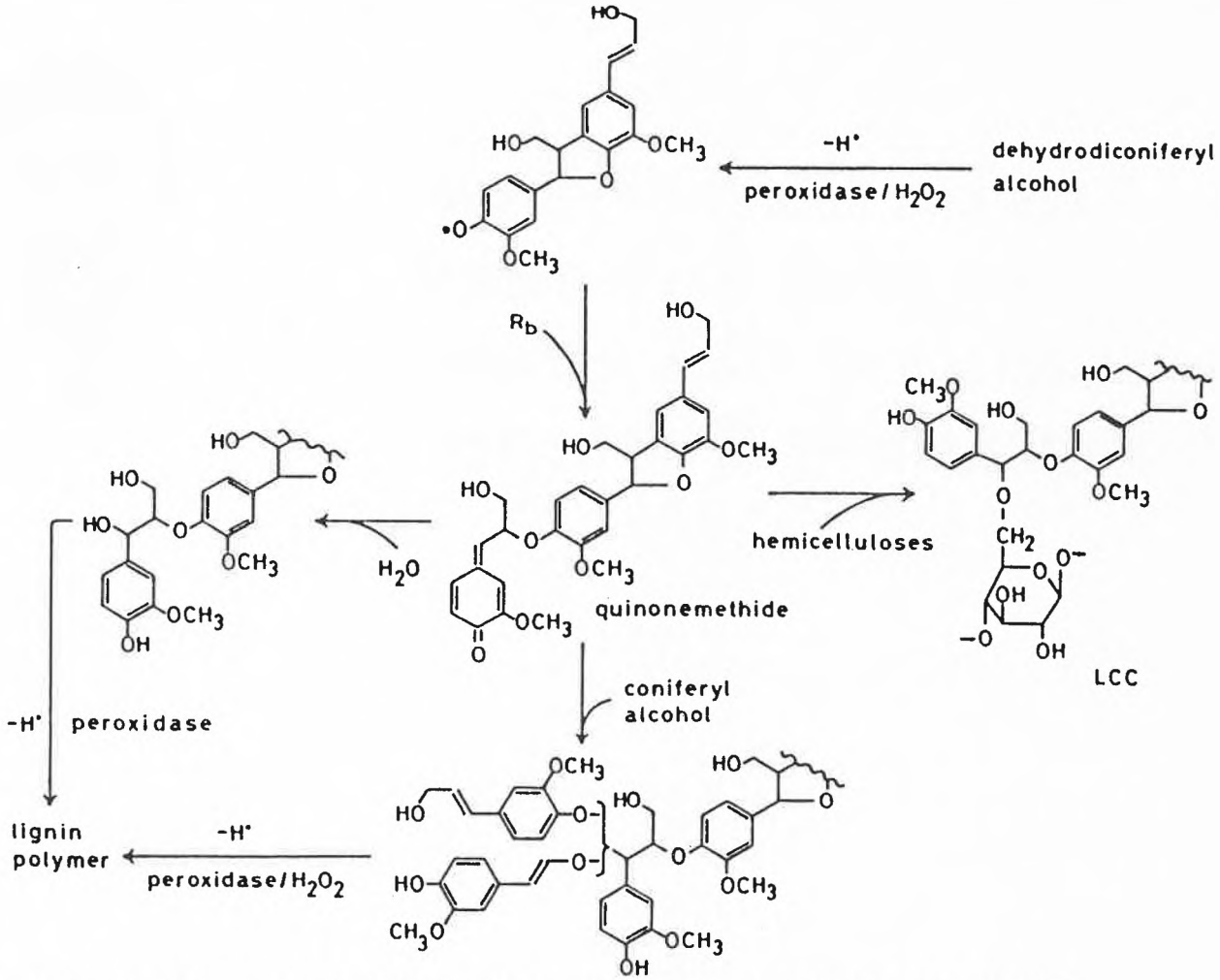


Fig. 2. Formation of lignin polymers and lignin-carbohydrate complexes (LCC) via oligolignol quinone methides [3].

tion of monomers and linkages [4]. Lignin-carbohydrate linkages are also formed during the enzymatic dehydrogenation of the quinone methides with the hydroxy groups of sugars [5]. In the cell walls, lignin is always closely associated with carbohydrates and covalent linkages exist between lignin and hemicelluloses [6].

Three major types of lignin are found in nature: angiosperm lignin is mainly formed by dehydrogenative polymerization of coniferyl alcohol and sinapyl alcohol, gymnosperm lignins are composed of coniferyl alcohol units, and grass lignins are dehydrogenation polymers of coniferyl-, sinapyl- and *p*-coumaryl alcohols [7–9].

Different types of linkages exist between the phenylpropane units in lignins. Guaiacylglycerol-β-aryl ether with β-O-4′ substructures constitute more than half of the interunit linkages. Other types of substructures are phenylcoumaran (β-5′), diarylpropane (β-1′), pinoresinol (β-β), biphenyl (5-5′) and diphenyl ether with 4-O-5′ substructures [3] (Fig. 3).

Lignin forms a three-dimensional noncrystalline polymer without repeating units like those found in cellulose. Models of the three-dimensional structure of softwood and hardwood lignin have first been designed by *Freudenberg* [2,7] and later by *Nimz* [10] and *Adler* [8] using results from degradation experiments and UV, IR, and especially ^{1}H- and ^{13}C-NMR techniques as well as computer simulation models [11] (Fig. 4).

3. Microbial Degradation of Lignin

The multitude of interunit bonds and functional groups and the heterogeneity of the polymer is the main reason for the resistance of lignin to microbial attack and it is in fact one of the most recalcitrant naturally occurring biological material. Lignin is not a uniform substrate for biodegradation. Differences exist in the microbial degradability of lignins from different parts of plants as well as in the degradability of the different types of wood from gymnosperms, angiosperms, and grasses. The technical lignins produced by the pulp and paper industries, which are the main potential substrates for applied lignin biodegrading systems, are in addition condensed or chemically modified [6].

Microorganisms have developed intricate mechanisms for the degradation of lignin. Lignin-degrading microorganisms have been found among fungi including the basidiomycetes, ascomycetes, and phycomycetes as well as among bacteria including the actinomycetes. Although the microbial decomposition of lignin has been studied for a long time, significant progress in the understanding of the degradation process has only been made recently. The complex chemistry and biochemistry of the process is however far from being fully understood. Both fungi and bacteria degrade lignin mainly by oxidative mechanisms. Analysis of lignin treated with wood-degrading white-rot fungi indicates that the polymer is degraded by oxidative cleavage of the β-aryl ether bonds and cleavage of the phenylpropane side chains between the α- and β-carbons. Further degradation includes oxidative reactions in the side chains and aromatic ring cleavage [12]. Reductive reactions are also involved in the degradation process [13].

Among the fungal lignin-degrading enzymes which have been identified, the lignin peroxidases from the white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* have been studied in most detail [14]. Manganese(II)-dependent peroxidases and laccases (polyphenol oxidases) produced by many white-rot fungi also play a role in the degradation of lignin [15–17].

The lignin peroxidase enzymes, which are hemoproteins, oxidize non-phenolic aromatic rings of lignin units to the radical cations. Similar to the peroxidase-catalyzed biosynthesis of lignin, subsequent

spontaneous reactions of the cation radicals lead to a variety of degradation products[18, 19] (Fig. 5). These unspecific reactions involve Cα-Cβ bond and β-O-4′ ether bond cleavage, aromatic ring opening, demethylations, hydroxylations, and decarboxylations[18, 20]. Correspondingly, the Mn^{II}-dependent peroxidases and the laccases oxidize phenolic units in lignin to the phenoxyl radical intermediates[18, 21]. The low substrate specificity of these enzymes allow the cleavage of the different types of monomers and linkages occurring in lignins. Although it has been shown that they play an important role in the lignin degradation process *in vivo*, the lignin peroxidase enzymes *in vitro* catalyze a polymerization of lignin rather than degrading it[22]. It can be assumed that the fungal lignin peroxidases are part of a more complex ligninolytic enzyme system likely to involve also reductive reactions catalyzed by intracellular enzymes[23].

Bacteria, mainly pseudomonades and actinomycetes, are able to cleave many of the important interunit lignin linkages. Several bacteria also degrade polymeric natural and technical lignins although the extent of conversion of polymeric lignin to carbon dioxide as the end product is generally lower than that observed with fungi[24, 25]. Several of the enzymes involved in bacterial lignin degradation have been identified recently. Some of them seem to act specifically on one type of lignin linkage in contrast to the completely unspecific fungal enzymes[24]. Actinomycete bacteria and their enzymes which solubilize lignin or lignin-carbohydrate complexes have also been identified[26,27]. Further research on these and other novel lignin-degrading microorganisms which still need to be characterized will be necessary to identify suitable organisms and their enzymes with interesting properties in applications for lignin modification and bioconversions.

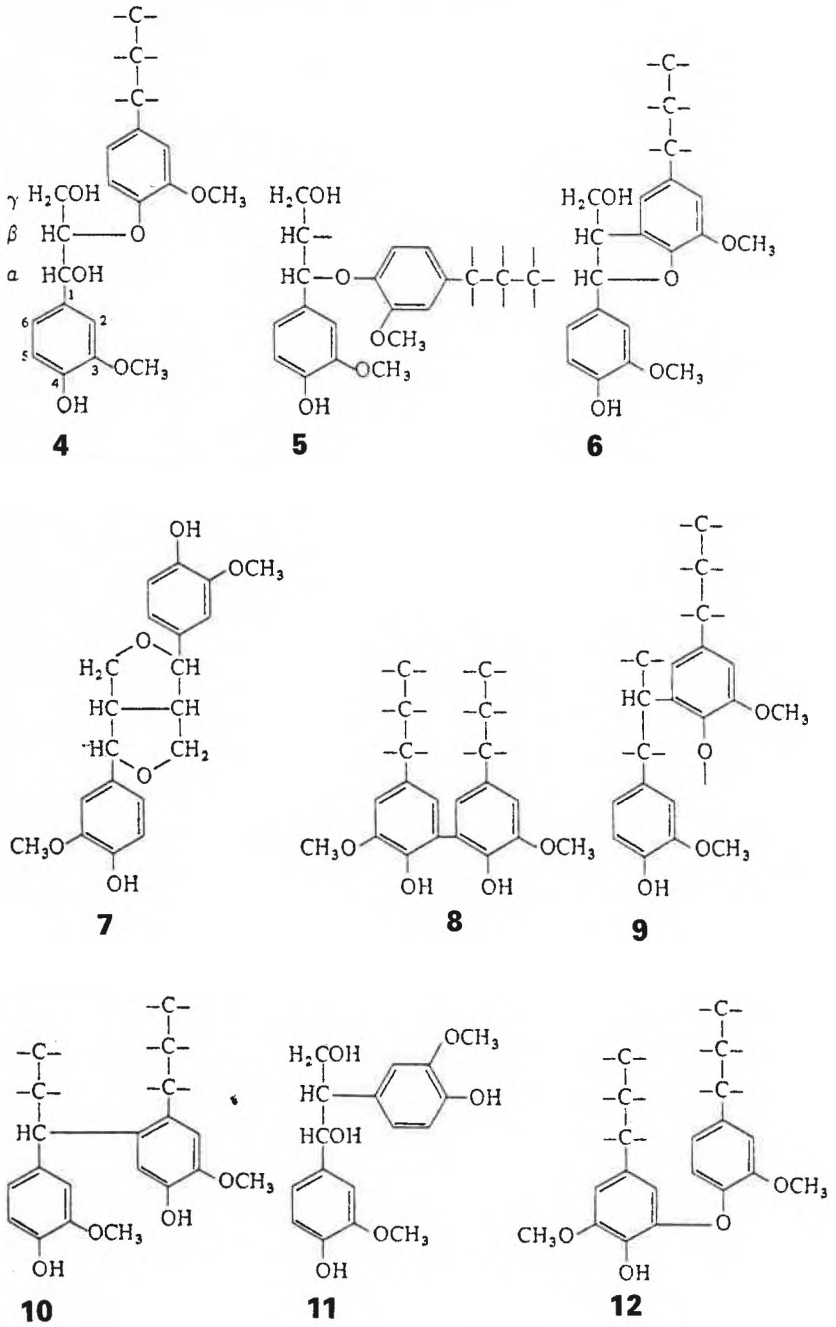


Fig. 3. Dimeric structures showing the principal types of linkages between phenylpropane units in the lignin polymer[103]*: guaiacylglycerol-β-aryl ether substructure* (**4**)*, guaiacylglycerol-α-aryl ether substructure* (**5**)*, phenylcoumaran substructure* (**6**)*, pinoresinol substructure* (**7**)*, biphenyl linkage* (**8**)*, β-5′ linkage* (**9**)*, α-6′ linkage* (**10**)*, 1,2-diguaiacylpropane-1,3-diol substructure* (**11**)*, diphenyl ether substructure* (**12**).

4. Utilization of Lignins in Industry

As a potential source of chemicals and energy, more than 50 million tons of lignin are produced per year by the pulp and paper industries[6]. These lignins are so-called sulfate or kraft lignins from the alkaline pulping process and lignin sulfonates from the sulfite pulping process[28]. The sulfate process is the most widely used pulping method. Most of the kraft lignin which has a calorific value of 23.4 MJ/kg is burned as an energy source and for the recovery of pulping chemicals. Since the kraft black liquor has to be evaporated using part of this energy, net gains are small but sufficient to supply most of the energy required by a pulp mill[29].

There are also alternative methods for isolating lignin from wood which are however currently not used on an industrial scale. Organosolv lignins are obtained by extraction of wood with organic solvents like ethanol or *n*-butanol[30]. Steam-exploded lignins are obtained by treatment of wood at high temperatures and pressures for a short period of time followed by a sudden decompression[31]. Relatively unmodified and low molecular weight lignins without large amounts of impurities are obtained by these methods which could provide a suitable starting material for chemically or enzymically catalyzed lignin modifications or synthesis. Organolsolv lignins have been tested for the production of polyurethane foams and phenol-formaldehyde resins[32].

The heterogeneity and structural complexity of the lignin polymer limits its use for manufacturing defined chemical products. Lignosulfonates obtained by the sulfite pulping process constitute most of the lignin products currently in use[33]. Spent sulfite liquors containing lignosulfonates are very heterogeneous and contain complex mixtures of lignin degradation products of varying composition as well as carbohydrates, sulfur and other impurities. This leads to low product yields in chemical conversion processes and to starting materials which are expensive to separate.

From the technical lignosulfonates and kraft lignins, both low molecular and high molecular weight products can be obtained for a multitude of uses. Some examples of

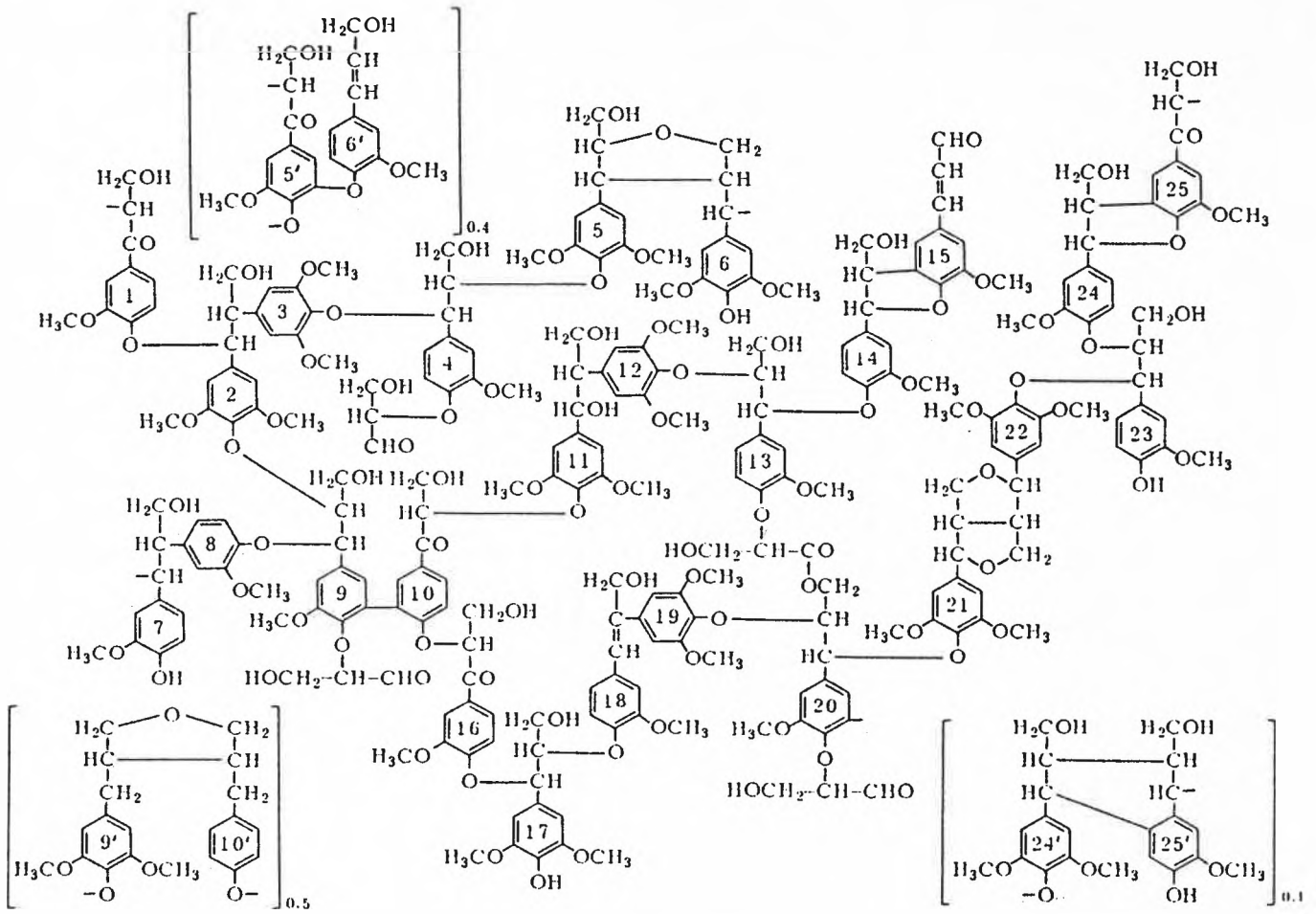


Fig. 4. Structure of beech lignin [10].

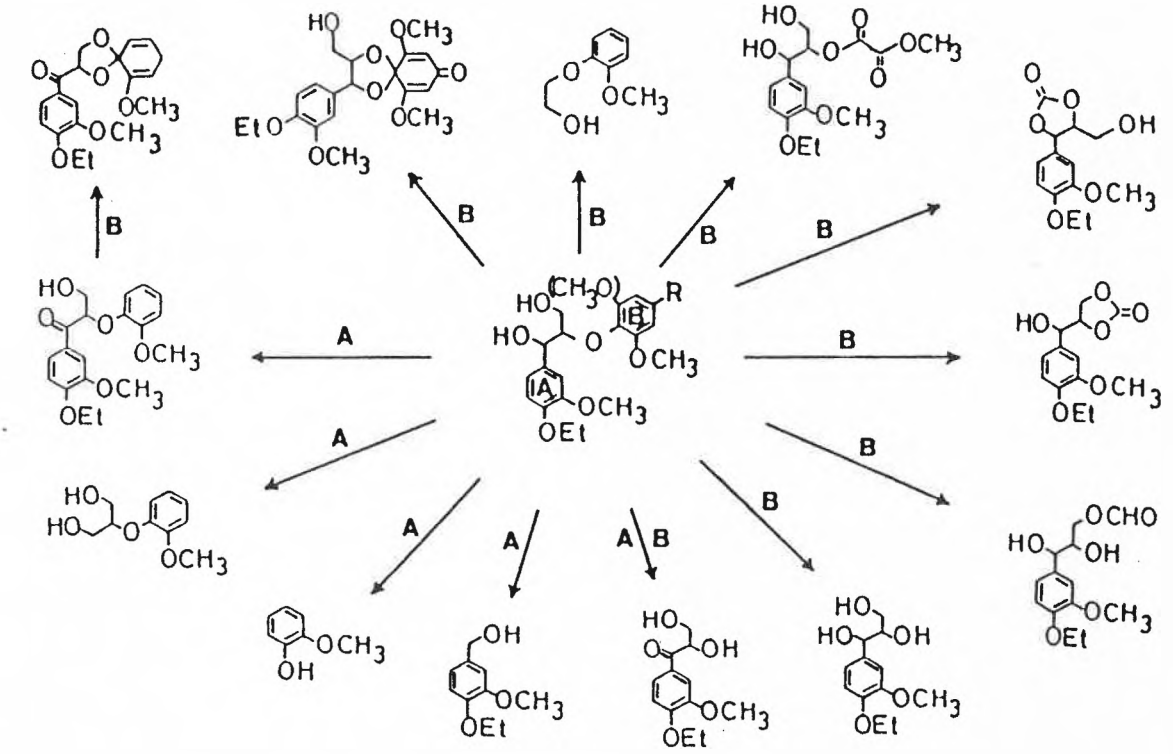


Fig. 5. Degradation products identified from β-O-4'-substructure model compounds by the culture of P. chrysosporium *and its lignin peroxidase. A: degradation pathway started from the aromatic ring A; B: degradation pathway started from aromatic ring B* [18].

applications which have been described in patents are given in Table 1. Lignins have found uses as dispersants, for example as drilling mud additives, for dyestuffs and as emulsifiers. Sulfite and alkali lignins are used as binders for example in animal feeds, as adhesives for wood products, and as rubber additives[34, 35]. Lignin can be also used as a carrier material and controlled release agent in agriculture for fertilizers and pesticides[36].

Table 1. Examples for utilizations of lignins described in patents[34, 37, 101, 102]

drilling mud additive
rubber additive
dyestuff filler
ink with lignin-based colorant
lignin derivative surfactant
cationic lignin amine surface active agent
lignin-epoxysuccinate adduct as dispersant and metal complexing agent
lignin reinforced polymer
polyvinylalcohol and lignin sulfonate-containing adhesive
synthetic lignin-polyisocyanate resin
polyoxyalkylene ether-polyols from lignin
isocyanate-lignin products
copolymerizable colorant in polyesters
lignin use in pharmaceuticals
lignosulfonate phenoplasts
acid-polymerized lignosulfonate as extender
polymerizable lignin derivatives
veneer cross-binder
binders for glass fiber insulation
lignin sulfonate-phenol-formaldehyde glue system
clarification of aqueous solutions with polymeric lignins
lignin-diepoxide flocculant
lignin-urea composition for flameproofing
lignin amine asphalt emulsifier
soil conditioner and fertilizer
controlled release pesticide

The possibility for replacing the currently used chemical feedstocks for the production of adhesives and resins by renewable resources like lignins is of interest for these industries. An adhesive prepared from polyvinylalcohol and lignin has been shown to be superior of conventional glues in its stability and tackiness[37] (Fig. 6). An unmodified high molecular weight lignosulfonate fraction obtained by ultrafiltration could be copolymerized with phenol-formaldehyde resin to yield another lignin-based adhesive[38] (Fig. 7). Chemically modified solvent-soluble lignins have been used for the production of various other polymeric materials, for example polyurethanes by crosslinking oxyalkylated lignins[39] or phenol-formaldehyde resins[40, 41]. Multicomponent materials can be created by combination with other macromolecules like polyethylene, polyvinyl alcohol or cellulose derivatives to produce polyblends, block copolymers or interpenetrating polymer networks[42, 43].

Vanillin and dimethyl sulfoxide, which is used as a solvent and for synthesis, are the main low molecular weight lignin products obtained on an industrial scale[33, 44]. Phenols can be produced from lignins by hydrogenolysis, pyrolysis, and alkaline fusion[45]. Coal, oil, tar, and gases can also be obtained by these processes. A synthetic coal has been prepared recently from lignin by heating at 150 °C for several months in the presence of montmorillonite clay[46].

5. Application of Lignin Biodegrading Systems

The removal of lignin from wood for the production of cellulose fibers is an important step in the paper making process. The pulp and paper industry produces vast amounts of chemically modified lignins as by-products or waste materials. Further treatment of the pulps produced by chemical delignification methods with bleaching chemicals to remove remaining lignin is often necessary. Potential applications of lignin biodegrading systems can be seen for the removal of lignin in wood chips or pulps in the production of cellulose fibers. Similarly, biological treatment of the effluents from the pulping and bleaching processes which contain highly colored and toxic lignin compounds would reduce the release of large amounts of harmful chemicals into the environment. Finally, the enzymes from lignin-degrading organisms could find applications for specific modification reactions and synthesis of novel materials based on lignin.

Biological systems generally have the advantage to give higher yields of products in better quality while less by-products are formed because of higher substrate specificities and milder reaction conditions at lower temperatures. Mainly basidiomycetes belonging to the white-rot fungi have been tested in attempts to apply lignin biodegrading systems in «biopulping» and «biobleaching» processes. The use of cell-free enzyme systems in these applications would be highly desirable. Again, only peroxidases and oxidases from white-rot fungi have been tested until now. Efforts to establish a cell-free lignin-degrading system using fungal lignin peroxidases have so far not been very successful. On the other hand, hemicellulase enzymes have been already applied in cell-free systems for the bleaching of pulps[47]. Although it is unlikely that enzymes can completely replace the established chemical methods in these industries in the near future, applications of enzymes in combination with other methods could very well be envisaged and promising results have already been obtained.

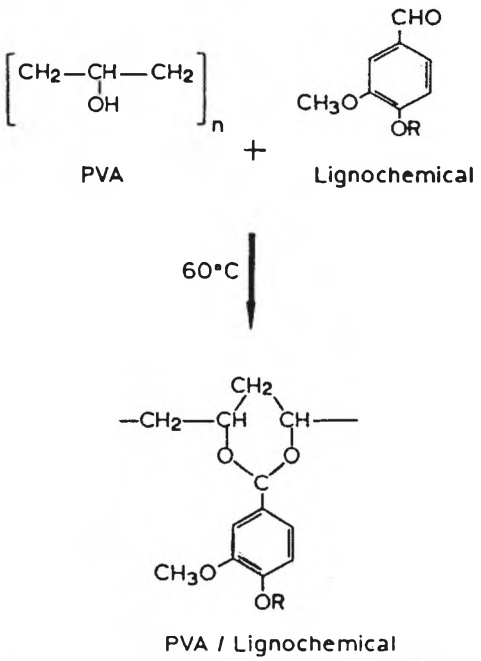


Fig. 6. Proposed polyvinylalcohol (PVA)/ lignin polymerization reaction[94].

5.1. Biopulping

Treatment of wood chips prior to mechanical pulping or treatment of thermomechanical pulps with lignin-degrading microorganisms can reduce the energy costs of the mechanical pulping process and the amount of chemicals used. A biological treatment could also be more specific and less destructive for the fibers than chemical methods and yield pulps with superior fiber qualities. Treatments with white-rot fungi have been proposed for these purposes and several studies have been reported[48–50]. Treatment of wood chips with white-rot fungi like *P. chrysosporium* did remove part of the lignin and resulted in a reduction of energy costs. The resulting pulp was however lower in quality showing reduced brightness and strength properties in some studies but energy savings and pulps with improved quality have been obtained by fungal treatment of thermomechanical pulps[51–54]. Since cellulose-degrading enzymes, which are also produced by the fungi, would lower the quality of the cellulose pulps, strains of mutants which can

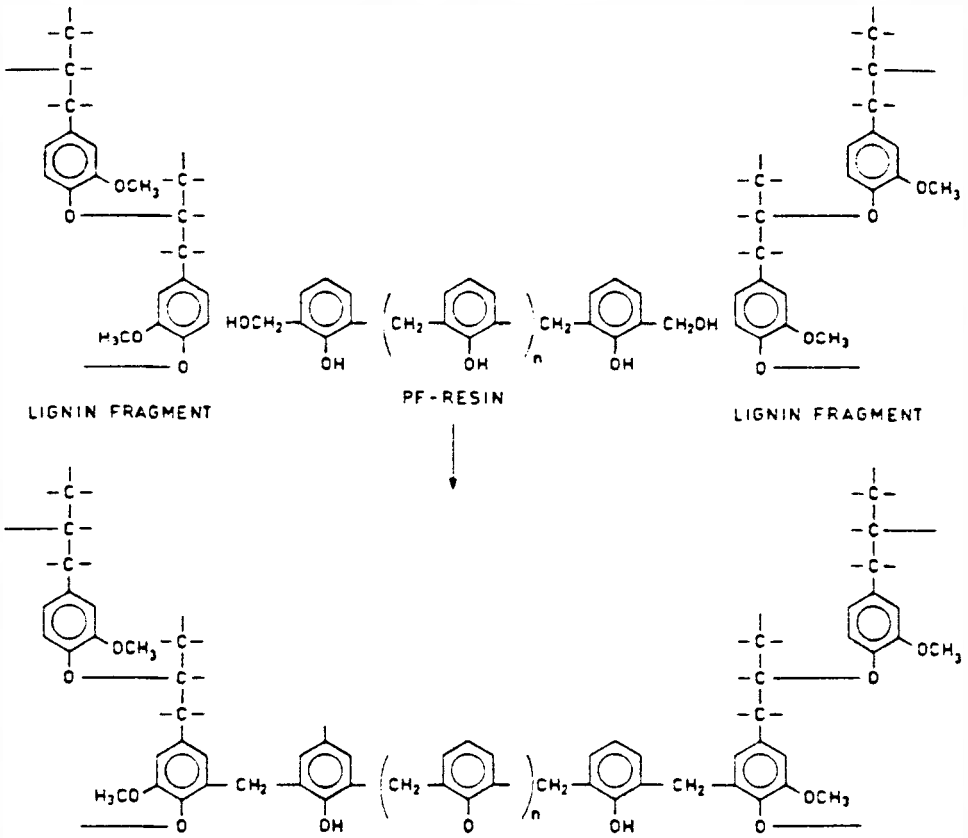


Fig. 7. Copolymerization of lignin with phenol-formaldehyde (PF) resin [38].

not degrade cellulose have been developed and applied for the production of pulp [55–57]. A survey of different wood-degrading fungi showed considerable variations in the rates of ligninolytic activity and also in their selectivity for degrading the different cell wall components [58]. Further research could therefore identify microorganisms with improved properties for the selective removal of lignin in the cell wall suitable for applications in biopulping. Although there are severe technical problems associated with a biological treatment of pulps on an industrial scale – such as the handling of the microorganisms, sterility requirements, and long incubation times – schemes for producing 180000 tons of pulp per year have been suggested [59].

5.2. Biobleaching

Replacement of the chemical bleaching process by a biological method would be desirable because of the environmental problems arising from chlorinated aromatic compounds produced during the conventional chemical bleaching of pulps. Treatment of pulps in a «biobleaching» process using white-rot fungi has been examined [60–62]. Kraft pulps could be successfully delignified by this method, but the reaction times required were much too long to make the treatment useful in the paper making process. Because of the difficulties encountered by treatment of pulps with microorganisms at an industrial scale, possibilities for an application of fungal peroxidase enzymes for biological pulp treatments have been studied and some processes have been described recently [63–65].

Since lignin is linked to hemicelluloses in the cell wall, treatment of pulps with hemicellulose-degrading enzyme is an alternative approach to biological lignin removal. Pretreatment of both hardwood and softwood pulps with hemicellulase enzyme mixtures improved the removal of lignin in combination with chemical methods and significantly reduced the chlorine consumption of the chemical bleaching process [66, 67].

5.3. Waste Treatment

Waste treatment of lignin-containing highly colored effluents from the pulp and paper industry is difficult and expensive and these residues are often dried and burned to obtain process energy and to recover pulping chemicals. Large quantities of waste waters are produced by the pulp industries. These effluents can be partially detoxified in aerated lagoons and by activated sludge treatment but the high molecular weight components are not removed. This fraction is potentially harmful for the environment because after disposal it will slowly release lower molecular weight toxic chlorinated compounds.

The treatment of pulp effluents containing colored materials and chlorinated aromatics with several white-rot fungi resulted in color removal and reduction of chlorinated compounds [68–74]. A process for separation of the effluents by ultrafiltration has been described, which is followed by the treatment of the permeate with fungi for detoxification, while the concentrated high molecular weight material is burned [75]. The purification rates obtained in reasonably short treatment times are several times better than those obtained with conventional methods and the process could find an application on a commercial scale in the near future. In another process, *P. chrysosporium* immobilized on a carrier is used for continuous decolorization and AOX (adsorbable organic halogen) reduction in a bioreactor [76]. AOX and color reductions of 60% and 70%, respectively, can be obtained within a few hours of reaction time [77]. Fungal laccase and peroxidase enzymes have also been applied for color removal of effluents [78, 79]. Besides from white-rot fungi, actinomycete bacteria with dechlorinating activities could also find applications for the treatment of bleaching effluents [80].

Because of their broad specificity, fungal lignin peroxidases are able to degrade a variety of other recalcitrant toxic compounds. Polychlorinated biphenyls, DDT, lindane, benzo[*a*]pyrene, pentachlorophenol, 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid and chloroanilines are degraded by white-rot fungi which could make them useful for the detoxification of contaminated soils or water [81, 82].

5.4. Production of Chemicals

The production of valuable low molecular weight compounds from lignin, the modification of lignin prior to further chemical reactions, or the manufacture of novel materials by lignin biodegrading or modifying enzymes are further topics which have been studied. None of the examples presented here have been tested on anything larger than laboratory scale but they indicate current trends in the search for innovative applications of biological ligninolytic enzyme systems in industry.

Since it is difficult to produce defined low molecular weight components from lignins, specific degradation reactions would be necessary for obtaining the desired products which would still need further separation and purification. Some of these compounds could constitute the starting material for the synthesis of plastics like polyamides, polyphenylene oxides or polyesters [83]. Fungi produce several low molecular weight aromatic compounds of potential value from lignins [84]. *P. chrysosporium* produces vanillic acid, isovanillic acid, veratric acid, *m*-hemipimic acid, and dehydrodivanillic acid from softwood lignin [85]. The yields of these products are however too low for any industrial application. A water-soluble polymeric lignin-carbohydrate complex is produced during degradation of graminaceous lignocellulose by actinomycete bacteria. This high molecular weight material is enriched in

phenolic hydroxy groups and its use as a chemical feedstock for industrial applications has been suggested [26].

The use of biological methods for the modification of lignins and synthesis of polymers based on lignin appears to be more promising. The currently available technical lignins are not a very suitable starting material because of the condensation reactions which occur during the pulping process and a low number of functional groups. Enzymes could solve the problems of low reactivity of the technical lignins and the heterogeneity of the material. Uses for lignin peroxidases and laccases for demethylation reactions and solubilization of lignins have been suggested [86]. Laccases introduce phenolic hydroxy groups into lignin and thereby increase its reactivity. The use of laccase for the production of a two-component adhesive was also studied [87, 88]. An immobilized laccase, which was shown to be active in organic solvents, increased the hydroxy group content and molecular weight of water-insoluble organosolv lignin [89, 90]. Enzymic depolymerization of lignin with horseradish peroxidase was also tested in an non-aqueous medium but contradictory results were obtained [91, 92]. Peroxidases in non-aqueous media have already been used for the preparation of phenol polymers. This method produced polymers of superior quality without using formaldehyde which is needed for the production of conventional phenol-formaldehyde resins [93]. Lignin-containing products, for example polyvinylalcohol-lignin adhesives, are strongly colored making them unsuitable for certain applications. Treatment of lignin with peroxidases for decolorization prior to polymer formation has been suggested [94].

5.5. The Application of Biomimetic Catalysts for Lignin Degradation

Progress in the understanding of the mechanisms of lignin degradation by microorganisms has resulted in the development of novel methods for non-enzymic lignin degradation by simulating the biochemical reactions. Imitating the reaction of lignin peroxidases and Mn^{II}-dependent peroxidases, the cleavage of Cα-Cβ bonds in the side chains of lignin model compounds can be catalyzed by a synthetic tetraphenylporphyrin-iron(III) chloride or hemin together with *tert*-butyl hydroperoxide or hydrogen peroxide in organic solvents [95, 96]. Lignin model compounds were also oxidized similar to lignin peroxidases by simple inorganic single-electron oxidants [97]. Metalloporphyrins and manganese/cobalt complex catalysts have been subsequently studied in a «biomimetic» pulping and bleaching process and both softwood and hardwood pulps could be effectively delignified [98–100]. The development of simple and cheap catalysts could make these methods a viable alternative to chemical bleaching methods which could sooner reach a stage of industrial realization than the enzyme-based methods described.

6. Concluding Remarks and Outlook

The increase in oil prices in the seventies has prompted much research on potential novel applications for lignin as a readily available renewable resource and as a replacement for petrochemically based products. The availability of fossil oil in recent years at comparatively low prices has been prohibitive for a development of production processes for most of these projects. Compared to the large quantities available worldwide, a very small proportion of lignin is actually used for products which have only small markets. The development of techniques for the production of novel engineered materials based on lignin components could open new possibilities for the manufacture of high valued products from lignins.

The progress that has been made during the last ten years in the understanding of biological lignin degradation has resulted in an increased interest in applications of these systems. Concern for the environment and legislative measures have created research interest in alternative biological methods for the production of cellulose fibers and for limiting the discharge of harmful effluents. The recent results from the study of biological lignin degradation have provided the background for many of the present ideas of novel applications.

Only a few of the known lignin-degrading microorganisms have been studied in detail, even less is known about their enzymes active on lignin. Microorganisms and their enzymes which modify lignin in a specific way rather than completely degrading it to carbon dioxide would be very suitable candidates for applications where selective reactions or a solubilization of lignin or lignin-carbohydrate complexes are desired. Further research on the biochemical reaction mechanisms involved in the depolymerization and modification of lignin by microbes and their enzymes will certainly be necessary before they can be successfully employed in biotechnology and industry.

Received: October 17, 1989 [TR 37]

[1] R.H. Whittaker, G.E. Likens, in: *Primary Productivity of the Biosphere*, H. Lieth, R.H. Whittaker (Ed.), Springer, Berlin (1975) p. 305.
[2] K. Freudenberg, A.C. Neish: *Constitution and Biosynthesis of Lignin*, Springer, Berlin (1968).
[3] T. Higuchi, in: *Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components*, T. Higuchi (Ed.), Academic Press, New York (1985), p. 141.
[4] K.V. Sarkanen, in: *Lignins – Occurrence, Formation, Structure and Reactions*, K.V. Sarkanen, C.H. Ludwig (Ed.), Wiley-Interscience, New York (1971), p. 956.
[5] K. Freudenberg, G. Grion, *Chem. Ber. 92* (1959) 1355.
[6] D. Fengel, G. Wegener: *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, de Gruyter, Berlin (1984).
[7] K. Freudenberg, *Science 148* (1965) 595.
[8] E. Adler, *Wood Sci. Technol. 11* (1977) 169.
[9] A. Sakakibara, in: *Recent Advances in Lignin Biodegradation Research*, T. Higuchi, H.-M. Chang, T.K. Kirk (Ed.), Uni Publishers, Tokyo (1983), p. 12.
[10] H.H. Nimz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13* (1974) 313.
[11] W.G. Glasser, H.R. Glasser, *Pap. Puu 63* (1981) 71.
[12] C.-L. Chen, H.-M. Chang, in: *Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components*, T. Higuchi (Ed.), Academic Press, New York (1985), p. 535.
[13] M.G.S. Chua, C.-L. Chen, H.-M. Chang, *Holzforschung 36* (1982) 165.
[14] T.K. Kirk, R.L. Farrel, *Annu. Rev. Microbiol. 41* (1987) 465.
[15] P. Ander, K.-E. Eriksson, *Arch. Microbiol. 109* (1976) 1.
[16] T. Ishihara, in: *Lignin Biodegradation – Microbiology, Chemistry, Potential Applications, Vol. 2*. T.K. Kirk, T. Higuchi, H.-M. Chang (Ed.), CRC Press, Boca Raton FL (1980), p. 17.
[17] M. Kuwahara, J.K. Glenn, M.A. Morgan, M.H. Gold. *FEBS Lett. 169* (1984) 247.
[18] T. Higuchi, *Wood Res. 73* (1986) 58.
[19] J.A. Buswell, E. Odier, *CRC Crit. Rev. Biotechnol. 6* (1987) 1.
[20] T. Umezawa, *Wood Res. 75* (1988) 21.
[21] M.H. Gold. H. Waiishi, K. Valli, *ACS Symp. Ser. 389* (1989) 127.
[22] S.D. Hämmerli, M.S.A. Leisola, A. Fiechter, *FEMS Microbiol. Lett. 35* (1986) 33.
[23] H.E. Shoemaker, E.M. Meijer, M.S.A. Leisola, S.D. Haemmerli, R. Waldner, D. Sanglard, H.W. Schmidt, *ACS Symp. Ser. 399* (1989) 454.
[24] R. Vicuña, *Enzyme Microb. Technol. 10* (1988) 645.
[25] W. Zimmermann, *J. Biotechnol. 13* (1990) 119.
[26] D.L. Crawford, A.L. Pometto, R.L. Crawford, *Appl. Environ. Microbiol. 45* (1983) 898.
[27] J.C. Mason, M. Richards, W. Zimmermann, P. Broda, *Appl. Microbiol. Biotechnol. 28* (1988) 276.
[28] J. Gierer, *Sven. Papperstidn. 73* (1970) 571.
[29] U. Gasche, *Schweiz. Z. Forstwes. 129* (1978) 826.
[30] T.N. Kleinert, *Tappi 57* (1974) 99.
[31] R.H. Marchessault, J. St. Pierre, in: *Future Sources of Organic Raw Materials*, L.E. St. Pierre, G.R. Brown (Ed.), Pergamon, Oxford (1980), p. 613.
[32] J. Puls, in: *Degradation of Lignocellulosics in Ruminants and Industrial Processes*, I.M. van der Meer, B.A. Rijkens, M.P. Ferranti (Ed.), Elsevier, Amsterdam (1987), p. 75.
[33] W.G. Glasser, *For. Prod. J. 31* (1981) 24.
[34] G.T. Maloney: *Chemicals from Pulp and Wood Waste*, Noyes Data Corp., Park Ridge (1978).
[35] H.H. Nimz, in: *Wood Adhesives, Chemistry and Technology*, A. Pizzi (Ed.), Dekker, New York (1983), p. 247.
[36] A.H.A. Tinnemann, H.F. Martens, G.J. van Veldhuizen, P.J. Greidanus, *Proc. 3rd Int. Symp. Wood and Pulping Chemistry* (1985), p. 105.
[37] R.M. Hume, R.A. Labrash, M.J. Vandergles, *US-Pat.* 4 564 649 (1986).
[38] K.G. Forss, A. Fuhrmann, *For. Prod. J. 29* (1979) 39.
[39] V.P. Saraf, W.G. Glasser, *J. Appl. Polym. Sci. 29* (1984) 1831.
[40] P.C. Muller, W.G. Glasser, *J. Adhes. 17* (1984) 157.
[41] C. Ayla, H.H. Nimz, *Holz Roh- Werkst. 42* (1984) 415.
[42] W.G. Glasser, J.S. Knudsen, C.S. Chang, *J. Wood Chem. Tech. 8* (1988) 221.
[43] W.G. Glasser, T.G. Rials, S.S. Kelley, T.C. Ward, *Wood Pulping Chem./Tappi Proc.* (1989) 35.
[44] D.W. Goheen, in: *Lignins – Occurrence, Formation, Structure and Reactions*, K.V. Sarkanen, C.H. Ludwig (Ed.), Wiley-Interscience, New York (1971), p. 797.
[45] I.S. Goldstein, *Science 189* (1975) 847.
[46] J.W. Larsen, *Nature (London) 314* (1985) 316.
[47] M. Linko, K. Poutanen, L. Viikari, in: *Enzyme Systems for Lignocellulose Degradation*, M.P.

Coughlan (Ed.), Elsevier, Amsterdam (1989), p. 331.
[48] K.-E. Eriksson, *Tappi 68* (1985) 46.
[49] T.K. Kirk, H.-M. Chang, *Enzyme Microb. Technol. 3* (1981) 189.
[50] T.K. Kirk, T.W. Jeffries, G.F. Leatham, *Tappi 66* (1983) 45.
[51] L. Samuelsson, P.J. Mjöberg, N. Hartler, L. Vollander, K.-E. Eriksson, *Sven. Papperstidn. 83* (1980) 221.
[52] S.S. Bar-Lev, T.K. Kirk, H.-M. Chang, *Tappi 65* (1982) 111.
[53] I. Akamatsu, K. Yoshihara, H. Kamishima, T. Fujii, *Mokuzai Gakkaishi 30* (1984) 697.
[54] G.M. Myers, G.F. Leatham, T.H. Wegner, R.A. Blanchette, *Tappi 71* (1988) 105.
[55] K.-E. Eriksson, P. Ander, B. Henningsson, T. Nilsson, B. Goodell, *US-Pat.* 3962033 (1976).
[56] K.-E. Eriksson, L. Vollander, *Sven. Papperstidn. 85* (1982) R33.
[57] S.C. Johnsrud, N. Fernandez, P. Lopez, I. Gutierre, A. Saez, K.-E. Eriksson, *Nord. Pulp Paper Res. J. 2* (1987) 47.
[58] R.A. Blanchette, T.A. Burnes, G.F. Leatham, M.J. Effland, *Biomass 15* (1988) 93.
[59] P. Ander, K.-E. Eriksson, *Prog. Ind. Microbiol. 14* (1978) 1.
[60] T.K. Kirk, H.H. Yang, *Biotechnol. Lett. 1* (1979) 347.
[61] K. Lundquist, T.K. Kirk, W.J. Connors, *Arch. Microbiol. 112* (1977) 291.
[62] A.V. Tran, R.P. Chambers, *Appl. Microbiol. Biotechnol. 25* (1987) 484.
[63] R.L. Farell, *Tappi 67* (1984) 31.
[64] H.-P. Call, *Ger. Pat. Appl.* DE 3636208 (1988).
[65] R. Farrell, T.K. Kirk, M. Tien, *Int. Pat. Appl.* PCT/US86/01471 (1987).
[66] M.G. Paice, R. Bernier, L. Jurasek, *Biotechnol. Bioeng. 32* (1988) 235.
[67] A. Kantelinen, M. Rättö, J. Sundquist, M. Ranua, L. Viikari, M. Linko, *Int. Pulp Bleaching Conf./ Tappi Proc.* (1988) 1.
[68] J. Marton, A.M. Stern, T. Marton, *Tappi 52* (1969) 1975.
[69] T. Fukuzumi, A. Nishida, K. Aoshima, K. Minami, *Mokuzai Gakkaishi 23* (1977) 290.
[70] D. Eaton, H.-M. Chang, T.K. Kirk, *Tappi 63* (1980) 103.
[71] D. Livernoche, L. Jurasek, M. Desrochers, J. Dorica, I.A. Veliky, *Biotechnol. Bioeng. 25* (1983) 2055.
[72] M.S. Salkinoja-Salonen, R.R. Hakulinen, L. Silakoski, *Das Papier 37* (1983) 53.
[73] T.W. Joyce, H.-M. Chang, A.G. Campbell, E.D. Gerrard, T.K. Kirk, *Biotechnol. Adv. 2* (1984) 301.
[74] B.B. Huynh, H.-M. Chang, T.W. Joyce, T.K. Kirk, *Tappi 68* (1985) 98.
[75] K.-E. Eriksson, *Biomass 15* (1988) 117.
[76] K. Messner, G. Ertler, S. Farcher, *Austrian Pat. Appl.* A905/87, XII/CO2F (1987).
[77] K. Messner, G. Ertler, S. Jaklin-Farcher, *Proc. 4th Int. Conf. Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*, Raleigh (1989); p. 67.
[78] M.G. Paice, L. Jurasek, *Biotechnol. Bioeng. 26* (1984) 477.
[79] J.C. Campbell, T.W. Joyce, *Gov. Rep. Announ. U.S. 83* (1983) 5094.
[80] M.M. Häggblom, J.H. Apajalahti, M.S. Salkinoja-Salonen, *Water Sci. Tech. 20* (1988) 205.
[81] J.A. Bumpus, M. Tiuen, D. Wright, S.D. Aust, *Science 228* (1985) 1434.
[82] S.D. Hämmerli, M.S.A. Leisola, D. Sanglard, A. Fiechter, *J. Biol. Chem. 261* (1986) 6900.
[83] J.J. Lindberg, V.A. Erä, T.P. Jauhiainen, *Appl. Polym. Symp. 28* (1975) 269.
[84] D.W. Ribbons, *Phil. Trans. R. Soc. London 321* (1987) 485.
[85] C.-L. Chen, H.-M. Chang, T.K. Kirk, *Holzforschung 36* (1982) 3.
[86] A. Hüttermann, O. Milstein, B. Nicklas, J. Trojanowski, A. Haars, A. Kharazipour, in: *Physicochemical Characterization of Plant Residues for Industrial and Feed Use*, A. Chesson, E.R. Ørskov (Ed.), Elsevier, Amsterdam (1989), p. 147.
[87] A. Haars, J. Trojanowski, A. Hüttermann, in: *Bioenvironmental Systems, Vol. 1*, D.L. Wise (Ed.), CRC Press, Boca Raton FL (1987), p. 89.
[88] A. Haars, A. Hüttermann, US-Patt. 4432921 (1984).
[89] O. Milstein, B. Nicklas, A. Hüttermann, *Appl. Microbiol. Biotechnol. 31* (1989) 70.
[90] O. Milstein, B. Nicklas, J. Trojanowski, A. Majcherczyk, A. Hüttermann, *Wood Pulping Chem./ Tappi Proc.* (1989) 317.
[91] J.S. Dordick, M.A. Merletta, A.M. Klibanov, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 83* (1986) 6255.
[92] N.G. Lewis, R.A. Razal, E. Yamamoto, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 84* (1987) 7925.
[93] J.S. Dordick, M.A. Marletta, A.M. Klibanov, *Biotechnol. Bioeng. 30* (1987) 31.
[94] B.A. Sadownick, R. Farrell, *Biomass 15* (1988) 77.
[95] M. Shimada, T. Habe, T. Umezawa, T. Higuchi, T. Okamoto, *Biochem. Biophys. Res. Commun. 122* (1984) 1247.
[96] T. Habe, M. Shimada, T. Higuchi, *Mokuzai Gakkaishi 31* (1985) 54.
[97] V.-B. Huynh, *Biophys. Res. Commun. 139* (1986) 1104.
[98] A. Paszczynski, R.L. Crawford, R.A. Blanchette, *Appl. Environ. Microbiol. 54* (1988) 62.
[99] B. Pettersen, J.-I. Yang, M.-L. Niku-Paavola, K.-E. Eriksson, *Nord. Pulp Paper Res. J. 3* (1988) 198.
[100] M. Shimada, M. Nakagawa, T. Hattori, T. Higuchi, *Mokuzai Gakkaishi 35* (1989), in press.
[101] W. Mach, *Eur. Pat. Appl.* 80101275.8 (1981).
[102] W.P. Pruett, J.A. Hyatt, S.D. Hilbert, US-Pat. 4803255 (1989).
[103] T. Higuchi, in: *Plant Carbohydrates II*, W. Tanner, F.A. Loewus (Ed.), Springer, Berlin (1981), p. 194.

HP Analytical Forum 90:

Coupled Technologies in Analytical Chemistry of the 90's

Egerkingen, 7–8 February 1990

Programme

Wednesday, February 7

Opening Address
Dr. *H. Kirsten*, Hewlett-Packard (Schweiz) AG

Morning Session:
Chairman Prof. Dr. *J.T. Clerc*, Universität Bern

«Laboratory Instruments and Systems – Trends and Opportunities of the 1990's»
D. Hoehn, Vice-President and General Manager, Hewlett-Packard Company, Palo Alto (USA)

«Instrumental Analysis: Pathway into the Future»
Prof. Dr. *H.M. Widmer*, Ciba-Geigy AG, Basel

«Massenspektrometrie – Chemometrie»
Prof. Dr. *K. Varmuza*, Institute for General Chemistry, Technische Universität Wien (Austria)

«The Use of Thermospray LC-MS in Biology»
Dr. *H. Milon*, Nestec SA, Orbe

Afternoon Session:
Chairman Dr. *F. Erni*, Sandoz AG, Basel

«Advantages and Shortcomings of Particle Beam, Thermospray, DLI, and Other LC-MS Interfaces in Pharmaceutical Analysis»
Dr. *K. Schellenberg*, Sandoz AG, Basel

«FT-IR Identification of Trace Organics on Soil after Supercritical Fluid Extraction and Chromatography»
Prof. Dr. *P.R. Griffiths*, Department of Chemistry, University of Idaho, Moscow (USA)

«Multi-Element Detection in Capillary Chromatography»
K. Grolimund, Ciba-Geigy AG, Basel

«Diagnosis of Inherited Defects of Organic and Fatty Acid Metabolism by GC/MS Analysis of Physiological Fluids»
Dr. *C. Bachmann*, Laboratoire Central de Chimie Clinique CHUV, Lausanne

«Bestimmung pharmakologisch aktiver Stoffe in biologischer Matrix mittels HPLC und Photodiodenarray-Detektion»
PD Dr. *R. Brenneisen*, Pharmaceutical Institute, Universität Bern

«On line LC-GC: A Helpful Technique in Pharmacokinetic Investigation»
Dr. *V. Gianesello*, Inpharzam Ricerche SA, Cadempino

Summary of the Day by the Chairmen
Clerc and *Erni*

Thursday, February 8

Morning Session:
Chairman Dr. *W. Vogel*, RCC, Itingen

«Microchromatography in Food Analysis»
Prof. Dr. *P. Sandra*, Laboratory of Organic Chemistry, University of Gent (Belgium)

«Environmental Fate of Degradation Products – Do Coupling Techniques give Help to Elucidate?»
Dr. *M. Voget*, Shell Agrar GmbH & Co. KG, Ingelheim (Germany)

«Optimale Gestaltung eines Systems zur Analytik von Rohmaterialien»
C. Herren, Eidgenössische Pulverfabrik, Wimmis

«Immer der Nase nach»
G. Vogel, Luzi AG, Dietlikon

Afternoon Session:
Chairman Prof. Dr. *H.M. Widmer*, Ciba-Geigy AG, Basel

«Process Control in Chemostat Experiments»
Prof. Dr. *A. Fiechter*, Institute of Biotechnology, ETH Zürich

«Structural Elucidation of Bacterial Polysaccharides»
Prof. Dr. *J.P. Joseleau*, Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, CNRS, St. Martin d'Hères (France)

«Coupled Techniques in Micro Protein Chemistry»
Dr. *H.-W. Lahm*, Hoffmann-La Roche AG, Basel

«Combinations of Modern Techniques in the Analysis and Synthesis of Proteins and Peptides»
Dr. *P. Hunziker* and Dr. *S. Klauser*, Biochemical Institute, Universität Zürich

Summary of the Day by the Chairmen
Vogel and *Widmer*

Closing Address
Dr. *H. Kirsten*, Hewlett-Packard (Schweiz) AG

For further information, contact:
● Rudolf Temperli
Hewlett-Packard (Schweiz) AG
Allmend 2, CH-8967 Widen
Telephone: (057) 31 21 11/extension 393

Personalia

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.

CIBA-GEIGY AG

Verwaltungsrat und Konzernleitung haben mit Wirkung ab 1. Januar 1990 folgende Ernennungen im Rahmen der Parallelhierarchie beschlossen:

– zu Wissenschaftlichen Experten
PD Dr. *Oreste Ghisalba*, FO Zentrale Forschungslaboratorien
Dr. *Jozsef Kelemen*, FC Forschung und Entwicklung
Hans Rink, Ing. HTL, PH Forschung und Entwicklung

– zu Technischen Experten
Dr. *Heinz Naef*, TS Zentraler Sicherheitsdienst/Arbeitstoxikologie
Dr. *Kurt Schwarzenbach*, AD Departement AKES
Dr. *Wolfgang Seiz*, KU Forschung

– zum Betriebswirtschaftlichen Experten
Jürg E. Syfrig, CM Control und Rechnungswesen

– zu Wissenschaftlichen Spezialisten
Dr. *Peter A. Baumann*, PH Forschung und Entwicklung
Dr. *Françoise Bieri*, PS Toxikologie
Dr. *Philippe Close*, PH Forschung und Entwicklung
Dr. *Rudolf Duthaler*, FO Zentrale Forschungslaboratorien
Dr. *Thomas Fisch*, PH Medizin
Prof. Dr. *Erich Gruber*, KU Forschung
Dr. *Katharina Heider*, PS Toxikologie
Dr. *Christoph Heusser*, PH Forschung und Entwicklung
Dr. *Roger Lacroix*, FC Forschung und Entwicklung
PD Dr. *Jean-Pierre Métraux*, AG Forschung und Entwicklung Pflanzenschutz
Dr. *Manfred Rosner*, FC Forschung und Entwicklung
Dr. *Ligaya Schwerzmann*, PH Medizin
Dr. *Hans Tobler*, AG Forschung und Entwicklung Pflanzenschutz
Dr. *Harry Towbin*, PH Forschung und Entwicklung
Dr. *Solang Uk*, AG Forschung und Entwicklung Pflanzenschutz

– zu Technischen Spezialisten
Gerald Cameron, FC Marketing
Ernst Hilzinger, Chem. HTL, FC Marketing
Rémy Jeanmonod, Ing. CG, TS Werk Monthey/Services techniques généraux
Dr. *Ottmar Rohde*, KU Business Center, Electronic Materials
Dr. *André Schmitter*, AD Departement AKES
Robert Sprenger, Chem. HTL, PH Technik
Konrad Urben, Ing. CG, TS Werk Monthey/Services techniques généraux
Dr. *Urban Zenhäusern*, AD Qualitätssicherung

– zu Spezialisten für Informatik
Jean-Luc Bellini, CM Management Services
Robert Bieri, KU PIC/Strategisches Marketing
Jean-Pierre Jaccard, dipl. Ing., FO Wiss. Informations- und Rechenzentrum
Bernhard Müller, dipl. Volkswirt, CM Control und Rechnungswesen
Markus Oesch, CM Management Services

– zum Betriebswirtschaftlichen Spezialisten
Daniel J. Stampfli, AG Marketing Pflanzenschutz

– zum Spezialisten für Marktforschung
Hanspeter Beck, PH Regionen Management und PIC

– zum Spezialisten für Wissenschaftliche Information
Dr. *Bela Schmidt*, FO Wiss. Informations- und Rechenzentrum

F. HOFFMANN-LA ROCHE AG

Verwaltungsrat und Konzernleitung haben im Bereich Forschung mit Wirkung ab 1. Januar 1990 ernannt:

– zu Wissenschaftlichen Experten
Dr. *Quirico Branca*, Chemiker/Medizinische Chemie
Dr. *Theodor W. Güntert*, Apotheker/Klinische Pharmakologie
Dr. *Marcel Meier*, Biochemiker/Pharmakologische Forschung
Dr. *Karl Meyer*, Chemiker/Synthetisch-organische Chemie
Robert K. Müller, Chemiker/Synthetisch-organische Chemie

– zu Wissenschaftlichen Spezialisten
Dr. *Manfred Breuninger*, Chemiker
Dr. *Marco Cereghetti*, Chemiker
Dr. *Synèse Jolidon*, Chemiker
Dr. *Res Maurer*, Chemiker
Dr. *Jerry Powell*, Mediziner
Kajo Vesanen, Biostatistiker
Dr. *Martin Zulauf*, Physiker

LONZA AG

Auszug aus den Mitteilungen der Geschäftsleitung: Auf den 1. Januar 1990 treten folgende Beförderungen in Kraft:

Stv. Direktor
Dr. *Walter Graf*

Vizedirektoren
Dr. *Hans-Rudolf Dettwiler*
Dr. *Gérard Samuel*

Zeichnungsberechtigung
Dr. *Emilio Salami*

Prokura
Dr. *René Blum*
Heinz Haenni
Dr. *Stéphane Mischler*
Dr. *Willi Zwahlen*

Wissenschaftlicher Spezialist
Dr. *Hans Kulla*

Mitteilungen des Schweizerischen Komitees für Chemie – Comité Suisse de la Chimie (CSC)

Jahresbericht 1988
(1.10.88–30.9.89)

Delegiertenversammlungen wurden am 14. Oktober 1988 in Fribourg und am 3. Februar 1989 in Bern abgehalten.

Mutationen

Dr. *F. Heinzer* wurde als Nachfolger von Prof. *W. Haerdi* neuer Präsident der SGIM; Prof. *J. T. Clerc* trat als Delegierter zurück.

Dr. *U. Schenk* wurde als Nachfolger von Dr. *P. A. Böhler* neuer Delegierter der SGCI im CSC.

Prof. *A. Jakob* wurde als Nachfolger von Prof. *U. Brodbeck* Präsident und Delegierter der SGB.

Dr. *R. Daniel* wurde als Nachfolger von Dr. *M. Fell* neuer Delegierter der SGAAC.

Im SChV wurde Dr. *W. Graf* als neuer Präsident gewählt.

Internationale Beziehungen

FECS (Federation of European Chemical Societies)

Die Generalversammlung fand am 16. Juni 1989 in Gent, Belgien, statt. Dr. *R. Darms* nahm als Delegierter des CSC daran teil.

Council Meetings fanden anlässlich der Generalversammlung sowie am 9./10. März in Frankfurt am Main statt. Dr. *R. Darms* nahm als Council-Mitglied an beiden Meetings teil.

Am Meeting der Working Party on Professional Affairs vom 13. April 1989 nahm Dr. *U. Gruntz* teil. Dr. *R. Darms* wurde von der WPPA eingeladen, einen Statusbericht über die Studie «Beziehungen Universität/Industrie» abzugeben und das weitere Vorgehen festzulegen.

Als neues Mitglied in die Working Party on Analytical Chemistry nominierte das CSC Dr. *B. Schreiber*.

In die neu-formierten Working Parties on Computational Chemistry und on Electrochemistry wurden vom CSC Prof. *J. Weber* bzw. Dr. *O. Haas* nominiert.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

Am IUPAC Council Meeting vom 16./17. August sowie am Meeting of Chemical Society Presidents vom 17./18. August 1989 in Lund, Schweden, nahm Prof. *L. Venanzi* teil.

Dr. *M. Cosandey* nahm als Mitglied des Committee on Teaching of Chemistry an der Sitzung vom 13./14. August 1989 in Lund teil.

Dr. *R. Battaglia* besuchte die Jahressitzung der IUPAC Commission on Food Chemistry vom 17.–19. Oktober 1988 in Bilthoven, NL.

Unter der Leitung von Dr. *M. Cosandey* besuchte eine Schülergruppe aus Schweizer Gymnasien die Chemie-Olympiade vom 2.–10. Juli 1989 in Halle, DDR.

EUCHEM (European Chemical Conferences)

An der 28. Tagung des EUCHEM-Komitees vom 21. Oktober 1988 in München nahm Prof. *H. Dutler* teil. Er wurde als Quästor ernannt.

Nationale Koordinationstätigkeit

KfU (Kommission für Unterrichtsfragen)

Die von Prof. *P. Müller* geleitete Arbeitsgruppe «Doktorat in der Chemie» hat einen ersten Zwischenbericht erstellt, der in *Chimia 43* (1989) 26–29 publiziert worden ist.

KfO (Kommission für Öffentlichkeitsarbeit)

Die von Dr. *A. Fürst* geleitete Kommission konzentrierte ihre Arbeiten auf die Organisation einer Tagung des CSC mit den Akademischen Berufsberatern im Frühjahr 1990 in Fribourg sowie auf die vorbereitende Programmgestaltung für die ILMAC 1990.

IFS (Informationsstelle)

Die Statistik über Chemiestudierende in der Schweiz wurde in *Chimia 43* (1989) 144 publiziert.

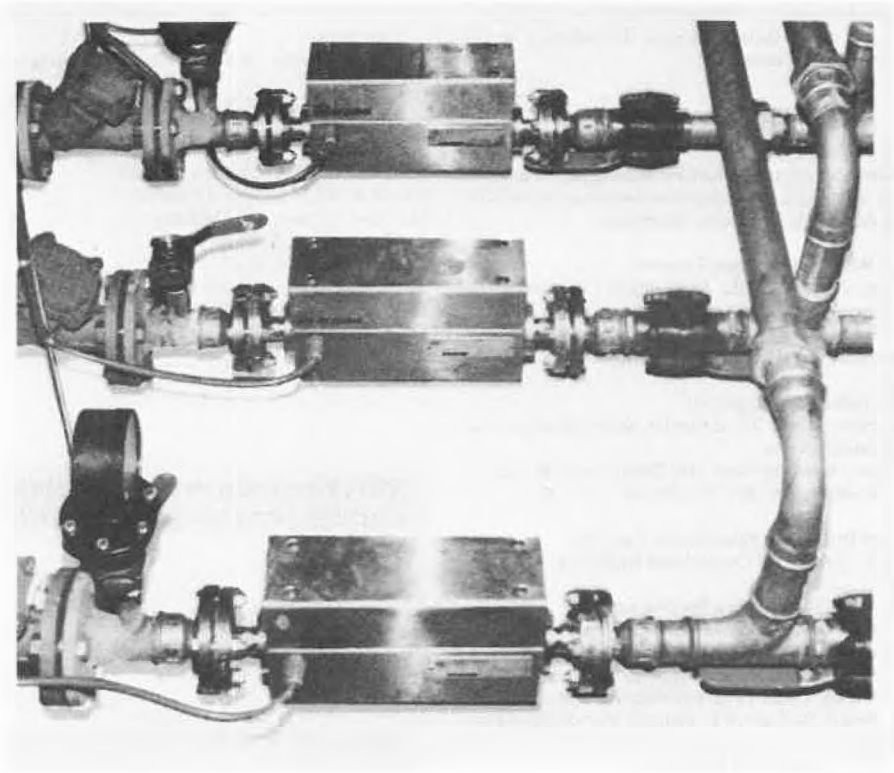
SANW (Schweizerische Akademie der Naturwissenschaften)

An den Sitzungen des Zentralvorstandes hat Dr. *E. Bovay* teilgenommen.

Alexander von Zelewsky (Präsident)
Roland Darms (Sekretär)

Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

Direkte Massedurchflussmessung für beliebige Flüssigkeiten



Die direkte, kontinuierliche Masseermittlung von Flüssigkeiten, ohne Umrechnung über Volumen und Dichte und unbeeinflusst von Medieneigenschaften wie Dichte, Druck, Temperatur, Viskosität, Leitfähigkeit etc., wünscht der Praktiker in fast allen Branchen und Industrien, wo es um die Herstellung und Kostenermittlung von Mischungen, Reagentien und Dosierungen geht.

Der nach dem Prinzip der Coriolis-Kraft arbeitende Massedurchflussmesser *«m-point»* erfüllt diese Forderungen optimal und wird vom Hersteller als Waage der Zukunft bezeichnet. Bereits wurden mehrere tausend solcher Geräte erfolgreich eingesetzt zur Regelung von Mischungsverhältnissen, bei Chargendosieranlagen, für die präzise Kostenermittlung und für viele ähnliche Messaufgaben. Wichtigste Einsatzbereiche für diese direkte Massedurchflussmessung sind Chemie und Petrochemie, Lebensmittel- und Pharmaindustrie, Farben- und Lackherstellung, Papierindustrie, Energiewirtschaft (Kraftwerke), Umwelttechnik usw.

Der extrem breite Anwendungsbereich wird ermöglicht durch Nennweiten von DN 8 bis DN 80, Messbereiche von 0 ... 140 kg/h bis 0 ... 180 t/h sowie durch den Temperaturbereich von −50 °C bis +150 °C. Der Einsatz in explosionsgefährdeten Bereichen Zone 1/2 ist durch eigensichere Speisung «Ex-i» möglich.

► Endress + Hauser AG. Sternenhofstrasse 21, CH–4153 Reinach, Tel.: (061) 7156222, Fax: (061) 7111650.

Leserdienst 51

Laser-Sampling-System für die direkte Elementaranalyse in Feststoffen

Der neue Laser-Sampler Modell 320 von Perkin-Elmer-SCIEX ermöglicht die direkte Elementaranalyse in nahezu allen Feststoffmaterialien, ohne eine besondere Probenvorbereitung. Das Modell 320 funktioniert ohne Anpassungsarbeiten mit jedem ELAN™-ICP-MS (Atom-Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma) von Perkin-Elmer-SCIEX.

Dieser Sampler enthält einen gepulsten Hochleistungslaser, der die vorgewählte Feststoffprobe automatisch verdampft. Die Probe wird dann mit Argon als Träger direkt zum Plasma des ELAN-ICP-MS transportiert. Das Modell 320 erübrigt eine besondere Probenvorbereitung, ist hochempfindlich, reduziert Interferenzen und minimiert mögliche Probenverunreinigungen. Es ist überdies so konstruiert, dass es dem Bedienungspersonal ein hohes Sicherheitsniveau garantiert. Der Sampler sowie alle Laser-Parameter und das Fernbetrachtungssystem werden vollständig von einem handelsüblichen Personal Computer mit graphischer Fensterdarstellung gesteuert. Die besonders grosse Probenaufgabevorrichtung mit dreidimensionaler Positionierung ermöglicht die Behandlung von Proben der verschiedenartigsten Formen und Grössen. Für grosse, relativ flache Proben ist eine Zelle mit flacher Oberfläche vorgesehen, während eine geschlossene Zelle zur Behandlung kleiner Proben dient. Der Durchmesser des Laserstrahls ist einstellbar und kann optimal an die Verhältnisse jeder Probe angepasst werden, was die Vielseitigkeit des Samplers noch zusätzlich erweitert.

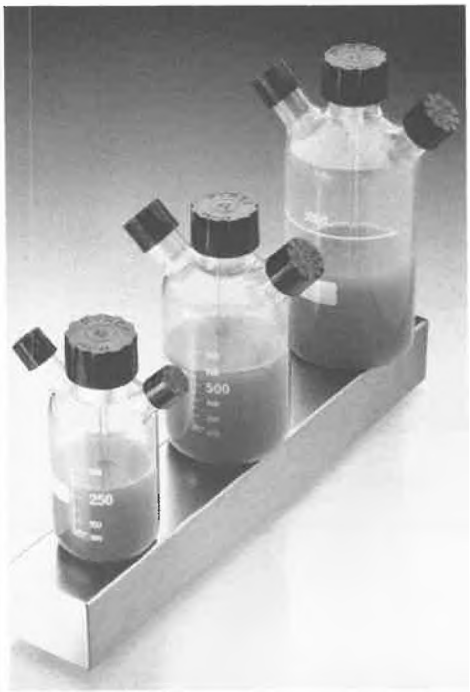
Perkin-Elmer-SCIEX ist ein gemeinsames Unternehmen von Perkin-Elmer und SCIEX, einer Abteilung der MDS Health Group Ltd.

► Perkin-Elmer AG, Kohlrainstrasse 10, CH–8700 Küsnacht, Tel.: (01) 913 31 11, Fax: (01) 910 60 34.

Leserdienst 52

Wohldosiertes Rühren

Die moderne Biotechnologie stellt immer höhere Anforderungen an Präzision und Reproduzierbarkeit von biologischen Messreihen. Zum Züchten von Zell-, Gewebe- und Microcarrier-Kulturen sowie Kulturbrühen im Labor- und Produktionsmaßstab sind hochsensible Rührgeräte erforderlich. *Variomag Biosysteme* sind speziell für dieses Einsatzgebiet konzipiert worden. Erwärmbare Stellflächen sowie ruckfreie An- und Auslaufphasen fördern das Wachstum der Kulturen. Die vorgegebene niedrige Drehgeschwindigkeit wird prozessorgesteuert sanft angefahren. Hermetisch gekapselte Antriebseinheiten ermöglichen den Dauerbetrieb auch bei hoher Luftfeuchte, z. B. in Bruträumen oder Inkubatoren. Diese *Biosysteme* gibt es als *Einzel-* oder *Vielfach*-Systeme mit 2 bis 4 synchronen Rührstellen, übrigens auch fernbedienbar, für den Betrieb im Wasserbad.



Auch für andere Einsatzgebiete im Laborbereich gibt es viele, verschiedene Modelle. Die superflachen elektronischen Rührsysteme mit exakt einstellbaren und reproduzierbaren Rührparametern passen sich den Erfordernissen des Laboralltags optimal an. Es gibt sie in unterschiedlichen Variationen für nahezu alle Rühraufgaben. Als Einzel- oder als Vielstellenrührsystem mit bis zu 96 Rührstellen. Kraftvoll für Rührmengen bis 600 Liter oder sanft als *Biosystem* für biotechnische Anwendungen.

▶ Sterico AG, Vorstadtstrasse 15, Postfach 167, CH-8953 Dietikon 1, Tel.: (01) 740 13 70, Fax: (01) 740 72 37.

Leserdienst 53

Neue Anwendung für Silicone: Übertragungsmedium für tiefe Temperaturen

Die Bayer AG bietet niedrigviskose Siliconöle an, die als Übertragungsmittel für Tieftemperatur-Anwendungen z. B. in Kälteanlagen, Gefriertrocknern, oder Klimakammern verwendet werden. Hauptvorteile des ®Baysilone-Öl KT sind die physiologische Indifferenz, die geringe Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur, der hohe Flammpunkt und die gute Alterungsbeständigkeit.

Das Marktinteresse an einem derartigen Produkt ist hauptsächlich im wachsenden Umweltbewusstsein der Industrie begründet, die bestrebt ist, bisher verwendete Wärmeübertragungsmittel durch weniger umweltbelastende Flüssigkeiten zu ersetzen. Wichtig für den Einsatz in Gefriertrocknungsanlagen ist der grosse Temperaturbereich von −80 °C bis +150 °C, in dem Baysilone-Öl KT verwendbar ist. Die Viskosität ändert sich auch bei sehr tiefen Temperaturen nur wenig, so dass das Öl auch dann dünnflüssig genug bleibt, um eine gute Wärmeübertragung zu gewährleisten.

▶ Bayer (Schweiz) AG, Grubenstrasse 6, Postfach, CH-8045 Zürich.

Leserdienst 54

TWI

TECHNIKUM WINTERTHUR INGENIEURSCHULE

Auf den Beginn des Wintersemesters 1990 (Stellenantritt am 1. November 1990) ist am Technikum Winterthur Ingenieurschule eine

HAUPTLEHRER-STELLE FÜR MIKRO- UND ZELLBIOLOGIE

mit reduzierter Lehrverpflichtung (12 – max. 16 Wochenstunden) zu besetzen. Das Lehrgebiet umfasst neben der Mikro- und Zellbiologie auch Chemieunterricht für Ingenieure und Architekten.
Interessentinnen und Interessenten mit abgeschlossener Hochschulausbildung mit Schwergewicht Mikro- oder Zellbiologie und breiten, allgemeinchemischen Kenntnissen, wenn möglich mit Erfahrung in Unterricht und Praxis, sind gebeten, die Bewerbungsunterlagen und -formulare beim Direktionssekretariat unter folgender Adresse anzufordern:
Technikum Winterthur Ingenieurschule, Direktion, Hauptlehrer-Stelle für CHEMIE, Postfach 805, 8401 Winterthur. Auskunft erhalten Sie unter Telefon 052 82 62 04. Die Bewerbungen sind der Schulleitung bis zum 31. Jan. 1990 an die gleiche Adresse einzureichen.

Der Direktor des Technikums
Bruno Widmer

Leserdienst Nr. 11

Leitfähigkeits-Messgerät für präzise Messungen

Das neue Modell 120 ist ein leicht zu bedienendes, mikroprozessorgesteuertes Leitfähigkeits-Messgerät, das alle Vorteile eines Hochleistungsgerätes aufweist. Der Mikroprozessor wählt die Frequenz und den Messbereich. Zellkonstante und Temperaturkoeffizient der Probe können automatisch bestimmt werden. Die Temperaturkompensation erfolgt je nach Wahl automatisch oder manuell. Das Modell 120 kann über RS 232C an Drucker, Schreiber oder Computer angeschlossen werden. Durch alphanumerische Anzeige und Drucktastenbedienung werden präzise Messungen einfach und schnell ermittelt.

▶ Orion Research AG, Fähnlibrunnenstrasse 3, CH-8700 Küsnacht, Tel.: (01) 910 78 58, Fax: (01) 910 69 24.

Leserdienst 55

Eine neue Version des Softwareprogramms «MicroGenie» zur Sequenzanalyse

Die neuste Version der DNA/RNA- sowie der Protein-Datenbanken (GeneBank und NBRF Databanks) sind jetzt auf CD-ROM verfügbar. Dadurch können neuerdings Sequenzen auch anhand des Autornamens oder eines Stichworts mit dem vollen Publikationshinweis abgerufen werden. Hierzu ist die Version 6.0 des Softwareprogramms erforderlich.

Weitere Verbesserungen sind höher aufgelöste Graphiken auf allen IBM PS/2-Computern, die Möglichkeit, noch mehr Schnittstellen auf einer zirkulären Restriktionskarte unterzubringen sowie die Konstruktion linearer Restriktionskarten mit den entlang einer Linie gekennzeichneten Schnittstellen.

Die Version 6.0 beinhaltet ferner eine zusätzliche Methode zur Ermittlung hydrophober Bereiche in einem Protein sowie zur Berechnung hydrophober Momente innerhalb alphahelikaler Proteinregionen. Ausserdem ist die neue Version jetzt mit einem Laserjet-Drucker von Hewlett Packard kompatibel.

▶ Beckman Instruments International SA, Holderstrasse 14, CH-4057 Basel, Tel.: (061) 65 39 39, Fax: (061) 65 39 69.

Leserdienst 56

Fernschalten, Fernüberwachen ohne Kabelinstallation

Ganz ohne Kabel kann das UMPI-Übertragungssystem elektrische Apparate – Maschinen, Heizungen, Sensoren, Klimageräte, Schaltanlagen etc. – natürlich nicht Fernschalten oder Fernüberwachen, es benötigt jedoch keine zusätzliche Kabelinstallation, weil das Kabel in den meisten Gebäuden bereits in guter Qualität beim Gerät vorhanden ist: Das UMPI-System nützt das 220V-Stromnetz.

UMPI-Signalsender und Empfänger werden mit einem Stecker-Netzkabel direkt an das Stromnetz angeschlossen und paarweise codiert. Als Schaltbefehl wird ein hochfrequentes Signals mehrmals gesendet und mehrmals empfangen. Netzstörungen können keine Schaltung auslösen, Netzausfälle haben keinen Einfluss auf die Funktionssicherheit. Verschiedene Phasen des Stromnetzes können wo erforderlich gekoppelt,

mögliche Leitungsunterbrüche – Sicherungen, Lichtschalter, Hauptschalter – mit Signalkoppler überbrückt werden. Mit über 1024 Codiermöglichkeiten lassen sich auch komplexe Steuernetze bauen. Die Signalsender und Empfänger verfügen über die nötigen Kontakt-/Relais-Ein- und Ausgänge, welche das Fernschalten oder Fernanzeigen von Geräten erst ermöglichen. Damit sind auch die Steuer-Stromkreise galvanisch vom 220V ~ Netz getrennt. Für die zentrale Überwachung können Anzeigegeräte für 2,4,16 und mehr oder sogar druckende Zentralen-Einrichtungen geliefert werden.

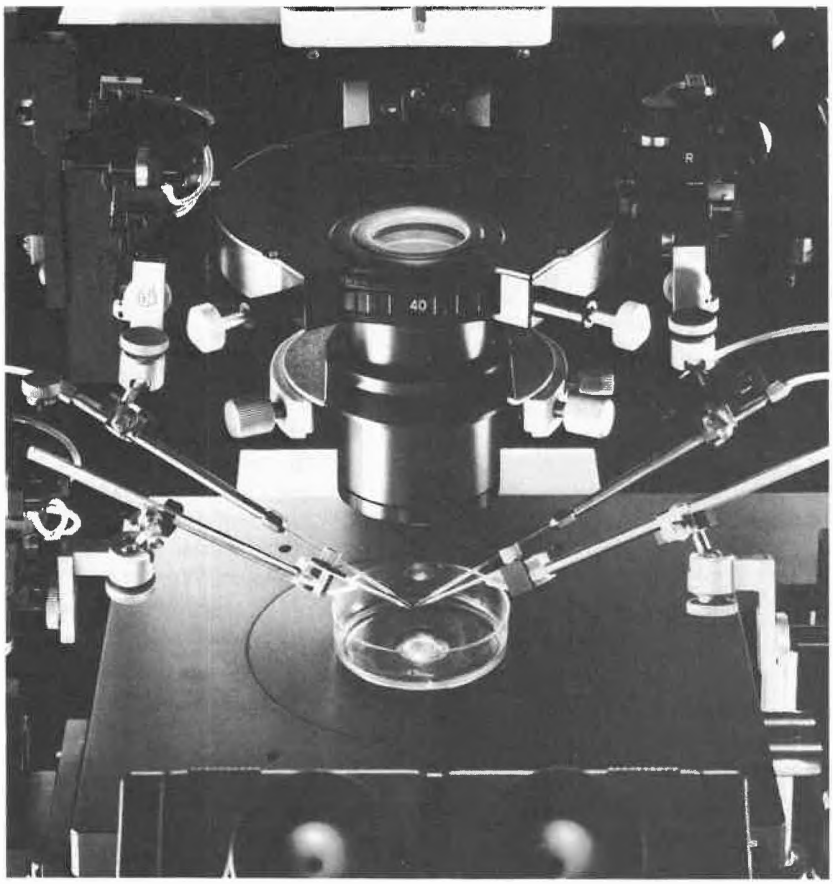
► Telbit AG Ingenieurunternehmung, Brünneliweid, CH-8340 Hinwil, Tel.: (01) 937 25 50, Fax (01) 937 48 45.

Leserdienst 57

Mikromanipulatoren für Olympus-Mikroskope

Höchste Arbeitspräzision und einfache Bedienbarkeit durch die Mikromanipulatorsysteme von Narishige lassen den Forscher in der Zell- und Gen-Technologie, in Bioelektronik, Pharmazeutik oder Neurologie erst vollen Nutzen ziehen aus den hochentwickelten Mikroskopen von Olympus.

Narishige-Mikromanipulatoren ermöglichen ein feines, erschütterungsfreies Bewegen von Objekt und Mikrowerkzeugen in allen drei Achsen. Ein- oder zweihändig werden die Instrumente über Joystick- oder Drehknopfmanipulatoren nach Belieben ferngesteuert. Auf einem Mikroskop lassen sich bis zu vier unabhängig bedienbare Mikromanipulator-Sätze montieren und gleichzeitig benützen. Die verschiedenen Mikromanipulatoren und ein umfassendes Sortiment an Mikro-Injektoren, Saugpipetten, Pinzetten, Halterungen und Adaptern ermöglichen die präzise Ausführung unzähliger Operationen unter dem Mikroskop.



► Olympus Optical (Schweiz) AG, Postfach 132, CH-8702 Zollikon, Tel.: (01) 391 52 62, Fax: (01) 391 64 24.

Leserdienst 58

Zwerg-Zenith mit 2-Zoll-Laufwerk

Wem Laptops immer noch zu unhandlich sind, kann seit kurzem auf sogenannte Notizbuch-Computer zurückgreifen. Die PCs dieser Klasse zeichnen sich durch ein Gewicht von weniger als 3 kg bei voller MS-DOS-Kompatibilität aus.

Kaum grösser als eine A4-Seite und nur 3.3 cm dick lässt sich der *MinisPORT* problemlos in jedem Aktenkoffer unterbringen. Er wiegt mit auswechselbarem Akkumulator und 2″-Diskettenlaufwerk nur 2.6 kg. Dieses neue Laufwerk kann 720kB speichern, also genausoviel wie die derzeit üblichen 3.5″-Laufwerke. Es wiegt jedoch nur halb so viel und braucht weniger Strom. Damit Programme und Daten mit anderen PCs ausgetauscht werden können, ist die Transfer-Software wie auch das Betriebssystem, ein MS-Dos 3.3 Plus, standardmässig eingebaut und wird als Drive C: angesprochen.

Der *MinisPORT* wird mit 1 oder 2 MB RAM ausgeliefert. Der Bereich über 640kB kann in 16kB-Schritten wahlweise als EMS-Speicher oder als RAM-Disk eingesetzt werden. Ein beliebiges Anwendungsprogramm kann so installiert werden, dass es nach dem Einschalten des Gerätes automatisch ab RAM-Disk geladen wird. Die Diskette bleibt frei für Daten. Damit die Daten bei einem Akkuwechsel nicht verlorengehen, übernehmen zwei Minibatterien in dieser Zeit die Versorgung. Der *MinisPORT* ist mit einem stromsparenden Intel-Prozessor 80C88 ausgestattet. Er arbeitet mit einer Taktfrequenz von 8MHz. Erstmals verwendet Zenith einen sogenannten Transflektion-LCD-Bildschirm. Darin sind die Vorteile der hintergrundbeleuchteten und der reflektierenden LCD-Technologie in optimaler Weise vereint. Die Verbindung zur Aussenwelt stellen eine serielle und eine parallele Schnittstelle her. Optional kann ein Modem eingebaut werden. Die 80 Tasten der Tastatur sind in voller Grösse ausgeführt und erlauben ein ermüdungsfreies Arbeiten. Der Akkumulator ist jederzeit auswechselbar und ermöglicht ein netzunabhängiges Arbeiten von bis zu 5 Stunden.

Der *MinisPORT* ist somit überall da geeignet, wo bedingungslose Mobilität nicht nur ein Wunsch ist. Die Geräte sind ab November 1989 in der Schweiz verfügbar.

► Erni-Compro AG, Fabrikweg 2, CH-8306 Brüttisellen, Tel.: (01) 833 11 66, Fax: (01) 833 56 68.

Leserdienst 59